T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEĞİŞİK ÖZELLİKTE KATKI MADDELERİ ÜRETİMİ KARAKTERİZASYONU VE NANOKOMPOZİTLERDE KULLANIMI

TOLGA YARDIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. MUALLA ÖNER

İSTANBUL, 2016

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEĞİŞİK ÖZELLİKTE KATKI MADDELERİ ÜRETİMİ KARAKTERİZASYONU ve NANOKOMPOZİTLERDE KULLANIMI

Tolga YARDIM tarafından hazırlanan tez çalışması 20.04.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mualla Öner

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mualla Öner

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. A. Tuncer ERCİYES

İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL

Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2013-07-01-KAP05 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Günümüzde gelişen teknoloji ile birlikte sanayinin her kolunda çok büyük yenilikler ve gelişmeler olmakta. Nanoteknoloji de bu gelişmelerden sadece biridir. Her geçen gün yeni araştırmaların yapıldığı bu alan, gıda ambalajları sektöründe de yeniliklere yol açması amacıyla birçok araştırmacı tarafından benimsenmiştir. Gıdaların raf ömrünün uzatılması ve dış etkenlerden korunmalarını sağlayan yeni özelliklere sahip ambalaj malzemeleri ile ilgili araştırmalar her geçen gün hızlanmaktadır. Bu özelliklerin sağlanabilmesi için yapılan çalışmalarda, raf ömrünü etkileyen oksijen ile ambalaj malzemelerinin oksijen geçirgenlik özellikleri çok önemli noktalardır. Bu yüzdendir ki yapılan bu çalışmada ambalaj sektöründe en fazla kullanılan ve uygun fiyatlı olan yüksek yoğuluklu polietilen ve düşük yoğunluklu polietilenin sahip oldukları oksijen bariyer özelliklerinin, uygun dolgu malzemesi ile geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bilimsel hazırlık ve yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca bana her zaman doğru yolu gösteren ve beni yönlendiren, her türlü yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Mualla Öner'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda kendi bilgilerini ve tecrübelerini bana aktaran, kendime yol çizerken bana yol gösteren, benim için önemli değere sahip, değerli Prof. Dr. Ferhat Yardım'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Hayatımda aldığım kararlarda ve attığım adımlarda benim yanımda olan, desteğini hiç eksik etmeyen ve sevgisiyle bu yoldaki en büyük desteklerimden biri olan, hayatımın en değerlilerinden sevgili Dt. Dilara Salcıoğluna, tüm hayatım boyunca bana her türlü maddi ve manevi desteği sağlayan ve bu desteklerini her daim hissettiren sevgili annem Funda Yardım'a, babam Semih Yardım'a, kardeşim Dila Yardım'a, aldığım kararların hepsini her zaman destekleyen babaannem Yurdanur Yardım'a gönülden teşekkürlerimi ve minnettarlığımı arz ederim.

Son olarak bu yolda her zaman yanımda olan anneannem Ayla Çiltaş, dedem Akman Çiltaş, kuzenim Mete Mengütay, arkadaşlarım Cem Dinç ve Berk Berkkan'a destekleri için ayrı ayrı teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Nisan, 2016

Tolga YARDIM

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ xi

ÇİZELGE LİSTESİ xiii

ÖZET xiv

ABSTRACT xvi

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Bulgular 4

BÖLÜM 2

POLİMER NANOKOMPOZİTLER 5

2.1 Kompozit, Nanokompozit ve Polimer Nanokompozitler 5
2.1.1 Kil Nanopartikülleri 9
2.1.2 Metal Oksit Nanopartikülleri 11
2.2 Polimer – Kil Nanokompozit Çeşitleri 12
2.2.1 Mikrokompozit Yapı 13
2.2.2 Aralanmış Tabakalı Nanokompozit Yapı 13
2.2.3 Dağıtılmış Tabakalı Nanokompozit Yapı 14
2.2.4 Polimer – Kil Nanokompozitleri Sentezleme Yöntemleri 14
2.2.4.1 Eş-Anlı (In-Situ) Polimerizasyon 15
2.2.4.2 Çözeltide Harmanlama Yöntemi 15
2.2.4.3 Eriyik Harmanlama (Melt Intercalation) Yöntemi 16
Ekstrüzyon Sistemi 17
2.2.4.4 Sol – Gel Teknolojisi 18

2.3 Poliolefin Nanokompozitler 18
2.3.1 Polietilenin Yapısı ve Özellikleri 19
2.3.1.1 Alçak Yoğunluklu Polietilen (LDPE) Özellikleri, Elde Edilmesi ve Kullanım Alanları 20
2.3.1.2 Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE) Özellikleri, Elde Edilmesi ve Kullanım Alanları 21
2.4 Polimerin Gaz Geçiş Özellikleri 22
2.4.1 Polimerin Gaz Geçirgenliği 22
2.4.2 Gaz Geçirgenliği Teorisi 25
2.4.3 Geçirgenliği Etkileyen Faktörler 29
2.4.3.1 Geçirgenliği Etkileyen Polimerik Faktörler 29
2.4.3.2 Geçirgenliği Etkileyen Çevresel Faktörler 32
2.4.3.3 Geçirgenliği Etkileyen Diğer Faktörler 33
2.5 Literatürde Yapılan Çalışmalar 35

BÖLÜM 3

DENEYSEL YÖNTEMLER 44

3.1 Kullanılan Malzemeler 44
3.2 Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar 45
3.3 Yapılan Deneysel Çalışmalar 46
3.3.1 ZnO Üretim Çalışması 46
3.3.2 ZnO Yüzey Modifikasyonu Çalışması 47
3.3.3 Nanokompozitlerin Hazırlanması 48
3.3.4 Oksijen Geçirgenlik Ölçümleri 51
3.3.4.1 Oksijen Geçirgenliği Analiz Cihazı (Systech 8001) 52
3.3.4.2 Oksijen Geçirgenliği Analiz Cihazının Çalışma Prensibi 53

BÖLÜM 4

SONUÇLAR 55

4.1 HDPE/ZnO Nanokompozitlerinin Oksijen Bariyer Özellikleri 55
4.1.1 Farklı Morfolojideki ZnO Dolgu Malzemelerinin Oksijen Gaz Geçirgenliğine Etkileri 55
4.1.2 HDPE/Kil İkili ve HDPE/Kil/ZnO Üçlü Nanokompozitlerin Oksijen Bariyer Özellikleri 64
4.2 LDPE/ZnO Nanokompozitlerinin Bariyer Özelliklerinin İncelenmesi 74

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER 78

KAYNAKLAR 81

ÖZGEÇMİŞ 91

SİMGE LİSTESİ

µm	Mikrometre
^0C	Santigrat
^0F	Fahrenayt
^0K	Kelvin
AB	Yer değiştirme derecesi
C	Difüze olan maddenin konsantrasyonu
d	Nanotüp ve nanopartikül için çap
D	Difüzyon katsayısı
D_0	Gazın polimerdeki difüzyon sabiti
Do	Difüzyon ön üstel faktörü
Ed	Difüzyon aktivasyon enerjisi
Ep	Geçirgenlik aktivasyon enerjisi
J	Difüze olan katının akışı
L/D	Aspect ratio
M	Monovalent katyon
nm	Nanometre
P	Membrandaki geçirgenlik katsayısı
P	Basınç
Pe	Geçirgenlik katsayısı
Peo	Geçirgenlik ön üstel faktörü
P_f	Membran üst kısmındaki basınç
P_p	Membran alt kısımdaki basınç
R	İdeal gaz sabiti
RH	Bağıl nem
S	Çözünürlük katsayısı
S_0	Polimer yakınındaki çözünürlük katsayısı
So	Çözünürlük ön üstel faktörü
t	Nanotabaka kalınlığı
T	Sıcaklık
Tc	Kristallenme sıcaklığı
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
Tm	Erime sıcaklığı
x	oktohedral tabakada katyonların yer değiştirme derecesi

x	Bölümün normal olarak hesaplanan koordinat alanı
ΔHs	Absorbsiyon ısısı
ΔP/L	Membran kalınlığındaki uygulanan basınç gradyanı
τ	Dolambaçlılık faktörü
φ	Polimer matrisindeki nano parçacıkların hacim fraksiyonu

KISALTMA LİSTESİ

AL_2O_3	Aluminyum Oksit
ASTM	American Society for Testing Materials
BOPP	Çift eksenli yönlü polipropilen
$CaCO_3$	Kalsiyum karbonat
CISA	Certified Information Systems Auditor
CMI	Karboksi metil inülin
EVA	Etil vinil asetat
Fe_3O_4	Manyetit
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
HDT	Yük altında eğilme sıcaklığı
HMT	Hekzametilentetramin
LDPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen
LLDPE	Lineer alçak yoğunluklu polietilen
M.Ö	Milattan Önce
MDPE	Orta yoğunluklu polietilen
MFI	Melt flow index
MgO	Magnezyum Oksit
MMT	Montmorillonite
NY6	Naylon 6
OTR	Oksijen geçirgenlik hızı
PA	Poliamid
PC	Polikarbonat
PDMS	Polidimetilsiloksan
PE	Polietilen
PEg	Grafted polietilen
PET	Polietilen Tetraflat
PMMA	Polimetilmetakrilat
PMP	Polimetilpentan
PP	Polipropilen
PS	Polisitren
PSF	Polisülfon
Pvac	Polivinilasetat
PVC	Polivinilklorür

SA	Stearik Asit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SiO_2	Silikon dioksit
TiO_2	Titanyum Oksit
UV	Ultraviyole
VLDPE	Çok alçak yoğunluklu polietilen
VTES	Viniltrietoksisilan
Z	Zeolit
ZnO	Çinko Oksit

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Tarih boyunca malzemelerde gözlemlenen değişimler [12] 5
Şekil 2. 2 Nanokompozitlerin sınıflandırıması [22] 8
Şekil 2. 3 Nanokompozit malzemelerin dolgu malzemesine göre sınıflandırılması [16] 8
Şekil 2. 4 2:1 yapılı simektit kil yapısı [16] 11
Şekil 2. 5 Kil tabakalarının polimer faz içerisinde dağılımlarının gösterimi [46] 13
Şekil 2. 6 Farklı sentezleme yöntemlerine göre nanokompozit çeşitleri [39] 14
Şekil 2. 7 Eş-Anlı polimerizasyon sentezleme yöntemi [54] 15
Şekil 2. 8 Çözeltide harmanlama yöntemi [55] 16
Şekil 2. 9 Eriyik harmanlama yöntemi [55] 17
Şekil 2. 10 Bir ekstrüder için plan ve bölümlerinin anlatımı [59] 17
Şekil 2. 11 Ekstrüder vidasının işlem bölümleri [61] 18
Şekil 2. 12 Etilen monomerinin şematik olarak gösterimi [68] 19
Şekil 2. 13 Etilen monomeri ve polietilenin şematik gösterimi [67] 20
Şekil 2. 14 Geçirgenlik ve difüzyon prosesinin şematik gösterimi [74] 24
Şekil 2. 15 Gaz geçiş işleminin diyagramı [75] 24
Şekil 2. 16 Bariyer özelliklerin artmasını sağlayan dolambaçlı yolun gösterimi [16] 28
Şekil 2. 17 Geçirgenliği etkileyen parametrelerin gösterimi 29
Şekil 2. 18 Polimerlerde gözlenebilen serbest hacimler [80] 30
Şekil 2. 19 Ters serbest hacim ile OTR arasındaki ilişki [80] 31
Şekil 2. 20 Sıcaklığın oksijen geçirgenliği üzerindeki etkisi [74] 32
Şekil 2. 21 Kalınlık ile oksijen geçirgenliği arasındaki ilişki [86] 34
Şekil 3. 1 ZnO üretim sisteminin gösterimi [120] 47
Şekil 3. 2 Çift vidalı ekstrüder sisteminin resmi 48
Şekil 3. 3 Sıcak-soğuk izostatik pres sisteminin resmi 49
Şekil 3. 4 Oksijen geçirgenlik ölçümü için nanokompozit film numuneleri kesim şekli 52
Şekil 3. 5 Oksijen geçirgenliği analiz cihazı [124] 52
Şekil 3. 6 Oksijen geçirgenliği analiz cihazının iç tasarımı [124] 53
Şekil 3. 7 Oksijen geçirgenliği analiz cihazının çalışma prensibinin gösterimi 54
Şekil 3. 8 Oksijen geçirgenliği analiz cihazından alınan ölçüm sonuçlarının grafiği 54
Şekil 4. 1 Ticari ZnO için SEM görüntüsü 56
Şekil 4. 2 Polimer katkısı olmadan YTÜ'de üretilen ZnO için SEM görüntüleri (x10.000 yakınlaştırma) 56

Şekil 4. 3 Polimer katkısı olmadan YTÜ'de üretilen ZnO için SEM görüntüleri (x20.000 yakınlaştırma) 57
Şekil 4. 4 Polimer katkısı olarak YTÜ'de üretilen ZnO için SEM görüntüsü 58
Şekil 4. 5 Hazırlanan nanokompozitlerin ZnO oranına göre oksijen geçirgenliği etkileri 60
Şekil 4. 6 HDPE numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği 60
Şekil 4. 7 0.5CHDPE numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği 61
Şekil 4. 8 1CHDPE numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği 61
Şekil 4. 9 3CHDPE numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği 62
Şekil 4. 10 HDPE, 0.5CHDPE ve 0.5TrRVHDPE numunelerinin OP grafikleri 63
Şekil 4. 11 0.5TrRVHDPE numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği 63
Şekil 4. 12 HDPE ve %5 Nanokil ilaveli HDPE numunelerinin OP grafiği 64
Şekil 4. 13 HDPE numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği 65
Şekil 4. 14 HDPE5Nk numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği 65
Şekil 4. 15 HDPE/Kil ve HDPE/Kil/ZnO numunelerinin OP grafiği 66
Şekil 4. 16 HDPE5Nk0.5TrRV numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği 67
Şekil 4. 17 HDPE5Nk0.5TrRS numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği 67
Şekil 4. 18 HDPE / Kil / TrRS ZnO üçlü numunelerin OP grafiği 69
Şekil 4. 19 HDPE5Nk1TrRS numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği 69
Şekil 4. 20 HDPE5Nk1.5TrRS numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği 70
Şekil 4. 21 HDPE/Kil/TrWS ZnO üçlü nanokompozitlerin OP grafiği 71
Şekil 4. 22 HDPE5Nk1TrWS numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği 72
Şekil 4. 23 HDPE5Nk1.5TrWS numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği 72
Şekil 4. 24 Yüzey modifikasyonunun oksijen geçirgenliğine etkisinin incelendiği grafik 73
Şekil 4. 25 HDPE5Nk1.5UW numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği 74
Şekil 4. 26 LDPE ve LDPE / ZnO numunelerinin OP grafiği 75
Şekil 4. 27 0.5CLDPE için OTR değerlerinin zamana karşı cihaz tarafından çizilen grafiği 76
Şekil 4. 28 5CLDPE için OTR değerlerinin zamana karşı cihaz tarafından çizilen grafiği 76
Şekil 4. 29 0.5CLDPE numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği 77
Şekil 4. 30 5CLDPE numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği 77

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 Genel olarak kullanılan simektit tipi killerin kimyasal yapıları, M:monovalent katyon, x:oktahedral tabakada katyonların izomorfik yer değiştirme derecesi [46] 10
Çizelge 3. 1 Yüksek yoğunluklu ve alçak yoğunluklu polietilenin özellikleri 44
Çizelge 3. 2 Dolgu malzemesinin özellikleri 45
Çizelge 3. 3 HDPE ve çinko oksitle hazırlanan numunelerin formülasyonları 50
Çizelge 3. 4 LDPE ve çinko oksitle hazırlanan numunelerin formülasyonları 50
Çizelge 3. 5 HDPE'nin yüzeyi modifiyeli / modifiyesiz ve farklı morfolojilerde üretilmiş çinko oksit ve %5 nanokille hazırlanan üçlü hazırlanan nanokompozitlerin formülasyonları 51
Çizelge 4. 1 HDPE/Ticari ZnO nanokompozitlerin OP değerleri 59
Çizelge 4. 2 HDPE, 0.5CHDPE ve 0.5TrRVHDPE OP değerleri 62
Çizelge 4. 3 HDPE, HDPE5Nk OP değerleri 64
Çizelge 4. 4 HDPE, HDPE5Nk, HDPE5Nk0.5TrRV ve HDPE5Nk0.5TrRS OP değerleri .. 66
Çizelge 4. 5 Çubuk morfolojideki ZnO ile hazırlanan numunelerin OP değerleri 68
Çizelge 4. 6 L/D=2.42 morfolojideki ZnO ile hazırlanan numunelerin OP değerleri .. 70
Çizelge 4. 7 HDPE5Nk1.5TrWS ve HDPE5Nk1.5UW numunelerinin OP değerleri 73
Çizelge 4. 8 LDPE ve LDPE/ZnO numunelerinin OP değerleri 75

ÖZET

DEĞİŞİK ÖZELLİKTE KATKI MADDELERİ ÜRETİMİ KARAKTERİZASYONU ve NANOKOMPOZİTLERDE KULLANIMI

Tolga YARDIM

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Son yıllarda, termoplastik polimer/kil ve polimer/nanopartikül kompozitleri, nanokompozit malzemelerin önemli özelliklerinde köklü iyileştirmeler gerçekleşmesi sebebiyle hem akademik hem de endüstriyel alanlarda önemli ölçüde dikkat çekmiştir. Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve alçak yoğunluklu polietilen (LDPE), paketleme, inşaat, otomotiv, sağlık endüstirisi gibi alanlarda geniş kullanıma sahip termoplastik polimerlerdir. HDPE ve LDPE sahip oldukları kolay temin edilebilirlikleri, düşük maliyetleri ve iyi mekanik özellikleri gibi özelliklerinden dolayı paketleme uygulamaları için cazip aday malzemeleridirler. Ancak oksijen bariyer özelliklerinin yetersiz olması, çok yönlü uygulamalarını sınırlamaktadır.

Bu çalışmada, ilk kez ZnO ve kil nanopartiküllerinin birleştirilerek, HDPE/kil/ZnO üçlü kompozitlerinin ve HDPE/ZnO, LDPE/ZnO, HDPE/kil ikili kompozitlerinin oksijen bariyer özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır ve katkısız polimerlere göre bariyer özelliklerindeki değişiklikler gözlenmiştir.

Polimer ve nanopartikülleri çift vidalı ekstrüder ile polimerlerin yumuşama sıcaklıklarının üzerinde karışmaları sağlanmıştır. Belirli oranlarda dolgu malzemeleri ile hazırlanan nanokompozit numunelerinin, dolgu maddesi kullanılmamış HDPE ve LDPE'ye göre daha düşük oksijen geçirgenlik değerleri ortaya koydukları gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polietilen, yüksek yoğunluklu polietilen, alçak yoğunluklu polietilen, nanokompozitler, nanokil, nano-ZnO, OTR, ambalaj filmi

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ADDITIVES IN DIFFERENT PROPERTIES AND THEIR USAGE IN NANOCOMPOSITES

Tolga YARDIM

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mualla ÖNER

In recent years, thermoplastic polymer/clay and polymer/nanoparticle composites have attracted significant attention in both academic and industrial areas due to the profound enchancement in important properties of nanocomposites materials. High density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) are thermoplastic polymers, which has wide application in sectors such as packaging, construction, automobile and health industries. HDPE and LDPE are an attractive candidate materials for packaging applications because of its ready availability, low cost and good mechanical properties. However, its insufficient properties such as low oxygen barrier property limit its versatile applications.

In this study, we investigated for the first time the effect of incorporation of clay and ZnO nanoparticles on the oxygen barrier properties of the HDPE/clay/ZnO ternary composites and HDPE/ZnO, LDPE/ZnO, HDPE/clay binary composites to see differences in the barrier properties compared neat polymers.

Polymer and nanoparticles are mixed in the twin screw extruder above the softening temperature of the polymer. The results showed that samples prepared with fillers with specific ratio showed lower oxygen permeability values than unfilled HDPE and LDPE.

Keywords: Polyethylene, high density polyethylene, low density polyethylene, nanocomposites, nanoclay, nano-ZnO, OTR, packaging film

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Plastiklerin kullanımı son yıllarda tüm dünyada oldukça fazla büyüme eğilimine girmiştir. Bu büyüme plastiklerle yapılan çalışmalarda ve endüstriyel uygulamalarda gelişmelere yol açmıştır. Plastik endüstrisi son 50 yılda devamlı bir büyüme göstermiştir. 1950 yılında 1,5 milyon ton olan üretim, 2010 yılında 241 milyon tona ulaşmıştır. Uzun vadede büyümenin devam etmesi beklenmektedir. Plastik tüketimi de üretime bağlı olarak değişmekte ve artmaktadır. 2020 yılına ulaşıldığında 400 milyon ton tüketime ulaşılacağı öngörülmektedir [1].

Plastikleri, polietilen (PE) yani düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC) polietilen tetraflat (PET) şeklinde en fazla kullanıma sahip olanlar olarak sıralayabiliriz. Bunlar dışında bioplastikler, PMMA, PC, PA, PS ve diğerleri gibi kullanım alanları maliyetleri yüksek olduğu için daha az olan polimerler mevcuttur. Bu polimerler içinde en fazla kullanıma %33-39 luk bir kullanımla PE sahiptir. Polietilenin sahip olduğu kullanım yüzdesini %18-22 ile LDPE/LLDPE ve %15-17 ile HDPE oluşturmaktadır. Plastiklerin kullanım alanları çok geniştir. Paketleme, inşaat, otomotiv, elektronikler, mobilya ve medikal kullanım alanları bulunmaktadır. En fazla kullanım alanı %33-48 ile paketleme alanındadır [1]. Bu sebeple paketleme alanında yapılan iyileştirme çalışmaları ve yenilik arayışları oldukça fazladır.

Polimer malzemeler hafif olmaları, kolay şekillendirilebilmeleri gibi özelliklerinden dolayı endüstriyel alanda tercih edilmektedirler ancak mekanik özelliklerinin fazla olmaması kullanım alanlarını sınırlayabilmektedir [2].

Son yıllardaki bir başka gelişme de polimer nanokompozitler üzerinde olmuştur. Bu gelişmelerde çok büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Nanokompozitler yeni bir tür kompozittir. Nanokompozitlerin en azından dağınık bir boyutu nanometre aralığındadır. Nanokompozitlerin sağlayacağı tüm potensiyeller içerisinde killerle ve katmanlı silikatlar en fazla araştırma alanına sahip olan konulardan biridir. Bunun sebebi kil malzemesinin kolaylıkla kullanılabilmesi ve bu konuda araştırmaların uzun yıllardır devam etmesidir[3]. Nanokompozit malzemeler konusunda araştırmaların olduğu birçok konu bulunmaktadır. Bunlar kompozit güçlendirme, bariyer özellikleri, yanma dayanıklılığı, elektro-optik özellikleri, kozmetik uygulamaları, bakterisit özellikler gibi konulardır [4].

Yapılan araştırmalar oksijen ve oksijen geçirgenlik özelliğinin, gıdalarda kalite ve raf ömrü gibi kriterlerde çok önemli bir rol oynadığı görülmüştür [5], [6]. Yüksek yoğunluklu polietilenin sahip olduğu düşük maliyet, kolay şekillenebilirlik ve kırılmaya dayanıklı oluşu gibi özelliklerden dolayı gıda ambalajlarında geniş bir alana sahiptir. LDPE ise sahip olduğu özelliklerden pürüzsüz, esnek ve nispeten saydam oluşu gibi sebeğlerden ötürü film hammaddesi olarak kullanılabilmektedirler [7].

Literatürde de görüldüğü üzere gıda ambalajlama endüstrisinde ve uygulamalarında oksijen geçirgenliği önemli bir rol oynamaktadır. Bununla ilgili çalışmalar gıdaların daha uzun süreli saklanması ve insan sağlığına kötü bir etki oluşmamasını kapsamaktadır. Nano teknolojisinin gıdalarda uygulanması ile hedeflenen mekanik özelliklerin, bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi gibi iyileştirmelerin dışında aynı zamanda anti bakteriyel özelliklerin kazandırılması da yeni yapılan araştırmalarda önem kazanmıştır. HDPE ve LDPE nin daha gelişmiş bariyer özelliklere sahip olmaları ve anti mikrobiyal özelliklere sahip olmaları için literatürde de görüldüğü üzere başka malzemeler ile kullanılmaları gerekmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Polimer malzemelerin gıda paketleme alanında kullanılmaları en fazla gelişen marketlerden biridir. Paketleme malzemesinin geçirgenliği, gıdaların raf ömrünü uzatmada ve en iyi mühendislik çözümünün bulunmasında kritik bir önem taşımaktadır. Değişik polimerlerin gıda paketleme endüstrisinde kullanılmaları gıda ürürünün değişik özelliklerine bağlıdır. Aynı zamanda üretim, işleme ve paketleme mühendislik prosedürleri paketleme malzemesinin son özellikleri üzerinde etkilidir [8].

Yapılan son araştırmalar tüketicilerin nanoteknolojinin gıda endüstrisinde kullanımları ile ilgili gelişmelere olumlu baktıklarını göstermektedir. İnsanların beklentilerinden en önemlisi, daha güvenli ve daha iyi gıdadır. Bu doğrultuda da nanoteknolojik gelişmelerin bu beklentileri gerçekleştirebileceğine inanmaktadırlar [9].

Tüketicilerin gelişen teknolojiler doğrultusunda gıda paketlemelerinin, gıdanın kalitesini korumasını, raf ömrünün uzatılmasını ve güven garantisi vermesini beklemektedir. Günümüzde gıda malzemesinin güvenliği çok önemli bir konudur ve bu konuda antimikrobiyal paketlemenin büyük bir rol oynayacağı düşünülmektedir [10].

Gıdalarda paketlemenin amacı, gıdanın kalitesinin muhafaza edilmesi ve gıdanın üretimi ile tüketimi arasında geçen zamanda gıdanın güvenliğinin korunmasıdır. Gıda ürünleri oksijen varlığında, aerobik mikroorganizmaların gelişmeleri, oksijenin kimyasal etkisi ve zararlılar gibi sebeplerle bozulmaktadırlar. Oksijen varlığında gerçekleşen bu sorunların önüne geçilmek için ve gıdaların tazeliğini korumaları için etkili yöntemlerden biri soğukta muhafazadır. Daha uzun raf ömürlü gıdaların elde edilmeleri, soğutma teknolojisiyle beraber çeşitli katkıların veya farklı ambalajlama şekillerinin bir arada kullanılmasıyla sağlanmış olmaktadır. Ancak katkı maddeleriyle ilgili sınır değerler ve tüketicinin katkı maddeleri olan gıdaları tercih etmemesi ile yeni yöntemler geliştirilmesine yol açmıştır. Son yıllarda farklı ambalaj tekniklerinin uygulanması çok fazla araştırılan ve üzerinde çalışılan bir konu haline gelmiştir [11].

HDPE ve LDPE sahip oldukları avantajlardan dolayı paketleme endüstrisinde yaygın olarak kullanılırlar. Bu çalışmada diğer polimerlerle karşılaştırıldığında daha az çevreyi kirleten, mekanik, fiziksel ve termal özellikleri olarak daha gelişmiş olan poliolefinlerin kil ve ZnO ile hazırlanan nanokompozitlerinin oksijen bariyer özellikleri incelenmesi ve

daha iyi bariyer özelliklerine sahip malzemeler elde edilmesi hedeflenmektedir. Gıdalarda raf ömrünün uzatılması, tazeliğin daha uzun süre korunması ve ürünlerin dış etkenlere karşı da korunması ile tassarruf yapılacak olup bu da ekonomik olarak çok büyük avantaj yaratacaktır. Aynı zamanda maliyeti düşük olan ve çevre için daha az zararlı olan poliolefinlerin kullanılmaları ile tüketici ve üreticiye ayrı ayrı avantaj sağlayacaktır.

1.3 Bulgular

Bu çalışmada katkı kullanılmadan ve nano boyutta katkı maddeleri kullanılarak HDPE ve LDPE nanokompozitler hazırlanmıştır. Nano boyuttaki kil ve çinko oksit (ZnO), katkı maddeleri olarak kullanılmışlardır. Kullanılan nano boyuttaki çinko oksitler, ticari ve laboratuvarlarımızda üretilen çinko oksitlerlerdir. ZnO yüzey modifikasyonunda viniltrietoksisilan (VTES) ve stearik asit (SA) kullanılmıştır.

Nanokompozitler sanayide kullanımı fazla olan çift vidalı ekstrüzyon metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Ekstrüder ile karışımları sağlanan numuneler daha sonraki aşamada sıcak-soğuk izostatik pres makinası kullanılarak film haline getirilmişlerdir. Film haline getirilen numuneler bariyer özelliklerinin incelenmeleri için test standartlarına uygun olarak kesilerek hazırlanmışlardır ve hazırlanan nano kompozit film numunelerinin, oksijen geçirgenlik ölçüm cihazı kullanılarak oksijen bariyer özellikleri incelenmiştir.

Poliolefin nano kompozit hazırlanması esnasında, hedeflenen iyileşmelerin belirli bir doğrultuda sağlanması için literatür taraması yapılmıştır. Literatürde en sık gözlenen dolgu maddesi ağırlık yüzdeleri göz önünde bulunarak numuneler hazırlanmıştır ve bu doğrultuda analizler yapılmıştır.

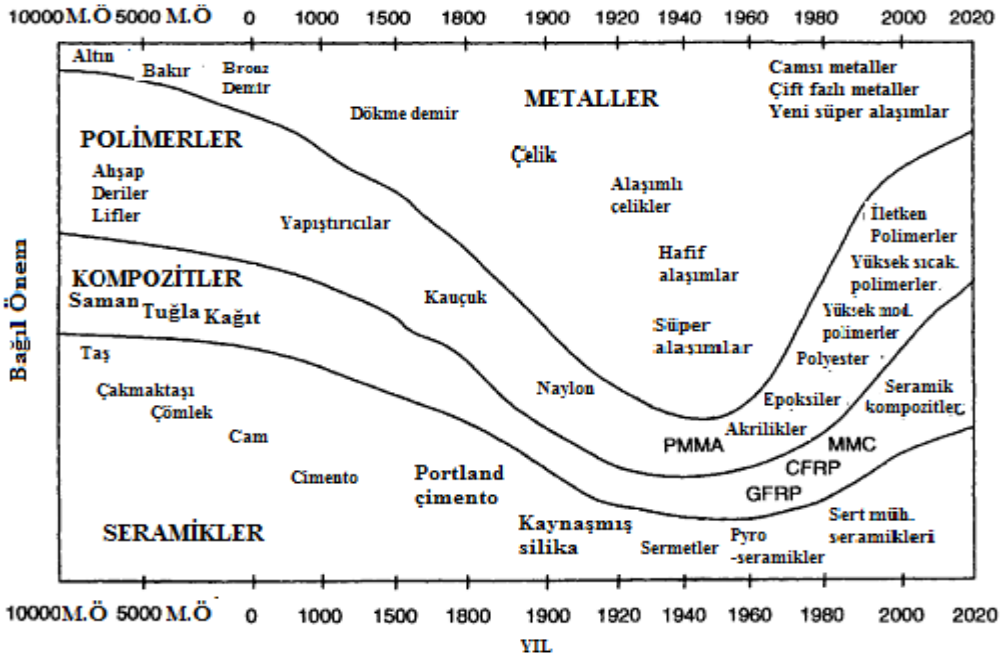
HDPE ile yapılan çalışmalarda en iyi sonuca, kontrol numunesine göre %12 daha düşük oksijen geçirgenliği değeri gösteren HDPE5Nk1TrRS numunesi sahip olmuştur. LDPE ile yapılan çalışmalarda ise kontrol numunesine göre %14'lük düşüş ile 5CLDPE numunesi en iyi sonucu vermiştir.

BÖLÜM 2

POLİMER NANOKOMPOZİTLER

2.1 Kompozit, Nanokompozit ve Polimer Nanokompozitler

Kompozit malzemeler, genel ifade ile bir ve ya daha fazla bileşen malzeme ya da faz içeren malzemelerdir. Günümüzde oldukça yaygın kullanılan yapı malzemeleri, metaller, polimerler, kompozitler ve seramikler olarak sınıflandırılırlar. 4 grupta sınıflandırılan malzemelerin hepsi çok eski çağlardan beri kullanılmaktadırlar ve özellikle kompozit malzemelerin M.Ö 10000'den 2020 yılına kadar kullanımlarındaki dağılımları ve tarihlere bağlı değişen önemleri Şekil 2.1'de gösterilmiştir [12].



Şekil 2. 1 Tarih boyunca malzemelerde gözlemlenen değişimler [12]

Polimerlerin kullanım alanlarının artışına bağlı olarak ısıl, mekanik ve elektriksel özellikleri sağlayan polimerlere olan ihtiyaç ortaya çıkmıştır. Buna bağlı olarak polimerlerin kullanım alanlarına göre çeşitli özelliklerinin geliştirilmesi ve aynı zamanda çeşitli katkı malzemeleri kullanarak polimerlerin istenen özelliklere sahip olmalarına yönelik çalışmalar çok önem kazanmış ve bu konularda yapılan çalışmalarda artışa sebep olmuştur [13].

Polimerler sahip oldukları özelliklerden dolayı oldukça yaygın kullanım alanlarına sahiptirler. Sahip oldukları özelliklerin geliştirilebilmeleri için kompozitlerin hazırlanması ile daha iyi özellikler elde edilebilmektedir. Çok düşük dolgu maddelerinin kullanılması ile birlikte özelliklerde iyileşmeler gözlenmektedir [14].

Polimer kompozitler ticari olarak birçok alanda kullanılmaktadırlar. Bu alanlar spor malzemeleri, otomobiller, havacılık sanayi gibi alanlardır. Son 20 yılda polimerik nanokompozitlerin üretiminde çok güçlü bir gelişme olmuştur. Nanoteknoloji alanındaki gelişmelerin artmasının en büyük sebeplerinden birisi, 80'li yılların başlarında taramalı sensör mikroskop ve tünel mikroskoplarındaki gelişmelerdir. Bu güçlü aletlerle birlikte bilim adamları malzemelerin yüzey özelliklerininin doğasını atomik boyutta görebilmeye başlamışlardır. Aynı zamanda bilgisayar alanında gerçekleşen gelişmelerle birlikte nano boyutta modelleme ve simülasyon özelliklerinin karakterize edilişini kolaylaştırmıştır. Nanomalzemeler bu gelişmeler ışığında birçok araştırma konusuna ışık olmuştur ve nanomalzemelerin uygulama alanları çok geniştir. Nanoteknolojinin sadece tek bir sektör için teknoloji olmadığı anlaşılmalıdır. Nanoteknoloji kısa, orta ve uzun zaman aralığında gerçekleşen çalışmalardan dolayı oldukça etkili gelişmelere yol açacaktır. [15].

Nanokompozit, en az bir bileşeninin en az bir boyutunun nanometre boyutunda olduğu (<100 nm) kompozit malzeme olarak tanımlanır. Her ne kadar tanım olarak yeni ve heyecan verici bir bilim ve teknolojiyi temsil etse de aslında nanokompozitler doğa tarafından yüzyıllardır kullanılırlar. Doğa, nanokompozitlerin kullanımı konusunda uzmanlaşmıştır ve araştırmacılar bu konuda doğadan birçok şey öğrenmektedirler. Doğa doğal reaktifleri ve korbonhidrat, yağlar, protein gibi polimerleri kullanarak çok güçlü kompozitler olan kemikler, kabuklar ve ağaçlar yapmaktadır [16].

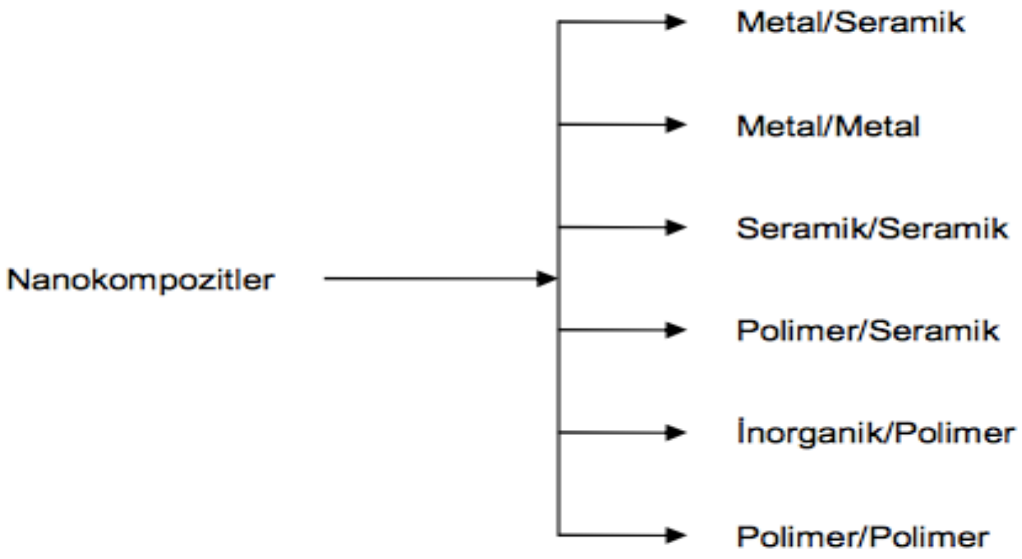
Dünya üzerinde ve endüstriyel olarak oldukça fazla dikkat çeken konu olan polimer nanokompozitler, karşılaştırılabilecekleri metallere ve geleneksel makro kompozitlere göre oldukça üstün dayanıklılık, mukavemet ve bariyer özellikleri göstermektedirler. Aynı zamanda polimer nanokompozitlerin getirdiği bir diğer avantaj ise kolay işlenebilme ve düşük yoğunluktur. Polimer nanokompozitlerde dolgulardan en azından biri nanometre ölçüsünde olmalıdır ve polimer matris içerisindekipolimer faz ve inorganik dolgu arasında sağladığı mükemmel arayüz teması ile yığın polimer fazından daha üstün özelliklere sebep olur. Bu nano-efekt olarak bilinir [16].

İlk polimer nanokompozit araştırması Toyota merkez araştırma laboratuvarları Nylon-6 nanokompozitiyle ilgili yapılmıştır. Bu araştırma polimerik nanokompozitler konusunda yapılan çalışmaların artması konusunda oldukça önemlidir. Toyota tarafından yapılan bu çalışmada kil ve Nylon-6 malzemeleri ile nanokompozit malzeme sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir. Malzemenin %40 oranında daha iyi çekme mukavemetine, %60 oranında daha iyi eğilme mukavemetine, %68 oranında daha iyi çekme modülüne ve %126 oranında daha iyi eğilme modülne sahip olduğu sonucuna varılmıştır [17], [18], [19], [20].

Yapılan çalışmalar ve modellemeler nanokompozitlerin özelliklerinin nano-dolgu sisteminin, içeriği, en boy oranı ve matris içerisindeki dolgunun mekanik özellikleri gibi özelliklere bağlı olduğunu göstermiştir [21].

