YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİPROPİLEN – KİL NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE GAZ GEÇİRGENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kimya Mühendisi Ayla NECİPOĞLU

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mualla ÖNER (YTÜ)

İSTANBUL, 2011

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ v

KISALTMA LİSTESİ vii

ŞEKİL LİSTESİ viii

ÇİZELGE LİSTESİ x

ÖNSÖZ xi

ÖZET xii

ABSTRACT xiii

1. GİRİŞ 1

2. POLİMER – KİL NANOKOMPOZİTLER 2

2.1 Polimer – Kil Nanokompozit Çeşitleri 3
2.1.1 Mikrokompozit Yapı 3
2.1.2 Aralanmış Tabakalı Nanokompozit Yapı 4
2.1.3 Dağılmış Ya da Dağıtılmış Nanokompozit Yapı 4
2.2 Poliolefin - Kil Nanokompozit Bileşenleri 5
2.2.1 Polipropilen 5
2.2.1.1 Polipropilenin Yapısı Ve Özellikleri 5
2.2.1.2 Polipropilenin Avantajları 7
2.2.1.3 Polipropilenin Kullanım Alanları 7
2.2.2 Silikat Tabakalarının Morfolojisi Ve Özellikleri 8
2.2.3 Uyumlaştırıcı Ajan 9
2.2.4 Polipropilen – Kil Nanokompozitler 13
2.2.5 Polipropilen – Kil Nanokompozitlerin Sentezlenmesi 14
2.2.5.1 Eş – Anlı (In – Situ) Polimerizasyon Metodu 14
2.2.5.2 Çözeltide (Solution) Harmanlama Metodu 14
2.2.5.3 Eriyikle Harmanlama (Melt Intercalation) Metodu 15
2.2.5.3.1 Ekstrüksyon Sistemi 16
2.3 Bariyer Özellikleri 18
2.3.1 Polimerlerde Kütle Transferi 19
2.3.1.1 Serbest Hacim ve Amorf Polimerler 19
2.3.1.2 Yarı-Kristal Polimerler 20
2.3.2 Nanokompozitlerin Geçirgenliği 21
2.3.3 Gaz Geçirgenliği Teorisi 22
2.4 Polipropilen/Kil Nanokompozitler İle İlgili Yapılmış Çalışmalar 25

3. DENEYSEL UYGULAMALAR 29

3.1 Kullanılan Malzemeler 29
3.2 Ekipmanlar 30
3.3 Deneysel Prosedür 32
3.4 Polipropilen – Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması 35
3.5 Polipropilen – Kil Nanokompozitlerin Karakterizasyonu 35

3.5.1 Morfolojik Analiz 35
3.5.1.1 XRD 35
3.5.2 Termal Analiz 36
3.5.2.1 DSC 36
3.5.3 Akış Karakteristiği 37
3.5.3.1 Eriyik Akış İndeksi 37
3.5.4 Bariyer Özellikleri 38
3.5.4.1 Oksijen Geçirgenliği Ölçüm Cihazı 38

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME 40

4.1 Morfolojik Analiz 40
4.2 Termal Analiz 44
4.3 Bariyer Özellikler 50

5. TARTIŞMA 64

KAYNAKLAR 65

EKLER 69

Ek 1 PP01 'in XRD diyagramı 71
Ek 2 PP01 'in $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı 71
Ek 3 PP01.%7KM XRD diyagramı 72
Ek 4 PP01.%7KM 'in $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı 72
Ek 5 PP01.%7K XRD diyagramı 73
Ek 6 PP01.%7K 'in $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı 73
Ek 7 PP01.%3K XRD diyagramı 74
Ek 8 PP01.%3K 'nın $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı 74
Ek 9 PP01.%3KM XRD diyagramı 75
Ek 10 PP01.%3KM 'nin $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı 75
Ek 11 PP02 'nin XRD diyagramı 76
Ek 12 PP02 'nin $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı 76
Ek 13 PP02.%7K 'nın XRD diyagramı 77
Ek 14 PP02.%7K 'nın $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı 77
Ek 15 PP02.%3KM 'nin XRD diyagramı 78
Ek 16 PP02.%3KM 'nin $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı 78
Ek 17 PP03 'ün XRD diyagramı 79
Ek 18 PP03 'ün $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı 79
Ek 19 PP03.%7K 'nın XRD diyagramı 80
Ek 20 PP03.%7K 'nın $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı 80
Ek 21 Nanokilin XRD diyagramı 81
Ek 22 Nanokilin $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı 81
Ek 23 PP01 'in DSC Diyagramı 82
Ek 24 PP01.%3K'nın DSC diyagramı 82
Ek 25 PP01.%3KM'nin DSC diyagramı 83
Ek 26 PP01.%5K'nın DSC diyagramı 83
Ek 27 PP01.%5KM'nin DSC diyagramı 84
Ek 28 PP01.%7K'nın DSC diyagramı 84
Ek 29 PP01.%7KM'nin DSC diyagramı 85
Ek 30 PP02'nin DSC diyagramı 85
Ek 31 PP02.%3K'nın DSC diyagramı 86
Ek 32 PP02.%3KM'nin DSC diyagramı 86