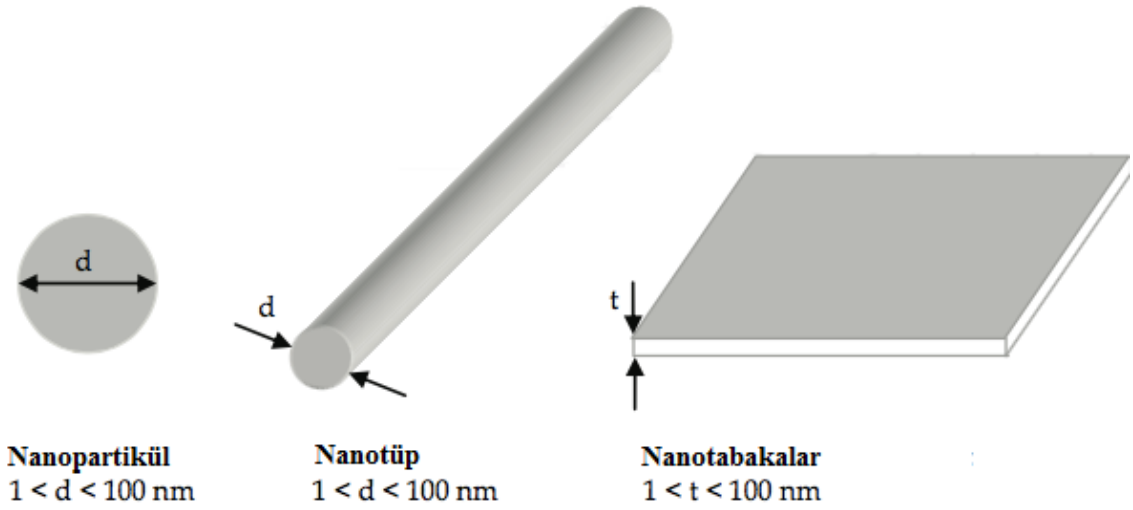
Nanokompozitler nano boyutu olduklarına bakılaraktan boyutlarına göre sınıflandırılabilirler. Nanokompozitin isodimensional (eş boyutlu) nanopartiküller olarak adlandırıldığı durumda, nanokompozit üç boyutta nanometrik seviyededir. Kübik silis nanopartikülleri eş boyutlu nanopartiküle örnek olarak gösterilebilir. Nanokompozitin nanotüpler ya da kil kristalleri(whiskers) olarak adlandırılabildiği durumlar, nanokompozitin 2 boyutta nanometrik ve diğer boyutta ise daha büyük boyda olduğu durumlardır. Bu tiplere örnek, selülozik kil kristalleri ve karbon nanotüpler olabilir. Aynı zamanda bu örnek olarak verilenler, malzemelerin güçlendirilmesi için nano dolgu olarak kullanılabilirler. Son olarak tek bir boyutta nanometrik sevide olan malzemeler vardır ve bu malzemelerin diğer boyutları yüz ya da binlerce nanometre

boyutlarındadır [22]. Kullanılan malzemelerin cinsine göre nanokompozitlerin sınıflandırılmaları Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 2 Nanokompozitlerin sınıflandırıması [22]

Nanokompozitlerin dolgu malzemelerine göre sınıflandırılmaları için Şekil 2.3 incelenebilir.



Şekil 2. 3 Nanokompozit malzemelerin dolgu malzemesine göre sınıflandırılması [16]

Nanokompozitlerin sahip olduğu dolgu malzemesi ve dolgu malzemesinin özellikleri elde edilen nanokompozitin özellikleri üzerinde çok büyük etkiye sahiptir. Yani bir diğer deyişle dolgu malzemesinin doğası, polimer nanokompozitin son morfolojisi ve özellikleri üzerinde ana etkiye sahiptir. Killer, polimer nanokompozit hazırlanmasında

oldukça sık kullanılan bir nano dolgu grubudur. Son yıllarda da polimer/kil nanokompozitlerinin düşük dolgu oranlarında bile geleneksel kompozitlere göre sahip oldukları gelişmiş özelliklerden dolayı bu tür nanokompozitler üzerine olan ilgi çok artmıştır ve birçok sektöre yansımıştır [23].

2.1.1 Kil Nanopartikülleri

Kil malzemesinin sahip olduğu, yüksek iyon değişim kapasitesi, yüksek yüzey alanı/hacim oranı, kolay işlenebilirlik ve düşük maliyet gibi özelliklerden dolayı son yıllarda araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Bu özelliklerle polimerlerin termal, mekanik ve yanmazlık özelliklerini, kilin yapı içinde kolay dağılımı ve kil tabakalarının birbirinden ayrılmasıyla geliştirmektedirler [24].

Son yıllarda kil nanopartikülleri ile hazırlanan nanokompozitlerin araştırılmalarında oldukça fazla bir gelişme söz konusudur. Bu araştırmaların sebepleri kil nanopartikülleri ile hazırlanan malzemelerde gaz geçirgenliğinde azalma, ısıl dayanıklılık, dayanıklılıkta artış, tutuşma özelliklerindeki iyileşmeler, biyobozunur polimerlerdeki biyobozunmada artış ve yüksek modülünde artış gibi gelişmelerin gözlemlenmesidir [20], [23], [25-40].

Kil nanopartikülleri hidro alüminyum silikatın birkaç türünden oluşmakta olup kristal yapısı ve kimyasal bileşimleri her türde farklılık göstermektedir [41].

Kil nanopartiküllerinin özellikleri arasında elektrik, ısı ve kimyasal dayanıma sahip olmaları vardır. Polipropilen matrisine bazı işlemler esnasında organik sorbent ile veya mekanik olarak eklenen nanokillerin, polimer yapısı için ısıl ve kimyasal dayanım sağlaması örnek olarak verilebilir. Kil nanopartiküllerinin bir diğer özelliği ise UV ışığını engelleyebilmeleridir. Kil nanopartikülü yerleştirilmiş liflerin güç tutuşma, korozyona dayanıklı olma ve UV geçirmeme gibi özellikleri olmaktadır. Naylon 6.6 fimlerine ilave edilen nanokil ile güç tutuşurluk özelliğinin kazandırılması gerçekleşir bu özelliğin kazanımı, filmlerin ısı açığa çıkarma oranlarının düşüşünden anlaşılabilir. Bunun dışında nanokillerin kömür oluşumunu destekledikleri de görülmüştür. Montmorillonite kil nanopartikülünün naylon liflere eklenerek anti UV özellikler elde edilir [42], [43], [44], [45].

Tekstil malzemelerinin sahip oldukları dayanım modülünün geliştirilmesi, nanokilin sahip olduğu bir fonksiyondur ve kütle kesiri olarak %5 'lik bir nanokilin mekanik özellikler üzerinde oldukça fazla etkisi vardır. Kilin olmadığı halden %68 daha yüksek gerilme modülü, yüksek eğilme dayanımında %60'lık gelişme ve %40 daha iyi yüksek gerilme mukavemeti gibi oldukça önemli mekanik özellikler gözlenmiştir. Yük altında eğilme sıcaklığının ise (HDT) 65 ^{0}C'den 152 ^{0}C'ye kadar artış gösterdiği de gözlenmiştir. Nano boyuttaki kil parçacıklarının bariyer özellikleri oluşturduğu sıra ile ve yoğun bir biçimde düzenlenmiş olmasının getirisidir [41], [43].

Montmorillonite, hectorite ve saponite en iyi bilinen simektitlerdir ve polimer nanokompozit hazırlanmasında en yaygın kullanıma sahiptirler. Montmorillonit, polimer nanokompozitlerde en geniş kullanım olarak kabul görmüş olan kildir. Bunun sebebi olarak kolay ulaşılabilirliği, sahip olduğu iyi yerleşim ve dağılım kimyası, yüksek yüzey alanı ve yüksek yüzey reaktifliğigi bi özellikleridir. Çizelge 2.1'de smektitler ve kimyasal formülleri görülebilir [3], [16].

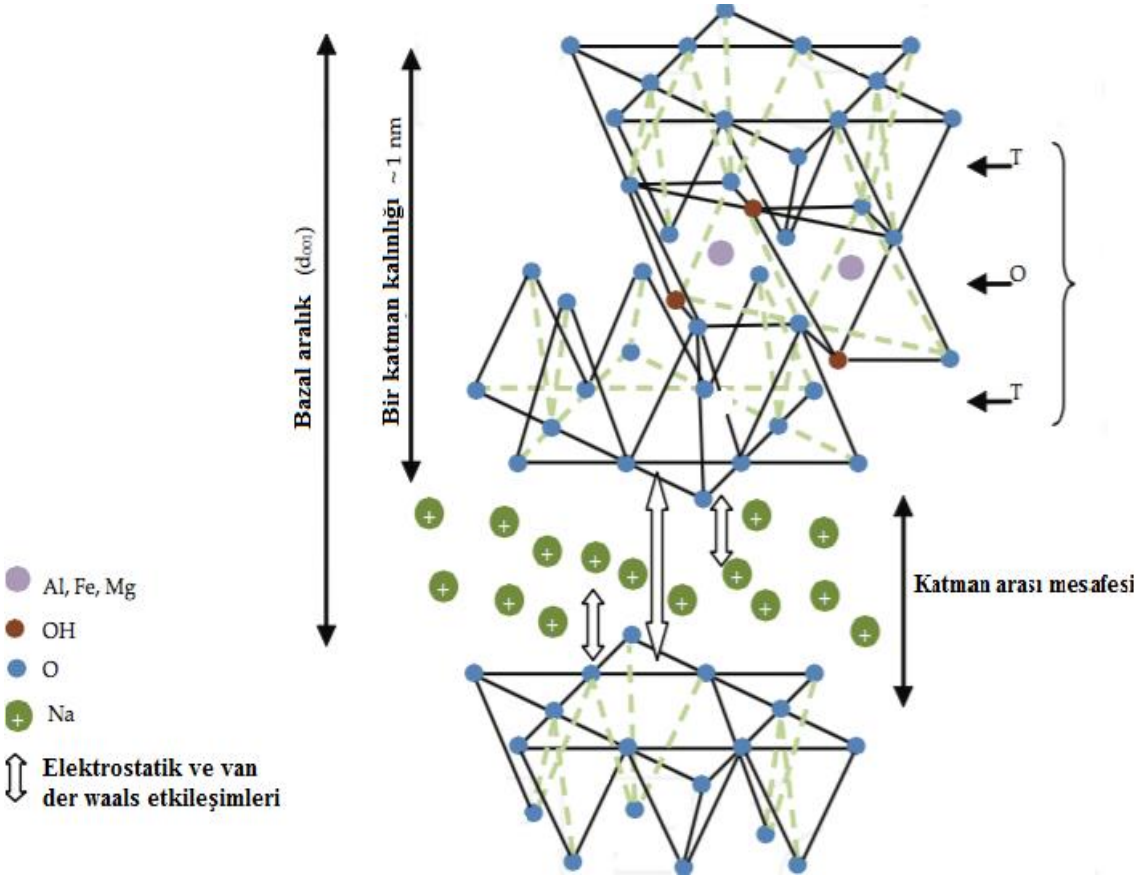
Çizelge 2. 1 Genel olarak kullanılan simektit tipi killerin kimyasal yapıları, M:monovalent katyon, x:oktahedral tabakada katyonların izomorfik yer değiştirme derecesi [46]

Simektitler	Kimyasal Formülü
Montmorillonit	$M_x(AL_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hektorit	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponit	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

MMT tabakalarının en – boy oranı, tabakaların kırılmadığı iyi dağılmanın sağlandığı durumda 1000 civarında olabilirken, yüzey alanı ise yaklaşık olarak 750 m^2 / g olur. Genellikle nanokompozit hazırlama prosesinde kil tabakalarının küçük plakalara kırılmaları nedeni ile MMT'nin en - boy oranı 300-500 aralığına düşer [16].

Çizelge 2.1'de verilen kil malzemeleri dışında kalan 1:1 yapılı kil malzemeleri, 2:1 pirofilitler ve mikalar polimer nanokompozitlerde yaygın kullanıma sahip değillerdir. Bunun sebebi yerleşim dağılım karakteristiklerinin kullanışlı olmaması ve tabakalara

kolay ayrılamamalarıdır. Tabakaları birbirlerine güçlü bir şekilde bağlıdır ve iç tabaka katyonlarına hidrasyon ve polimer zincirine dağılım ya çok zordur ya da mümkün değildir. 2:1 yapılı simektit kil yapısı Şekil 2.4'te görülebilir [16].



Şekil 2. 4 2:1 yapılı simektit kil yapısı [16]

2.1.2 Metal Oksit Nanopartikülleri

TiO_2, ZnO, Al_2O_3 ve MgO gibi metal oksitlerin özellikleri arasında, fotokatalitik olmaları, elektrik iletkenliğine sahip olmaları, fotooksidasyon özelliklerinin olması ve UV absorpsiyonu yapabilmeleri vardır. Naylon liflerin ZnO içermesi ile naylon lifler UV koruması sağlamaktadır ve ZnO'nun liflerdeki bir diğer etkisi ise, lifin statik elektriğinin azalmasıdır. Metal oksitlerden TiO_2/MgO nanopartikülleri ile hazırlanan kompozit bir lifte kendi kendisinin sterilizasyonunu sağlama fonsiyonu gerçekleşmektedir [42].

Fotooksidasyon özelliği ile kumaşların özellikle de kimyasal ve biyolojik maddelere karşı koruma sağlayan kumaşların, dekontaminasyon özelliğine sahip olmaları açısından çok uygun bir özelliktir. Fotooksidayson özelliğini kumaşlara metal oksitlerin nano boyutta ilavesi ile elde edilebilir. Metal oksit nanopartiküller ile ilgili yapılan çalışmalar ağırlıklı

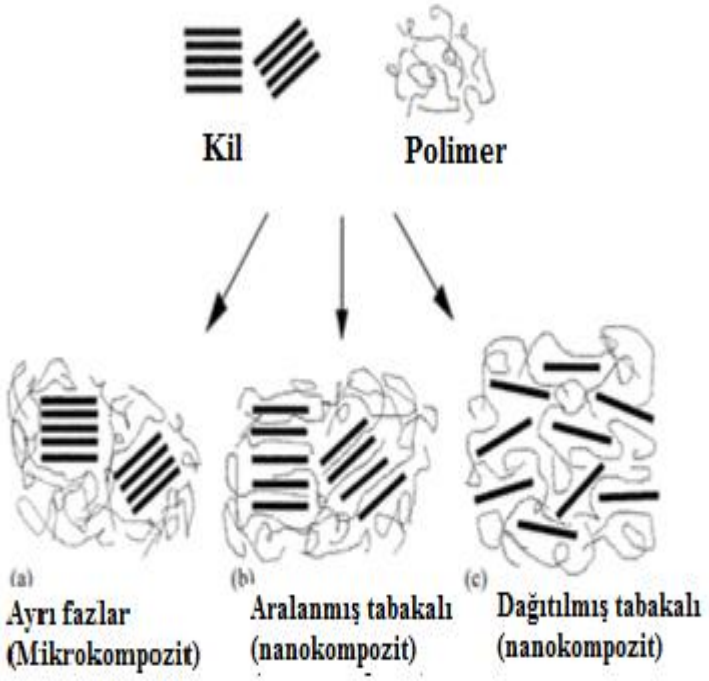
olarak askeri olarak kullanım ve insan sağlığı alanında kullanım konularında yoğunlaşmış bulunmaktadır. Özellikle de antimikrobiyal özellik, kendi kendini temizleyebilme ve UV koruma özelliklerinin bu alanlarda kullanılmaları açısında oldukça yoğun çalışmalar yapılmaktadır. TiO_2'nin lif içine eklenmesi ile UV ışık altında ya da güneş ışığı altında lekeleri uzaklaştırmaktadır.. BASF firmasının ultramid BS 416 N ürünü, UV koruması sağlayan ticari ürünlere örnek gösterilebilir. Metal oksitlerin tekstillere uyglanması lif çekimi sırasında, elektrostatik yollarla veya spreyleme yöntemi ile uygulanabilir [42].

ZnO'nun kullanıldığı ve antibakteriyel özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, ZnO nanopartiküllerle kaplı pamuklu kumaşın işlem görmemiş pamuklu kumalla karşılaştırıldığında görülmüştür ki ZnO nanopartiküllü kumaşın oldukça yüksek bir antibakteriyel özelliği olmuştur [47].

2.2 Polimer – Kil Nanokompozit Çeşitleri

Polimerik malzemelerin sahip oldukları özelliklerin geliştirilmesi ya da en basit olarak maliyetlerinin azaltılmaları için sentetik ya da doğal inorganik dolgu malzemeleri ile nanokompozit hazırlanmaları uygulanmaktadır. En yaygın dolgu malzemeleri partikül formunda olanlar, fiberler veya plaka şeklindeki partiküllerdir. Birçok alanda bu geleneksel dolgu malzemeleri polimerik malzemenin özelliklerini güçlendirmek için kullanılsalar da, ağırlıkta artış, kırılganlık ya da opaklık gibi sorunlarla da karşılaşılmaktadır [25], [46], [48], [49], [50].

Kil tabakasının polimer ile nanokompozit malzemesi ile birlikte hazırlanmasında kullanılan bileşenlerin doğasına(kil tabakası, organik katyon ve polimer matrisi) ve hazırlanma methoduna bağlı olarak 3 ana tip kompozit tanımlanır. Bunlar, mikrokompozit yapı (phase separated), aralanmış tabakalı nanokompozit yapı (intercalated) ve dağıtılmış nanokompozit yapılardır (exfoliated). Bu yapılar Şekil 2.5'te gösterilmektedir [46].



Şekil 2. 5 Kil tabakalarının polimer faz içerisinde dağılımlarının gösterimi [46]

2.2.1 Mikrokompozit Yapı

Organik polimer ile kil malzemesinin etkileşimi olduğunda, polimerin kil tabakalarının arasına giremediği ve polimer matrisi ile birlikte kilin agregatlar ya da partiküller halinde tabakalarının bir arada kaldığı durum gerçekleşir. Bu elde edilen kompozit yapı mikrokompozit yapı olarak adlandırılır. Bu durumda elde edilmiş olan mikrokompozit yapıya sahip, polimer-kil nanokompozitlerinin özellikleri geleneksel mikro kompozitlerle hemen hemen aynı özelliktedir [16].

2.2.2 Aralanmış Tabakalı Nanokompozit Yapı

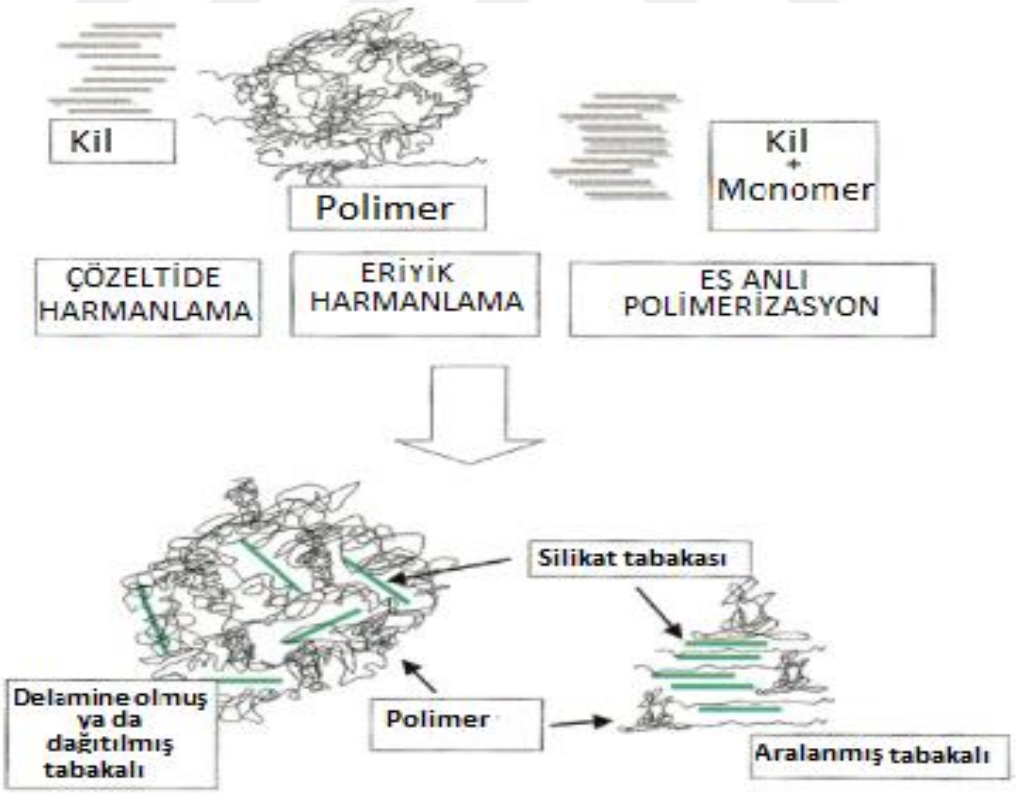
Bir ya da daha fazla polimer zincirinin, kil tabakalarının içerisine girdiği ve bu tabakalrın aralığının arttığı ancak periyodik düzenin hala kil tabakaları için bulunduğu durumda aralanmış tabakalı nanokompozit yapı oluşmuş olur. Polimer zincirinin varlığı, tabakalar arasındaki elektrostatik kuvvetin azalmasına sebep olur. Ancak hala bu kuvvet tabakalar arasında tamamen kaybolmaz. Bu yapı ile polimer zinciri ile kil katmanlarının yüksek dağılım etkileşimlerinin sağlandığı iyi düzenlenmiş çok katmanlı hibrit morfoloşi elde edilmiş olur [16].

2.2.3 Dağıtılmış Tabakalı Nanokompozit Yapı

Polimer zincirinin kil tabakaları arasına girmesi ile katmanların tamamen ya da düzensiz olarak polimer matrisi ile ayrılması ile dağıtılmış tabakalı nanokompozit yapı elde edilmiş olunur. Polimer zinciri, katmanların arasındaki aralığın 80-100 A dan daha fazla olmasına sebep olur. Dağıtılmış tabakalı nanokompozit yapı ile sağlanan ayrı ayrı kil tabakalarının dağılımı, yüksek bir en-boy oranı sağlanmış olup kompozit hazırlanırken gereken kil içeriğinin azalmasını da sağlamış olur. Aynı zamanda kil ve polimer arasındaki geniş yüzey etkileşimleri ile polimer özellikleri üzerinde kayda değer gelişmeler elde edilmiş olur [16].

2.2.4 Polimer – Kil Nanokompozitleri Sentezleme Yöntemleri

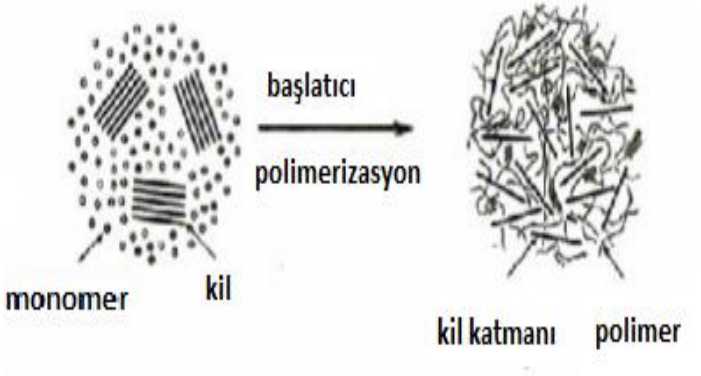
Polimer-Kil nanokompozitlerin sentezlenmesi için birçok yöntem bulunmaktadır. Bunlar 4 ana proses olan çözeltide harmanlama, eriyik harmanlama, eş-anlı polimerizasyon ve kalıp sentezi (template Synthesis ya da literatürde sol-gel olarak ta geçmektedir) dir [51].



Şekil 2. 6 Farklı sentezleme yöntemlerine göre nanokompozit çeşitleri [39]

2.2.4.1 Eş-Anlı (In-Situ) Polimerizasyon

Bu teknik ilk olarak Toyota araştırma grubu tarafından Nylon-6 nanokompozitinin kaprolaktam monomerlerden eldesi ile polimer kil nanokompoziti hazırlanmasında kullanılmıştır [17]. Bu yöntemde organik kil, monomer sıvısı ya da monomer çözeltisi içerisinde şişer. Ara tabaka arasına difüze olan monomerlerin polimerizasyonu, başlatıcı sistemler tarafından sağlanan ısı ya da radyasyon ile sağlanır [52]. Polimerizasyon kil galerileri ve aynı zamanda ekstra galeriler tarafından da gerçekleştirilebilir. Polimer zincirinin büyümesi sonucu olarak yapının dağılımını ve düzensiz dağılımın oluşmasını sağlar. Bu method termoset – kil nanokompozitlerin hazırlanmasında ve epoksi ve sitrenik polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında geniş olarak kullanılır [53].

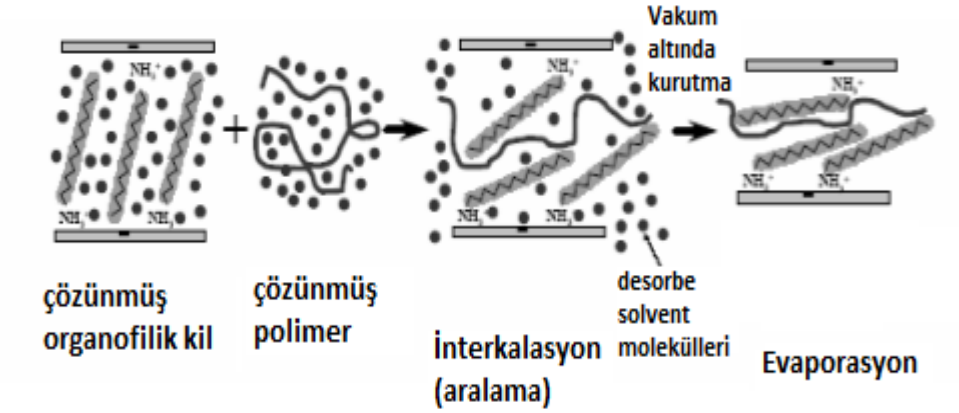


Şekil 2. 7 Eş-Anlı polimerizasyon sentezleme yöntemi [54]

2.2.4.2 Çözeltide Harmanlama Yöntemi

Bu yöntemde, solvent ya da kilde çözünen polimer ya da prepolimer aynı çözelti içine dağılır. Kil çözelti içinde şişer ve polimer zinciri tabakalar arasına dağılır. Çözeltinin buharlaştırılması ya da çökeltme yöntemi ile uzaklaştırılması ile aralanmış tabakalı nanokompozit elde edilir. Killer su, aseton, kloroform ve tolüen gibi çözeltiler içerisinde kolayca şişebilir. Polimer zinciri tabaka ayrımına uğramış levhalar arasına absorbe olur. Solventin uzaklaştırılması sırasında, polimer zinciri tabakalar arasına difüze ederek sandwiching gerçekleşir [16].

Dağılım prosesi Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



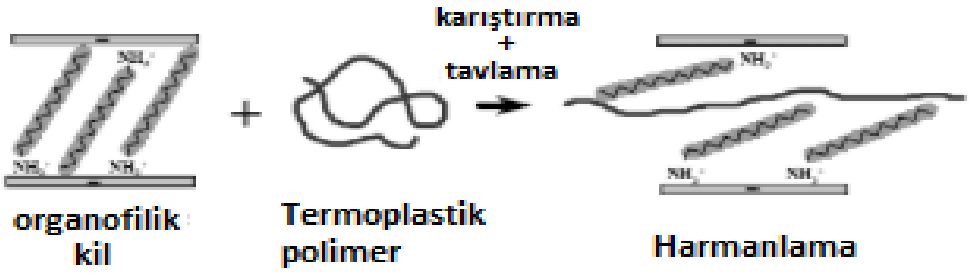
Şekil 2. 8 Çözeltide harmanlama yöntemi [55]

2.2.4.3 Eriyik Harmanlama (Melt Intercalation) Yöntemi

Bu yöntemde, kil malzemesi polimer matrisinin içine eriyik haldeki bir sıcaklıkta katılır. Bu metotta geleneksel olarak kullanılan yöntemler, ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama (injection molding) gibi yöntemlerdir. Bu yöntemler kil katmanlarının polimer matrisi içerisine katılımı için uygulanırlar. Aynı zamanda termoplastik nanokompozitlerin hazırlanması için oldukça etkili bir tekniktir [56].

Genellikle, modifiye edilmiş killerin ara tabaksının aralığının geliştirilmesi ya da polariteye bağlı polimer ve tabakalı silikat arasındaki uyumsuzluğu işlemek için, organik olarak modifiye edilmiş killer kullanılır bu yöntemde. Nüfus etme derecesine bağlı olarak, polimer zincirleri kütleen eriyik halde iken ayrılırlar. Gerçekleşen spontan işlem, polimerin eklenmesi ile galerilerin boyutunu arttır. Bu da alkil amonyum katyonlarının alifatik zincirlerinin yüksek yapısal enerjiden dolayı entropi deki bir kazanç olduğu varsayımı ile açıklanabilir [57].

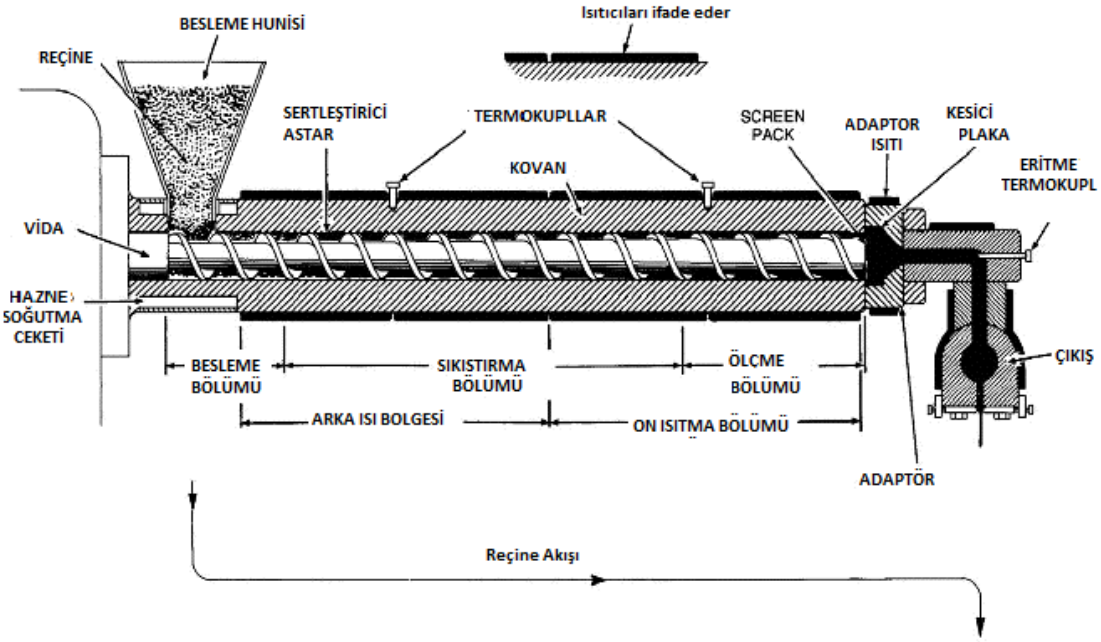
Diğer işlemler ile karşılaştırıldığında, eriyik harmanlama yöntemi yüksek avantajlar sağlar. Solvent ihtiyacının olmaması bu prosesi çevre için tehlikesiz ve ekonomik olarak avantajlı bir konum sağlar. Bunların dışında bu yöntem, çözeltide harmanlama ve eş-anlı polimerizasyon yöntemlerine uygun olmayan polimerlerin de kullanımına izin verir, aynı zamanda ekstrüder ve injeksiyon molding gibi birçok endüstriyel uygulama için uygundur [58].



Şekil 2. 9 Eriyik harmanlama yöntemi [55]

Ekstrüzyon Sistemi

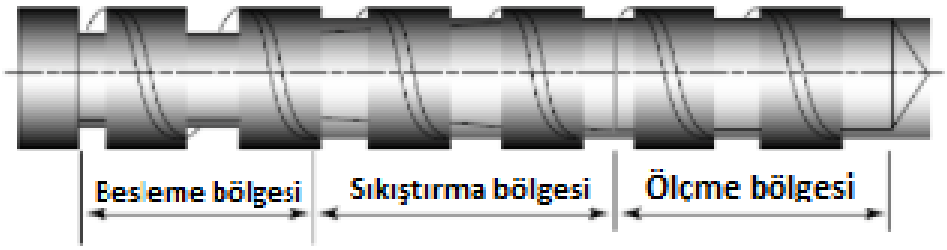
Ekstrüder, sahip olduğu pompalama fonksiyonu ile çeşitli operasyonlarda kullanılabilen çok fonksiyonlu bir alettir. Her hangi bir operasyonda, ekstrüderin ana hedefi kullanılacak polimer için uygun olarak kabul edilmiş proses verileri ile belirli sıcaklıkta, akış hızında ve basınçta homojen eriyik bir malzeme üretimidir [59].



Şekil 2. 10 Bir ekstrüder için plan ve bölümlerinin anlatımı [59]

Ekstrüderin vidası, cihazın en önemli bölümüdür. Ve bu bölüm spesifik amaçlara göre dizayn edilmiş bölümlere ayrılmıştır. Ekstrüzyon prosesi sırasında, peletli ya da toz halindeki katı malzeme besleme bölgesinden ekstrüdere beslenir. Beslenen malzemeler vidada ilk olarak vidanın besleme bölgesi olarak adlandırılan kısmına gelir. Daha sonra katı malzeme vidanın geçiş bölgesi denilen ve vidanın tam ortasında bulunan yerine gelerek burada partiküller eriyerek taşınırlar. Son olarak erimiş karışım

istenen basınçta çıkış bölgesinden geçerek ürün elde edilir [60]. Anlatılan bu kısım Şekil 2.11'de görülebilir.



Şekil 2. 11 Ekstrüder vidasının işlem bölümleri [61]

2.2.4.4 Sol – Gel Teknolojisi

Bu teknoloji, içerisinde organikler ve organometaliklerin olduğu bir jelin, silikat killerinin direk kristalizasyonu için hidrotermal işlemini ile olur. Silika sol, magnezyum hidroksit sol ve lityum florid kil için öncü olarak kullanılırlar. Bu yöntem ile silikat katmanlarının yüksek dispersiyonu, onyum iyonu bulunmasını gerektirmeyecek şekilde yükseltilir [57].

Bu teknik silikatların sulu bir çözelti içinde ve çözeltide polimer ve silikat yapan blokların bulunduğu durumlarda çok çift katlı hidroksit bazlı nanokompozitlerin sentezi için kullanılmaktadır [62], [63].

2.3 Poliolefin Nanokompozitler

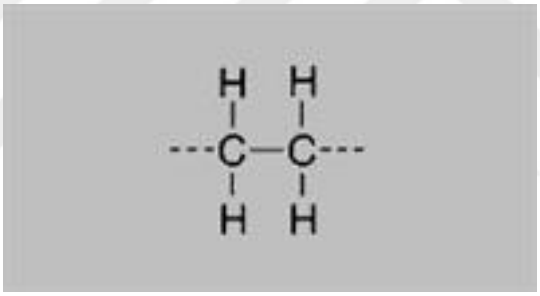
Poliolefinler genellikle transparanlığın, gaz bariyer özelliğinin ve mekanik özelliklerin önemli olduğu özellikle gıda ve ilaç alanlarındaki paketleme uygulamalarında kullanılırlar. Her ne kadar neme karşı iyi bariyer özellikleri taşısalarda, oksijen molekülleri kolay bir şekilde geçiş yapabilirler. Günümüzde kompozitlerin bariyer özelliklerini arttırmak için gelişen nanoteknoloji avantajları da kullanılarak polipropilen(PP), polietilenteraflat(PET) veya yüksek yoğunluklu polietilen(HDPE) ile gaz bariyerleri geliştirilmiş nanokompozitler hazırlamak için çalışmalar yapılmaktadır [64].

Sahip olduğu üstün özellikler ve düşük maliyet açısından polietilen (HDPE, LDPE) ile kil nanokompozitlerinin hazırlanması ve bu konu hakkında birçok çalışma yapılmıştır.

2.3.1 Polietilenin Yapısı ve Özellikleri

Polietilen bir homopolimer olup etilen monomerinin polimerizasyonu sonucunda oluşan uzun zincirli yapıya sahip makromoleküllü bir polimerdir. Yüksek basınçta etilen ile çalışan İngiliz kimyagerler, Eric Pawcett ve Reginald Gibson, 1935 yılında polietilenin katı formunun buluşunu yapmışlardır. İlk ticari kullanımı II. Dünya savaşı sırasında olmuş ve İngilizler radar kablolarının yalıtımında kullanmışlardır. 1953 yılında Kaiser Wilhelm Enstitüsünden (daha sonra Max Planck Enstitüsü olarak ismi değiştirildi) Karl Ziegler yüksek yoğunluklu polietileni bulmuştur. Proses, katalizör ve düşük basınç eşliğinde gerçekleşmekte olup bu proses aynı zamanda polietilen bileşimlerinin bir çok varyasyonu içinde geçerlidir. 1955 yılında HDPE boru olarak üretilmiştir ve 1963 yılında Ziegler kimya alanında Nobel ödülü almıştır [65].

İlk bulunan polietilenin doğunluğu 0.915 – 0.930 g/cm^3 aralığındaydı ve günümüzde bu polietilen LDPE olarak bilinip film üretiminde en fazla kullanıma sahip polietilendir [66].

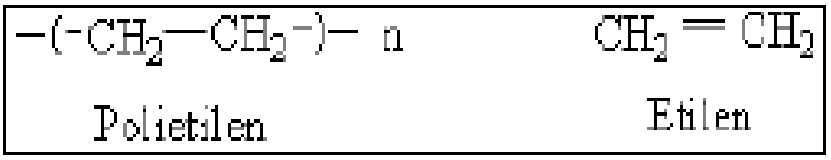


Şekil 2. 12 Etilen monomerinin şematik olarak gösterimi [68]

Metalosen isimli katalizörün bulunması ile polietilen zincir boyu kolaylıkla kontrol edilebilir bir hal almıştır ve zincir uzunluklarının yaklaşık olarak bir birine eşit olduğu polietilenler üretilmiştir. Metalosen katalizörü sayesinde üretilen polietinin üstün fiziksel özelliklere sahiptir [67].

Diğer yaygın olarak bilinen polietilen (PE) malzemeleri, yoğunluğu 0.926 ile 0.940 g/cm^3 aralığında olan ve düşük basınçlı gaz borularında kullanılan orta yoğunluklu polietilen (MDPE), yoğunluğu 0.910 ile 0.925 g/cm^3 aralığında olan ve küçük çaplı su borularında kullanılan alçak yoğunluklu polietilen (LDPE), lineer alçak yoğunluklu polietilen olan LLDPE ise HDPE'nin gücüne ve LDPE'nin esnekliğine sahip olan ve drenaj borularında kullanılan bir polimerdir. Bunlar dışında daha az yaygın olan polimerler ultra yüksek

molekül ağırlıklı polietilen(UHMWPE) ve çok alçak yoğunluklu polietilen(VLDPE) dir [65].



Şekil 2. 13 Etilen monomeri ve polietilenin şematik gösterimi [67]

LDPE ve HDPE malzemelerinin kullanım alanları sayılamayacak kadar çok olmakla beraber ağırlıklı olarak paketleme alanında kullanılırlar. Bunu inşaat, ulaşım, elektronik/elektrik sektörleri takip etmektedir. LDPE ağırlıklı olarak film lerde (%59), ekstrüzyon kaplama (%17) gibi alanlarda kullanılır. HDPE ise paketleme, endüstriyel konteynırlar, gıda ambalajlarında, borularda kullanılmaktadır [68].

2.3.1.1 Alçak Yoğunluklu Polietilen (LDPE) Özellikleri, Elde Edilmesi ve Kullanım Alanları

Alçak yoğunluklu polietilenin fiziksel özellikleri, beyaz renkli, temas edildiğinde mumsu bir his veren, PVC'den biraz daha sert olan, opak, film haline getirildiğinde görüntüsü sadece çok ince üretilirse saydam olan, diğer türlü saydam olmayan bir malzemedir. Kimyasal maddeler karşı dayanıklı olup, paslanmaya karşı da dayanıklılığı bulunan alçak yoğunluklu polietileni normal sıcaklıklarda hiçbir çözücü çözmez. Benzen ve karbontetraklorid gibi çözücülere sıcakta maruz kaldığında şişen bir malzemedir.

Basınç altında kimyasallara maruz kaldığında, kimyasallara karşı direnci bir süre sonra düşmeye başlar ve bu da alçak yoğunluklu polietilenin çatlamasına sebep olur. Işık ve hava şartları eninde sonunda polimer yapısını bozar. Yer altı kablolarında kullanılan LDPE, hava ve ışık teması kesildiğinden ve bazı katkı maddeleri ile güçlendirildiğinden uzun yıllar bozulmadan dayanır.

Bağıl yoğunluğu ASTM standartları Tip 1 için 0.910-0.925'tir. orta derecede bir mekanik dayanıma sahiptir. Uzama ve darbeye karşı yüksek dayanıma sahiptir. Yapısına göre 100-300 kgf/cm^2 çekme dayanımına sahiptir. Çok iyi bir elektrik yalıtımına sahiptir. Isıl işlem uygulanarak folyo, film, levha ya da parça halindeki LDPE'ler birbirlerine eklenebilir.

Etilenin yüksek basınçla polimerizasyonu ile elde edilen LDPE, 1000-3000 atmosfer basınçta ve 250 ^{0}C sıcaklıkta karışık bir şekilde polimerleşmektedir. Karışımda %50-60 aralığında kristal halde polimer bulunur ve bu polimerler 115 ^{0}C'de erirler.

LDPE oldukça fazla kullanım alanına sahiptir. Şişirerek film haline getirilebilir olması, ekstrüzyonda kullanılabilmesi, enjeksiyon ve kaplama gibi diğer süreçlere de uygun oluşundan dolayı birçok alanda kullanılmaktadır. %60 oranlarında film ve ambalajlama amaçlı kullanılmakla beraber, %10 oranlarında ise LDPE kablo yalıtımı amaçlı kullanılmaktadır. Sera örtüsü, şişe, bidon, beyaz eşya, oyuncak ve çeşitli makine parçalarının yapımları gibi ticari kullanım alanları bulunmaktadır [69].

2.3.1.2 Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE) Özellikleri, Elde Edilmesi ve Kullanım Alanları

Görünüm olarak alçak yoğunluklu polietilene benzemesine rağmen, LDPE'den çok daha sert ve 150000-400000 civarında molekül kütlesine sahip bir polimerdir. Kimyasal maddelere ve suya karşı iyi bir dirence sahiptir. Işık ve hava şartlarında LDPE'den daha dayanıksızdır. Katkı maddeleri ilavesi ile daha dirençli hale getirilebilir bir polimerdir. Yüksek mekanik özelliklerine sahiptir. Yüksek darbe ve çekme dayanımına sahiptir ve çekme dayanımı 225-350 kgf/cm^2 aralığındadır. 100 ^{0}C üzerinde sıcaklıklara dayanıma sahiptir.

Birçok yöntemle şekillendirilebilen bir malzeme olan yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), ekstrüzyon, film olarak çekme, enjeksiyon, döer kalıplama ve toz kaplama yöntemleri ile şekillendirilebilmektedir. Bunlar dışında elektriksel uygulamalar için de uygun bir malzemedir.

HDPE üretim yöntemlerine bakıldığında, radikal polimerizasyon, koordinasyon polimerizasyon ve metal oksit katalizörlü polimerizasyon gibi yöntemlerle elde edilebilmektedir. HDPE'nin radikal polimerizasyon ile elde edilmesinde yüksek basınç uygulanması üretimin en önemli detayıdır. Düşük basınç ve düşük sıcaklığın kullanıldığı (50-75 ^{0}C) koordinasyon polimerizasyonunda ise alüminyum alkil ve heptanda çözünmüş titan tetrakloridin katalizör olarak kullanılırlar ve sentezleme işlemi bu detaylara göre yapılır. Soğutma işlemi sonucunda toz ya da granül halde polimer elde

edilir ve sıvı ortamdan süzülen polimer daha sonra kurutulur, en son da ambalajlaması yapılır.

Diğer sentezleme yöntemi olan metal oksit polimerizasyonununda ise etilen gazının parafinde çözülme işlemi gerçekleşir. Bu işlemin sıcaklık aralığı 60-200 ^{0}C, basınç ise 35 atm değerlerindedir. Ürün eldesi, soğutma işlemi ve kullanılan çözücünün buharlaştırılmasından sonra HDPE elde edilmektedir.

ASTM standartlarına göre Tip III ve Tip IV olarak tanımlanan HDPE için bağıl yoğunluk 0.940 ve üstü şeklindedir. HDPE'nin ana zinciri en az 200 karbon atomlu olup %90 oranında kristal hal içermektedir [69].

HDPE, su boruları, petrol tankları, oyuncaklar, süt şişeleri, paketlemede film olarak, gıdalar için şişirilerek, yemek kesme tahtaları, korozyon dirençli duvar kaplamaları, implantlar, kimyasal variller, oyuncaklar, ev ve mutfak gereçleri, kablo yalıtımları, gıda sarma malzemeleri gibi oldukça geniş kullanım alanına sahiptir [68].

2.4 Polimerin Gaz Geçiş Özellikleri

2.4.1 Polimerin Gaz Geçirgenliği

Gıda ambalajlarında kullanılan polimer malzemeleri, gazlara, organik maddelere ve su buharına karşı eksiksiz bariyer özelliği gösteremezler. Gıdanın kendisinden ve çevreden kaynaklanabilen bazı faktörler, ambalaj malzemesinin bariyer özelliklerini etkileyebilmektedir. Bir filmdeki gaz difüzyonu, filmin yapısı, filmin spesifik gazlara karşı geçirgenliği, incelik, alan, filmdeki konsantrasyon aralığı, sıcaklık ve filmdeki basınç farklılıkları ile belirlenmektedir. Geçirgenlik ise bir permeatın dirençli bir materyal içinden iletilmesi olarak açıklanmaktadır. Filmde bulunan çatlaklar, boşluklar ya da diğer hatalar, gazın ya da su buharının malzemenin içinden akışına sebep olur [70].

Thomas Graham, 1829 yılında ilk kayıtlı bilimsel polimerdeki gaz geçirgenliği çalışmasını yapmıştır. Domuzun mesanesine karbondioksit koyulup, daha sonra hacim kaybını gözlemlemiştir. 1886 yılında ise Graham çözünme-difüzyon prosesinin temellerini atmıştır. Bu modelde, membranın yüzeyinde gazın çözünmesi ilk aşamadır. İtici bir

gücün yardımı ile gaz membran boyunca difüze olmakta ve en sonunda da membranın alt yüzeyinden desorbe olmaktadır [71].

Geçirgenlik bir kütle transfer olayı olup, çözünmüş maddelerin iç atmosferden dış atmosfere ya da dış atmosferden iç atmosfere taşınması şeklinde gerçekleşmektedir. Ambalaj malzemelerinin ışık, su buharı, aroma, koku maddeleri ve oksijen, karbondioksit, azot, etilen gibi gazlara karşı geçirgenlikleri gıda ambalajlama alanında dikkat edilmesi gereken en önemli konudur. Bu alanda en önemli dikkat edilmesi gereken parametre ise oksijendir çünkü gıda malzemelerinde kimyasal, mikrobiyolojik ve enzimatik bir takım reaksiyonların başlamasına sebep olur. Bir diğer önemli parametre de sıcaklık parametresidir. Sıcaklık polimer membranların geçirgenliğini azaltmaktadır ve membrandan geçmesi istenilmeyen maddelerin geçişini kolaylaştırır. Işık geçirgenliği polimer membranlarda önemli bir diğer konudur çünkü oksijen varlığında gerçekleşen oksidatif tepkimeleri başlatma ya da hızlandırma gibi önemli bir etkisi bulunmaktadır. Bu durumda gıda ürünlerinde bazı bozulmaların gerçekleşmesine sebep olabilmektedir. Polimer malzemelerinin sahip olduğu üstün özellikler ve düşük maliyetlerden dolayı, gıda ambalaj sektöründe oldukça yaygın kullanılmaktadırlar. Bununla beraber oldukça yaygın kullanımı olan plastik amblaj malzemelerin geçirgenlik değerlerinin iyi bilinmeleri bu alanda çok kilit bir noktadır [72].

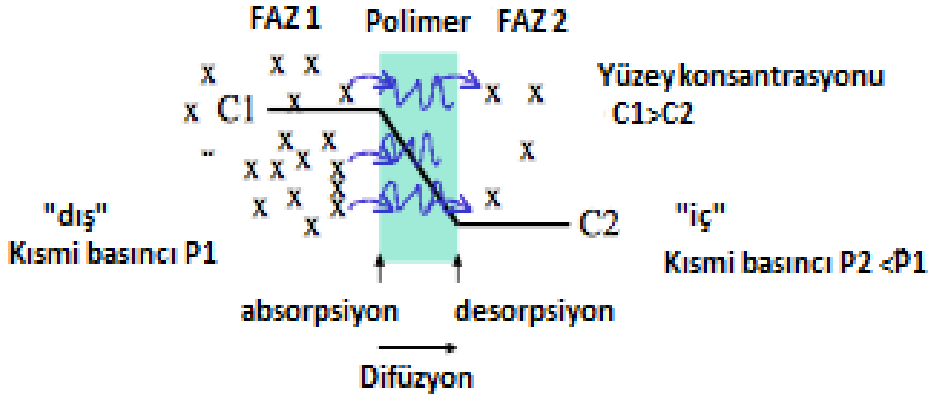
Düşük kil yüklemesi ile hazırlanmış polimer/kil nanokompozitleri gıda ve elektronik alanlarındaki yüksek bariyer özellikli ambalaj ürünleri olarak kullanılmaktadırlar. Yapılan çalışmalar da polimerlerin killer ile birlikte nanokompozit olarak hazırlandıklarında daha iyi bariyer özellikleri gösterdikleri yönündedir [73].

Geçirgenlik, moleküllerin polimerin içinden, difüzyon prosesi ile ya dış ortamdan iç ortama doğru ya da tam tersi şeklinde olan bir kütle transferi işlemidir. Şekil 2.14'de görüldüğü üzere kütle transferi kademeler halinde bu işlemi gerçekleştirir.

Bu kademeler;

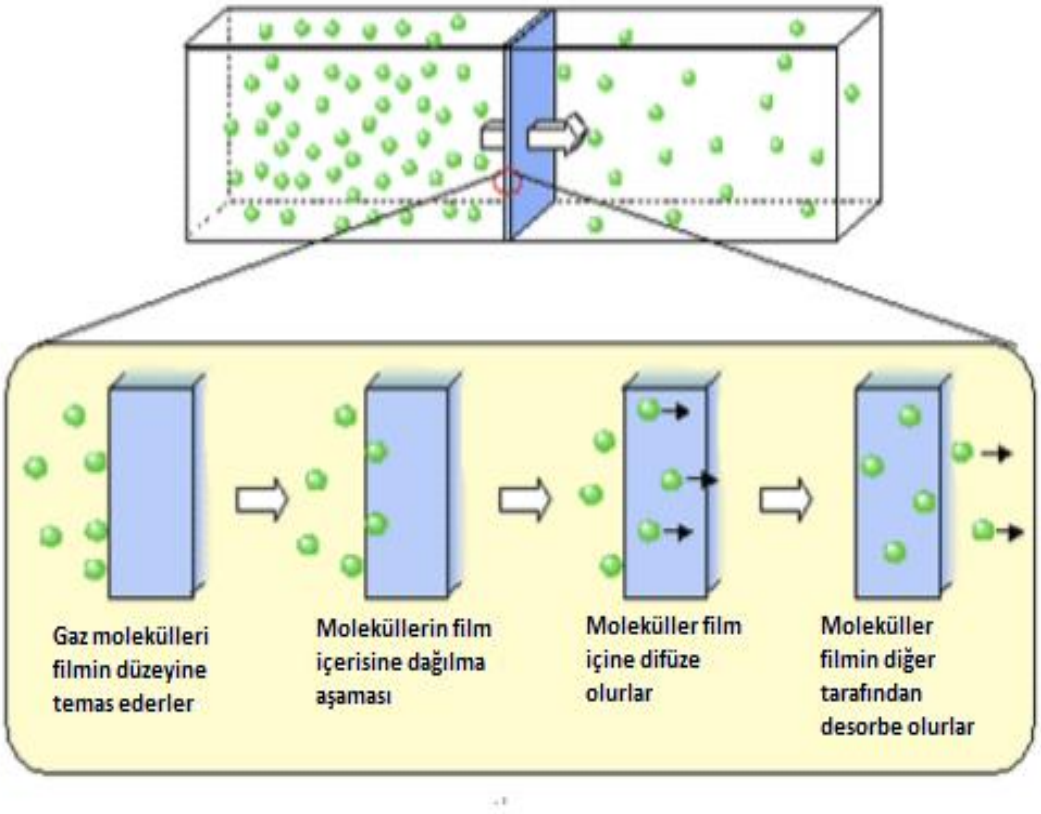
- Moleküllerin yüzeyde absorbe olmasının ardından polimerin içine yayılması
- Konsantrasyon farkına bağlı olarak moleküllerin materyal içinde difüzyonu,
- Malzemenin yüzeyinden moleküllerin desorbe olması,

Geçirgenlik davranışlarına, dış sınırların çok önemli etkisi bulunmaktadır. Bir molekülün, polimerden geçişi çözünürlük ve difüzyonuna bağlıdır [74].



Şekil 2. 14 Geçirgenlik ve difüzyon prosesinin şematik gösterimi [74]

Gaz geçirgenliği kademelerinden biri olan aktif difüzyon prosesinin açıklanması için Şekil 2.15 incelenebilir.



Şekil 2. 15 Gaz geçiş işleminin diyagramı [75]

Gaz geçiş prosesi şekilde de görüldüğü gibi yüksek basınçlı ortamdan, düşük basınçlı ortama geçiş olarak gerçekleşir. Bu aşama sırasında ilk olarak gaz molekülleri filmin yüzeyine temas ederler ve yoğunlaşırlar. Daha sonraki aşama moleküllerin filmin içine dağılması aşamasıdır. Filmin içine dağılan moleküller filmin içine difüze olurlar ve son aşama olarak moleküller filmin diğer tarafından ayrılırlar. Difüzyon prosesisinin daha detaylı anlatılması için plasik yapının bilinmesi gerekmektedir [75].

Yarı kristal polimerlerden olan polipropilen ve polietilen, küçük gaz molekülleri için çözünme işlemini zorlaştıran, düzenli ve katı zincir kısımlarına sahiptirler. PP ve PE gibi yarı kristal polimerler, geçirgen amorf yapı ile geçirgen olmayan kristal yapı olmak üzere bünyelerinde iki faz bulundururlar. Gaz çözünürlüğünün polimerlerde bulunan kristal faz ile doğrudan alakalı olduğunu ilk çalışmalar göstermiş olsalarda, daha sonra yapılan çalışmalarda her iki fazlı modellerdeki sapmalar görülmüştür ve ortalamadan daha fazla kristal faz yoğunluğuna sahip olan polimerlerde gazların geçişinin engellendiği görülmüştür [18].

Polimerlerde kullanılan dolgu maddelerinin ise geçirgenlik ve difüzyon üzerine etkileri, dolgu maddesi ile polimer matrisi arasındaki uyumla birlikte dolgu maddesinin özellikleri ile de ilgilidir. Dolgu maddesinin polimer ile uyumlu olmaması, difüze olacak moleküllerin polimer içerisindeki serbest hacmin artmasıyla daha rahat geçişine sebep olabilir bu da geçirgenliği arttırabilir. Polimer ile dolgu maddesinin uyumlu olduğu durumlarda ise difüze olacak molekülklerin daha fazla yol kat etmeleri gerekecektir çünkü dolgu maddesi polimer içerisindeki boşlukları dolduracak ve geçirgenli düşürecektir [18].

2.4.2 Gaz Geçirgenliği Teorisi

1885 yılında Fick, membrana difüze olan katının akışı ile ve membranın her iki tarafındaki konsantrasyon farkı ile lineer bir ilişki yayınlamıştır;

$$J = -D\nabla C \qquad (2.1)$$

Bu denklemde D (uzunluk^2/zaman, cm^2/s); Difüzyon katsayısı olarak tanımlanır.

Birinci Fick yasası, konsantrasyonun zaman ve uzunlukla değişmediği kararlı hal için uygulanabilir. Tek yönlü durumlarda, difüzyon sadece tek bir x yönünde olduğunda denklem aşağıdaki gibidir;

$$J_x = -D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{2.2}$$

Bu basitleştirme, membranın diğer boyutlardan çok daha küçük oldıuğu durumlar için geçerlidir (Örneğin, dairesel membranın çapı). Eğer bu durum doğrulanmış değil ise, başka yönlerde difüzyon olayları artık ihmal edilemez [76].

(2.2) numaralı denklemde J bölümün birim alan başına transfer hızıdır. C, difüze olan maddenin konsantrasyonudur ve x ise bölümün normal olarak hesaplanan koordinat alanıdır. Eğer J ve C aynı birim cinsinden ifade edilmiş ise, D birimi bağımsızdır ve birimi uzunluğun karesi ile zaman^{-1} çarpımı şeklindedir.

Bir elementin kütle dengesi dikkate alındığında, denklem (2.2) difüzyon temel difereansiyel denklemi elde edilmek için kullanılabilir:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) \tag{2.3}$$

Polimerin ve homojen olmayan sistemlerde, difüzyon katsayısı çok büyük ölçüde konsantrasyona bağlıdır. Polimerik ve homojen olmayan sistemlerdeki difüzyon katsayısı noktadan noktaya değişir ve denklem (2.3) daha doğru bir şekilde ifade edilir:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D\frac{\partial C}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial C}{\partial z}\right) \tag{2.4}$$

Bu denklemde D, x,y,z ve C'nin bir fonksiyonudur. Çoğu uygulamada boyut tek yön ile sınırlanmıştır. Denklem (2.3) ve (2.4)'ün kısaltılmaları ile:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{2.5}$$

ve

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) \text{ ,sırasıyla} \tag{2.6}$$

Denklem (2.5) ve (2.6) Fick'in difüzyon ikinci kanunu olarak anılırlar [77].

1870 yıllarının sonlarında, Stefan ve Exner gaz geçirgenliğini sabun bir membran kullanarak, çözünürlük katsayısı (S) ve Fick'in difüzyon katsayısı (D) çarpımı ile orantılı olduğunu göstermişlerdir. Stefan ve Exner'in bulgularına dayanarak, Von Wroblewski, Graham'ın çözüm-difüzyon modeline kantitif bir çözüm geliştirmiştir. Membrandaki gaz konsantrasyonunun uygulanan gaz basıncı ile doğru orantılı olduğu durumlarda, gazın çözünmesi Henry'nin çözünürlük kanununa dayalıdır:

$$P = \frac{C}{S} \tag{2.7}$$

Bu denklemde P, geçirgenlik katsayısıdır.

Wroblewski daha sonra sabit durum koşullarında ve difüzyon ile çözünürlük katsayılarının konsantrasyondan bağımsız olduu durumlarda gaz geçirgenliği akısının aşağıdaki olduğunu göstermiştir:

$$J = D.S.\left(\frac{P_f - P_p}{l}\right) = P\left(\frac{\Delta p}{l}\right) \tag{2.8}$$

Bu denklemde (P_f) ve (P_p), membrana uygulanan üst ve alt basınç, ($\Delta p/l$) membran kalınlığındaki(l) uygulanan basınç gradyanı ve P, membrandaki gaz geçirgenliğidir.

1920 yılında Daynes, kararlı hal geçirgenlik deneyleri ile hem difüzyon hem de çözünürlük katsayılarını değerlendirmenin imkansız olduğunu göstermiştir. Fick'in ikinci difüzyon yasası, denklem (2.5) ve (2.6)'yı kullanarak, difüzyon katsayısının konsantrasyondan bağımsız olduğunu gösteren bir matematiksel çözüm sunmuştur. Bu çözüm aşağıdaki gibidir;

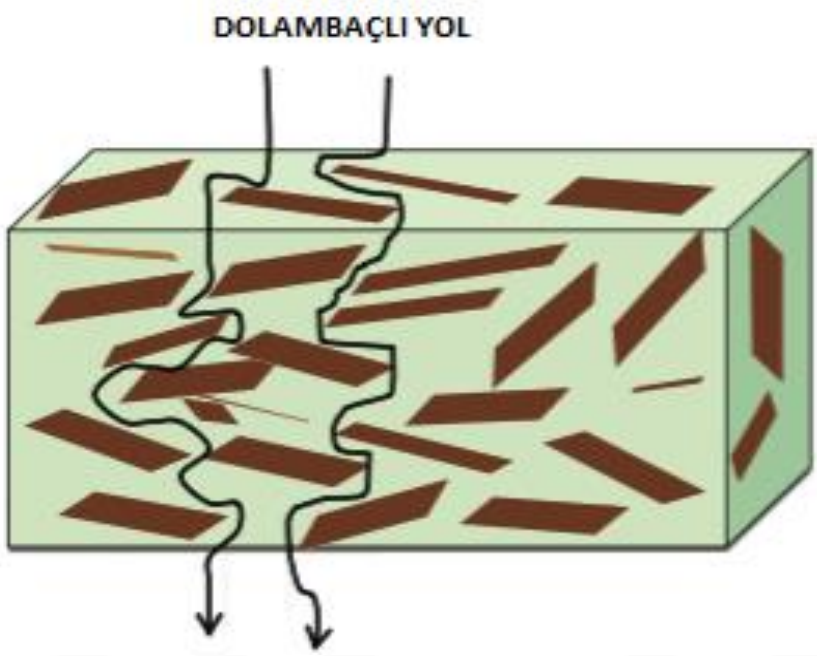
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{2.9}$$

Time-lag methodu denilen bu methot hala gaz difüzyon katsayısının hesaplanması için kullanılan en yaygın yoldur [78].

Difüzyon katsayısının kararlı olduğu durumlarda, difüzyon katsayısı, geçirgenlik katsayısı ve çözünürlük katsayısı arasındaki ilişki aşağıdaki gibi gösterilir [77];

$$P = D.S \quad (2.10)$$

Polimer matrisine eklenen kil malzemelerinin gösterdiği en önemli etkilerden birisi, polimerlerin bariyer özelliklerinin gelişmesidir. Kil tabakaları doğal özellikleri olarak geçirimsizdirler. Kil malzemeleri, gaz moleküllerine dolambaçlı bir yoldan geçerek difüze olmalarını sağlayarak polimerlerin bariyer özelliklerini arttırırlar [3], [33].



Şekil 2. 16 Bariyer özelliklerin artmasını sağlayan dolambaçlı yolun gösterimi [16]

Nanokompozitlerde çözünürlük katsayısı;

$$S=S_0\,(1 - \varphi) \quad (2.11)$$

Bu denklemde S_0 polimer yakınındaki çözünürlük katsayısıdır ve φ, polimer matrisindeki nano parçacıkların hacim fraksiyonudur. Bu tür bir yaklaşımda çözünürlük fazların morfolojik özelliklerine bağımlı değildir.

Plakalar, moleküllerin daha uzun ve daha dolambaçlı bir yol almasına zorlayarak, difüzyon hareketlerini zorlaştırır. Difüzyon katsayısı "D", dolambaçlılıktan (τ) etkilenir [79];

$$D = \frac{D_0}{\tau} \quad (2.12)$$

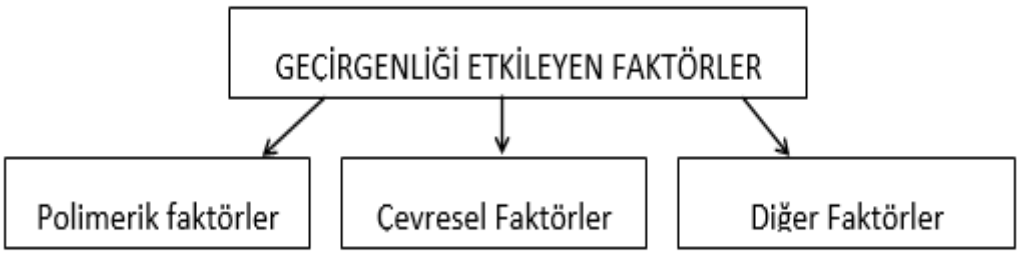
Gazın polimerdeki difüzyon sabiti D_0'dır. Yol gecikme faktörü dolgu malzemesinin partikül büyüklüğü ve geçen gazdan bağımsızdır ancak dolgu maddesinin miktarı, morfolojik yapısı, dağılım oranları ve kompozit içindeki dolgu malzemesinin yönelimleri ile ilişkilidir. Çözünürlük ile difüzyon katsayılarının birleşimi ile aşağıdaki denklem olan kompozit malzemeler için gaz geçirgenlik ifadesi elde edilir;

$$P = D.S = (1 - \phi)S_0 D_0 \tau = (1 - \phi)P_o \tau \quad (2.13)$$

Polimer nanokompozitler ile yapılan araştırmalar ve çalışmalar, yukarıda anlatılan kompozit teorisine bağlıdır [18].

2.4.3 Geçirgenliği Etkileyen Faktörler

Moleküllerin polimer membranlarından geçişini etkileyen bazı faktörler bulunmaktadır. Bu faktörler polimerik, çevresel ve Difüze olacak malzemenin özelliklerinden kaynaklı olarak değerlendirilebilir (Şekil 2.17).



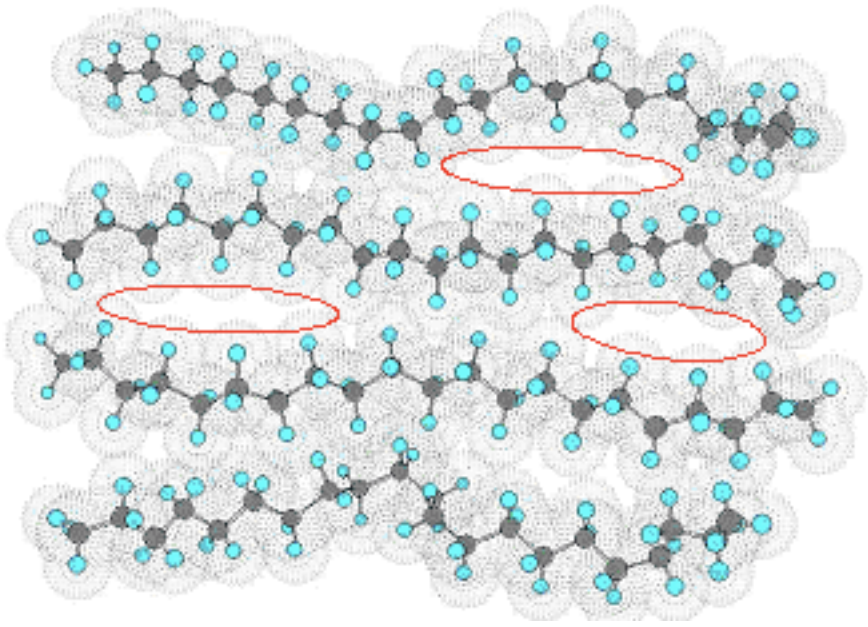
Şekil 2. 17 Geçirgenliği etkileyen parametrelerin gösterimi

2.4.3.1 Geçirgenliği Etkileyen Polimerik Faktörler

Geçirgenliği etkileyen polimerik faktörler incelendiğinde, polimer matrislerinin kimyasal kompozisyonu, serbest hacimleri, polaritesi, kristal-amorf yapıları, fiziksel yaşlandırma işlemi, yoğunluğu, gerdirilme işlemi ve kullanılan dolgu maddeleri gibi özellikleri geçirgenlik üzerinde etkilidir. Polar yapıdaki polimerlerlerin çekme özellikleri, polar yapıdaki moleküllerinden dolayı oldukça yüksektir. Polar yapılı polimerlerde, matrislerinde polar yapıdaki organik maddeler daha fazla çözünürler. Bu durum da difüzyon katsayısını arttırabilir. Polar kimya gruplarına sahip polimerler (epoksi, naylon

gibi), polar moleküllere karşı çok yüksek ilgi duyarlar. Polar polimer matrislerinde, difüzyon katsayısı moleküller arasındaki ve polimer zincirindeki polimer matrisinin şişme, çizilme ya da kısmi çözünmesine neden olan güçlü etkilişimler sebebi ile artabilir.

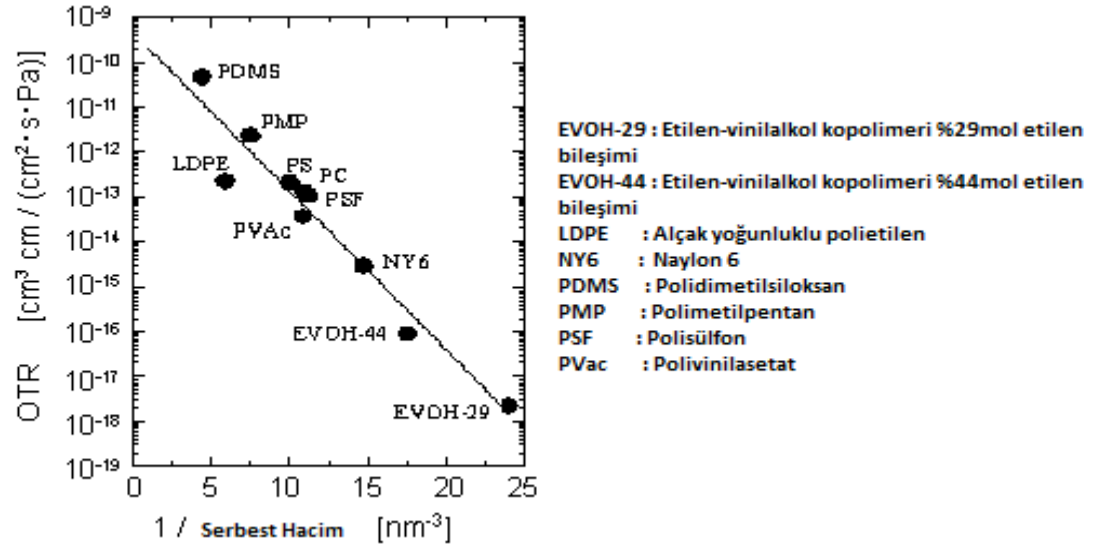
Serbest hacim polimer matrisinin özünde bulunan bir özelliktir ve dolaşmış polimer zincirleri arasında kalan boşluklar serbest hacim olarak isimlendirilirler. Bu boşluklar polimerden geçiş yapacak olan moleküller için geçiş yolunu oluşturan ve fazla serbest hacime sahip olan bir polimere difüzyonun artması, buna bağlı olarak ta geçirgenliği arttırarak etkileyen en önemli özelliklerden biridir. Sebest hacim oldukça küçük ölçekli gözeneklilik olarak düşünülebilir ancak serbest hacim gözenekleri dinamik ve geçicidir. Serbest hacim gözenekleri difüzyon için oldukça büyük bir önem taşımaktadır. Serbest hacim polimerin yoğunluğuna ve fiziksel haline bağlıdır. Şekil 2.18'de görülen kırmızı ile çizilmiş alanlar polimerlerde karşılaşılabilen serbest hacimler hakkında bize görsel olarak bilgi vermektedir [72], [74], [80].



Şekil 2. 18 Polimerlerde gözlenebilen serbest hacimler [80]

Serbest hacim polimer tipine göre farklılık gösterir. Polietilenin serbest hacmi, 3 oksijen molekülü büyüklüğündedir. Oksijen geçirgenlik hızı (OTR) ile ters serbest hacim arasındaki ilişki Şekil 2.19'de gösterilmiştir. İntermolar kohezyonun güçlü olduğu

durumlarda daha güçlü intermoleküler kohezyon gerçekleşir ve bu da hareketliliği azaltık daha az bir serbest hacim oluşumuna sebep olur [80].



Şekil 2. 19 Ters serbest hacim ile OTR arasındaki ilişki [80]

Kristalinite de geçirgenliği etkileyen bir diğer etkendir. Polimerde bulunan kristal bölümler amorf bölgelerden daha sıralıdırlar ve serbest hacim bu bölgelerde daha düşük olur. Kristalin bölgelerin genellikle geçirimsiz oldukları varsayılır ve emilim sadece amorf fazın hacim fraksiyonuna bağlıdır [81]. Birçok polimer/gaz kombinasyonunda, çözünürlük sabitleri direkt olarak amorf fazın hacim fraksiyonu ile orantılı olduğu gözlenmiştir [82].

Camsı polimerlerde fiziksel yaşlandırma, polimer camsı sıcaklığının altında soğutulduğunda gerçekleşir. Fiziksel yaşlandırmanın etkisi, polimerde zincir hareketliliğini ve serbest hacmi azaltmaktır. Bu da difüze eden moleküllerin hareketliliğini ve çözünürlülüğünü azaltmaktadır. Hem kristalinite hem de fiziksel yaşlandırma serbest hacim ile alakalı iki konudur. Geçirgenliğin düşük olması, fiziksel yaşlandırma, gerdirilme işlemleri ile yoğunluğun yüksek olmasına bağlıdır çünkü bu durum serbest hacim oranını azaltacaktır. Dolgu maddelerinin polimer ile uyumu önemlidir. Polimer ile uyumlu dolgu maddesinin kullanımı serbest hacimleri doldurarak geçirgenliği azaltacaktır ancak uyumsuz dolgu maddesi geçirgenlik üzerinde olumsuz etkiye sahip olabilir. Dolgu maddeleri genellikle polimerlerin yüksek bariyer özellikleri elde etmeleri için tercih edilirler [72], [74].

2.4.3.2 Geçirgenliği Etkileyen Çevresel Faktörler

Bağıl nem, sıcaklık ve basınç geçirgenliği etkileyen çevresel faktörlerdir.

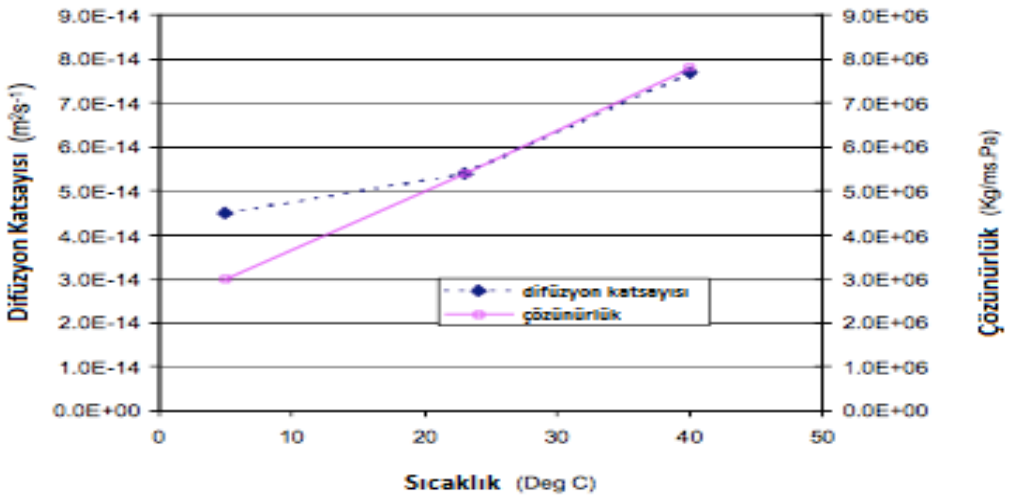
Barrer 1937 yılında küçük boyutlu moleküllerin kauçuk polimerlere difüzyonunun sıcaklıkla aktive olan bir proses olduğunu göstermiştir. Literatürdeki bir çok data göstermektedir ki, geçirgenlik katsayısı (Pe, D ve S) verilen bir basınçta sıcaklığa bağlıdır ve geçirgenliğe olan etkisi Arrhenius yasası ile aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$S(T) = S_0 exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (2.14)$$

$$D(T) = D_0 exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (2.15)$$

$$Pe(T) = Pe_0 exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \quad (2.16)$$

Yukarıdaki denklemlerde Pe geçirgenlik katsayısı, S difüzyon katsayısı ve D ise çözünürlük katsayısıdır. Pe_0, D_0 ve S_0, ön üstel faktörlerdir. Geçirgenlik aktivasyon enerjisi Ep ve difüzyon aktivasyon enerjisi ise Ed olup birimleri J mol/1'dir. T (K), mutlak sıcaklık, R (J mol/1.K^{-1}) ideal gaz sabiti, ΔHs ise absorpsiyon ısısıdır. Sıcaklık arttığında moleküllerin hareketliliği artar ve bu durum yoğunluğun azalmasına sebep olur. Özellikle küçük moleküllerin geçirgenliği üzerinde etkili olan sıcaklık parametresi, polimer mebranının difüzyon için daha uygun bir duruma gelmesine sebep olur [18], [76].



Şekil 2. 20 Sıcaklığın oksijen geçirgenliği üzerindeki etkisi [74]

Şekil 2.20'de de görüldüğü gibi sıcaklık değişimi ile polimerdeki difüzyon katsayısı ve çözünürlük etkilenmiştir. Bu da geçirgenliği etkilemektedir. Bunun dışında polimerdeki faz değişiklikleri de kütle trasfer özelliklerini etkilemektedir [74].

Rutubet (bağıl nem) parametresine bakılacak olursa, bazı bariyer malzemelerde absorbe edilmiş su olması durumu geçirgenlik üzerinde olumsuz etki yaratabilmektedir. Polivinil alkol gibi polar polimerlerin bariyer özelliklerini yitirmelerindeki en önemli sebep üretim aşamalrında su ile yoğurulmalarıdır. Bir diğer sebep te yüksek neme maruz kalmalarıdır. Bağıl nem miktarı faklılığı, difüzyonu ve su buharı transfer hızını etkilemektedir bundan dolayı da yapılan çalışmalarda doğru sonuçların elde edilmesinde ortamdaki bağıl nem miktarına dikkat edilmelidir [18]. Gıdalarda yapılan incelemelerde görülmüştür ki, farklı bağıl nem ama aynı sıcaklık olan farklı ortamlarda yapılan gözlemlerde su buharı geçirgenliğinin bağıl nem ile ilgili önemli bir parametre olduğu görülmüştür [83].