Ek 33 PP02.%5K'nın DSC diyagramı 87
Ek 34 PP02.%5KM'nin DSC diyagramı 87
Ek 35 PP02.%7K'nın DSC diyagramı 88
Ek 36 PP02.%7KM'nin DSC diyagramı 88
Ek 37 PP03'ün DSC diyagramı 89
Ek 38 PP03.%3K'nın DSC diyagramı 89
Ek 39 PP03.%3KM'nin DSC diyagramı 90
Ek 40 PP03.%5K'nın DSC diyagramı 90
Ek 41 PP03.%5KM'nin DSC diyagramı 91
Ek 42 PP03.%7K'nın DSC diyagramı 91
Ek 43 PP03.%7KM'nin DSC diyagramı 92

ÖZGEÇMİŞ 93

SİMGE LİSTESİ

A_f	Dağılım oranı (L/w)
a	Sabit
a^*	Gazın moleküler çapı
β	Hareketsizlik faktörü
C_A	A gazının konsantrasyonu (kgmol A/cm^3)
D	Difüzyon katsayısı(m^2/s)
d’	Gazın nanokompozit filmden geçiş yolu
d	Gazın polimer filmden geçiş yolu (film kalınlığı), penetrantın çapı
D_K	Knudsen Difüzyon Katsayısı
E_d	Difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisi
f_v	Fraksiyonel serbest hacim
ρ_g	Soğurulan gazın yoğunluğu(kg/m^3)
g	Geometrik faktör
J_K	Knudsen akısı
k	Arrhenius sabiti
L	Kil tabakalarının ortalama yatay boyutu
ℓ	Membran kalınlığı
M	Gazın molekülsel ağırlığı
μ	Geometrik faktör
n	Gözenek sayısı
N_A	A gazının akısı (kgmol A/m^2.s)
ϕ_c	Kristal yapının hacim fraksiyonu
ϕ_f	Kilin nanokompozit bileşimindeki hacim fraksiyonu
$\sqrt{\phi_L}/2$	İki zincir segmenti arasında ortalama kullanılmayan (boş) mesafe
π	3.14
p	Gazın kısmi basıncı (Pa)
P	Nanokompozitin gaz geçirgenlik katsayısı (*permeability*)
P_0	Polimerin gaz geçirgenlik katsayısı
p_f	Filmin üst basıncı
p_p	Filmin alt basıncı
r	Gözenek yarıçapı
R	Boşlukların ortalama yarıçapı, gaz sabiti
τ	Yol gecikme faktörü, dolaşım faktörü (*tortuosity factor*)
S	Çözünürlük katsayısı veya Henry sabiti (kgmol/cm^3.Pa)
S_0	Amorf yapıda çözünürlük katsayısı
t	Zaman
T	Sıcaklık
T_c	Kristallenme sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	Erime sıcaklığı
u	Gaz moleküllerinin hızı
v_f	Spesifik serbest hacim
v	Spesifik hacim
v_0	Doldurulmuş spesifik hacim
γ	Serbest hacmin kaplanmasıyla ilişkili faktör
z	Filmin kesit alanı (m)

w	Kil tabakalarının kalınlığı
ΔH_S	Soğurulan ısı

KISALTMA LİSTESİ

AlO_x	Alüminyum oksit
cm	Santimetre
DEM	Dietil maleat
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
ITO	İndiyum kalay oksit
m	Metre
MAH	Maleik anhidrid
MFI	Eriyik akış indeksi
MMT	Montmorillonit
nm	Nanometre
OMMT	Organo-montmorillonit
OTR	Oksijen geçiş hızı
PA	Poliakrilat
PET	Polietilen teraftalat
PP	Polipropilen
PP-g-DEM	Dietil maleat aşılanan polipropilen
PP-g-MA	Maleik anhidrid aşılanan polipropilen
PP-g-UMA	Karbomil maleamit asit aşılanan polipropilen
UMA	Karbomil maleamik asit
UV	Ultraviyole ışın
XRD	X-ışını difraksiyonu