Basıncın polimerlerdeki gaz difüzyonuna olan etkisi, gazların membranlardan ayırım işleminin gerçekleştirilmesi için çalışılmıştır. Görülmüştür ki difüze eden molekül, geçirgenlik katsayısı üzerindeki basıncın etkisinin görülebilmesi için önemlidir. Organik gazlarda ya da çok fazla çözünür gazlarda, Pe yükselirken, diğer az çözünür gazlarda (He, N_2 gibi) Pe azalmaktadır. Basıncın etkisinin iki şekilde açıklanabileceği sonucuna varılmıştır. Birisi hidrostatik basınç ile ilgilidir diğeri ise difüze eden molekülün konsantrasyonu ile bağlantılıdır. Her iki durumda Pe üzerinde farklı etkiler oluşturmaktadır [84], [85].

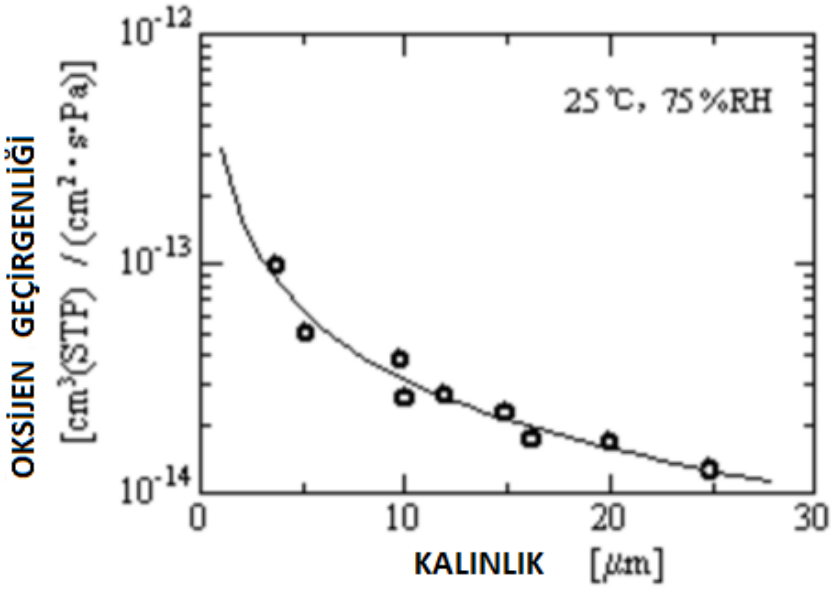
2.4.3.3 Geçirgenliği Etkileyen Diğer Faktörler

Geçirgenliği etkileyen faktörlerden birisi olan konsantrasyon, difüzyon katsayısı ile oldukça fazla bağımlıdır. Difüze eden moleküllerin konsantrasyonları bu moleküllerin difüzyon özelliklerini etkiler. Difüzyon işlemi konsantrasyon oranlarının farklılığına göre gerçekleşen bir işlem olup, moleküller dengeye yüksek konsatrasyondan düşük konsantrasyona geçiş yaparak ulaşırlar. Bu konuya örnek verilicek olursa; bir polimerin difüze eden moleküllerin absorpsiyonuna tepki olarak şişiyorsa ve daha sonra konsantrasyon arttırıldığında difüzyon hareketinde artış gözlenebilir. Çünkü şişme ile birlikte polimerde daha fazla serbest hacim oluşacaktır. Buna karşılık olarak

konsantrasyonun arttırılması ile absorpsiyon olan kısımda kalabalıklaşma görülebilir ve bu da difüzyonu azaltabilir.

Konsantrasyon dışında geçirgenliği etkileyen bir diğer faktör de molekül boyutudur. Küçük gaz molekülleri büyük moleküllü moleküllere göre daha büyük difüzyon katsayısına sahiptirler. Çünkü büyük moleküller daha büyük boşluklara ve daha büyük aktivasyon enerjisini ihtiyaç duyarlar. Penetre eden moleküllerin, polimerin monomer büyüklüğünden daha küçük olduğu durumlarda ve bileşenler arasındaki etkileşimin az olduğu durumlarda, difüzyon işlemi çok küçük bir etki ile bile başlayabilir. Nano partiküllerin polimerlere eklenmesi ile molekül boyutunun daha detaylı anlaşılabilmesi olanağı doğmuştur.

Plastikleşririciler de geçirgenlik üzerinde etkiye sahip olan bir diğer faktördür. Her ne kadar kompleks bir etkiye sahip olsalar da, plastikleştiricilerin geçirgenlik üzerindeki etkisi artış şeklindedir. Film kalınlığının geçirgenlik üzerinde de bir etkisi bulunmaktadır. Kalınlığı arttırılmış bir filmin geçirgenliği azalır. Bunun ile ilgili Şekil 2.21'de Etilen vinil alkol kopolimerinin kalınlığı arttırıldığında oksijen geçirgenliği üzerindeki etkileri gösterilmiştir [72], [74], [76], [86].



Şekil 2. 21 Kalınlık ile oksijen geçirgenliği arasındaki ilişki [86]

2.5 Literatürde Yapılan Çalışmalar

Polimerlerle ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında konulardan biri sensörlerdir. Sensörlerle ilgili global alanda ve araştırma geliştirme uygulamalarında son 20 yılda aktif araştırmacılar, yayınlanmış literatürler ve finansal yatırımlar oldukça gelişmiş ve genişlemiştir. Sensörün fonksiyonu bilindiği üzere fiziksel, kimyasal ve biyolojik çevremiz hakkında bilgi sağlamasıdır. Sensörler, klasik yarıkondüktörlerle, katı elektrolitlerle, izolatörlerle, metallerle ve katalitik malzemelerle yapılmaktadır. Polimerlerin sahip oldukları kimyasal ve fiziksel özelliklerin uygulanacak sektöre göre değiştirilebilmeleri sayesinde sensör aletlerinin yapımında da dikkat çekmişlerdir. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki polimer uygulamaları sensör yapımında ve uygulamalarında kullanılabilir özelliklere sahiptirler ve araştırmacıların yapacağı araştırmalar daha ucuz yapay sensörlerin uygunluğunu sağlayabilecektir [87].

Araştırma ve geliştirme çalışmalarının odaklandığı bir başka alan da boya ve sıva(coating) endüstrisidir. Bu alanda yapılan uygulamalardan biri toplam vizkositeyi düşürme amacıyla yapılan yeni fotoinhibitörlerin ve hibrid polimer sistmelerin geliştirilmesidir. Değişik çeşitlerde olan çevre dostu sıvaların ortak özellikleri, boya formülasyonunda kullanılan basit yapı ve tepkimelerde polimerik bağlayıcı resinlerin kullanılmasıdır. Sıvanın toplam performansı arttırmanın ana methotlarından biri, hibrit polimerik bağlayıcı sistemlerin kullanımıdır [88].

Çözünür polimerlerin içme suyu eldesinde kullanılması amacıyla yapılan bir araştırmada, polimer kullanımının sıvı ve katı fazı ayırma oranının çok yüksek olduğu ve bu durumun tassaruf sağlayabiliceği sonucuna varılmıştır. Polielektrolitlerin kullanıldığı sistemlerdeki diğer avantajlar ise sadece %10 luk bir inorganik malzeme ihtiyacının olması, daha küçük çamur hacminin oluşması, diğer kimyasalların kullanımının azalması gibidir. Bunun dışında dezavantajlarından bazılarının ise operasyon maliyetinin yüksek olması, artık monomerlerin içme sularında oluşturabileceği toksiklikle ilgili endişelerin olması gibidir. Bu alanda yapılabilicek birçok çalışma bulunmaktadır [89].

Medikal alanda, rejeneratif ilaç alanında yeni malzeme ihtiyacı artmaktadır. Gen terapi, hücre bazlı nakil, doku mühendisliği konuları bu ihtiyacın geliştiği medikal alanlardır. İnsan dokusunu taklit edebilir özellikte sentetik materyaller geliştirilebilir. Doğal

kompozitlerin, kimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri doğrultusunda multi fonksiyonel biyomalzemeler üretimi ile olabilir. Multi fonksiyonel biyomalzemeler de doğal polimerlerle sentetik polimerlerin karışımları ile gerçekleştirilebilir. Bu karışımlar, diyaliz için membran görevi görmesi, yara kapatma, yapay deri gibi alanlarda yakın gelecekte potansiyel olarak kullanılabilirler [90].

Polimerlerin kullanım alanları görüldüğü üzere çok geniştir. Kullanım alanlarının bu derece fazla olması ve polimer uygulamaları ile elde edilen sonuçlar, bu konuda yapılan çalışmaların daha da fazlalaşması, daha da çok araştırmanın yapılması üzerine odaklanmıştır.

Polimer nanokompozitler son yıllarda en fazla gelişme gösteren alanlardan birisidir ve nanokompozitlerle yapılan çalışmalarda, mekanik özelliklerde, bariyer özelliklerde, elektriksel özelliklerde ve manyetik özelliklerde gelişmeler kaydedilmiştir. Genellikle, polimer materyallere sentetik ya da doğal inorganik bileşikler ilave edilerek özellikleri geliştirilmiştir ya da maliyetleri azaltılmaya çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda geleneksel dolgu malzemeleri (kalsiyum karbonat, cam fiberler,..) kullanılmasına rağmen ve endüstride oldukça yaygın olarak bu dolgu malzemeli polimerler kullanılmalarına rağmen çeşitli sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu sorunlar ağırlıkta artış, kırılganlık (brittleness), şeffaf olmayış gibi sorunlardır. Nanokompozitler ise yeni bir tür kompozittir. Nanokompozitlerin en azından dağınık bir boyutu nanometre aralığındadır. Nanokompozitlerin sağlayacağı tüm potensiyeller içerisinde killerle ve katmanlı silikatlar en fazla araştırma alanına sahip olan konulardan biridir. Bunun sebebi kil malzemesinin kolaylıkla kullanılabilmesi ve bu konuda araştırmaların uzun yıllardır devam etmesidir [3].

Nano boyutta yapılan çalışmaların anlaşılabilmeleri için ilk olarak nano ne demek o anlaşılmalıdır. Polimer nanokompozitler alanında, nano en küçük uzunluk skalasını temsil eder. Genellikle, nanokompozit dolgular, 0.1 nanometre ile 100 nanometre aralığındaki uzunluğa sahiptirler. Mekanik özellikler konusunda nano etkisinin anlaşılabilmesi için, crossy ve lee çalışmalar yapmışlardır. Polimer nanokompozitler birçok konuda kullanılmak için önerilmişlerdir ve kullanılmaktadırlar. Kullanım alanları arasında araba tamponlarından optoelektronik aletlere kadar geniş bir alanı

kapsamaktadır. Polimer nanokompozitlerin mekanik özelliklerdeki iyileştirmelerinin araştırılmaları için araştırmacılar çalışmaktadır. Mekanik özellikle ilgili çalışmalarda kullanılmak üzere, 2007 yılında teori ve deneysel yöntemlere değinen Crosby ve Lee, polimer nanokompozitlerde, polimer matriksi, nanoboyuttaki dolgu maddesi ve arayüz bölgesi hakkında çalışmalarını yapmışlardır ve gelecekteki çalışmalara yardımcı olabilicek sonuçlar elde etmişlerdir [91].

Nanokompozit malzemeler konusunda araştırmaların olduğu birçok konu bulunmaktadır. Polimerler ile nanopartiküllerin karıştırılmaları ile elektriksel, optik ve mekanik özellikler anlamında oldukça avantajlı mühendislik kompozitleri konularında yapılan çalışmalara önemli bir yol vermişlerdir. Malzemelerin, makroskopik boyutta kontrol edilebilmeleri sağlanmış olup aynı zamanda partiküllerin boyutlarının kaplamalarının tasarlanabilmeleri sağlanmıştır. Gelişmeler gelecek çalışmalara da yön vermektedir [92].

Polietilen daha önce de belirtildiği üzere en fazla kullanılan polimerdir. Bu sebeple polietilen ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bir tanesinde Devandra ve arkadaşları metalosen lineer alçak yoğunluklu polietilen ile grafted polietilen ve organik olarak modifiye edilmiş kil kullanarak numuneler hazırlayarak çalışmışlardır. Yaptıkları bu çalışma sonucunda reolojik davranışlarda çok önemli değişiklikler gözlemişlerdir. Yüksek kil yüklemesi yapılmış numunelerin kompleks viskozitelerinde artış gözlenmiştir [93].

Yapılan bir başka çalışmada ilk olarak organik olarak modifiye edilen kil malzemeleri üretilmiş ve bu malzemelerle birlikte polietilen/kil nanokompozitleri üretilmiştir. Bu nanokompozitlerin bariyer özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda polimer malzeme ile dolgu malzemesi arasında zayıf etkileşim gözlenmiştir. Hatta gaz geçirgenliğinde yükselme dahi oluşmuştur. Sağlanan etkileşimin bariyer özelliğini iyileştirmek için yeterli olmadığı sonucuna varmışlardır. HDPE/PEg/MMT şeklinde numunelerde çalışmışlardır ve MMT modifiyelidir [94].

Nanokompozit hazırlanması ve uygulamalarının günümüzde ilgi çekici kullanım alanlarından biri de ambalaj sektörüdür. Ambalaj sektöründe gelişmelerin amaçlandığı birçok araştırma bulunmaktadır. Bunlardan bazıları yukarı da verilen örneklerde olduğu

gibi mekanik özellikleri geliştirme, oksijen bariyer özelliklerini geliştirme ve anti bakteriyel özelliklerin kazandırılması gibi konularda yoğunlaşmıştır.

Polietilen birçok avantajından dolayı ambalaj uygulamalarında en çok kullanılan polimerdir. Esneklik, düşük ağırlık, düşük maliyet ve geri dönüşüm gibi özellikler sunar. Ancak polietilenin yetersiz(poor) oksijen bariyer özelliğine sahip olması ya da diğer polar olmayan malzemelere karşı geçirgenliğinin kötü olması gibi sebeplerden dolayı uzun raf ömrü özelliği gerektiren ambalaj uygulamalarında çevresel ve güvenlik sorunlarına yol açabilmektedir. Bununla ilgili Sharif-Pakdaman ve arkadaşlarının yapmış olduğu araştırmada silanla modifiye edilmiş HDPE ve PA6 'yla hazırlanan ikili nanokompozitin çok iyi siklohegzan ve oksijen bariyer özelliği gösterdiğini kanıtlamışlardır [95].

HDPE'nin sahip olduğu yüksek gaz geçirgenliği değerlerine sahip olması, onun film uygulamalarında da en fazla kullanılan polimer olmasını sağlamaktadır. Ercan ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmada HDPE ve kille hazırlanan numunede uygunlaştırıcı olarak okside polietilen kullanmışlardır. Yaptıkları çalışma ile hazırladıkları nanokompozit numunelerde oksijen geçirgenlik özelliklerinde iyileşme gözlemlemişlerdir [96].

HDPE ve kil ile yapılan bir başka çalışmada iki farklı prosesin etkileri incelenmiştir. İki farklı kil ile oluşturulan 20 adet numunede iki uyumlaştıcı ve iki farklı proses uygulanmıştır. Nanokompozitlerin eksfoliasyonları ve aglomerasyonları incelenmiştir. İki farklı prosesten biri çift vidalı ekstrüder diğeri ise karıştırma bölgesidir. Bu çalışma sonucunda en iyi sonuçlar, her iki kilinde masterbatch olarak karıştırma bölmesinde hazırlanmasıyla ve SURLYN denilen uyumlaştırıcının kullanıldığı numunelerde elde edilmiştir. Saf HDPE ile karşılaştırıldığında elde edilen en iyi sonuç oksijen geçirgenliğinde görülen %40'lık düşüşle açıklanmıştır [64].

Paketleme endüstrisi, ekonomik gelişmelerde çok önemli bir rol oynamaktadır. Paketleme endüstrisinde, gıda marketinin ve ürünlerinin verimliliğinin arttırılması ile ve aynı zamanda ihracat değerlendirilerek ekonomik gelişmeye yardımcı olabilicek bir endüstridir. Bu gelişmelerde nanokompozitler, saf polimerlere göre sahip oldukları daha iyi mekanik termal ve bariyer özelliklerinden dolayı önemli bir rol

oynamaktadırlar. Lotti ve arkadaşları bu alanda yaptıkları bir çalışmada HDPE/kil nanokompozit filmleri hazırlamışlardır. Bu süreçte karıştırma ve film üfleme proseslerindeki bazı değişikliklerin etkilerini incelemişlerdir ve elde ettikleri HDPE/kil nanokompozit filmlerin reolojik, mekanik ve transfer özelliklerini incelemişlerdir. Hazırlanan numunelerin saf HDPE' ye göre oksijen gerçigenlik hızlarında düşüş gözlemlemişlerdir [97].

Bariyer özellikleri, morfoloji, termal uygulamalar ve mekanik davranışlar üzerine gıda paketlemeleri için birçok araştırma yapılmıştır. Bu araştırmaların birinde gıda paketlemelerinde kullanılan polimerlerin deneysel olarak gaz geçirgenliklerini ve DSC karakterizasyonu çalışılmıştır. Bu amaçla polietilen, polipropilen ve koekstrüde polipropilen çalışılmıştır. Polimerlerin oksijen ve nitrojen geçirgenlikleri değişik sıcaklıklarda (20, 40 ve 60 ^{0}C) hesaplanmış ve nanometrik methoda göre incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda geçirgenlik verileri Arrhenius denklemi ile iyi bir uyum göstermişlerdir. Bariyer etkinin plastik paketlemede bilimsel ve teknik olarak sahip olduğu önemden dolayı bu şekilde bir çalışma yapılmıştır. Gıda endüstrisinde önemi fazla olan sterilizasyon ve malzemelerin elektromanyetik radyasyona (mikrodalga fırın) maruz kalmalarına rağmen malzemelerin gayet iyi bir yapısal stabilite gösterdikleri görülmüştür. Yapılan çalışma sonucunda aynı zamanda en yüksek bariyer özelliklerini koekstrüde polipropilenin gösterdiği gözlemlenmiştir [70].

Carrera ve arkadaşları, HDPE nin karbondioksit bariyer özelliklerini iyileştirmek adına polivinilalkol ile modifiyeli ve modifiyesiz kille nanokompozitler hazırlamışlardır. Yaptıkları çalışmada modifiyeli kil ile hazırladıkları numunede oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Elde ettikleri sonuç %43.7 daha iyi değerler göstermiştir [79].

Shu-Cai Li ve arkadaşları, nano ZnO ve HDPE kullanarak hazırladıkları numunelerin mekanik ve antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir. ZnO yüzey modifikasyonu işlemi görmüştür. Yapılan çalışma sonucunda mekanik özelliklerde iyileşmeler gözlenmiştir. Numuneler melt blending ve hot compression yöntemleri ile hazırlanmıştır. Optimize edilmiş ZnO ekleme düzeyi %0.5 olarak tesbit edilmiştir. E.coli ve S.aureus bakterilerine karşılık antibakteriyel özellikler elde edildiği gözlenmiştir [98].

Zaporozhets ve arkadaşları, ZnO ve Fe_3O_4 nanopartikülleri ile HDPE polimeriyle çalışmışlardır. Bu nanopartiküllerin polimer matrisine eklenerek üretilmeleri ile ilgili bir üretim teknolojisi geliştirilmiştir. Uygulanan karmaşık yapısal ve fiziksel yöntemler sonucunda polimer matrisine eklenen nanopartiküllerin özelliklerinin korunduğu gözlenmiştir [99].

Li Yana ve arkadaşları, melt blending methodunu ve hot compression yöntemini kullanarak ZnO/HDPE nanokompozitleri elde etmişlerdir. Bu numunelerin morfolojilerini, mekanik ve bariyer özellikleri ile DSC araştırmalarını yapmışlardır. %0.5 ağırlıkça ZnO dolgusu kullanılan nanokompozitlerde mekanik özelliklerinde gelişmeler gözlemlemişlerdir. Aynı zamanda elde edilen sonuçlara göre saf HDPE ile kıyaslandığında elde edilen nanokompozitlerde kristalinite de artış ve su buharıyla oksijene karşı daha iyi bariyer özellikleri elde edilmiştir [100].

Ersoy ve Taşdemir, simple compounding prosesini kullanarak ZnO, Mg $(OH)_2$ ve $CaCO_3$ malzemeleri ile HDPE kullanarak kompozitler hazırlamışlardır. Sonuçlar göstermiştir ki partikül ilavesinin artışı mekanik özellikleri azaltmıştır. Bunun sebebi dolgu malzemesi ile HDPE arasındaki düşük etkileşimdir ve dolgu malzemesinin aglomerasyonudur [101].

Redhwi ve arkadaşları, kil, silika ve Çinko oksit kullanarak LDPE nanokompozitleri hazırlamışlardır. Her üç dolgu malzemesi de ayrı ayrı %5 oranında LDPE ile hazırlandıklarında önemli ölçüde gelişme göstermişlerdir. Çalışamda hava koşullarına göre dayanıklılıkları incelenmiştir aynı zamanda bir başka çalışmada ise aynı malzemeler ile hazırlanan nanokompozitlerin dayanıklılıkları incelenmiştir [102, 103].

Horst ve arkadaşları melt mixer kullanarak polietilen ve kil nanokompozitleri hazırlamışlardır. Polietilenler maleik anhidrid ile graft edilmiştir. SEM ve X-Ray görüntüleri incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda Polietilenin oksijen geçirgenliğinde %15 kil kullanıldığında %30 luk bir düşüş gözlenmiştir [104].

Campos-Requena ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada deneysel bir dizayn üzerinden LDPE/organik olarak modifiye edilmiş montmorillonite ile nanokompozitler hazırlanmıştır. Uyumlaştırıcı ajan ve kil malzemesinin konsantrasyonunun interkalasyon üzerinde oldukça fazla etki gösterdiği sonucuna varılmıştır. Optimum interkalasyon zamanı ve kil ile uyumlaştırıcı için değerler bulunmuştur [105].

Khalili ve arkadaşları yaptıkları çalışmada LLDPE ve LDPE ile organik olarak modifiye edilmiş montmorillonite kullanmışlardır ve hazırladıkları nanokompozitlerin mekanik ve bariyer özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada iki farklı uyumlaştırıcı kullanmışlardır. Bunlardan birisi polietilen grafted MAHi bir diğeri ise polipropilen grafted MAH'tır. C15A'ın nanokompozitteki konsantrasyonunun arttırılmasının filmlerin oksijen geçirgenliğini azalttığı gözlemlenmiştir [106].

Zamirian, LDPE/Kil ve LDPE-gMA/Kil numuneleri hazırlamıştır ve bu numunelerin mekanik özelliklerini incelemiştir. Saf LDPE'ye göre bazı mekanik özelliklerde (young modulus) daha iyi sonuçlar elde etmiştir [107].

Yapılan bir başka çalışmada, Zhong ve arkadaşları organik olarak modifiye edilmiş montmorillonite'i EVA, LDPE ve HDPE ile karıştırarak nanokompozitler hazırlamıştır. Çift vidali ekstrüder kullanarak bu numuneleri hazırlamıştır. Daha sonra hazırlanan nanokompozitler film haline getirilmiştir. Bu numunelerin gerilme özellikleri ile oksijen bariyer özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada EVA ve kil ile yapılan nanokompozitlerin gerilme ve oksijen bariyer özelliklerinin iyileştiği gözlenmiştir. Bir diğer sonuç ise maleik anhidrid grafted polietilenin HDPE ile hazırlanan nanokompozitlerinde oksijen bariyer özelliklerini kötüleştirdiğidir. LDPE/MAPE ile yapılan sistemde %5 kil eklenmesinin %30'luk daha iyi bir oksijen bariyer özelliği kazandığı gözlenmiştir. Gerilme özelliğinin de %37 iyileştiği sonucu çıkmıştır [108].

Prabhu ve arkadaşları, paneer (peynir)'in raf ömrünü arttırmak için LDPE ile montmorillonite ve organik olarak modifiye edilmiş montmorrilonite kullanarak nanokompozitler hazırlamışlardır. Çift vidalı ekstrüder kullanmışlardır ve özellikleri incelemişlerdir. Bunun dışında antibakteriyel ajan olarak filmlerin üstünü Nisin ile kaplamışlardır. Sonuçlar göstermiştir ki organik olarak modifiye edilmiş MM/LDPE nanokompozitininin daha iyi mekanik ve bariyer özellikleri göstermiştir ve paneer'in raf ömrünü arttırmıştır [109].

Yapılan bir başka çalışmada, ticari bazlı polimerlerden polietilen (PP), çifteksenli yönlü polipropilen (BOPP), poliamid (PA) üzerinde karbondioksit, oksijen, hidrojen ve hava gaz testleri ile yapılan gaz geçirgenlik özelliklerine sıcaklığın 10 ^{0}C' den 60 ^{0}C'ye kadar değişimin ve mekanik stresin etkileri incelenmiştir. Bilindiği üzere, su buharına ve

gazlara geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük gibi gaz transfer katsayıları yalnızca polimerin fizikokimyasal özellikleri ile değil, aynı zamanda mekanik stress ile ilgili sıcaklık değişimlerine de bağlıdır. Yapılan çalışma sonucunda hem monofilm hem de laminant üzerinde mekanik stressin bariyer özelliklerini etkilediği bulunmuştur. Ancak polimer matriksinin thermal davranışları ile bariyer özelliklerin değişmediği gözlemlenmiştir. Genel olarak, artan stres döngüsü ile en yüksek gaz iletkenlik değişiklikleri metalize katmana sahip yapılarda gözlemlenmiştir. Bunun sebebi de, her ne kadar metalize polimerlerin bariyer özellikleri gelişse de büyüme esnasında yüzeyin aşınmaya duyarlı olması ve filmin birikimi sırasında boşluklarla küçük deliklerin dolmasıdır. Gaz iletkenliğinde mekanik stresin etkisinin en düşük gözlendiği polimer polietilen olmuştur [110].

LDPE ile yapılan çalışmalara bakılacak olursa, Sirocic ve arkadaşları birden fazla dolgu malzemesi kullanarak LDPE ile kompozitler hazırlamışlardır. Bu dolgu malzemeleri zeolit, nanokil ve kalsiyum karbonattır. Yapılan çalışma sonucunda çok küçük bile olsa kil malzemesinin kullanılması ile çok iyi bir morfoloji elde etmek mümkündür. Ancak iyi mekanik özellikler elde edilmesi için organik olarak modifiye edilmiş killerin kullanılması gerekmektedir. Uniform bir yapıya sahip olmamasına rağmen en iyi bariyer özellikleri LDPE/2Z numunesinde gözlenmiştir. Bu sonuç doğrultusunda nanokompozit özelliklerine etki eden dolgu malzemelerinin etkilerinin daha detaylı incelenmesi gerektiği sonucuna varılmıştır [111].

Sıcaklığın geçirgenliğe etkisiyle ilgili yapılan araştırmada, sıcaklığın 40 ^{0}C'ye kadar arttırılmasında gaz geçirgenliğinin hemen hemen aynı olduğu ancak 50 ^{0}C ve 60 ^{0}C'de geçirgenliğin arttığı ve buna sebep olarakta polimer matrisinde geçirgenliğe etki eden moleküllerin enerji derecesindeki artış olmaktadır. Sıcaklığın geçirgenlik üzerindeki etkisinin en fazla PE'de olduğu Mrkic ve arkadaşları tarafından gözlemlenmiştir. Buna sebep olarak düşük kristalinite gösterilmiştir. Geçirgenlik dışında yapılan çalışmalarda çözünürlüğün yüksek sıcaklıklarda arttığı gözlemlenmiştir [112].

Kaneshi ve diğerleri, 300 tane kristalin ve likit kristalin polimerle ilgili yaptıkları oksijen, nitrojen ve karbondioksit geçirgenlik, difüsyon ve çözünürlük çalışmasında düşük kristalinite aralığında kristalinitenin bu değerler üzerinde bir etkinin olmadığını

söylemişlerdir. İnceledikleri polimerlerden bazılarının düşük kristalinite aralığında, gaz geçirgenlik ve difüzivitelerinde çok az bir değişiklik olmuş ya da sabit kalmışlardır. Yüksek kristalinite aralığında ise gaz geçirgenliğinin ve difüzyonun düştüğü gözlenmiştir [113].

Literatürde de görüldüğü üzere gıda ambalajlama endüstrisinde ve uygulamalarında oksijen geçirgenliği önemli bir rol oynamaktadır. Bununla ilgili çalışmalar gıdaların daha uzun süreli saklanması ve insan sağlığına kötü bir etki oluşmamasını kapsamaktadır. Nano teknolojisinin gıdalarda uygulanması ile hedeflenen mekanik özelliklerin, bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi gibi iyileştirmelerin dışında aynı zamanda anti bakteriyel özelliklerin kazandırılması da yeni yapılan araştırmalarda önem kazanmıştır.

Metal nanopartiküller, metal oksit nanomalzemeler ve karbon nanotüpler olmak üzere anti mikrobiyal etki yaratmak için gıda ambalajı alanında polimer nanomalzemeler üretmek için en çok kullanılan malzemelerdir. Gümüş, altın ve çinko nanopartikülleri anti mikrobiyal fonksiyonları en fazla çalışılan metal nano partikülleridir. Gümüş kullanımıyla ilgili günümüzde ticari bir kaç uygulamaya sahiptir [9].

Titanyum dioksit (TiO_2), Çinko oksit (ZnO), Silikon oksit (SiO_2) ve magnezyum oksit (MgO), ultraviyole bloklayıcı ve fotokatalitik dezenfeksiyon ajanları oluşlarından dolayı en fazla çalışma yapılan metal nanopartiküllerdir. TiO2, ticari olarak güneş kremlerinde kullanılmaktadır. Beyaz renkli olmasına rağmen nano boyutta parçacıklar şeklinde uygulanmalarından dolayı görünür değillerdir. Bunun dışında son yıllarda nano ZnO ve MgO'nun antimikrobiyal özellikleri keşfedilmiş olup özellikle ZnO'nun çok daha güvenli ve ekonomik gıda ambalajları çözümlerini gelecekte sunacağı öngörülmüştür [114], [115], [116].

BÖLÜM 3

DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde polietilen nanokompozit malzemelerin hazırlanması sırasında kullanılan ekipmanlar, malzemeler, deney düzenekleri tanıtılarak haklarında bilgiler verilecektir aynı zamanda karakterizasyon yöntemleri ile ilgili de açıklamalar yapılacaktır.

3.1 Kullanılan Malzemeler

Çalışmalar sırasında kullanılan yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE, HD 5403EA) SIDPEC firmasından sağlanmıştır [117]. Alçak yoğunluklu polietilen ise ÖZUĞUR YAZILIM MEKATRONİK PLASTİK SAN. TIC. LTD. STI. firmasından temin edilmiştir [118]. Kullanılan polietilenlerin özellikleri aşağıdaki Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 3. 1 Yüksek yoğunluklu ve alçak yoğunluklu polietilenin özellikleri

Polimer Matris	MFI (g/10dk)	Akma Noktasında Çekme Dayanımı (MPa)	Eğilme Katsayısı (MPa)	Tm (^{0}C)	Yoğunluğu (g/cm^3)	Kristallik (%)
HDPE	0.35 (230 ^{0}C/2.1kg)	Min 26	Min 1070	135	0.955	57
LDPE	0.30 (190 ^{0}C/2.1kg)	9.3	-	110	0.920	-

Ana nanokil malzemesi olarak montmorillonit nanokil (MMT, %93 alüminosilikat minerali, %50 PE-grafted) nanokil kullanılmıştır. Kullanılan nanokil, Nanocor Firmasından sağlanmıştır ve bu nanokile ait özellikler Çizelge 3.2'de gösterilmiştir [119].

Çizelge 3. 2 Dolgu malzemesinin özellikleri

Dolgu Malzemesi	Partikül Büyüklüğü (µm)	Tg (^{0}C)	Tc (^{o}C)	Tm (^{O}C)
Nanokil	15-20	48.35	58.53	166.33

Çalışmada kullanılan bir diğer dolgu malzemesi de ZnO dur. Ticari amaçla kullanılan ZnO, CIBA firması tarafından hibe edilmiştir. Aynı zamanda bu çalışmada değişik özellikteki katkı maddelerinin etkilerinin de incelenmesi için Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında da tarafımızdan ZnO üretilmiştir ve çalışmalar da kullanılmıştır [120]. ZnO üretimi için kullanılan çinko nitrat hekzahidrat ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$) ve hekzametilentetramin ($C_6H_{12}N_4$ – HMT) Sigma-Aldrich'ten sağlanmıştır [121]. Değişik karakterde ZnO üretimi için kullanılan polimer olan Dequest DPB-116AB (AB=25) İsviçredeki thermPhos firmasından tahsil edilmiştir [122].ZnO'lar için yüzey modifikasyonu uygulamaları esnasında kullanılan kloroform, stearik asit, VTES, Merck markalıdır [123].

3.2 Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar

Yüksek yoğunluklu ve alçak yoğunluklu polietilenler ve kil, katkı maddesi kullanılarak hazırlanan nanokompozitler eriyik harmanlama metodu kullanılarak hazırlanmışlardır. Bu kısımda Rondol marka Microlab model çift vidalı ekstrüder kullanılmıştır. Oksijen geçirgenlik cihazında bakılmak üzere film malzeme üretimi için sıcak-soğuk izostatik pres (Gülnar Makine) kullanılmıştır. Oksijen geçirgenlik değerlerinin ölçümlerinde ise Systech marka 8001 modelli oksijen geçirgenlik cihazı kullanılmıştır.

Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında hazırlanan farklı özelliklerdeki ZnO ların üretimlerinde; manyetik karıştırıcılı ısıtıcı (Heidolp, MR-

Hei Standard), otomatik kontrollü sirkülatörlü yağ banyosu, deiyonize su cihazı (TKA Pasifik), süzme işlemlerinde vakum pompası (KNF) kullanılmıştır.

3.3 Yapılan Deneysel Çalışmalar

3.3.1 ZnO Üretim Çalışması

Bu çalınmada ZnO kristalleri, Çinko hidrat hekzahidrat ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$) ve hekzametilentetramin ($C_6H_{12}N_4$ – HMT) kullanılarak üretilmiştir. Kristal oluşumları için 1 lt'lik 3 boğumlu ceketli reaktör kullanılmıştır. Bu reaktör aynı zamanda ısıtmalı yağ banyosuna ve manyetik karıştırıcıya bağlı olarak kullanılmıştır.

$Zn(NO_3)_2.6H_2O$ ve HMT, Aldrich firmasından temin edilmiştir. Küresel ve farklı morfolojilerde ZnO kristalleri üretimi için deneyde kullanılan Karboksi Metil İnülin (CMI), Thermophos İsviçre'den temin edilmiştir. CMI 6500 MW'e sahiptir ve kodu DPB-116AB (AB=25) dir. Burada kullanılan AB değeri yer değiştirme derecesini göstermektedir.

Çinko nitrat hekzahidrat ve HMT solüsyonları oda sıcaklığında reaktör içerisinde karıştırılımıştır. Daha sonra reaksiyonun gerçekleşeceği sıcaklığa ısıtılmıştır (95 ^{0}C). Çinko nitrat hekzahidrat ve HMT'nin konsantrasyonları 0.06 mol/L olarak hazırlanmıştır.

Deneylerin ilk aşamasında çubuk (rod) yapıda çinko oksit kristalleri üretimi sağlanmıştır. İkinci aşamada ise polimer konsantrasyonunun varlığında çinko oksit kristallerinin etkileşimlerinin incelenmesi için 3000 mg/L konsantrasyonunda CMI ilavesi reaktöre yapılmıştır. Bu ilave deneyin başlangıç aşamasında HMT ilavesi sırasında yapılmıştır.

Deney 90 dakika sonunda sonlandırılmıştır. Daha sonra çözelti oda sıcaklığına soğutulmuştur ve gözenek aralığı 0.22 µm olan membrandan vakum filtrasyon düzeneği kullanılarak süzülmüştür. Saf su ile yıkanan ürün vakum altında 50 ^{0}C'de en az 24 saat kurutulmuştur. ZnO üretimi sırasında oluşan reaksiyonlar (3.1), (3.2) ve (3.3) numaralı reaksiyonlar olarak verilmiştir ve (3.4) numaralı reaksiyon tüm reaksiyonların toplamını göstermektedir [120];

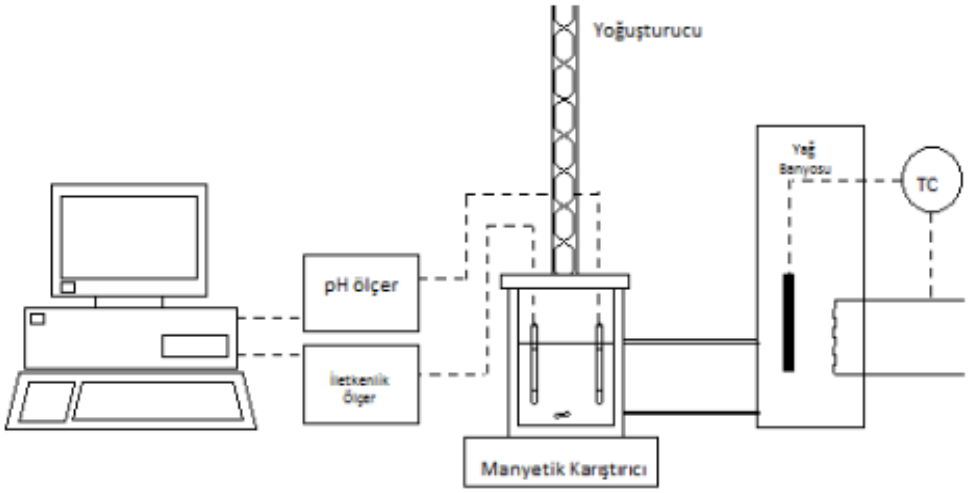
$(CH_2)_6N_4 + 6H_2O \rightarrow 6HCHO + 4NH_3$ (3.1)

$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$ (3.2)

$Zn^{+2} + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O$ (3.3)

Tüm ZnO oluşum reaksiyonu (3.4)'te gösterilmiştir.

$2\ Zn(NO_3)_2 + (CH_2)_6N_4 + 8H_2O \rightarrow 2\ ZnO\downarrow + 4\ NH_4NO_3 + 6HCHO$ (3.4)



Şekil 3. 1 ZnO üretim sisteminin gösterimi [120]

3.3.2 ZnO Yüzey Modifikasyonu Çalışması

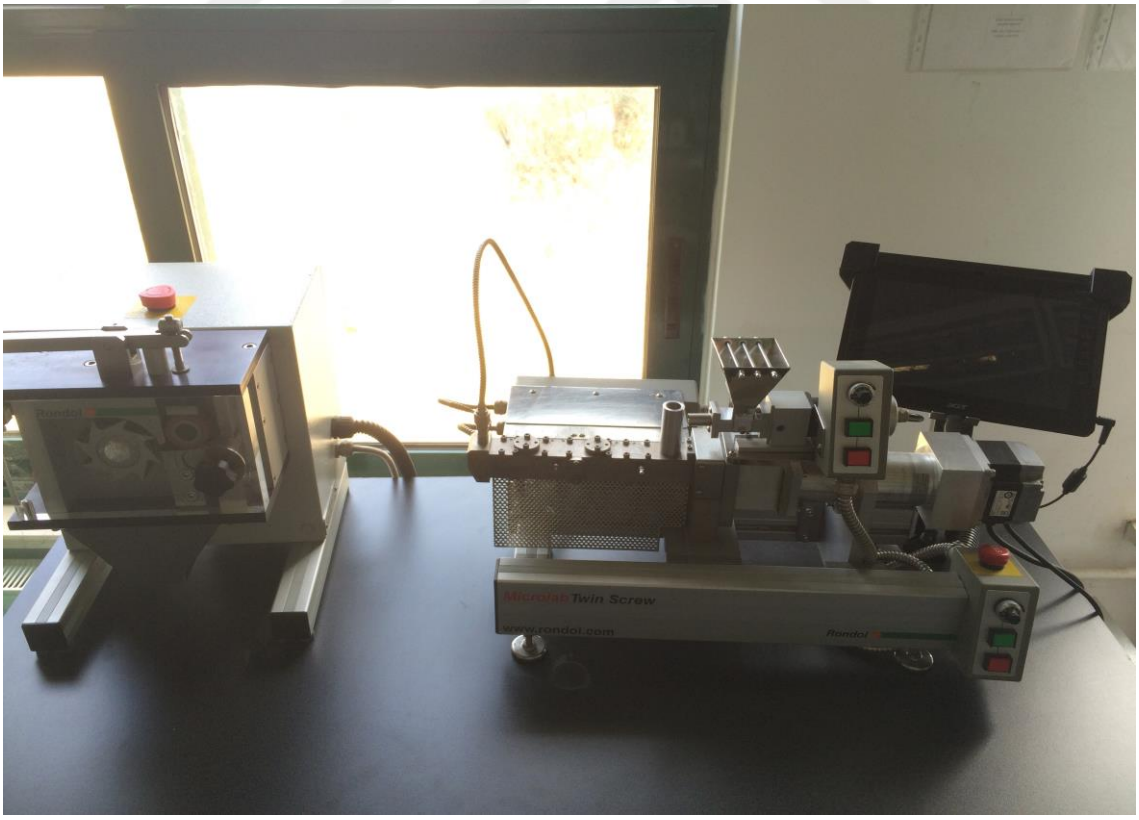
Üretilen ZnO malzemesine bu çalışmada stearik asit ile ve VTES ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Bu işlem ile birlikte hazırlanan nanokompozitlerin polimer matrisinde ZnO ile daha iyi bir dağılma meydana gelmesi ve bazı mekanik ve antibakteriyel özelliklerde iyileşme olması gözlenmesi amaçlanmıştır. Aynı zamanda oksijen bariyer özelliklerinin de gelişmesi amacı ile stearik asit kullanılmıştır.

Uygulama yapılmadan önce stearik asit kloroform içerisinde 24 saat boyunca oda sıcaklığında çözülmüştür. Yüzey modifikasyonu işlemi için ZnO'nun %6 sı kadar stearik asit kullanılmıştır. ZnO stearik asit çözeltisine eklenmiş ve 3 Saat boyunca mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra karışımın 12 saat boyunca 50 ^{0}C'de kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.3.3 Nanokompozitlerin Hazırlanması

Nanokompozit malzemeler çift vidalı ekstrüderde hazırlanmıştır. HDPE malzemesi, kil, Ticari ZnO, Bölümde üretilen ZnO ve Yüzey modifikasyonu uygulanmış ZnO'lar ile ekstrüder cihazında hazırlanmışlardır. LDPE malzemesi ise yalnızca ticari ZnO ile ekstrüder cihazında HDPE'den farklı koşullarda hazırlanmıştır.

Çift vidalı ekstrüder cihazının hızı 85 rpm olup, L/D oranı ise 20 dir. Nanokompozitlerin hazırlanmasında besleme bölgesi ile çıkış bölümüne kadar ekstrüder cihazında 5 adet fırın bulunmaktadır. Bu bölümlerde çalışma sıcaklıkları sırası ile HDPE için 90 ^{0}C, 130 ^{0}C, 160 ^{0}C, 180 ^{0}C ve 210 ^{0}C şeklinde çalışılmıştır. LDPE için operasyon sıcaklıkları sırası ile 100 ^{0}C, 140 ^{0}C, 180 ^{0}C, 180 ^{0}C, 145 ^{0}C olacak şekilde ayarlanmıştır. Proses esnasında gözlenen erime basıncı yaklaşık olarak 10 bar civarındadır. Ekstrüderden çıkan sıcak ekstrürat oda sıcaklığında olan soğutma banyosundan geçirilerek soğutulmuştur ve kurutulmuştur. Daha sonra ürün daha ufak granüller haline getirilmek üzere kesme aletinden geçirilmiştir. Kullanılan bu sistem Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 2 Çift vidalı ekstrüder sisteminin resmi

Daha sonra ekstrüder sisteminden alınan ürünler sıcak-soğuk izostatik pres ile film haline getirilmiştir. Bu sistemde HDPE için çalışma sıcaklığı 180 ^{0}C olarak ayarlanmıştır. LDPE için ise 105 ^{0}C'de çalışılmıştır. Sıcak-soğuk pres süreleri HDPE için her aşamada 120 saniye olarak kullanılmıştır. Pres basınçları ise sıcak preste sırası ile 40, 60, 80 bar olarak kullanılmıştır. Soğuk preste ise 120 bar basınçta çalışılmıştır.

LDPE nin kullanıldığı nanokompozitlerin film olarak hazırlanmalarında kullanılan süreler sıcak preste sırası ile, 30, 30, 60 saniye olarak kullanılmıştır. Soğuk pres ise 60 saniye olarak basılmıştır. Pres basınçları sıcak pres için sırası ile 40, 60, 80 bar ve soğuk pres ise 120 bar olacak şekilde çalışılmıştır. Çalışılan sıcak-soğuk izostatik pres cihazı Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 3 Sıcak-soğuk izostatik pres sisteminin resmi

Yüksek yoğunluklu ve alçak yoğunluklu polietilenler ile ilk etapta yüzey modifikasyonlu ve yüzey modifikasyonu uygulanmamış, Ticari ve Bölümde üretilen ZnO'lar ile nanokompozitler hazırlanmıştır. HDPE ile hazırlanan nanokompozitler ile ilgili bilgiler Çizelge 3.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 3. 3 HDPE ve çinko oksitle hazırlanan numunelerin formülasyonları

Numune Kodu	Formülasyon
HDPE	40 g HDPE
0.5CHDPE	0.2 g Ticari ZnO + 39.8 g HDPE
0.5TrRVHDPE	0.2 g modifiye YTÜ ZnO + 39.8 g HDPE (VTES)
1CHDPE	0,4 g Ticari ZnO + 39.6 g HDPE
3CHDPE	1,2 g Ticari ZnO + 38.8 g HDPE

LDPE ile yapılan çalışmalarda hazırlanan nanokompozitlerle ilgili bilgiler ise Çizelge 3.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 3. 4 LDPE ve çinko oksitle hazırlanan numunelerin formülasyonları

Numune Kodu	Formülasyon
LDPE	40 g LDPE
0.5CLDPE	0.2 g Ticari ZnO + 39.8 g LDPE
1CLDPE	0.4 g Ticari ZnO + 39.6 g LDPE
5CLDPE	2 g Ticari ZnO + 38 g LDPE

Çalışmanın diğer aşamasında %5 nanokil ilavesi ve Bölümde üretilen farklı morfolojik yapılardaki ZnO ilavesi ile nanokompozitler hazırlanmıştır. Bu kompozitlerin formülasyonları ve numune kodları Çizelge 3.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 3. 5 HDPE'nin yüzeyi modifiyeli / modifiyesiz ve farklı morfolojilerde üretilmiş çinko oksit ve %5 nanokille hazırlanan üçlü hazırlanan nanokompozitlerin formülasyonları

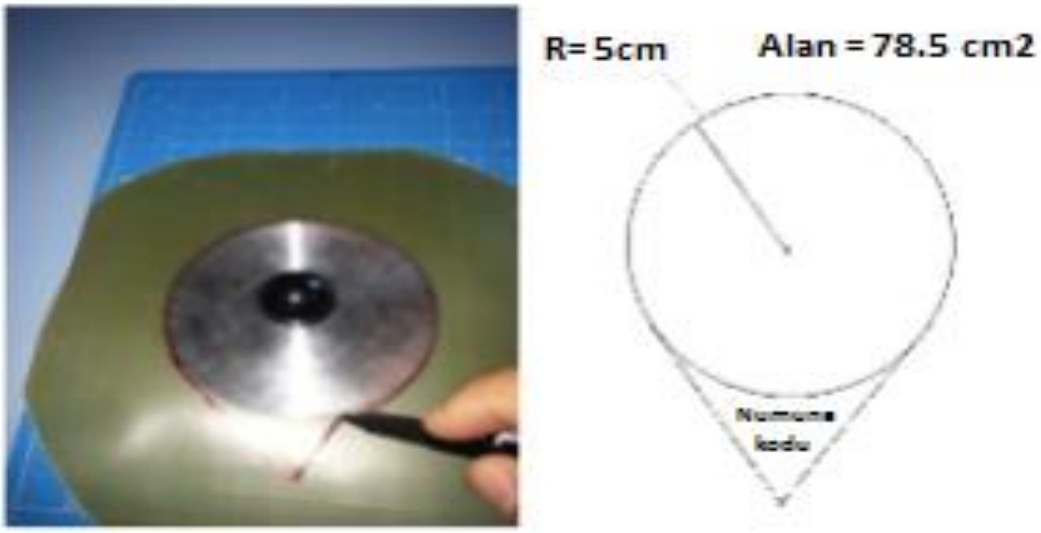
Numune Kodu	Formülasyon
HDPE	40 g HDPE
HDPE5Nk	4g Nanokil + 36 g HDPE
HDPE5Nk0.5TrRV	4g Nanokil + 0.2g Modifiyeli YTÜ ZnO(VTES) + 35.8 g HDPE
HDPE5Nk0.5TrRS	4g Nanokil + 0.2g Modifiyeli YTÜ ZnO(Stearik)+ 35.8 g HDPE
HDPE5Nk1TrRS	4g Nanokil + 0.4g Modifiyeli YTÜ ZnO(Stearik)+ 35.6g HDPE
HDPE5Nk1TrWS	4g Nanokil + 0.4g Modifiyeli YTÜ ZnO(Stearik) + 35.6g HDPE
HDPE5Nk1.5TrRS	4g Nanokil + 0.6g Modifiyeli YTÜ ZnO(Stearik) + 35.4g HDPE
HDPE5Nk1.5TrWS	4g Nanokil + 0.6g Modifiyeli YTÜ ZnO(Stearik) + 35.4g HDPE
HDPE5Nk1.5UW	4g Nanokil + 0.6g Modifiyesiz YTÜ ZnO+ 35.4g HDPE

Nanokille hazırlanan numunelerdeki farklılıkların daha detaylı gözlemlenebilmeleri için ayrıca iki farklı morfolojideki ZnO numuneleri kendi içlerinde de değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme sonuçlar bölümünde detaylı olarak incelenmiştir.

3.3.4 Oksijen Geçirgenlik Ölçümleri

Hazırlanan nanokil numuneleri sıcak-soğuk izostatik pres ile film haline getirildikten sonra, oksijen geçirgenlik değerlerinin ölçülebilmesi için Systech 8001 Modelli cihaz kullanılmıştır. Film halindeki numuneler cihazdaki difüzyon bölmesine alınmıştır ve bölmenin üst tarafından saf oksijen (%99.9) geçirilirken, alt kısmından ise saf azot geçirilmektedir. Daha detaylı çalışma şekli cihazın çalışma prensibi kısmında açıklanacaktır. Film boyunca difüze olan oksijen moleküllerinin sensörlere taşınmaları alt yarıdaki taşıyıcı gaz yardımıyla gerçekleşmiştir. Test ölçümleri 23 derece

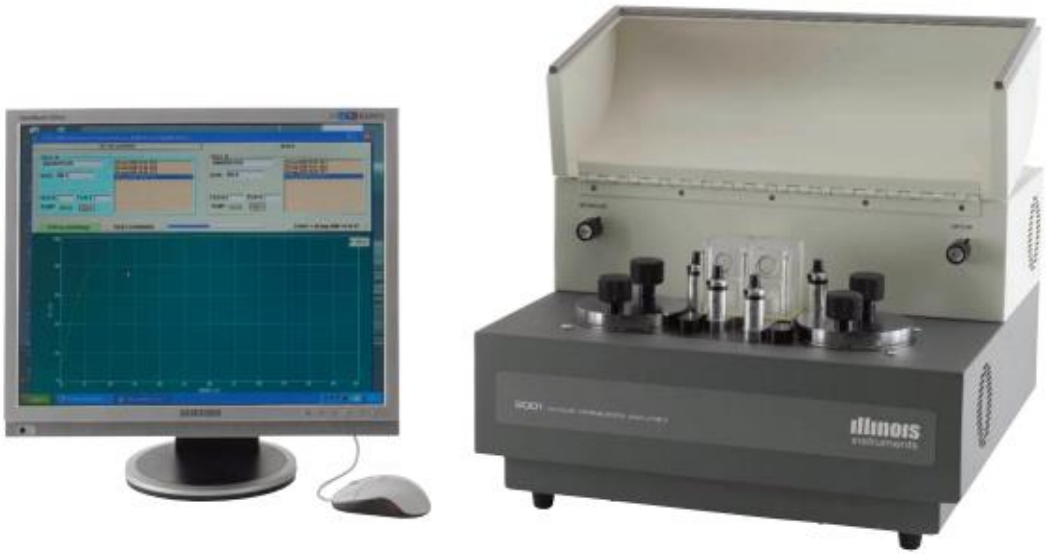
sıcaklıklarda yapılmıştır. OTR grafiği sabit değeri gösterince deney bitirilmiştir. Her bir deney en az 2 kere tekrarlanmış olup sonuçların ortalamaları alınmıştır.



Şekil 3. 4 Oksijen geçirgenlik ölçümü için nanokompozit film numuneleri kesim şekli

3.3.4.1 Oksijen Geçirgenliği Analiz Cihazı (Systech 8001)

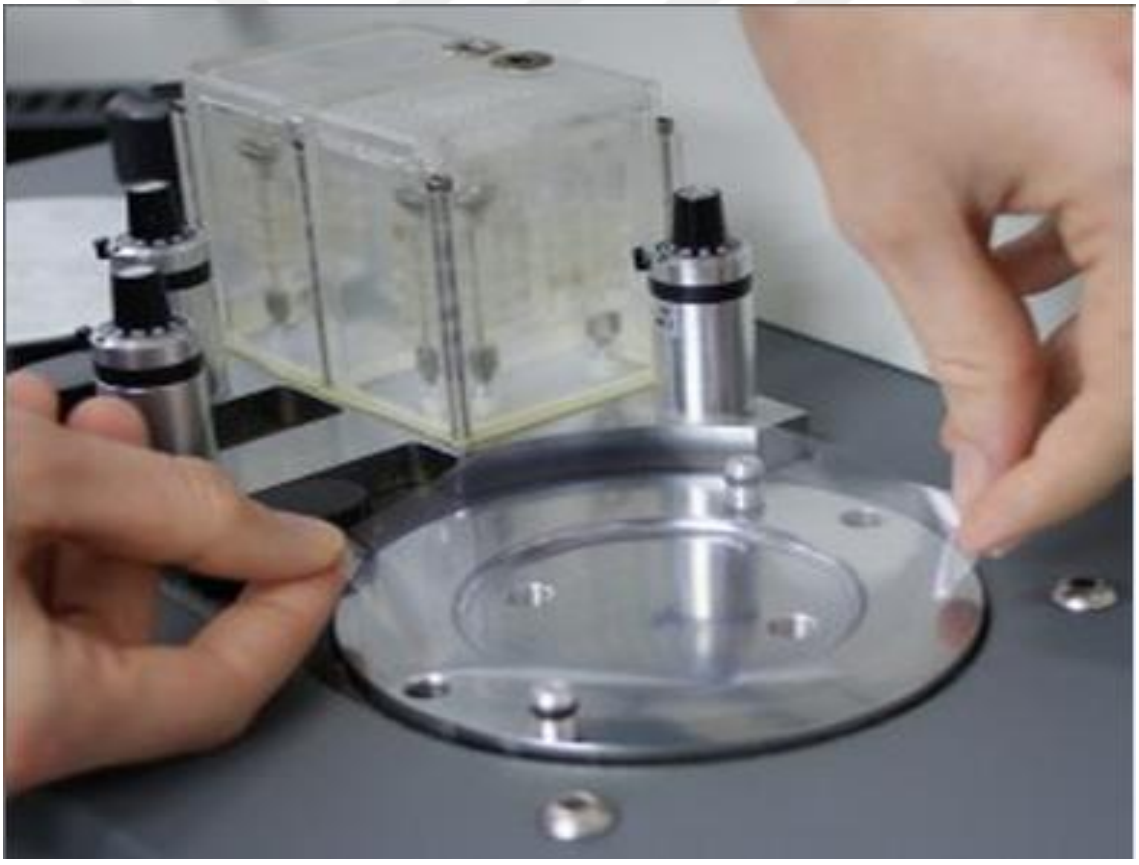
Oksijen geçirgenliği analiz makinesi Systech 8001 modeli çok yönlü, hassas ve kolay çalıştırılabilen, film numunelerin ölçümleri için 2 adet operasyon noktası olan bir oksijen geçirgenlik analiz makinesidir. Büyüme modülleri, aynı anda çok geniş bir geçirgenlik aralığında birçok ölçümü yapabilme işlevine sahiptirler [124].



Şekil 3. 5 Oksijen geçirgenliği analiz cihazı [124]

- Cihaz hakkında bazı özellikler şu şekildedir;
- Oksijen geçirme özellikleri hassas ve hızlı bir şekilde ölçülebilir.
- Ölçüm aralığı geniştir (0.008 – 432000 (cm3 / m2 . gün)).
- Özel gaz karışımlarına gerek yoktur.
- Geniş bir çalışma sıcaklığı aralığı vardır (41 ^{0}F – 122 ^{0}F).
- Aynı sensör tüm ölçüm aralıkları kullanılabilir.
- Sertifikalı gaz standartı veya ilgili film ile kalibrasyon yapılabilmektedir.
- Islak örnekten kuru örneğe hızlı bir değişim sağlamaktadır.

Systech 8001 cihazının iç tasarımı şekil 3.6'da gösterildiği gibidir.

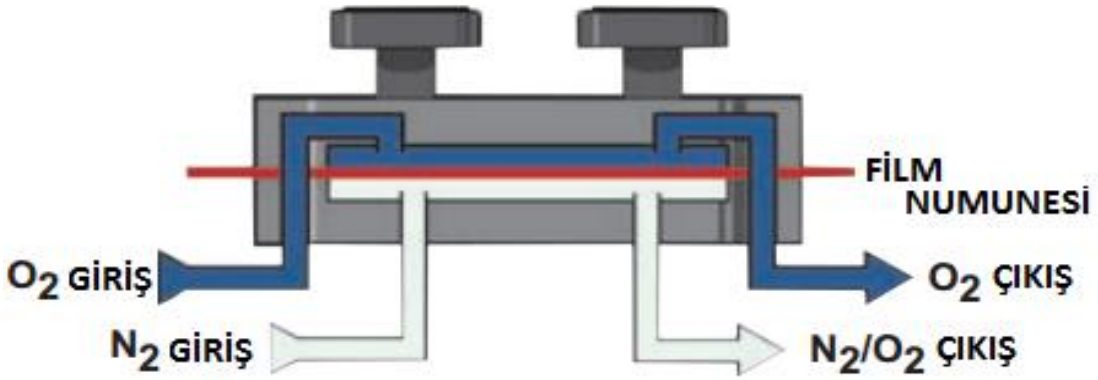


Şekil 3. 6 Oksijen geçirgenliği analiz cihazının iç tasarımı [124]

3.3.4.2 Oksijen Geçirgenliği Analiz Cihazının Çalışma Prensibi

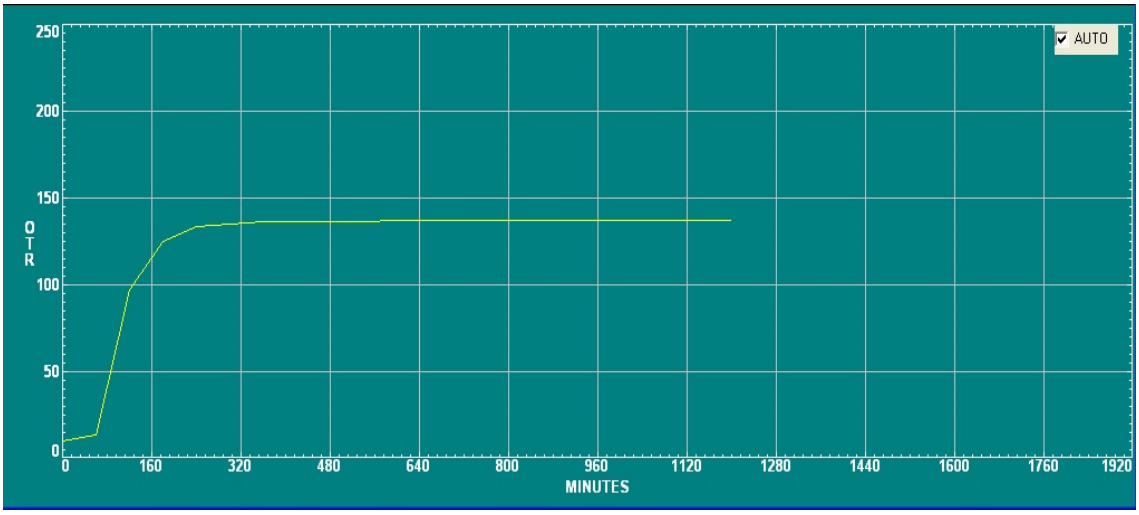
Oksijen geçirgenliği analiz cihazları, çeşitli paketler ve film numunleri için oksijen geçiş hızını (OTR) ölçebilirler.

Numuneler kenetlenmiş veya difüzyon bölmesine tutturulmuşlardır ve serbest taşıyıcı gaz bölmesinin altından geçiş yaparken, saf oksijen (%99.9) de bölmenin üst kısmına verilmektedir. Oksijen moleküllerinin alt bölmeye doğru difüzyonları gerçekleşirken; taşıyıcı gaz bu molekülleri sensörden geçirirler (Şekil 3.7).



Şekil 3. 7 Oksijen geçirgenliği analiz cihazının çalışma prensibinin gösterimi

Oksijen geçirgenliği analiz cihazı ile yapılan ölçümlerin sonuçları, Şekil 3.8'de görüldüğü gibi; oksijen geçiş hızının zamana bağlı grafiği şeklinde gösterilmektedir aynı zamanda cihazdan okunan OTR sonuçlarının da grafikleri sonuçlar bölümünde çizilmiştir.



Şekil 3. 8 Oksijen geçirgenliği analiz cihazından alınan ölçüm sonuçlarının grafiği

BÖLÜM 4

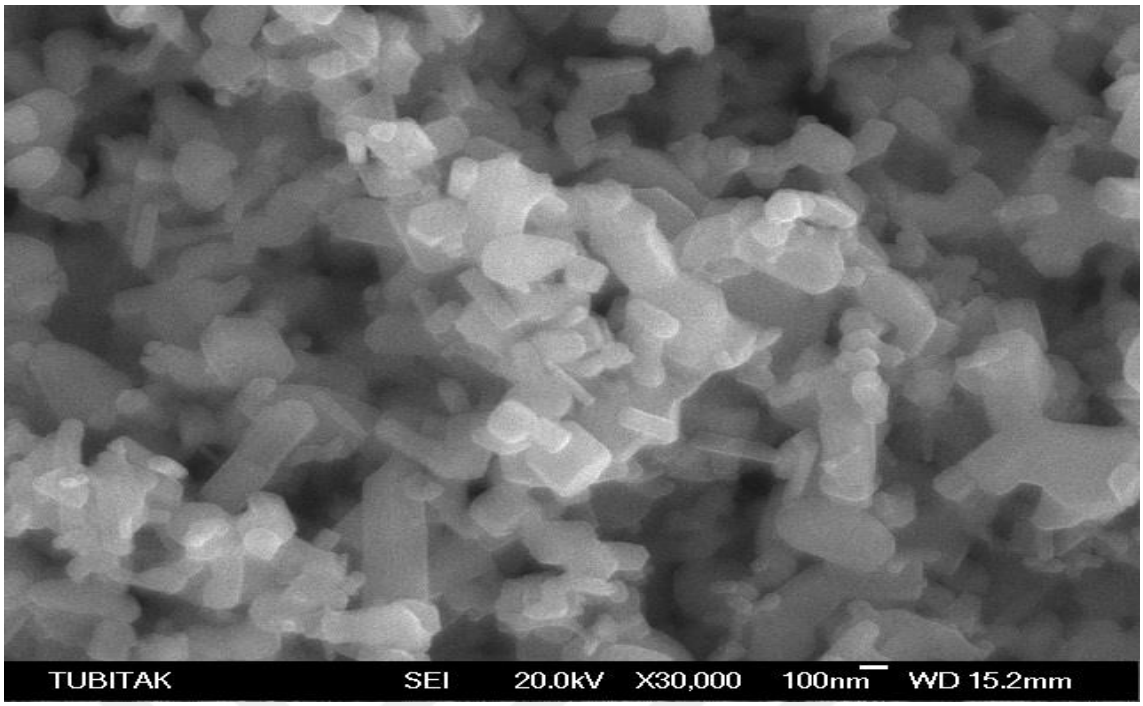
SONUÇLAR

4.1 HDPE/ZnO Nanokompozitlerinin Oksijen Bariyer Özellikleri

4.1.1 Farklı Morfolojideki ZnO Dolgu Malzemelerinin Oksijen Gaz Geçirgenliğine Etkileri

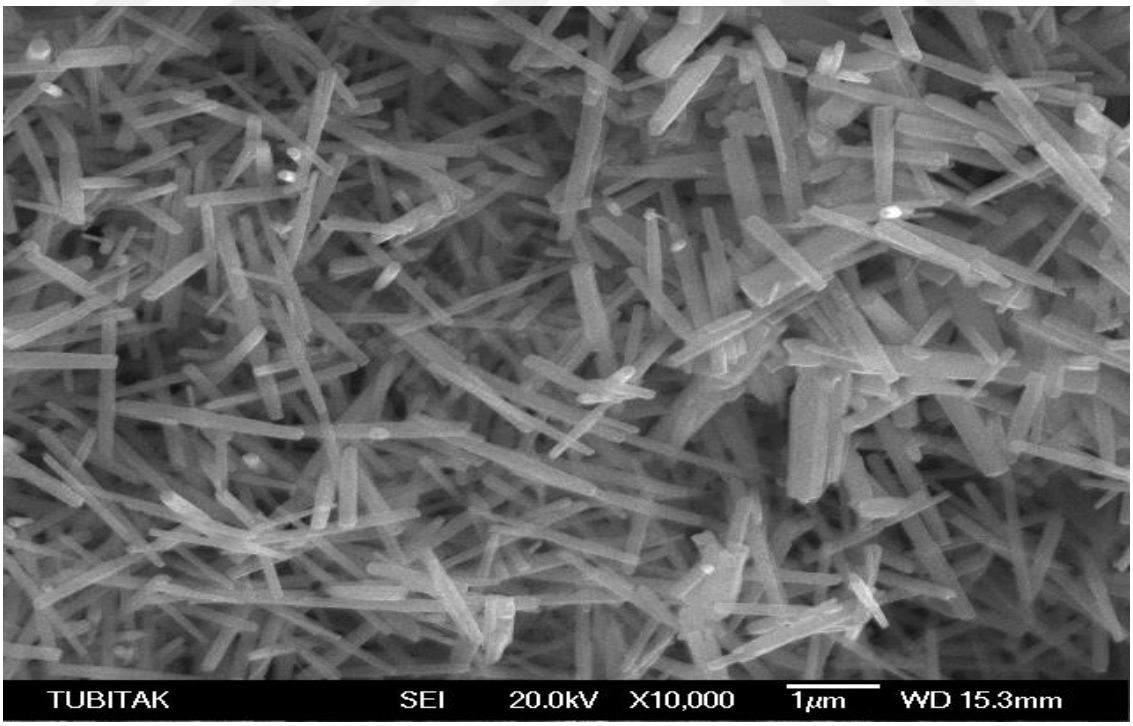
Yapılan bu çalışmada Oksijen Gaz Geçirgenliğinin (Oxygen Gas Transmission, OTR) üretilen nanokompozitlerdeki değişimleri incelenmiştir. Farklı morfolojilerde bulunan ZnO dolgu maddelerinin HDPE ile nanokompozit hazırlanması sonucu OTR üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bunun için morfolojileri SEM görüntülerinde gözlenen ticari ZnO (şekil 4.1), morfolojisi Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te gösterilen ve Bölüm 3, Şekil 3.1 de gösterilen ZnO üretim sisteminde üretiminde CMI polimeri kullanılmadan Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında üretilen ZnO ile Şekil 4.4'te SEM görüntülerine yer verilen ve yine Şekil 3.1'de gösterilen ZnO üretim sisteminde, CMI polimer katkısı kullanılarak üretilen, polimer etkisi ile farklı bir morfolojinin elde edildiği ZnO dolgu malzemeleri kullanılmıştır.

Ticari ZnO'nun SEM görüntüleri Şekil 4.1' de incelendiğinde morfolojisinin genellikle hegzagonal yapıda olduğu gözlenmiştir. Ticari ZnO'lar için en ve boy hesaplaması yapılmıştır. SEM görüntülerinden yapılan hesaplamalar sonucunda ortalama eni 106 ±43 nm ve ortalama boyu 244 ±70 nm şeklinde hesaplanmıştır. L/D oranı 2.3 olarak bulunmuştur.

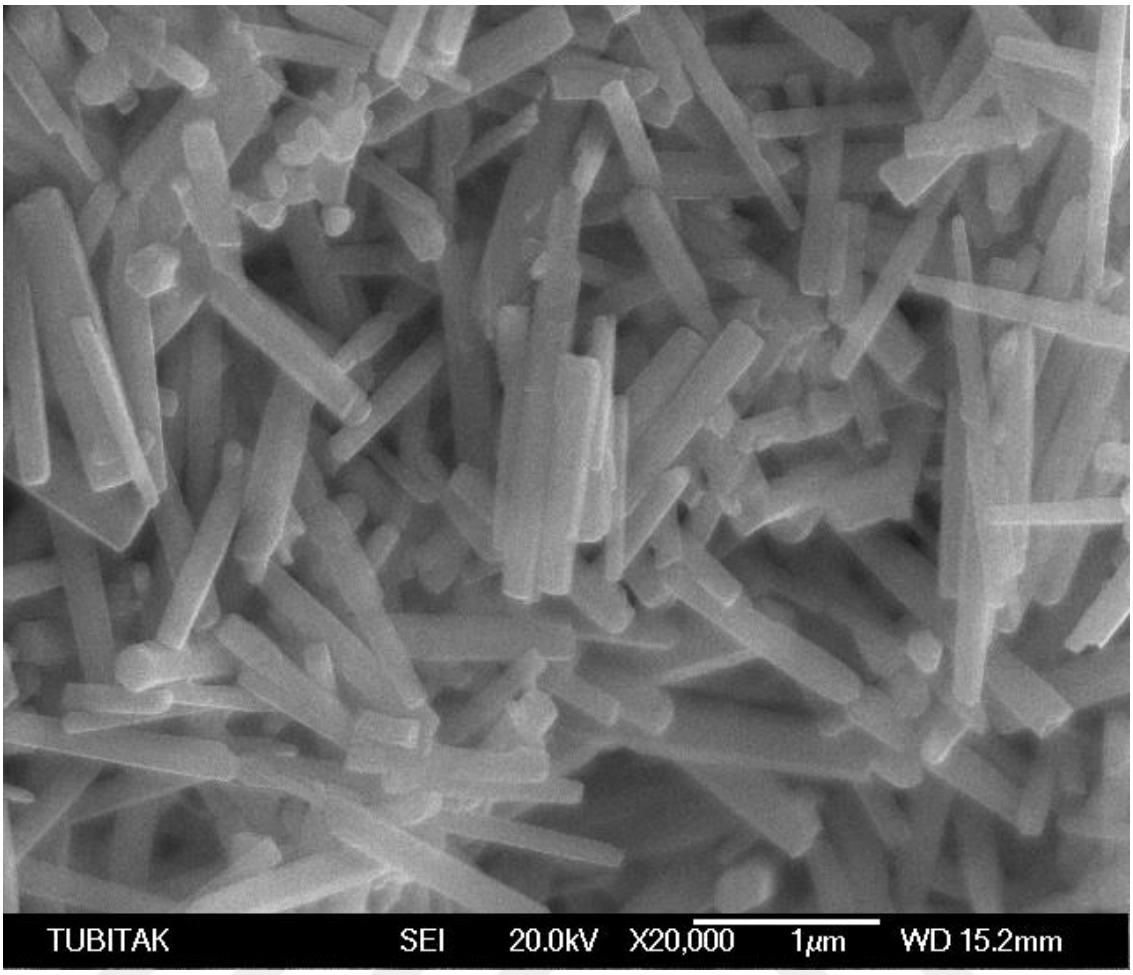


Şekil 4. 1 Ticari ZnO için SEM görüntüsü

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te Yıldız Teknik Üniversitesi laboratuvarlarında her hangi polimer katkısı olmadan üretilen ZnO için SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.3'te yakınlaştırma oranı Şekil 4.2'ye göre daha fazladır.



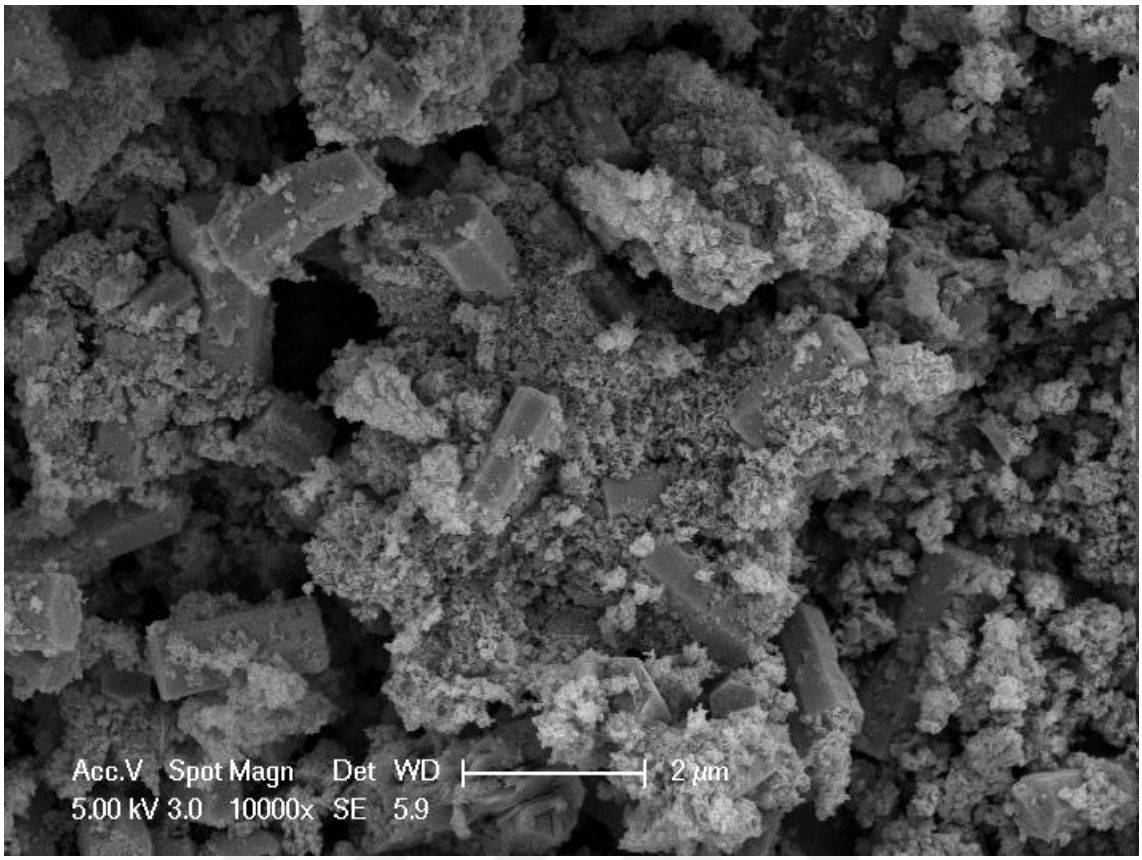
Şekil 4. 2 Polimer katkısı olmadan YTÜ'de üretilen ZnO için SEM görüntüleri (x10.000 yakınlaştırma)



Şekil 4. 3 Polimer katkısı olmadan YTÜ'de üretilen ZnO için SEM görüntüleri (x20.000 yakınlaştırma)

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te gösterilen Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında üretilen ZnO malzemelerin morfolojik yapıları incelendiğinde, üretim sırasında herhangi bir katkı maddesinin kullanılmadığı ZnO'da hegzagonal çubuk yapı gözlenmiştir. Eni ortalama 0.36 ±0.05 µm ve boyu ortalama 4.8 ±0.1 µm olarak hesaplanmıştır. L/D oranı 13.3 tür.

Üretimde 2 L için 0,06 M polimer kullanılan ve Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya mühendisliği bölümlerinde üretilip ürün olarak elde edilen ZnO'nun morfolojik yapısı incelendiğinde (Şekil 4.4), morfolojik yapının ikiz kristal (twin crystal) şeklinde oluştuğu görülmüştür. SEM görüntülerinden ikiz kristal morfolojisindeki ZnO için en ve boy hesaplaması yapılmıştır. Ortalama eni 0.712 ± 0.04 µm ve ortalama boyu 1.72 ±0.12 µm olarak hesaplanmıştır. L/D oranı 2.42 bulunmuştur.



Şekil 4. 4 Polimer katkısı olarak YTÜ'de üretilen ZnO için SEM görüntüsü

Yaptığımız çalışmalarda Ticari ZnO dolgu malzemesi herhangi bir yüzey modifikasyonuna uğratılmadan kullanılmıştır. Ticari numunelerle yapılan çalışmalarda ZnO yüzdesi 0,5'ten 3'e kadar arttırılmıştır.

Çalışmamızda kullanılan Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında üretilen ve farklı morfolojilerde bulunan ZnO dolgu maddeleri yüzey modifikasyonsuz ve yüzey modifikasyonu yapılarak kompozit malzemeler hazırlanmıştır. Yaptığımız çalışmalarda ilerleme şekline karar verme aşamasında ilk önce Ticari ZnO ile yapılan çalışmalarda alınan sonuçlar değerlendirilmiştir. Ticari ZnO kullanılarak üretilen kompozitlerin OTR değerleri ölçülmüş ve buradan ele geçen en iyi değerler ışığında kendi üretimimiz olan ZnO kullanılarak kompozitler hazırlanmıştır. Her iki çeşit ZnO dolgu maddesi kullanılarak HDPE ile ekstrüderde nanokompozit olarak hazırlanmıştır. Daha sonra sıcak-soğuk pres makinesinde film haline getirilen numuneler, Systech 8001 Oksijen Geçirgenliği Analiz cihazı yardımıyla Oksijen Geçirgenlik Hızı (OTR) değerleri ölçülmüştür.

Hazırlanan numunelerle ilgili analiz cihazından okunan zamana bağlı OTR sonuçları için grafikler beraber incelenen numune gruplarından sonra verilmiş olup, grafiklerden de görüldüğü üzere okuma değerleri zamana göre değişmiştir. OTR değerleri belirli bir yükseliş gösterdikten sonra sabit bir değere ulaşmıştır.

Bariyer özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan oksijen geçirgenlik sabiti değerine (OP) OTR değeri kullanılarak aşağıda gösterilen ifade ile geçilebilir [18];

$$OP=OTR.L/\Delta P \quad (4.1)$$

Bu denklemde bulunan, OP ($cc.mm.m^{-2}.gün^{-1}.bar^{-1}$) oksijen geçirgenlik sabiti (oxygen permeability coefficient), OTR ($cc/m^2/gün$) oksijen geçirgenlik hızı (oxygen transmission rate), L (mm) film kalınlığı, ΔP (bar) basınç farkı olarak tanımlanmaktadır.

Ölçümlerin yapıldığı analiz cihazı olan Systech 8001, basınç farkını otomatik olarak ΔP= 1 bar şeklinde ayarlamaktadır. Buna göre eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilmektedir.

$$OP=OTR.L \quad (4.2)$$

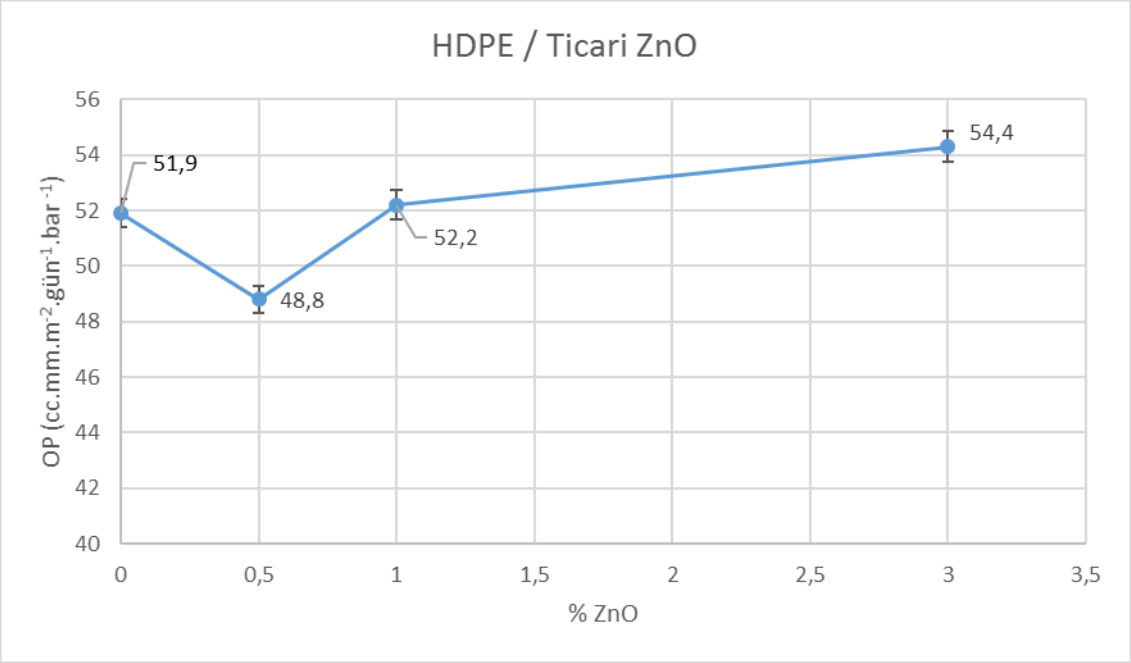
Eşitlik (4.2) kullanılarak hesaplanan OP değerleri Çizelge 4.1'de görülmektedir.

Çizelge 4. 1 HDPE/Ticari ZnO nanokompozitlerin OP değerleri

Numune Kodu	**OTR ($cc/m^2/gün$)**	**L (mm)**	**OP ($cc.mm.m^{-2}.gün^{-1}.bar^{-1}$)**
HDPE	62.5 ± 0.052	0.83	51.9 ± 0.043
0.5CHDPE	59.5 ± 0.033	0.82	48.8 ± 0.027
1CHDPE	60 ± 0.029	0.87	52.2 ± 0.025
3CHDPE	69.6 ± 0.037	0.78	54.3 ± 0.029

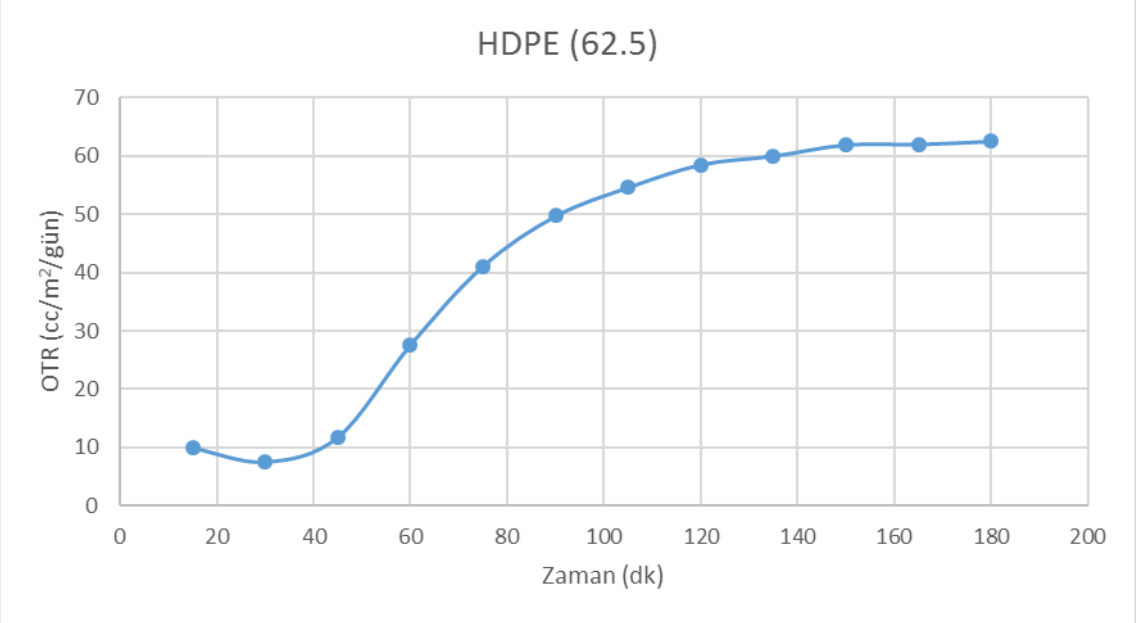
Belirli oranlarda Ticari ZnO ve HDPE ile hazırlanan nanokompozitlerin gaz geçirgenlik değerlerinin, ZnO oranındaki değişimlerle nasıl bir değişim yaptığı çizelgede görülmektedir (Çizelge 4.1). Buna göre nanokompozitlerdeki ZnO oranının %0.5 olduğu durumda düşüş olduğu gözlenmiştir. %1 ve %3 ZnO dolgu maddesi ilavesi ile istenen düşüşler yakalanamamıştır. Ancak boş HDPE nin gaz geçirgenlik değerine göre içerisine %0.5 Ticari ZnO ilave edildiğinde %6' lık bir düşüş elde edilmiştir.

Hazırlanan HDPE / Ticari ZnO nanokompozitlerin oksijen geçirgenliğine etkileri Şekil 4.5'te de görülmektedir.

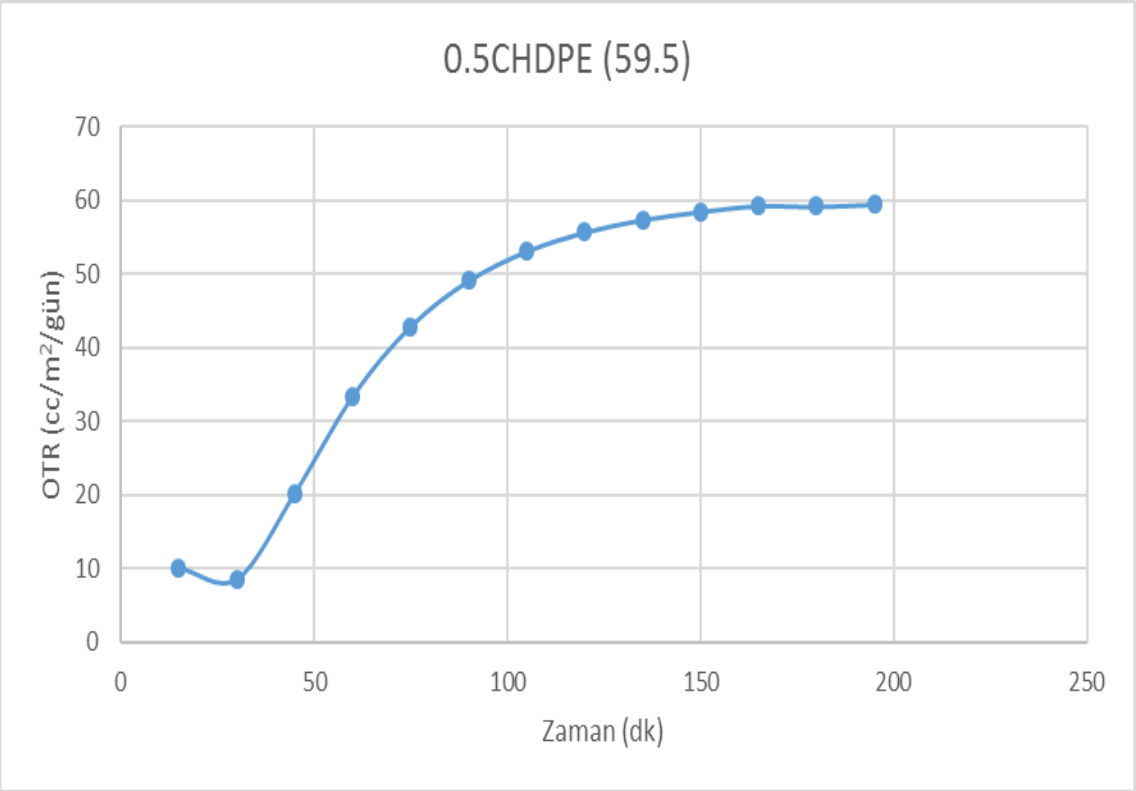


Şekil 4. 5 Hazırlanan nanokompozitlerin ZnO oranına göre oksijen geçirgenliği etkileri

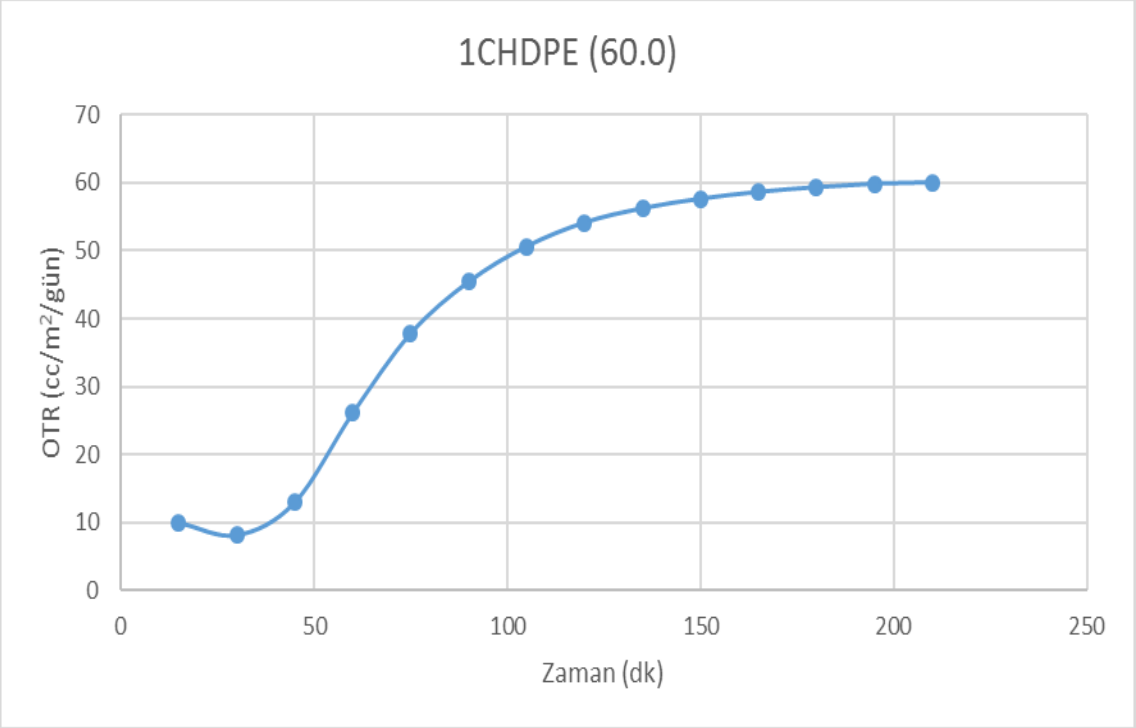
Yukarıda bahsedilen numuneler ile ilgili oksijen geçirgenlik cihazından alınan sonuçlarla hazırlanan OTR değerlerinin zamana bağlı gösterildiği grafikler aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



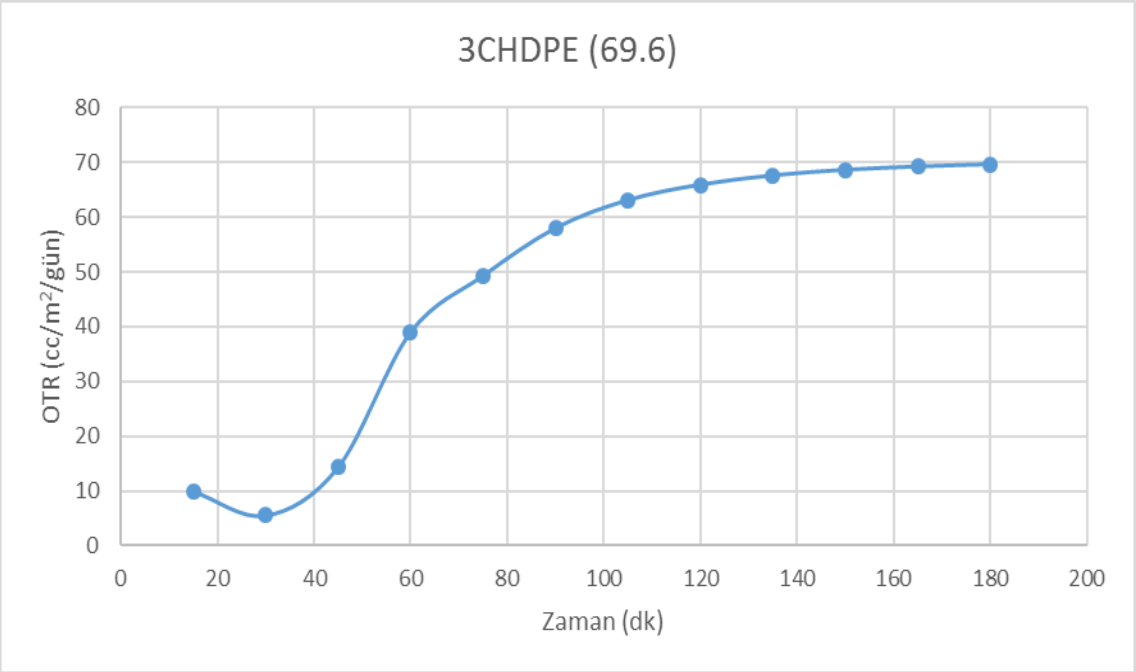
Şekil 4. 6 HDPE numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği



Şekil 4. 7 0.5CHDPE numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği



Şekil 4. 8 1CHDPE numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği



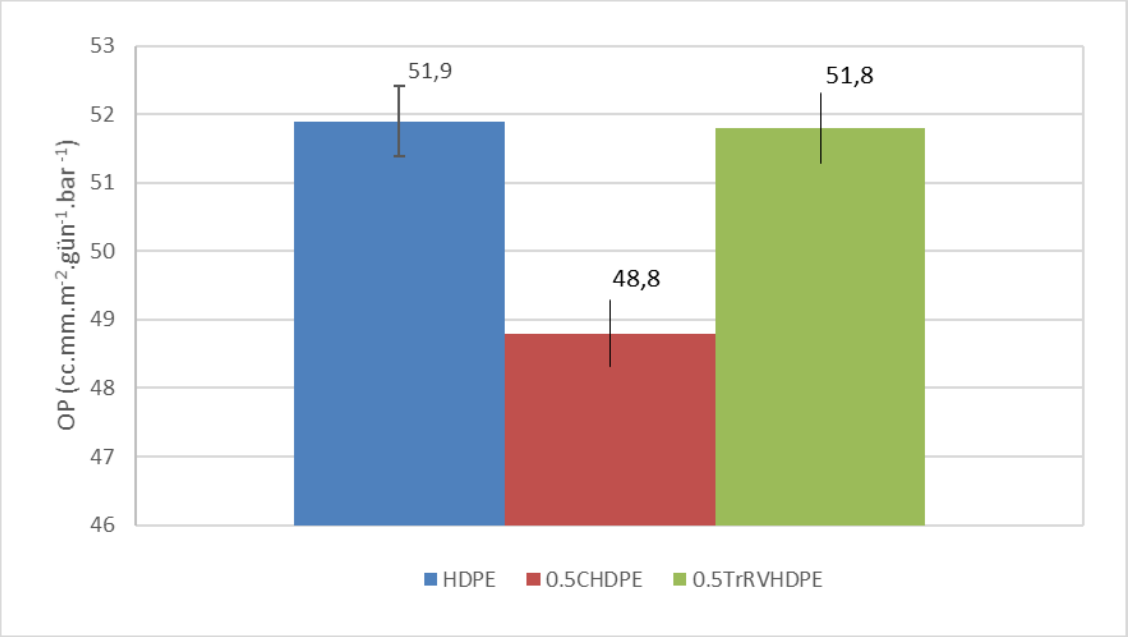
Şekil 4. 9 3CHDPE numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği

En iyi değeri veren % 0.5'lik değer üzerinden yapılan bir diğer çalışmada, Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında üretilen ve VTES ile yüzey modifikasyonu uygulanmış ZnO'in aynı %'de eklendiğinde verdiği sonuç üzerindedir. Yapılan çalışma sonucunda yine en iyi değeri Ticari ZnO'nun verdiği görülmüştür. Yapılan çalışma ile ilgili sonuçlar OTR, OP ve kalınlık değerleri Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 2 HDPE, 0.5CHDPE ve 0.5TrRVHDPE OP değerleri

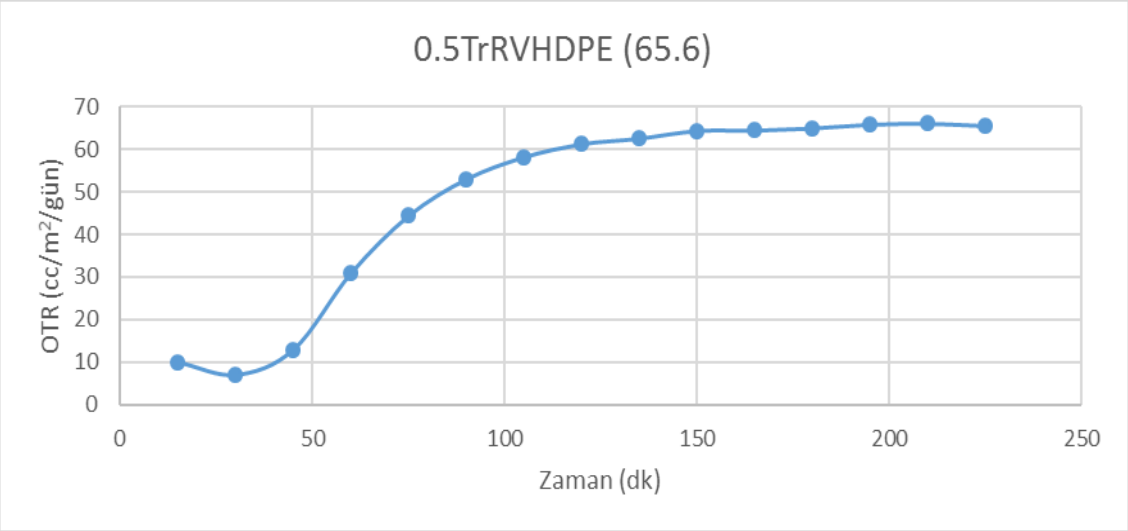
Numune Kodu	**OTR (cc/m²/gün)**	**L (mm)**	**OP (cc.mm.m^{-2}.gün^{-1}.bar^{-1})**
HDPE	62.5 ± 0.052	0.83	51.9 ± 0.043
0.5CHDPE	59.5 ± 0.033	0.82	48.8 ± 0.027
0.5TrRVHDPE	65.6 ± 0.028	0.79	51.8 ± 0.022

VTES ile yüzey modifikasyonu uygulanmış kendi üretimimiz olan çubuk morfolojisindeki ZnO'nun %0.5'lik oranında hazırlanan numune ile aynı oranda Ticari ZnO ile hazırlanan numunenin boş HDPE'ye göre OP değerlerinin daha iyi anlaşılabilinmeleri için Şekil 4.10 incelenebilir.



Şekil 4. 10 HDPE, 0.5CHDPE ve 0.5TrRVHDPE numunelerinin OP grafikleri

0.5TrRVHDPE numunesi için oksijen geçirgenlik cihazından okunan değerlerin zamana bağlı olarak gösterildiği grafik Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 11 0.5TrRVHDPE numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği

OP değerinin L/D oranı arttıkça iyileştiği bilinmektedir. YTÜ laboratuvarlarında üretilen ZnO için L/D oranı yaklaşık olarak 13.3'tür. Ticari ZnO'nun ise L/D oranı yaklaşık olarak 2.3'tür. Bu değerlere bakıldığında YTÜ laboratuvarlarında üretilen ZnO ile hazırlanan numunede daha iyi sonuç vermesi beklenmektedir. Ancak burada daha iyi sonuç alınmamıştır. Bununda sebebi aglomerasyon olabilir. Literatürde de aglomerasyon problemi ile karşılaşan birçok araştırmacı vardır [125], [126], [127].

4.1.2 HDPE/Kil İkili ve HDPE/Kil/ZnO Üçlü Nanokompozitlerin Oksijen Bariyer Özellikleri

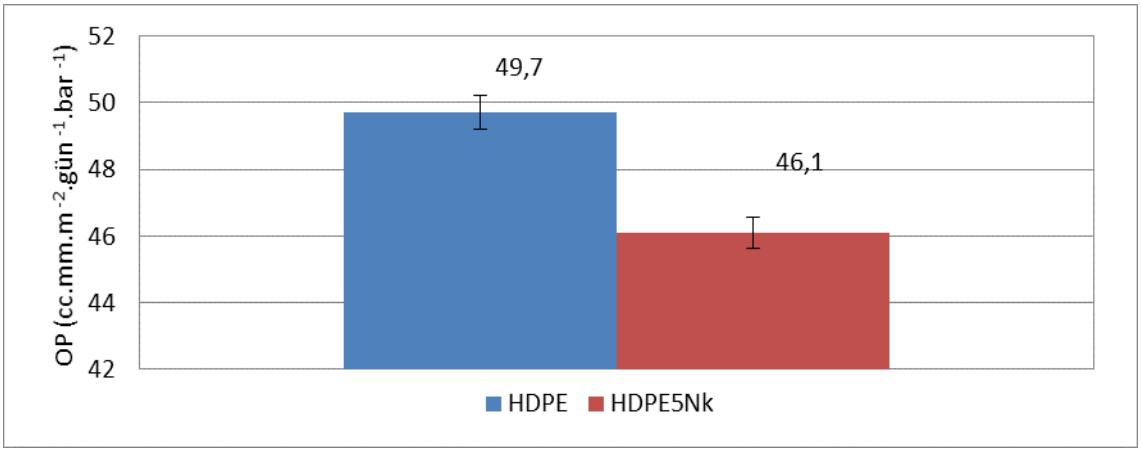
HDPE ile yapılan nanokompozit numunelerde kullanılan kil malzemesi %5 oranında kullanılıp numuneler hazırlanmıştır. Aynı zamanda bu çalışmada bölümde üretilen ZnO'nun uygulanan yüzey modifikasyon türüne göre de OP üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bölümde üretilen farklı morfolojideki ZnO'ların, morfolojilerine göre OP üzerindeki etkileri de incelenmiştir.

İlk olarak HDPE ile HDPE5Nk(%5 Nanokil) numuneleri ekstrüderde hazırlanmıştır. Bu bölümde hazırlanan numuneler ekstrüderden 2 defa geçirilmiştir. Daha sonra bu numuneler sıcak-soğuk izostatik presten geçirilerek film numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin L,OTR ve OP değerleri Çizelge 4.3'te gösterilmektedir.

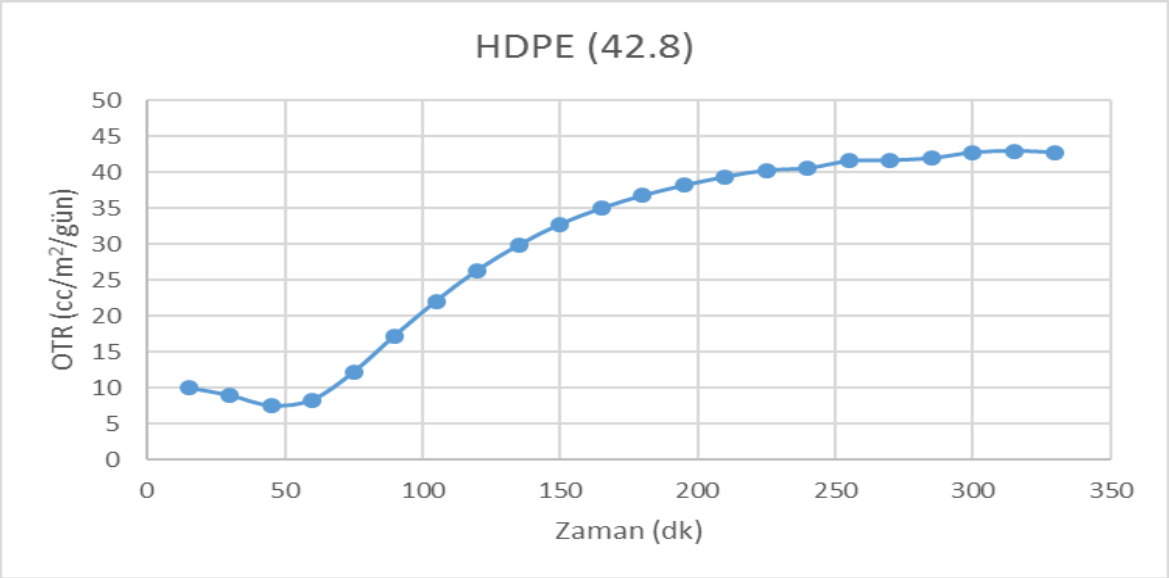
Çizelge 4. 3 HDPE, HDPE5Nk OP değerleri

Numune Kodu	**OTR ($cc/m^2/gün$)**	**L (mm)**	**OP ($cc.mm.m^{-2}.gün^{-1}.bar^{-1}$)**
HDPE	42.8 ± 0.021	1.16	49.7 ± 0.024
HDPE5Nk	53.0 ± 0.018	0.87	46.1 ± 0.016

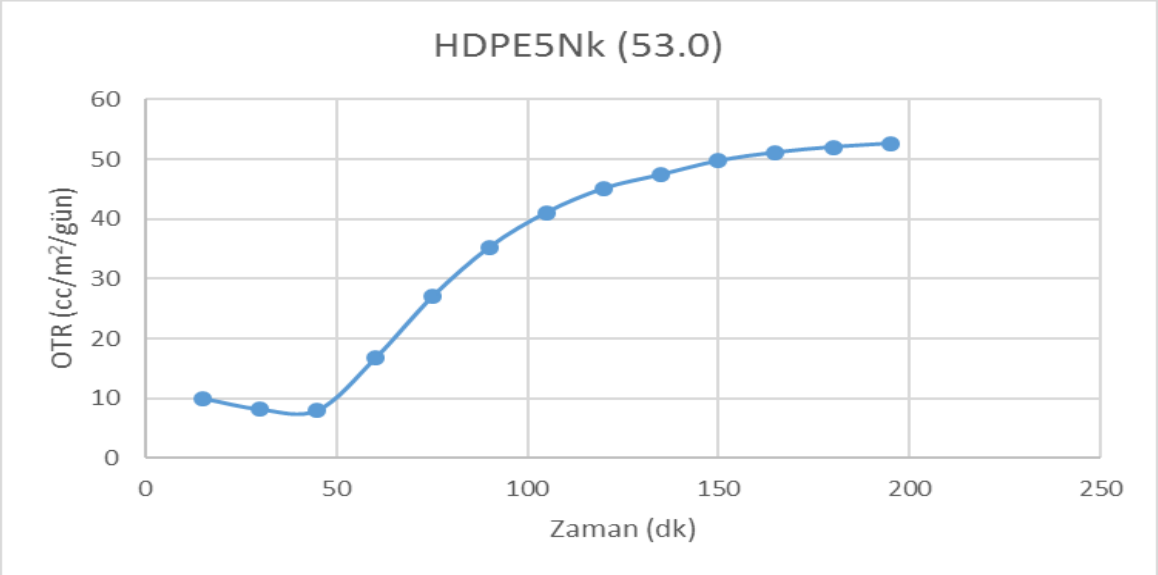
Hazırlanan ikili numunede bulunan kilin OP değeri üzerindeki etkisi Çizelge 4.3'te görülmektedir. Kil, OP değerini 49.7'den 46.1 değerine düşürmüştür. Sonuçların daha iyi gözlemlenebilmesi için Şekil 4.12 incelenebilir. Elde edilen bu sonuç üzerinden bölümde üretilen farklı morfolojilerdeki numunelerle üçlü numuneler hazırlanmıştır.



Şekil 4. 12 HDPE ve %5 Nanokil ilaveli HDPE numunelerinin OP grafiği



Şekil 4. 13 HDPE numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği



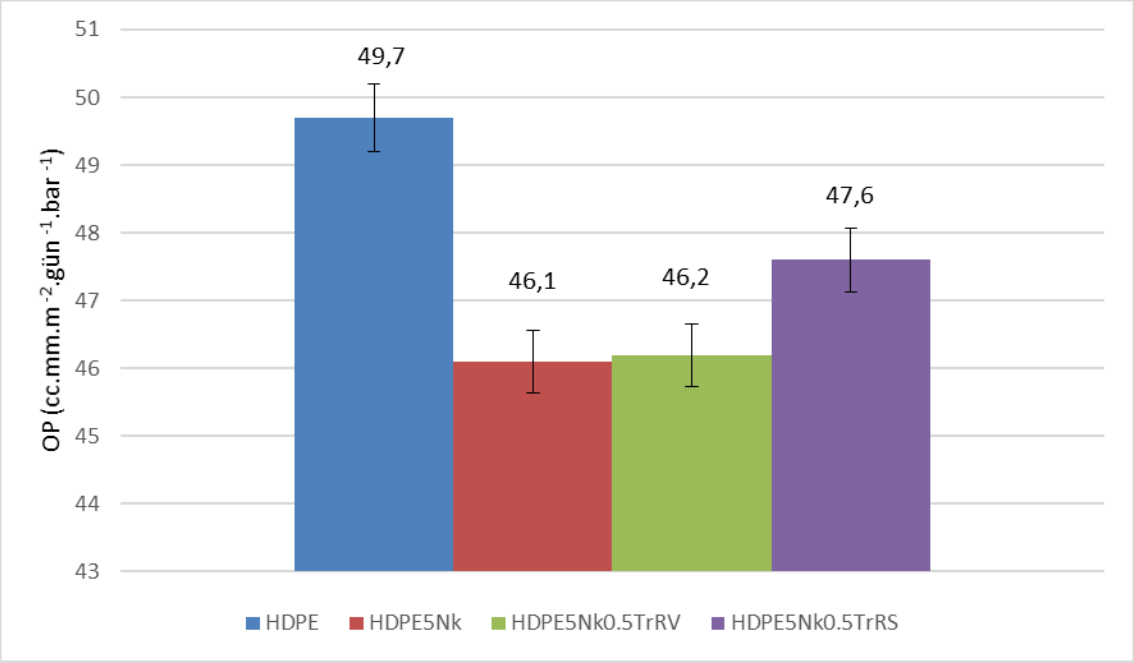
Şekil 4. 14 HDPE5Nk numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği

Yüzey modifikasyonu uygulaması için iki farklı yol seçilmiştir. Bunlardan biri stearik asitle yüzey modifikasyonu uygulamasıdır. Bir diğeri ise VTES ile yapılan yüzey modifikasyonudur. Bu iki modifikasyon türlerinin OP değeri üzerindeki etkisinin araştırılması için bölümde üretilen ve ÇUBUK morfolojisinde olan (L/D=13.3) ZnO kullanılmıştır. İki yüzey modifikasyonu yöntemi de nanokopozit hazırlanmadan önce ZnO'ya uygulanmıştır. Daha sonra ise daha önce ki çalışmalarda en iyi sonucun elde edildiği %0.5'lik oranda ZnO, HDPE'ye eklenip ekstrüder uygulaması yapılmıştır. Film haline getirilen numunelerin L,OTR ve OP değerleri Çizelge 4.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4. 4 HDPE, HDPE5Nk, HDPE5Nk0.5TrRV ve HDPE5Nk0.5TrRS OP değerleri

Numune Kodu	**OTR** **(cc/m²/gün)**	**L** **(mm)**	**OP** **(cc.mm.m^{-2}.gün^{-1}.bar^{-1})**
HDPE	42.8 ± 0.021	1.16	49.7 ± 0.024
HDPE5Nk	53.0 ± 0.018	0.87	46.1 ± 0.016
HDPE5Nk0.5TrRV	53.1 ± 0.027	0.87	46.2 ± 0.023
HDPE5Nk0.5TrRS	58.0 ± 0.032	0.82	47.6 ± 0.026

Hazırlanan üçlü numuneler, ZnO eklenmemiş ve sadece kille hazırlanan numune ile karşılaştırıldığında yakın sonuçlar vermişlerdir. Sonuçların daha iyi anlanabilinmeleri için Şekil 4.15 incelenebilir.

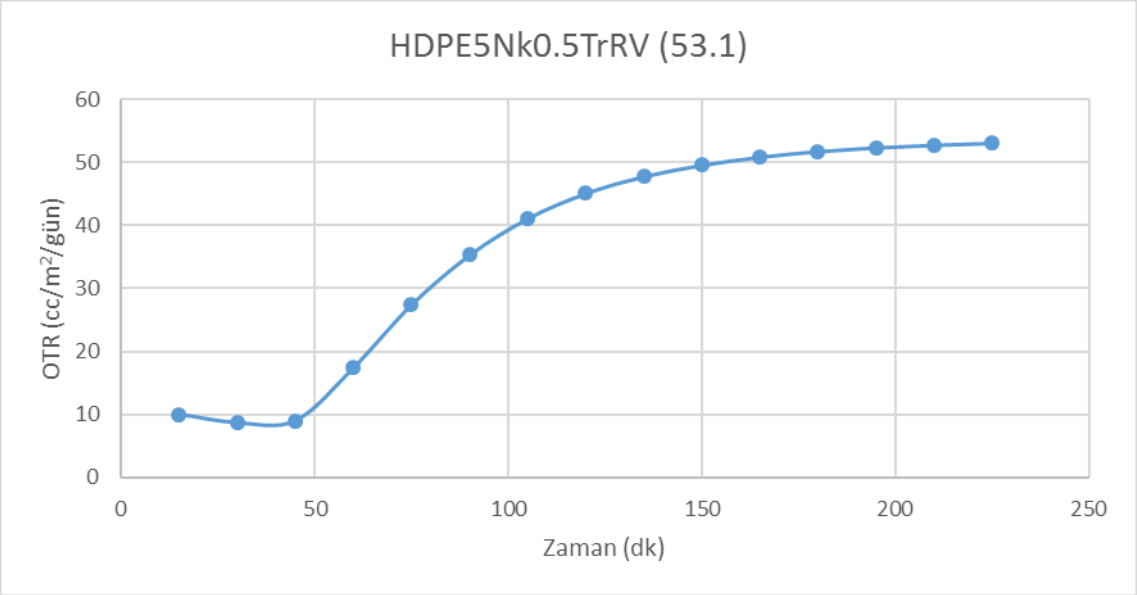


Şekil 4. 15 HDPE/Kil ve HDPE/Kil/ZnO numunelerinin OP grafiği

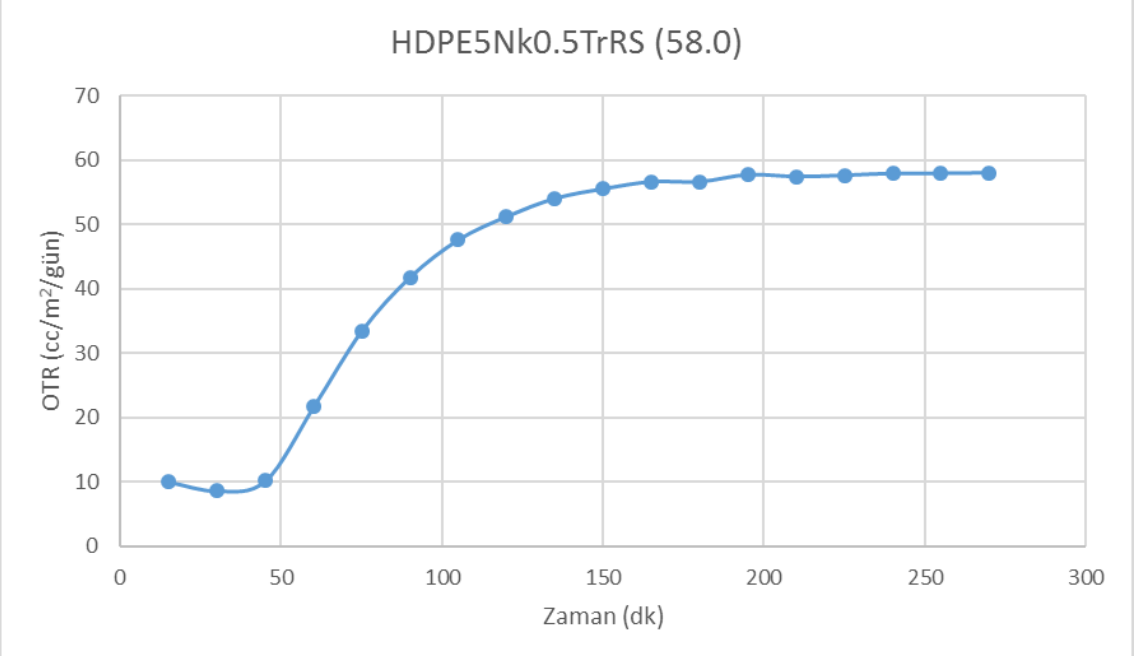
Grafikten de görüldüğü üzere en iyi sonucu HDPE5Nk vermiştir. Bu çalışmada iki farklı yüzey modifikasyonu uygulamasının oksijen geçirgenliği üzerindeki etkileri incelenmiştir.

%5 nanokil ve %0.5 çubuk morfolojisindeki YTÜ laboratuvarlarında üretilen ZnO'larda iki ayrı yüzey modifikasyonu uygulanmıştır ve bunlar ile HDPE nanokompozitler hazırlanmıştır. VTES ile yapılan yüzey modifikasyonunun uygulandığı numunede 46.2

(cc. mm.m^{-2}.gün^{-1}.bar^{-1}) iken stearik asit ile yüzey modifikasyonunun uygulandığı ZnO ile hazırlanan nanokompozitte OTR değeri 47.6 (cc. mm.m^{-2}.gün^{-1}.bar^{-1}) ele geçmiştir. Stearik asit yüzey modifikasyonlu numunede boş HDPE'ye göre %4.2'lik bir düşüş elde edilmişken, VTES ile yüzey modifikasyonunun olduğu numunede düşüş %7 olmuştur. Burada VTES daha etkili olmuş olmasına rağmen, fiyat açısından daha ekonomik olması sebebiyle bundan sonraki çalışmalara stearik asit ile devam edilmiştir.



Şekil 4. 16 HDPE5Nk0.5TrRV numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği



Şekil 4. 17 HDPE5Nk0.5TrRS numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği

Çalışılan numunelerden HDPE ve HDPE5Nk için Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te oksijen geçirgenlik cihazından okunan değerlerinin zamana bağlı grafikleri gösterilmiştir. Aynı şekilde hazırlanan grafikler HDPE5Nk0.5TrRV için Şekil 4.16'da ve HDPE5Nk0.5TrRS için ise Şekil 4.17'de gösterilmiştir.

Stearik asitle devam edilerek hazırlanan numunelerde hangi morfolojik yapının daha iyi olduğu araştırılmıştır. Kimya Mühendisliği Laboratuvarlarında üretilen farklı iki morfolojideki ZnO'lerden yapılan çalışmalar için HDPE, Kil ve ZnO'larla 3 lü numuneler hazırlanmıştır.

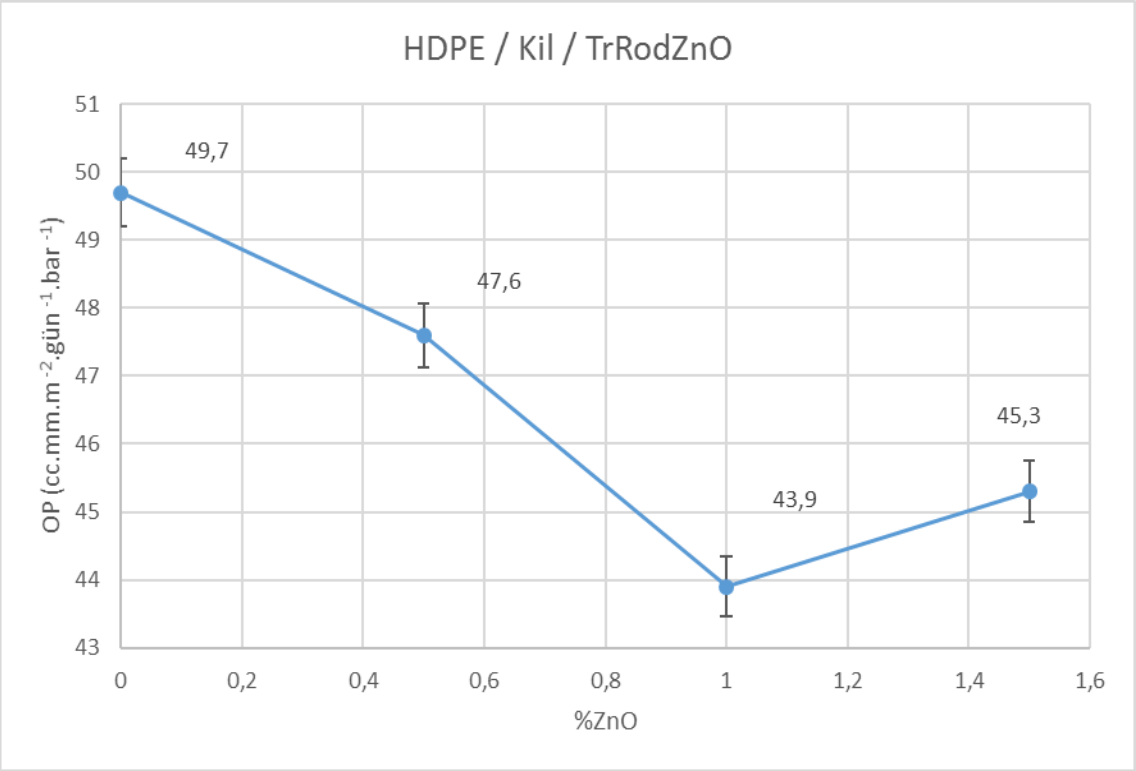
Çubuk yapıda olan ZnO ile hazırlanan numunelerin OP değerleri aşağıdaki Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 4. 5 Çubuk morfolojideki ZnO ile hazırlanan numunelerin OP değerleri

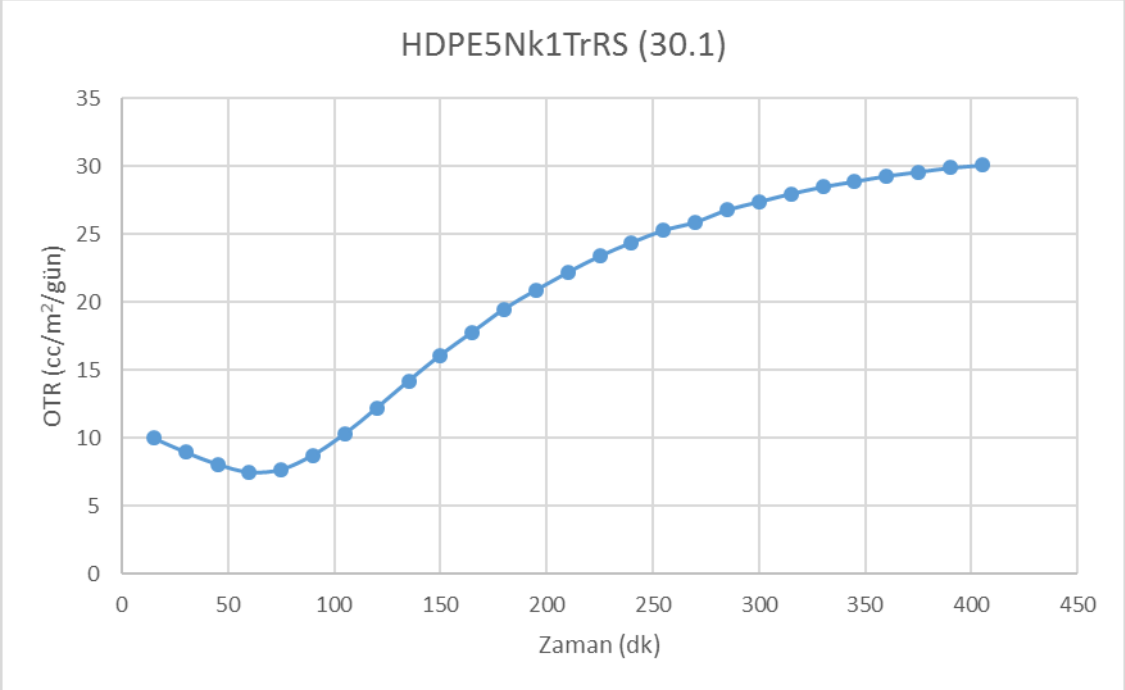
Numune Kodu	**OTR ($cc/m^2/gün$)**	**L (mm)**	**OP ($cc.mm.m^{-2}.gün^{-1}.bar^{-1}$)**
HDPE	42.8 ± 0.021	1.16	49.7 ± 0.024
HDPE5Nk0.5TrRS	58 ± 0.032	0.82	47.6 ± 0.026
HDPE5Nk1TrRS	30.1 ± 0.016	1.46	43.9 ± 0.023
HDPE5Nk1.5TrRS	40.4 ± 0.017	1.12	45.3 ± 0.019

Yapılan bu çalışmada çubuk morfolojide bulunan ZnO'lerle hazırlanan numunelerin oksijen geçirgenliğine etkileri incelenmiştir. Çizelgeden de görüldüğü üzere en iyi düşüş değerini %1 lik katkı ile hazırlanan numunenin gösterdiği görülmüştür. Bu düşüş yaklaşık olarak %12 lik bir düşüştür. Çubuk ZnO ile hazırlanan numunelerin düşüş değerlerinin daha iyi bir şekilde gözlenebilmesi için Şekil 4.18'de incelenebilir.

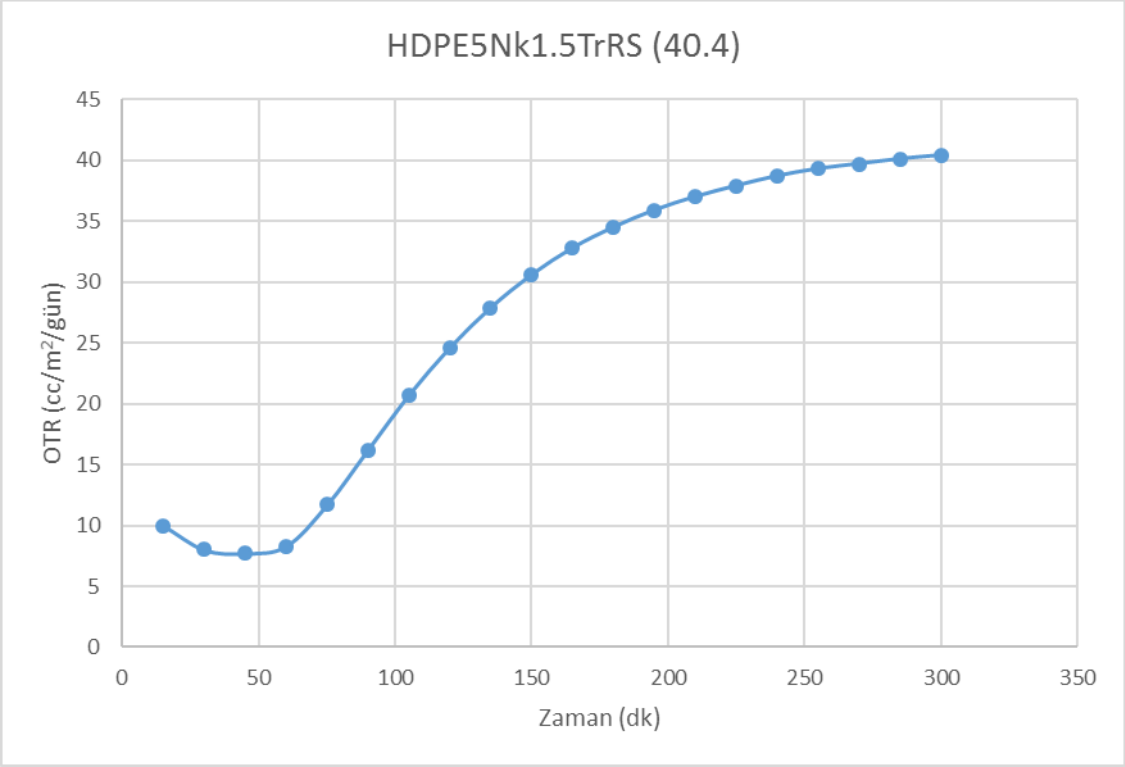
Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de, sırasıyla HDPE5Nk1TrRS ve HDPE5Nk1.5TrRS için oksijen geçirgenlik cihazından alınan OTR sonuçlarının zamana bağlı grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 4. 18 HDPE / Kil / TrRS ZnO üçlü numunelerin OP grafiği



Şekil 4. 19 HDPE5Nk1TrRS numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği



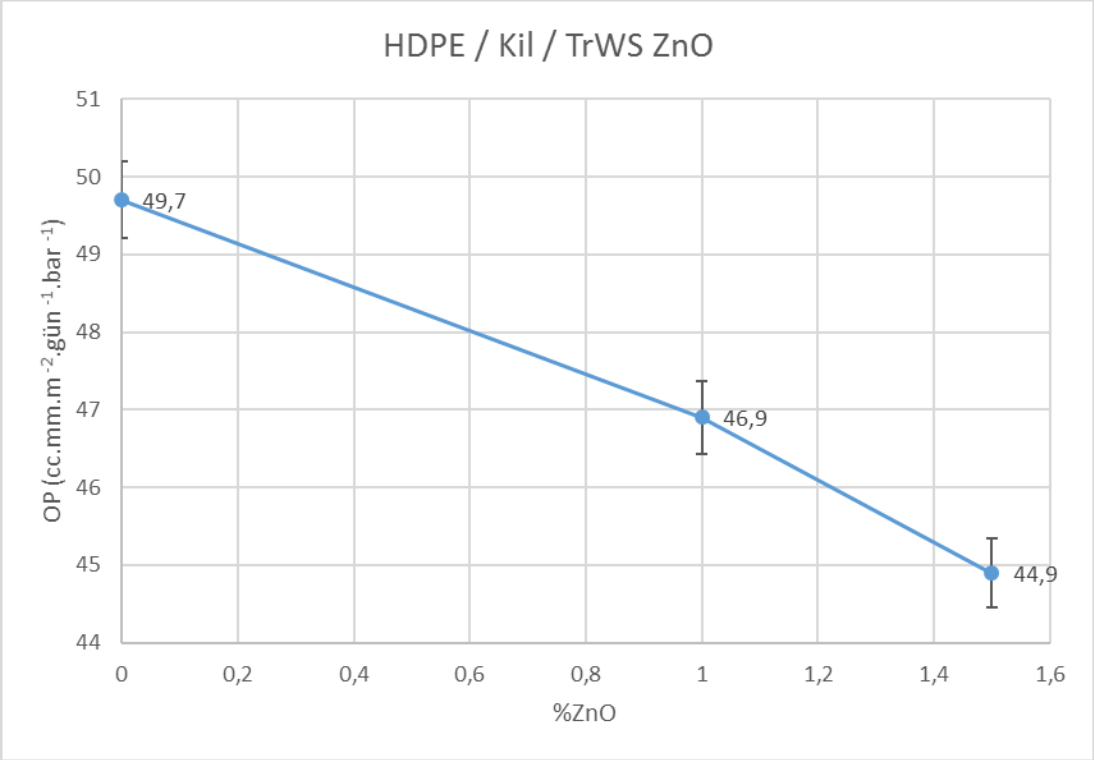
Şekil 4. 20 HDPE5Nk1.5TrRS numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği

Yapılan diğer çalışma ise yine Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında ürettiğimiz ve diğer morfolojik yapıda (İkiz Kristal) olan ZnO'in stearik asit ile yüzey modifikasyonuna uğramış halleri ile hazırlanan numuneler kullanılmıştır. Bu numunelerde yine HDPE / Kil / TrWS şeklinde üçlü olarak hazırlanmışlardır. İlk olarak ekstrüderde hazırlanmışlardır ve daha sonra ise yine pres makinesi ile film haline getirilen numuneler, Systech 8001 Oksijen geçirgenlik analiz cihazından değerleri okunmuştur. Bu değerler Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 4. 6 L/D=2.42 morfolojideki ZnO ile hazırlanan numunelerin OP değerleri

Numune Kodu	**OTR ($cc/m^2/gün$)**	**L (mm)**	**OP ($cc.mm.m^{-2}.gün^{-1}.bar^{-1}$)**
HDPE	42.8 ± 0.021	1.16	49.7 ± 0.024
HDPE5Nk1TrWS	53.3 ± 0.026	0.88	46.9 ± 0.023
HDPE5Nk1.5TrWS	40.5 ± 0.019	1.11	44.9 ± 0.021

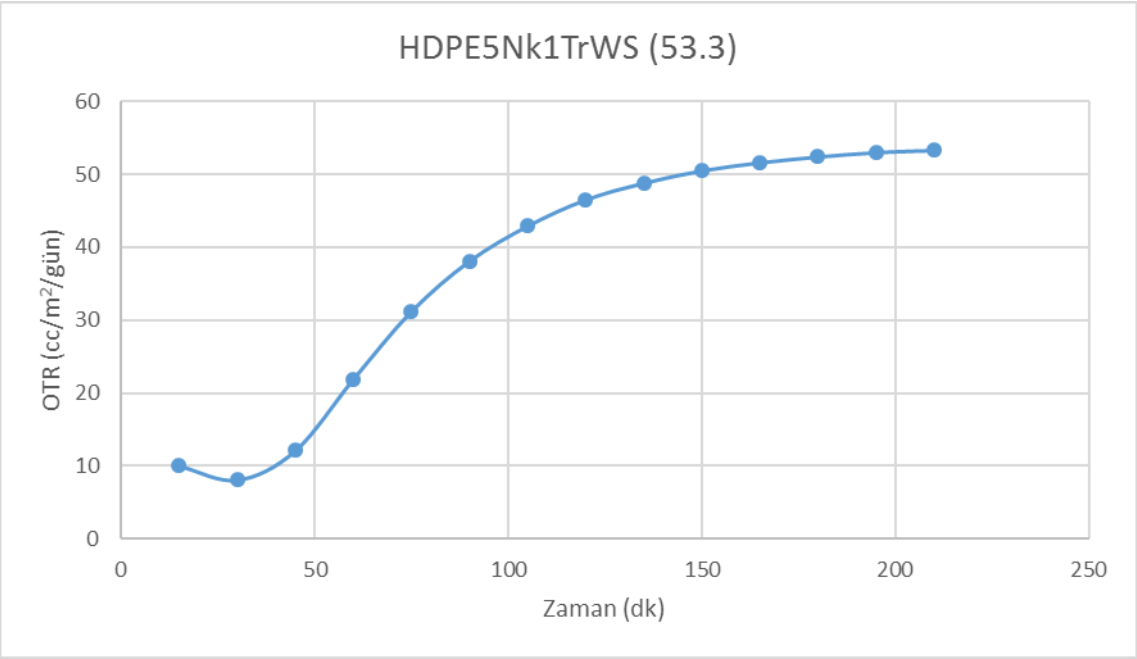
İkiz kristal morfolojisindeki ZnO'lar ile hazırlanan numuneler için elde edilen OP sonuçlarındaki değişiklikler Şekil 4.21'de gösterilmiştir.



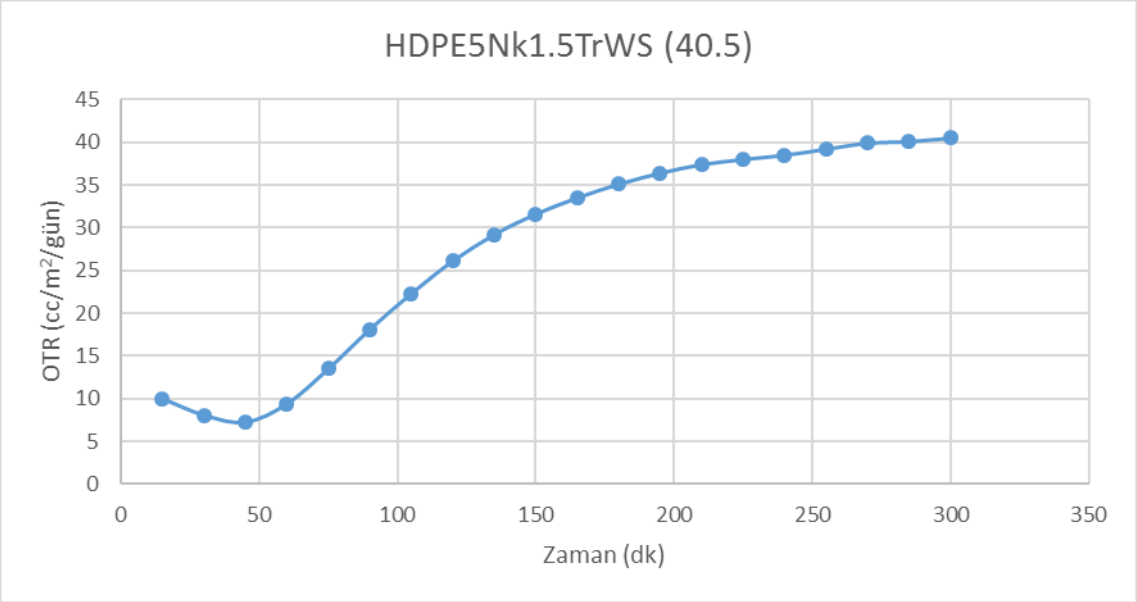
Şekil 4. 21 HDPE/Kil/TrWS ZnO üçlü nanokompozitlerin OP grafiği

L/D=2.42 değerli çinko oksitler ile üretilen numunelerle yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen değerler Çizelge 4.6'da gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde en iyi sonucu %1.5 katkılı numunenin verdiği görülmüştür. Oksijen geçirgenliğine etkisine baktığımızda düşüş yaklaşık olarak %10 dur. Çubuk ve ikiz kristal morfolojideki iki farklı numunelerin sonuçları incelendiğinde en iyi sonuçlar çubuk şeklinde olan ve L/D=13.3 olan ZnO'larda elde edilmiştir. Bunun sebebi morfolojik yapı incelendiğinde açıklanabilir. Nanokompozitlerde bariyer özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi boy/en (aspect ratio) olduğu bilinmektedir. Bu oran arttıkça oksijenin difüzyonu düşeceği bilinmektedir. Çünkü daha fazla bariyer oluşmaktadır.

HDPE5Nk1TrWS ve HDPE5Nk1.5TrWS için oksijen geçirgenlik cihazından okunan değerlerin zamana göre çizilen grafikleri sırasıyla Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'te gösterilmiştir.



Şekil 4. 22 HDPE5Nk1TrWS numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği



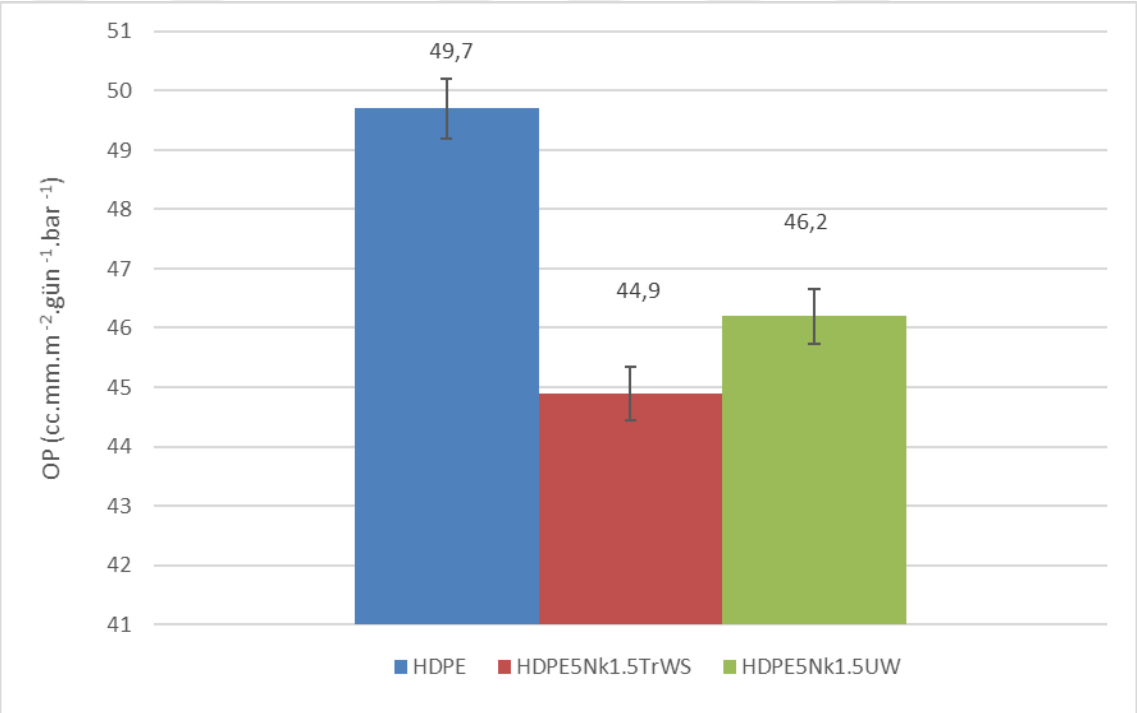
Şekil 4. 23 HDPE5Nk1.5TrWS numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği

Yapılan bu çalışmaların yanında son olarak yüzey modifikasyonu uygulamasının etkisi incelenmek üzere bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada HDPE5Nk1.5TrWS ile HDPE5Nk1.5UW numuneleri karşılaştırılmıştır. Hazırlanan numunelerin OP ve OTR değerleri Çizelge 4.7'de gösterilmiştir aynı zamanda oksijen geçirgenlik cihazından değerleri okunan HDPE5Nk1.5UW numunesi için zamana bağlı sonuçlarının gösterildiği grafik Şekil 4.25'te gösterilmiştir. Yüzey modifikasyonunun etkisinin incelenmesi için

yapılan çalışmanın sonuçlarınının daha iyi anlaşılabilmeleri için hazırlanan grafik, Şekil 4.24 incelenebilir.

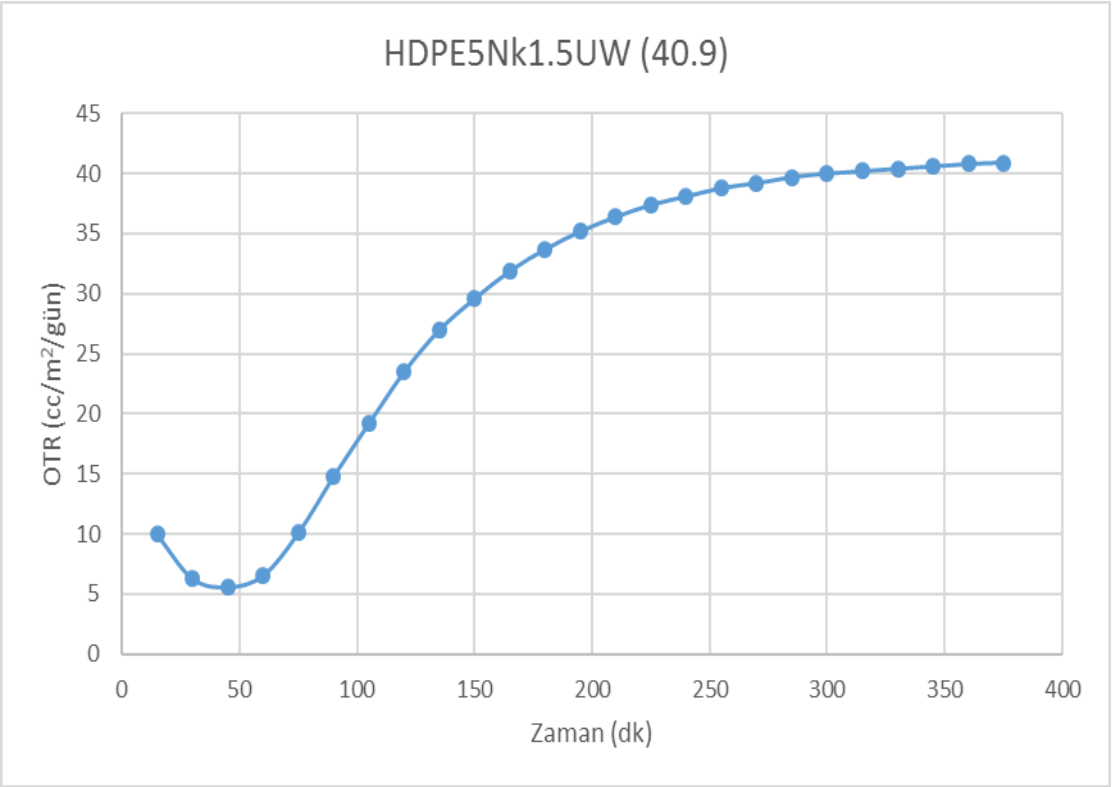
Çizelge 4. 7 HDPE5Nk1.5TrWS ve HDPE5Nk1.5UW numunelerinin OP değerleri

Numune Kodu	**OTR (cc/m²/gün)**	**L (mm)**	**OP (cc.mm.m^{-2}.gün^{-1}.bar^{-1})**
HDPE	42.8 ± 0.021	1.16	49.7 ± 0.024
HDPE5Nk1.5TrWS	40.5 ± 0.019	1.11	44.9 ± 0.021
HDPE5Nk1.5UW	40.9 ± 0.026	1.13	46.2 ± 0.029



Şekil 4. 24 Yüzey modifikasyonunun oksijen geçirgenliğine etkisinin incelendiği grafik

HDPE5Nk1.5UW ve HDPE5Nk1.5TrWS numuneleri ile yapılan ve yüzey modifikasyonunun etkisinin incelendiği bu çalışmada, Şekil 4.24 incelendiğinde yüzey modifikasyonu yapılan numune olan HDPE5Nk1.5TrWS numunesinin daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Bunun sebebi de yüzey modifikasyonu uygulanan numunenin nanokompozit hazırlanmasında daha iyi dağılım göstermesidir.



Şekil 4. 25 HDPE5Nk1.5UW numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği

4.2 LDPE/ZnO Nanokompozitlerinin Bariyer Özelliklerinin İncelenmesi

Yapılan bu çalışmada OTR'nin alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) ile hazırlanan numunelerdeki değişimleri incelenmiştir. Hazırlanan numunelerde kullanılan LDPE ile ilgili özellikler önceki bölümde açıklanmıştır. Bu çalışmada hazırlanan numunelerde katkı maddesi olarak sadece ticari ZnO kullanılmıştır ve %0.5, %1 ve %5 değerlerinde gerçekleşen değişiklikler gözlemlenmiştir. Kullanılan ticari ZnO'nun SEM görüntüleri daha önce Şekil 4.1'de verilmiştir.

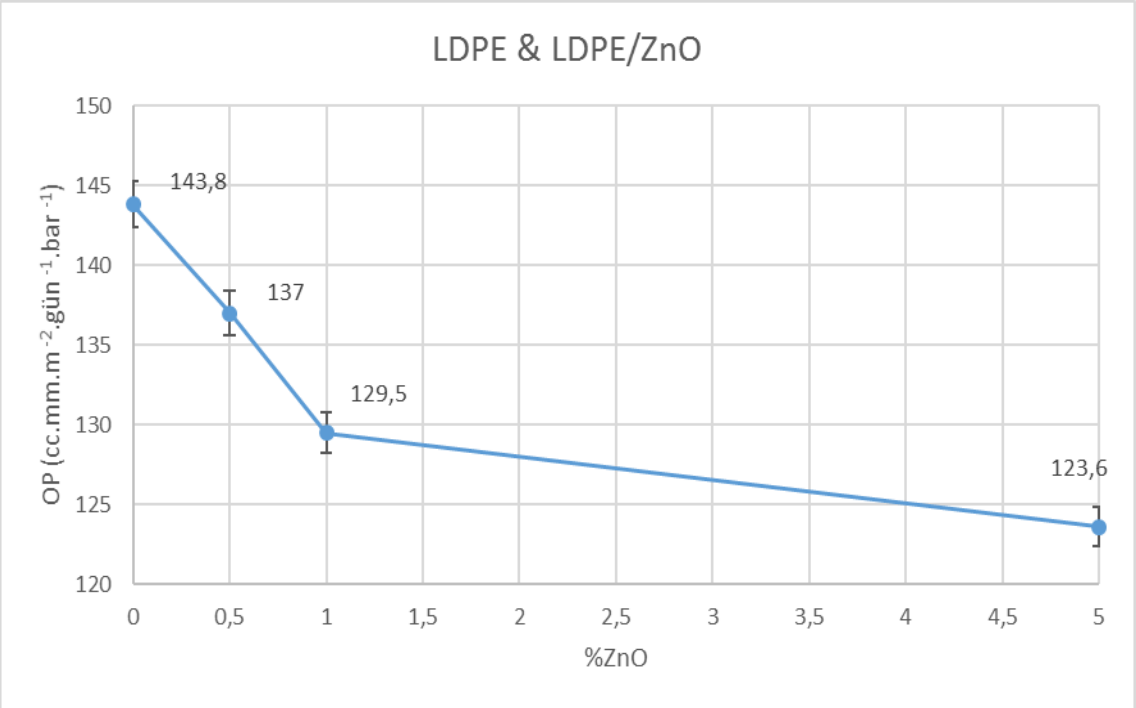
Numuneler ZnO dolgu maddesinin kuru halde LDPE ile ekstrüderde nanokompozit haline getirilerek hazırlanmıştır. Daha sonra aynı HDPE de olduğu gibi sıcak-soğuk pres makinesinde film haline getirilen numuneler, Systech 8001 oksijen geçirgenliği analiz cihazı yardımıyla OTR değerleri ölçülmüştür.

Hazırlanan LDPE ve LDPE/ZnO numunelerine ait OTR, L ve OP değerleri Çizelge 4.8'de görülmektedir.

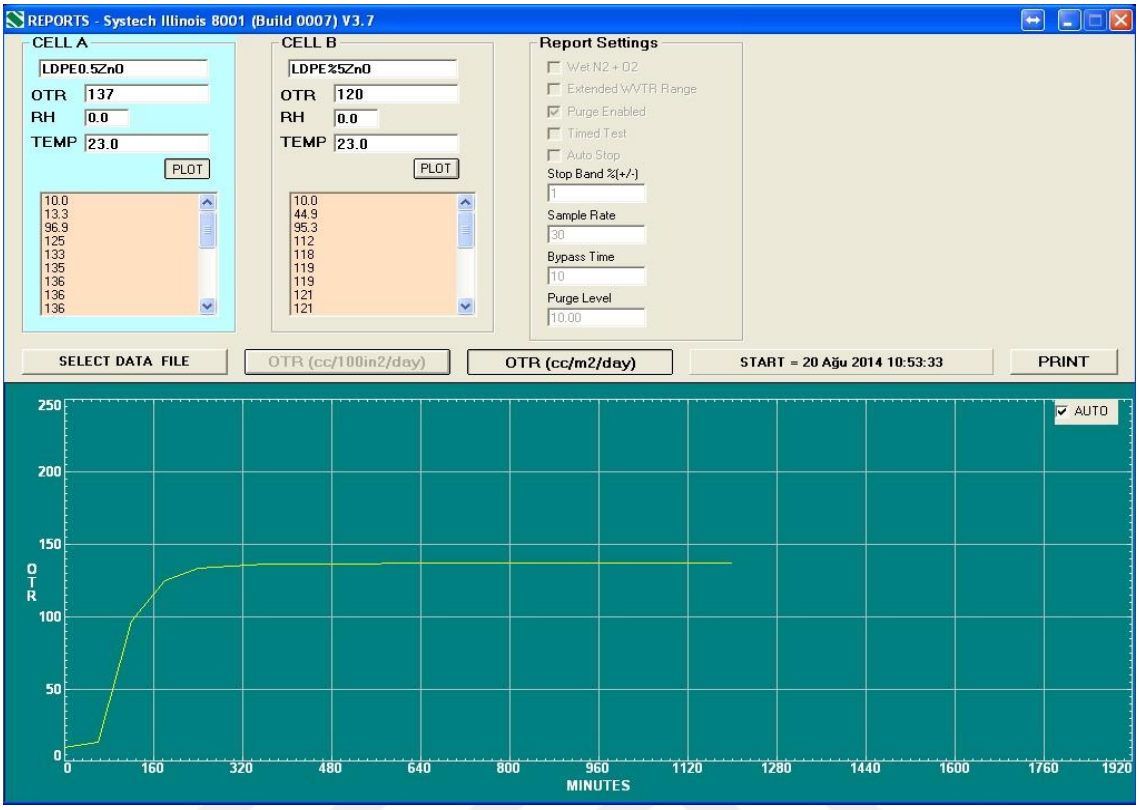
Çizelge 4. 8 LDPE ve LDPE/ZnO numunelerinin OP değerleri

Numune Kodu	**OTR (cc/m²/gün)**	**L (mm)**	**OP (cc.mm.m^{-2}.gün^{-1}.bar^{-1})**
LDPE	141 ± 0.016	1.02	143.8 ± 0.016
0.5CLDPE	137 ± 0.024	1.00	137.0 ± 0.024
1CLDPE	127 ± 0.021	1.02	129.5 ± 0.021
5CLDPE	120 ± 0.032	1.03	123.6 ± 0.033

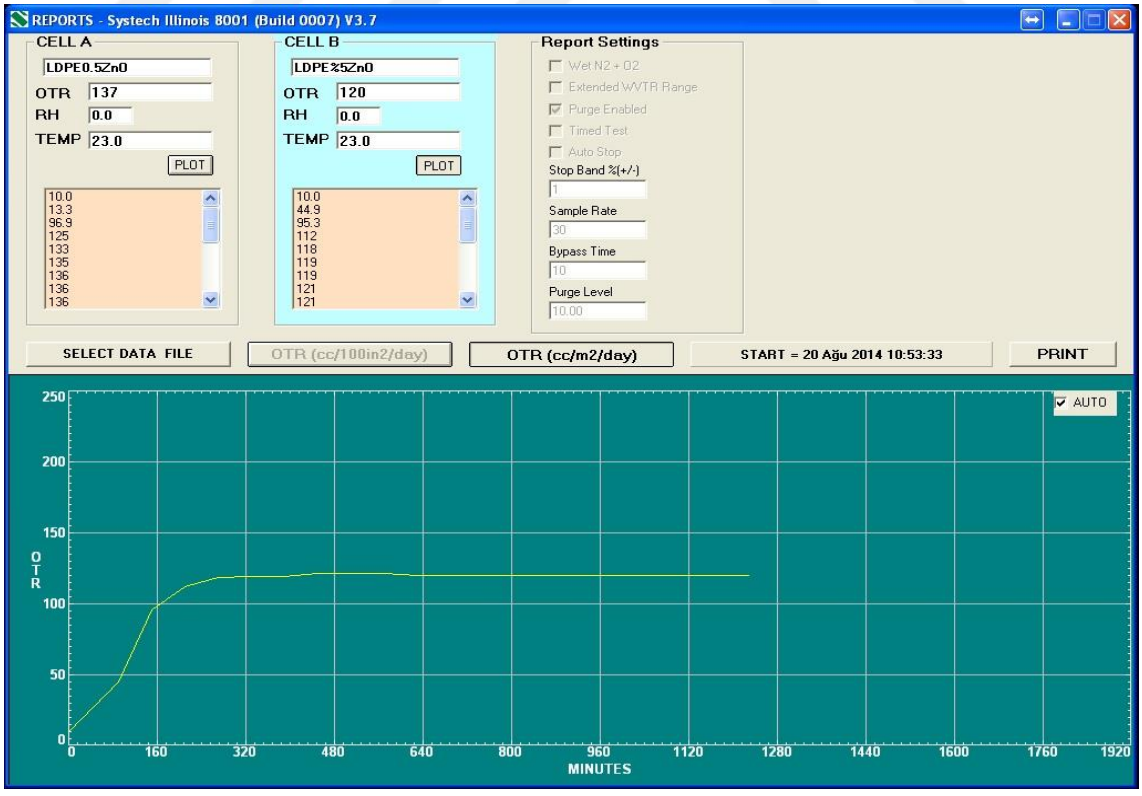
LDPE ile yapılan çalışmalar sonucunda en iyi sonucu 123.6 lık değeri ile %5 ticari ZnO katkılı numunenin verdiği görülmüştür. Bu numunede, boş LDPE ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak %14 lük bir düşüş olmuştur. Yapılan çalışma göstermiştir ki LDPE ile yapılan numunelerde, her oranda OP değeri düşüş göstermiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda elde edilen değerlerin daha iyi incelenebilmeleri için Şekil 4.26 incelenebilir. Aynı zamanda numunelerden 0.5LDPE ve 5LDPE için cihaz çıktı sonuçları sırasıyla Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de incelenebilir. Aynı zamanda 0.5CLDPE ve 5CLDPE numunelerinin zamana bağlı OTR grafiklerinin excel'de çizilmiş grafikleri de sırasıyla, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da incelenebilir.



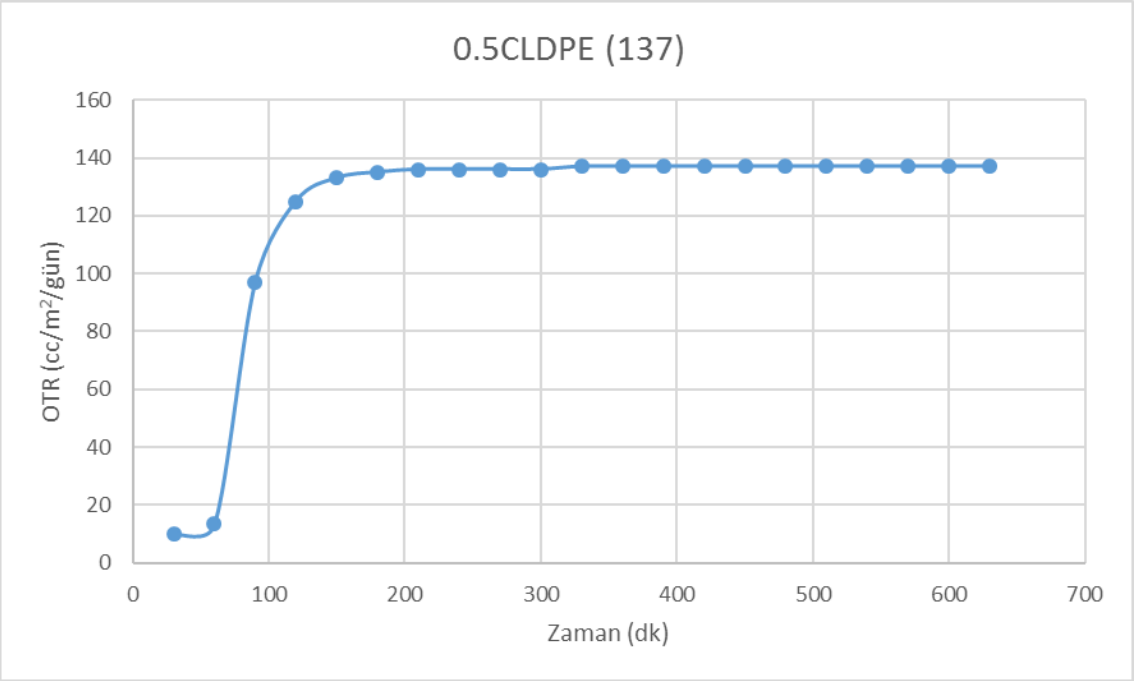
Şekil 4. 26 LDPE ve LDPE / ZnO numunelerinin OP grafiği



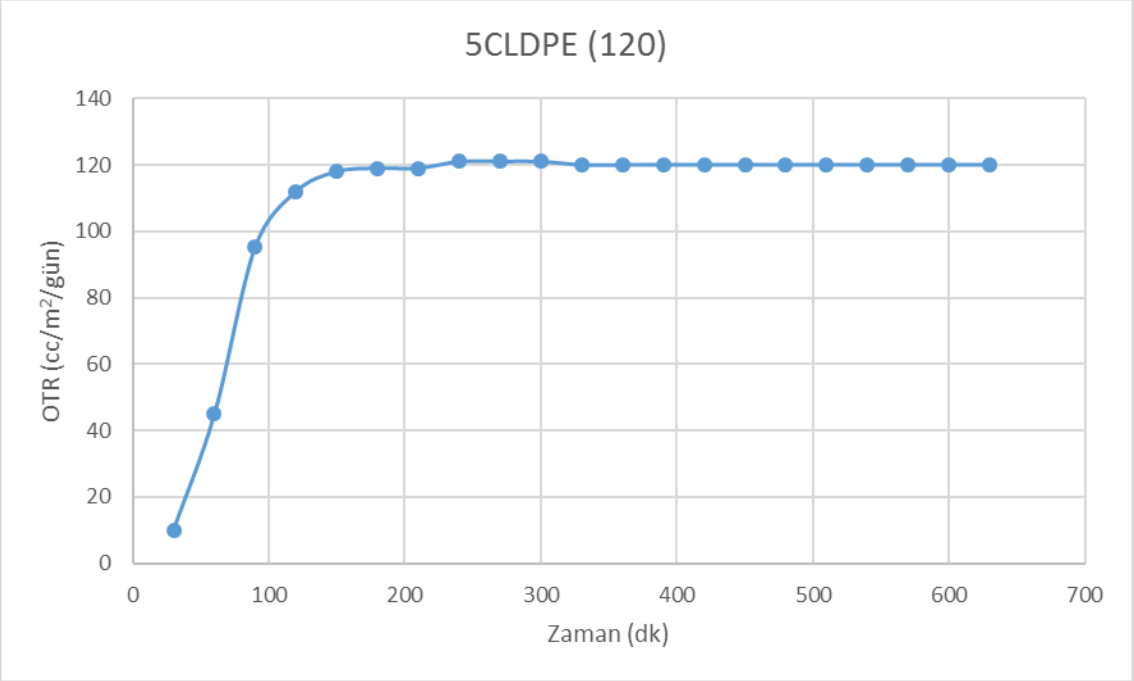
Şekil 4. 27 0.5CLDPE için OTR değerlerinin zamana karşı cihaz tarafından çizilen grafiği



Şekil 4. 28 5CLDPE için OTR değerlerinin zamana karşı cihaz tarafından çizilen grafiği



Şekil 4. 29 0.5CLDPE numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği



Şekil 4. 30 5CLDPE numunesinin OTR sonuçlarının zamana bağlı grafiği

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada HDPE/ZnO, LDPE/ZnO şeklinde ikili numuneler ve HDPE/Kil/ZnO üçlü numuneler çift vidalı ekstrüder cihazı kullanarak hazırlanmıştır. İlk aşamada HDPE ile hazırlanan numunelerde Ticari ZnO ile çalışılmıştır ve Ticari ZnO, %0.5, %1 ve %3 oranlarında HDPE ile karıştırılarak numuneler hazırlanmıştır. Bu numunelerin oksijen geçirgenlik değerlerine bakıldığında en iyi sonucun %6'lık bir düşüşle 0.5CHDPE numunesinde olduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonuç doğrultusunda kendi laboratuvarlarımızda üretmiş olduğumuz çubuk morfolojisindeki ZnO'ya VTES ile yüzey modifikasyonu uygulaması yapılmış ve Ticari ZnO'da en iyi sonucu veren %0.5 oranında HDPE ile çift vidalı ekstrüderde hazırlanmış olup oksijen geçirgenliği incelenmiştir. L/D oranı 13.3 olan çubuk morfolojisindeki ZnO ile hazırlanan 0.5TrRVHDPE numunesinin, L/D oranı 2.3 olan Ticari ZnO ile hazırlanan 0.5CHDPE numunesine göre daha az bariyer özelliği göstermiştir. Bunun nedeninin aglomerasyon sonucu iyi bir karışım sağlanamadığından olduğu düşünülmektedir.

Daha sonraki aşamada, HDPE ile %5 Nanokil karıştırılmış ve kontrol numunesine(boş HDPE) göre OP değerleri incelenmiştir. HDPE5Nk numunesinde, kontrol numunesinin OP sonucuna göre %7'lik bir düşüş göstermiştir ve çalışmanın HDPE ile yapılan bundan sonraki aşamalarında nanokil oranı %5 olacak şekilde devam edilmiştir.

İki farklı yüzey modifikasyonu uygulamasının oksijen geçirgenliği üzerindeki etkilerinin incelenmeleri için HDPE ile ağırlıkça %5 oranında kil nanopartikülleri ve kendi üretimimiz olan çubuk morfolojisindeki ve ağırlıkça %0.5 oranında ZnO'ler

kullanılmıştır. ZnO'ler VTES ve Stearik asit ile yüzey modifikasyonu uygulamasına tabi tutulmuştur. Hazırlanan numunelerden VTES ile yüzey modifikasyonu uygulanan HDPE5Nk0.5TrRV numunesinin, stearik asit ile yapılan yüzey modifikasyonuna göre daha iyi sonuç verdiği gözlenlenmiştir ancak çalışmanın devamına fiyat açısından daha ekonomik olan stearik asit ile devam edilmiştir.

Çubuk morfolojisinde üretilen ve stearik asit ile yüzey modifikasyonu uygulaması yapılan ZnO'lerin değişik oranlarının oksijen geçirgenlik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. En iyi değeri %1 oranında ZnO ile yapılan HDPE5Nk1TrRS numunesinin verdiği görülmüştür. Yaklaşık olarak %12'lik bir düşüş gerçekleşmiştir. Burada elde edilen en iyi değer %1 olduğu için kendi üretimimiz olan ikiz kristal morfolojisindeki ZnO'ler ve kil ile hazırlanan numunelerde yapılan çalışmada %1 ve %1.5 oranlarında ZnO kullanılarak numuneler hazırlanmıştır. ZnO'larda stearik asit ile yüzey modifikasyonu uygulaması yapılmıştır ve sonuçlar incelendiğinde %1.5'lik oranda ZnO ile hazırlanan HDPE5Nk1.5TrWS numunesinin %1'lik HDPE5Nk1TrWS numunesine göre daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. %1'lik numunede yaklaşık olarak %6'lık bir düşüş gözlenmiş olup, %1.5'lik numunede ise yaklaşık olarak %10'luk bir düşüş elde edilmiştir.

HDPE ile yapılan çalışmalarda en son olarak yüzey modifikasyonu uygulamasının oksijen geçirgenliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Buna amaçla hazırlanan ilk numune stearik asit ile yüzey modifikasyonu uygulanmış ikiz kristal morfolojisindeki ZnO, nanokil ve HDPE ile hazırlanan HDPE5Nk1.5TrWS numunesidir. Diğer numune ise, yüzey modifikasyonunun uygulanmadığı ikiz kristal morfolojisindeki ZnO ile hazırlanan HDPE5Nk1.5UW numunesidir. Her iki numune de ağırlıkça %1.5 oranında ZnO içerecek şekilde hazırlanmış olup OP değerleri değerlendirilmiştir. Buna göre yüzey modifikasyonu uygulamasının yapıldığı numunenin, yüzey modifikasyonu uygulaması yapılmayan numuneye göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Yüzey modifikasyonu uygulamasının hazırlanan numunelerde ZnO'nun daha iyi dağılım göstermesini sağlamaktadır. Daha iyi dağılımın olduğu numunelerde ise oksijenin film içinden ilerlemesi için gerekli yolu uzamaktadır ve bu da daha iyi bariyer özellikleri görülmesini sağlamaktadır.

Çalışmanın son aşamasında toz LDPE ile çalışılmıştır. %0.5, %1 ve %5 oranlarında Ticari ZnO ile hazırlanan numunelerin her birinde oksijen geçirgenliğinde düşüş gözlenmiştir. En iyi sonucu %5'lik numune olan 5CLDPE numunesinin gösterdiği ve bu düşüşün %14 olduğu görülmektedir.

Tüm sonuçlar dikkate alındığında nanokil ilavesinin ve yüzey modifikasyonlu ZnO uygulamalarının HDPE ile hazırlanan üçlü numunelerinde oksijen geçirgenliği üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Biron, M., (2013). Thermoplastics and Thermoplastic Composites, Second Edition, Elsevier Ltd., Oxford.

[2] Altan, M. ve Yıldırım, H., (2014). "Nano ZnO Takviyeli Yüksek Yoğunluklu Polietilenin Antibakteriyel ve Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesinde Nano Partikül Modifikasyonunun Etkisi", Mühendis ve Makine, 55(649):38-42.

[3] Pavlidou, S. ve Papaspyrides, C. D., (2008). "A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites", Progress in Polymer Science, 33:1119-1198.

[4] Paul, D. R. ve Robesen, L. M., (2008). "Polymer Nanotechnology: Nanocomposites", Polymer, 49:3187-3204.

[5] Tewari, G., (200). Centralized Packaging of Retail Meat Cuts, A thesis submitted to the faculty of graduate studies in partial fulfilment of the requirements for the degree of doctor of philosophy, Department of Biosystems Engineering, Canada.

[6] Gnanaraj, J., (2000). Evaluation of Oxygen Transmission Rate of Packaging Films on Growth of Clastridium Sporogenes and Media Oxidation Reduction Potencial in Packaged Seafood Simulating Media, Master Thesis, University of Florida, USA.

[7] T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Çevre Sağlığı, Gıda Maddelerinde Kullanılan Ambalajlar, www.megep.meb.gov.tr, Ankara 2011.

[8] Siracusa, V., (2012). "Food Packaging Permeability Behaviour: A Report", International Journal of Polymer Science, 2012:11, Article ID 302029.

[9] Silvestre, C., Duraccio, D. Ve Cimmino, S., (2011). "Food Packaging Based on Polymer Nanomaterials", Progress in Polymer Science, 36:1766-1782

[10] Han, J. H., (2000). "Antimicrobial Food Packaging", Food Technology, 54(3):56-65; Derleyen: Ahvenainen, R., (2003). Novel Food Packaging Techniques, Woolhead Publishing Limited, England.

[11] Hecer, C., (2012). "Et Teknolojisinde Ambalajlama Yöntemleri", Uludağ Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi, 31(1):57-61.

[12] Şen, F. ve Üçkardaş, A., (2013). "Dönen ve Sıcaklık Etkisindeki Termoplastik Matrisli Kompozit Diskteki Isıl Gerilmeler", Journal of Polytechnic, 16(3):97-104.

[13] Şen, F., Palancıoğlu, H. ve Aldaş, K., (2010). "Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları", Electronic Journal of Machine Technologies, 7(1):111-118.

[14] Jordan, J., Jacob, J. K., Tannenbaum, R., Sharaf, A. M. ve Jasiuk, J., (2015). "Experimental Trends in Polymer Nanocomposites – A Review", Material Science and Engineering, 393:1-11

[15] Science and Technology Organization, Nanotechnology Aerospace Applications, https://www.cso.nato.int/pubs/rdp.asp?RDR=RTO-EN-AVT-129, 24 Şubat 2016.

[16] Olad, A., Polymer/Clay Nanocomposites, Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites, http://www.intechopen.com/books/advances-in-diverse-industrial-applications-of-nanocomposites/polymer-clay-nanocomposites, 21 Şubat 2016.

[17] Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Kurauchi, T. ve Kamigaito, O. J., (1993). "Swelling Behaviour of Montmorrillonite Cation Exchanged for V-amino acids by Ɛ caprolactom", Journal of Material Research, 8(5):1174-1178.

[18] Parahat, A., (2013). Poliolefinlerde Oksijen Gaz Geçirgenliğine Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[19] Fornes, T. D. ve Paul, D. R., (2003), "Formation and Properties of Nylon 6 Nanocomposites", Polimeros: Ciencia e Technologia, 13(4):212-217.

[20] Okada, A., Kawasumi, M., Usuki, A., Kojima, Y., Fukushima, Y., Kurauchi, T. ve Kamigaito, O., (1993), "Synthesis of Nylon-6/clay Hybrids", Journal of Materials Research, 8:1179-1183.

[21] Sheng, N., Boyce, M. C., Parks, D. M., Rutledge, G. C., Abes, J. I. ve Cohen, R. E., (2004). "Multiscale Micromechanical Modelling Of Polymer/Clay Nanocomposites And The Effective Clay Particle", Polymer, 45(2):487-506.

[22] Celep, Ş., (2007). Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[23] Lebaron, C. P., Wang, Z. ve Pinnavaia, J. T., (1999). "Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: An Overview", Applied Clay Science, 15:11-29.

[24] Hacettepe Üniversitesi, Nanokompozitler, www.polymer.hacettepe.edu.tr/webim/msen/undergraduate/NNT602/nano_composites2.pdf., 25 Şubat 2016.

[25] Giannelis, E. P., (1996). "Polymer Layered Silicate Nanocomposite", Advanced Materials, 8:29-35.

[26] Giannelis, E. P., Krishnamoorti, R. ve Manias, E., (1999). “Polymer-Silicate Nanocomposites: Model System for Confined Polymers and Polymer Brushes”, Advanced Polymer Science, 138:107-147.

[27] Vaia, R. A., Price, G., Ruth, P. N., Nguyen, H. T. ve Lichtenhan, J., (1999). “Polymer/Layered Silicate Nanocomposites as High Performance Ablative Materials”, Applied Clay Science, 15:67-92.

[28] Biswas, M. ve Sinha Ray, S., (2001). “Recent Progress in Synthesis and Evaluation of Polymer-Montmorillonite Nanocomposites”, Advanced Polymer Science, 155:167-221.

[29] Giannelis, E. P., (1998). “Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications”, Applied Organomettalic Chemistry, 12:675-680.

[30] Xu, R., Manias, E., Synder, A. J. ve Runt, J., (2001). “New Biomedical Poly(urethane uera)-Layered Silicate Nanocomposites”, Macromolecules, 34:337-339.

[31] Bharadwaj, R. K., (2001). “Modelling The Barrier Properties Of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites”, Macromolecules, 34:1989-1992.

[32] Messersmith, P. B. ve Giannelis, E. P., (1995). “Synthesis And Barrier Properties Of Poly(Ɛ-Caprolactone-)-Layered Silicate Nanocomposites”,Journal of Polymer Science, Par A: Polymers Chemistry, 33:1047-1057.

[33] Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T. ve Kamigaito, O., (1993). “Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid”, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 31:2493-2498.

[34] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Fukushima, Y., Okada, A., Kurauchi, T. ve Kamigaito, O., (1993). “Mechanical Properties of Nylon 6 – Clay Hybrid”, Journal of Material Research, 8:1185-1189.

[35] Gilman, J. W., Kashiwagi, T.ve Lichtenhan, J. D., (1997). “Flammability Studies of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites”, Sampe Journal, 33:40-45.

[36] Gilman, J. W., (1999). “Flammability and Thermal Stability Studies of Polymer-Layered Silicate(clay) Nanocomposites”, Applied Clay Science, 15:31-49.

[37] Dabrowski, F., LeBras, M., Bourbigot, S., Gilman, J. W. ve Kashiwagi, T., (1999). “PA-6 Montmorillonite Nanocomposites in Intumescent Fire Retarded EVA”, Proceedins of the Eurofillers’99, 6-9 September 1999, Lyon – Villeurbanne, France.

[38] Bourbigot, S., LeBras, M., Dabrowski, F., Gilman, J. W. ve Kashiwagi, T., (2000). “PA-6 Clay Nanocomposite Hybrid as Char Forming Agent in Intumescent Formulations”, Fire and Materails, 24:201-208.

[39] Gilman, J. W., Jackson, C. L., Morgan, A. B., Harris Jr, R.,Manias, E., Giannelis, E. P., Wuthenow, M., Hilton, D. ve Phillips, S. H., (2000). “Flammability Properties Of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites, Polypropylene And Polystyrene Nanocomposites”, Chemistry of Materials, 12:1866-1873.

[40] Sinha Ray, S., Yamada, K., Okamoto, M. ve Ueda, K., (2002). "New Polyactide/Layered Silicate Nanocomposite: A Novel Biodegradable Material", Nano Letters, 2:1093-1096.

[41] Qian, L. ve Hinestroza, J. P., (2004). "Application of Nanotechnology for High Performance Textiles", Journal of Textile and Apparel, Technology and Management, 4(1):1-7.

[42] Erkan, G., Erdoğan, Ü. H. ve Kayacan, O., (2005), "Tekstil Sektöründe Nano-Teknoloji Uygulamaları", Tekstil Teknolojileri ve Tekstil Makinaları Kongresi, 11-12 Kasım 2015, Gaziantep, 19-27.

[43] Göcek, İ., Kurşun, S. ve Küçük, G., (2006), "Tekstil Endüstrisinde Nanoteknoloji Uygulamaları", Tekstil Teknoloji, 54-65.

[44] Özdoğan, E., Demir, A. ve Seventekin, N., (2006). "Lotus Etkili Yüzeyler", Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi, 16(1):287-290.

[45] Özdoğan, E., Demir, A. ve Seventekin, N., (2006). "Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları (Bölüm 2)", Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi, 16(4):225-229.

[46] Alexandre, M. ve Dubois, P., (2000). "Polymer Layered Silicate Nanocomposites: Preperation, Properties and Uses of New Class of Materials", Material Science and Engineering, 28:1-63.

[47] Singh, G., Joyce, M. E., Beddow, J. ve Mason, J. T., (2012). "Evaluation of Antibacterial Activity of ZnO Nanoparticles Coated Sonochemically onto Textile Fabrics", Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Science, 2(1):106-120.

[48] Fischer; H., (2003). "Polymer Nanocomposites: From Fundamental research to Spesific Applications", Material Science and Engineering, 23:763-772.

[49] Lagaly, G., (1999). "Introduction: From Clay Mineral – Polymer Interactions to Clay Mineral – Polymer Nanocomposites", Applied Clay Science, 15:1-9.

[50] Varlot, K., Reynaud, E., Kloppfer, M. H., Vigier, G. ve Varlet, J., (2001). "Clay – Reinforced Polyamide: Preferential Orientation of the Montmorillonite Sheets and The Polyamide Crystalline Lamellae", Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 39:1360-1370.

[51] Oriakhi, C., (1998). "Nano Sandwiches", Journal of the Brezilian Chemical Society, 34:59-62.

[52] Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M. ve Gorga, E. R., (2006). "Review Article: Polymer – Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application: An Overview", Journal of Composite Materials, 40(17):1511-1575.

[53] Lan, T., Kaviratna, P. D. ve Pinnavai, T. J., (1995). "Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites", Chemistry of Materials, 7(11):2144-2150.

[54] Singh, N. B., Rai, S. ve Agarwal, S., (2014). "Polymer Nanocomposites and Cr(VI) Removal From Water", Journal of Nanoscience and Technology,1(1):1-10.

[55] Özden, G., (2004). Synthesis and Characterization of Polystyrene Clay Nanocomposites, Yüksek Lisans Tezi, Graduate School of Natural and Applied Science of Middle East Technical University, Ankara.

[56] Kornmann, X., Linderberg, H. ve Bergund, L. A., (2001). "Synthesis of Epoxy – Clay Nanocomposites: Influence of the Nature of the Curing Agent on Structure", Polymer, 42:4493-4499.

[57] Zanetti, M., Lomakin, S. ve Camino, G., (2000). "Polymer Layered Silicate Nanocomposites", Macromolecular Materials and Engineering, 279(1):1-9.

[58] Ray, S. S. ve Okamoto, M., (2003). "Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing", Progress in Polymer Science, 28(11):1539-1641.

[59] Middleman, S.,(1997). Fundamentals of Polymer Processing, McGraw Hill Book Co., New York.

[60] Harper, C. A., (2000). Modern Plastics Handbook, McGraw Hill Professional Publishing, USA.

[61] Kroschwitz, J. I. ve Mark, H. F., (2003). Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Third Edition, Wiley Interscience Publication, New York.

[62] Wilson Jr, O. C., Olurunyolemi, T., Jaworoski, A., Barum, L., Young, D., Siriwat, K., Dickens, E., Oriakhi, C. ve Lerner, M., (1999). "Surface and Interfacial Properties of Polymer – Intercalated Layered Double Hydroxide Nanocomposites", Applied Clay Science, 15:265-279.

[63] Oriakhi, O. C., Farr, I. V. ve Lerner, M. M., (1997). " Thermal Characterization of Poly(styrene sulfonate)/Layered Double Hydroxide Nanocomposite", Clays and Clay Minerals, 45:194-202.

[64] Monsivais-Barron, A. J., Bonilla-Rios, J., Ramos de Valle, L. F. ve Palacios, E., (2013). "Oxygen Permeation Properties of HDPE-Layered Silicate Nanocomposites", Polymer Bulletin, 70(3):939-951.

[65] Gabriel, H. L., History and Physical Chemistry of HDPE, http:/plasticpipe.org/pdf/chapter-1_history_physical_hdpe.pdf, 25 Şubat 2016.

[66] New Zealand Institute of Chemistry, The Manufacture of Polyethylene, nzic.org.nz/ChemProcesses/polymers/10J.pdf, 26 Şubat 2016.

[67] Ekşi, O., (2007). Plastik Esaslı Malzemelerin Isıl Şekil Verme Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

[68] Pascu, M. ve Vasile, C., (2005). Practical Guide to Polyethylene, Repra Publishing, UK.

[69] Yaşar, H., (2001). Plastik Dünyası Bölüm 2, MMO Yayınları, 2. Baskı, Ankara.

[70] Gajdos, J., Galic, K., Kurtanjek, Z. ve Cikovic, N., (1999). "Gas Permeability and DSC Characteristics of Polymers Used in Food Packaging", Polymer Testing, 20:49-57.

[71] Er, Ö. O., (2006). 6FDA Bazlı Kopoliimidlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[72] Taş, E. ve Ayhan, Z., (2006). "Gıda – Plastik Ambalaj Sistemlerinde Geçirgenlik ve Geçirgenliği Etkileyen Faktörler",Türkiye 9. Gıda Kongresi, 24-26 Mayıs 2006, Bolu.

[73] Xu, B., Zheng, Q., Song, Y. ve Shangguan, Y., (2006). "Calculating Barrier Properties of Polymer/Clay Nanocomposites: Effects of Clay Layers", Polymer, 47:2904-2910.

[74] Duncan, B., Urquhart, J. ve Roberts, S., (2015). "Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers", NPL Reports, UK.

[75] Soarnol, Gas Barriers: An Introduction on Bsic Reference 4, www.soarnol.com/eng/solution/solution050303.html, 29 Şubat 2016.

[76] Klopffer, M. H. ve Flaconneche, B., (2001). "Transport Properties of Gasesin Polymers: Bibliographic Review", Oil & Gas Science and Technology, 56(3):223-244.

[77] Crank, Jve Park, G. S., (1968). Diffusion in Polymers, Academic Press Incorporated, New York.

[78] Stannett, V., (1978). "The Trasnport of Gases in Synthetic Polymeric Membranes: A Historic Perspective", Journal of Membrane Science, 3:97-115.

[79] Carrera, C. M., Erdmann, E. ve Destefanis, A. H., (2013). "Barrier Properties and Structural Study of Nanocomposite of HDPE/Montmorillonite Modified with Polyvinylalcohol", Journal of Chemistry, 13:7, Article ID 679567.

[80] Soarnol, Gas Barriers: An Introduction Basic Reference 6, www.soarnol.com/eng/solution/solution060313.html, 29 Şubat 2016.

[81] Gorrasi, G., Tortora, M., Vittoria, V., Pollet, E., Lepoittevin, B., Alexandre, M. ve Dubois, P., (2003). "Vapor Barrier Properties of Polycaprolactone Montmorillonite Nanocomposites: Effect of Clay Dispersion", Polymer, 44:2271-2279.

[82] Howard, R. N., (1973). The Physics of Glassy Polymers, 1st Edition, Apllied Science Publishers, Londra

[83] Peppas, N. A. ve Peppas, L. B., (1994). "Water Diffusion and Sorption Amorphous Macromoleculer Systems and Foods", Food Engineering, 22(1-4):189-210.

[84] Stern, S. A., Fang, S. M. ve Frisch, H. L., (1972). "Effect of Pressure on Gas Permeability Coefficients: A New Application of "Free Volume" Theory", Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, 10:201-219,575.

[85] Stern, S. A., Sampat, S. R. ve Kulkarni, S. S., (1986). "Test of a "Free Volume" Model of Gas Permeation Through Polymer Membranes, II. Pure Ar, SF_6, CF_4 and $C_2H_2F_2$ in Polyethylene", Polymer Physics, 24(10):2149-2166.

[86] Sournal, Gas Barriers: An Introduction on Basic Reference 2, www.soarnol.com/eng/solution/solution040507.html, 29 Şubat 2016.

[87] Adhikari, B. ve Majumdar, S., (2004). "Polymers in Sensor Applications", Progress in Polymer Science, 29:699-766.

[88] Weiss, D. K., (1997). "Paint and Coatings: A Mature Industry in Transition", Progress in Polymer Science, 22:203-245.

[89] Bolto, A. B., (1995). "Soluble Polymers in Water Purification", Progress in Polymer Science, 20:987-1041.

[90] Sionkowska, A., (2011). "Current Research on the Blends of Natural and Synthetic Polymers as New Biomaterials: Review", Progress in Polymer Science, 36:1254-1276.

[91] Crosby, J. A ve Lee, Y. J., (2007). "Polymer Nanocomposites: The "Nano" Effect on Mechanical Properties", Polymer Reviews, 47(2):217-229.

[92] Balazs, A.C., Emrick, T. ve Russell, T. P., (2006). "Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet", Science, 314(5802):1107-1110.

[93] Devendra, R., Hatzikiriakos, G. S. ve Vogel, R., (2006). "Rheology of Metallocene Polyethylene-based Nanocomposites: Influence of Graf Modification", Journal of Rheology, 50:415-435.

[94] Picard, E., Gauthier, H., Gerard, J. F. ve Espuche, E., (2007). "Influence of the Intercalated Cations on the Surface Energy of Montmorillonites: Consequences for the Morphology and Gas Barrier Properties of Polyethylene/Montmorillonites Nanocomposites", Journal of Colloid and Interface Science, 307(2): 367-376.

[95] Sharif-Pakdaman, A., Morshedian, J. ve Jahani, Y., (2012). "Effect of Organoclay and Silane Grafting of Polyethylene on Morphology, Barierity and Rheological Properties of HDPE/PA6 Blends", Journal of Applied Polymer Science, 127:1211-1220.

[96] Ercan, N. Durmuş, A., Soyubol, G., Kaşgöz, A. ve Aydın, İ., (2010). "Rheological and Barrier Properties of HDPE/Clay Nanocomposites Compatibilized by an Ox-Pe Blend", Academic Journal of Manufacturing Engineering, 8(1):55-60.

[97] Lotti, C., Isaac, S. C., Branciforti, C. M., Alves, M. V. R., Libeman, S. ve Bretas, E. S. R., (2008). "Rheological, Mechanical and Transport Properties of Blown Films of High Density Polyethylene Nanocomposites", European Polymer Journal, 44:1346-1357.

[98] Li, S. C. ve Li, Y. N., (2010). "Mechanical and Antibacterial Properties of Modified Nano-ZnO/High Density Polyethylene Composite Films with a Low Doped Content of Nano-ZnO", Journal of Applied Polymer Science, 116:2965-2969.

[99] Zaporozhets, A. M., Rustamova, G. C., Timoshenko, S. N., Nikolaichik, V. I., Dembo, A. K., Savilov, V.S., Kholos, I. I., Avilov, S. A. ve Gubin, S. P., (2012). "Nanocomposite Materials based on ZnO and Fe3O4 Nanoparticles in a Polymer Martix", Journal of Physics: Conference Series, 345:012023.

[100] Yana, L., KyongHo, C. ve Qinghui, H., (2011). "Preparation and Properties Research of Modified Nano-ZnO/HDPE Composite Films", Advanced Materials Research, 174:450-453.

[101] Ersoy, S. ve Taşdemir, M., (2012). "Zinc Oxide (ZnO), Magnesium Hydroxide [Mg(OH)2] and Calcium Carbonate (CaCO3) filled HDPE Polymer Composites: Mechanical, Thermal and Morphological Properties", Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 24(4):93-104.

[102] Redhwi, H. H., Siddiqui, N. M., Andrady, L. A. ve Syed, H., (2013). "Durability of LDPE Nanocomposites with Clay, Silica and Zinc Oxide II. Weatherability of the Nanocomposites", Polymer Composites, 34:1878-1883.

[103] Redhwi, H. H., Siddiqui, N. M., Andrady, L. A. ve Syed, H., (2013). "Durability of LDPE Nanocomposites with Clay, Silica and Zinc Oxide Part I: Mechanical Properties of the Nanocomposite Materials", Journal of Nanomaterials, 2013:6, Article ID 654716.

[104] Horst, F. M., Quinzani, M. L. ve Failla, D. M., (2012). "Rheological and Barrier Properties of Nanocomposites of HDPE and Exfoliated Montmorillonite", Journal of Thermoplastic Composite Materials, 27(1):106-125.

[105] Campos-Reqvena, H. V., Rivas, L. B., Peres, A. M., Contreras, D. ve Munoz, E., (2012). "Optimization of Processing Parameters for the Synthesis of Low-Density Polyethylene/Organically Modified Montmorillonite Nanocomposites Using X-Ray Diffraction with Experimental Design", Polymer International, 62:548-553.

[106] Khalili, S., Masoomi, M. ve Bagheri, R., (2012). "The Effect of Organo-Modified Montmorillonite on Mechanical and Barrier Properties of Linear Low-Density Polyethylene/Low Density Polyethylene Blend Films", Journal of Plastic Film & Sheeting, 29(1): 39-55.

[107] Zamirian, S., (2013). "Comparative Study of Mechanical Properties on LDPE/Clay and LDPE-g-MA/Clay Nanocomposites For Film Packaging Applications", Journal of Materials and Environmetal Science, 4(5): 685-690.

[108] Zhong, Y., Jones, D., Zheng, Y., Hetzer, M. ve De Kee, D., (2007). "Mexhanical and Oxygen Barrier Properties of Organoclay-Polyethylene Nanocomposite Films", Polymer Engineering and Science, 47(7): 1101-1107.

[109] Prabhu, R., Harish Babu, B., Selvamuthulcumer, M. ve Poiyyamozhi, (2014). "Nanocomposites in Food Packaging", International Journal of Recent Technology and Engineering, 2(6):18-21.

[110] Mrkic, S., Galic, K. ve Ivankovic, M., (2007). "Effect of Temperature and Mechanical Stress on Barrier Properties of Polymeric Films Used for Food Packaging", Journal of Plastic Film & Sheeting, 23:239-256.

[111] Sirocic, P. A., Rescek, A., Scetar, M., Krehula, K. L. ve Hrnjak-Murgic, Z., (2013). "Development of Low Density Polyethylene Nanocomposites Films for Packaging", Polymer Bulletin, 71:705-717.

[112] Mrkic, S., Galic, K., Ivankovic, M., Hamin, S. ve Cikovic, N., (2006). "Gas Transport and Therman Characterization of Mono- and Di Polyethylene Films Used For Food Packaging", Journal of Applied Polymer Science, 99:1590-1599.

[113] Kanehashi, S., Kusakabe, A., Sato, S. ve Nagai, K., (2010). "Analysis of Permeability; Solubility and Diffusivity of Carbon Dioxide; Oxygen; and Nitrogen in Crystalline and Liquid Crystalline Polymers", Journal of Membrane Science, 365:40-51.

[114] Fujishimaa, A., Rao, T. N. ve Tryk, D. A., (2000). "Titanium Dioxide Photocatalysis", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Biology, Photochemistry Reviews, 1:1-21.

[115] Maness, P. C., Smolinki, S., Blake, D. M., Huang, Z., Wolfrum, E. J. ve Jacoby, W. A., (1999). "Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO2 Reaction, Toward an Understanfing of Its Killing Mechanism", Applied Environmental Microbiology, 65:4094-4098.

[116] Yamamoto, O., (2001). "Influence of Particle Size on the Antibacterial and Activity of Zinc Oxide", International Journal of Inorganic Materials, 3:643-646.

[117] SIDPEC, HDPE, HD5403EA, www.sidpec.com/PageDetails.aspx?MenuID=3, 22 Şubat 2016.

[118] Özuğur Yazılım Mekatronik Plastik san. Tic. Ltd. Şti. Firması internet sitesi, tozplastik.com/urunlerimiz/, 22 Şubat 2016.

[119] Nanomer Products for Polyolefin Nanocomposites, "Product Characteristics", http://www.nanocor.com/techsheets/P802.pdf, 24 Şubat 2016.

[120] Akın, B. M. ve Öner, M., (2012). "Aqueous Pathways for Formation of Zinc Oxide Particles in the Presence of Carboxymethyl Inulin", Research on Chemical Intermediates, 38:1511-1525.

[121] Sigma-Aldrich, http://www.sigmaaldrich.com/sigma-aldrich/home.html, 19 Şubat 2016.

[122] TermPhos, www.thermphos.com.cn/en/index.asp, 18 Şubat 2016.

[123] Merck, http://www.merck.com.tr/tr/index.html, 20 Şubat 2016.

[124] Systech Illınois, Oxygen Permeation Analyzer 8001, www.systechillinois.com/en/oxygen-permeationanalyzer-8001_568.html, 24 Şubat 2016.

[125] Iyer, A. K., Schuenemon, T. G. ve Torkelson, M. J., (2015). "Celluluse Nanocrystal/Polyolefine Biocomposites Prepared by Solid-State Shear Pulverization: Superior Dispersion Leading to Synergistic Property Enchancements", Polymer, 56:464-475.

[126] Kittinaovarat, S. ve Suthamnor, W., (2009). “Physical Properties of Polyolefin/Bamboo Chorcoal Composites”, Journal of Metals, Materials and Minerals, 19(1):9-15.

[127] Matei, A., Cernica, I., Cadar, O., Roman, C. ve Schipo, V. (2008). “Synthesis and Characterization of ZnO-Polymer Nanocomposites”, International Journal of Material Forming, 1(1):767-770.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Tolga YARDIM

Doğum Tarihi ve Yeri : 19.08.1989, KADIKÖY

Yabancı Dili : İngilizce, Almanca

E-posta : tolgayardim@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Y.Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	-
Lisans	Çevre Mühendisliği	Kocaeli Üniversitesi	2011
Lise	Sayısal	Mustafa Saffet Anadolu Lisesi	2007

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2015-…	OMN KİMYA	Satış Şefi

YAYINLARI

Bildiri

1. Ilhan, B., Bekat, T., Yardım, T., ve Öner, M., (2014). "The effect of ZnO Crystals Synthesized in the Presence of Carboxymetyhyl Inulin Biopolymer on the Properties of LDPE Polymer", 2nd International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials, 15-17 October 2014, Nice, France.

Proje

1. Polipropilenin Bariyer ve Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Proje No 2013-07-01-KAP05.