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Polimer-kil nanokompoziti şematik gösterimi ... 2
Şekil 2.2 Polimer/kil nanokompozitlerde, kil dağılımına bağlı olarak gözlenen mikro-yapı farklılıkları ... 3
Şekil 2.3 Polimer-silikat tabaka yapıları ... 4
Şekil 2.4 Polipropilen türleri ... 6
Şekil 2.5 Filosilikatların genel yapısı ... 9
Şekil 2.6 Sodyum montmorilonitin yapısı ... 9
Şekil 2.7 PP/PPg/kil TEM görüntüleri, (a) MAH/130 TC, (b) MAH/BC18, (c) DEM/130 TC ve (d) DEM/BC18 ... 10
Şekil 2.8 A) Kil B) PP/PB/kil ve C) PP/VB/kil için XRD grafiği ... 12
Şekil 2.9 Kil ve maleik anhidrid arasındaki reaksiyon mekanizması ... 13
Şekil 2.10 Eş-anlı polimerizasyon yöntemi ile Naylon-6/kil nanokompozit sentezinin şematik gösterimi ... 14
Şekil 2.11 Çözeltide harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik görünümü ... 15
Şekil 2.12 Eriyikte harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik görünümü ... 16
Şekil 2.13 Ekstruder ... 17
Şekil 2.14 Ekstruder vidasının 3 bölgesi ... 17
Şekil 2.15 Geçirgenlik ... 18
Şekil 2.16 Dolambaçlı yol modeli ... 23
Şekil 2.17 (a) PB3150, (b) PB3200, (c) PB300 ve (d) E43 ile oluşturulan kompozitlerin TEM mikrogramları ... 26
Şekil 2.18a (a) MMT, (b) OMMT ve (c) PP/OMMT için XRD grafiği ... 27
Şekil 2.18b (a) PP/MMT ve (b) PP/OMMT içim TEM görüntüleri ... 27
Şekil 2.19a Helyum, oksijen ve nitrojen gazların modifiye edilmemiş polipropilen membranlarda geçirgenlik, difüzyon ve çözünebilirlik katsayılar grafiği ... 28
Şekil 2.19b PP, PP/MMT ve PP/OMMT için helyum, oksijen, nitrojen gazlarının sıcaklıkla geçirgenlik katsayılarının değişim grafiği ... 28
Şekil 3.1 Termokinetik mikser ... 31
Şekil 3.2 Sıcak-soğuk izostatik pres ... 31
Şekil 3.3 Deneysel prosedürün şematik gösterimi ... 33
Şekil 3.4 XRD cihazında kırınım olayı ... 36
Şekil 3.5 Şematik DSC eğrisi ... 37
Şekil 3.6 Eriyik akış indeksi ölçümünün şematik görünümü ... 38
Şekil 3.7 Oksijen geçirgenlik ölçüm cihazı ... 39
Şekil 3.8 Oksijen geçirgenlik cihazı çalışma prensibi ... 39
Şekil 4.1 Nanokompozitlerin yapılarına göre XRD grafikleri ... 40
Şekil 4.2 Polipropilenin XRD diyagramı ... 41
Şekil 4.3 Farklı eriyik akış indekslerine sahip polipropilen örnekleri için XRD diyagramları; (1) PP01, (2) PP02 ve (3) PP03 ... 41
Şekil 4.4 Kilin XRD diyagramı ... 42
Şekil 4.5 PP/kil nanokompozitler için XRD diyagramları; (1) PP01.%7K, (2) PP02.%7K ve (3) PP03.%7K ... 43
Şekil 4.6 PP/Kil/MAH nanokompozitlerin XRD diyagramları; (1) PP01.%3KM ve (2) PP02.%3KM ... 43
Şekil 4.7 PP01'in kil ve maleik anhidrid eklenerek elde edilen nanokompozitlerin XRD diyagramları; Nanokil, (1) PP01, (2) PP01.%3K ve (3) PP01.%3KM ... 44
Şekil 4.8 Polipropilen matrislerin kristalinite – OTR ilişkisi ... 46
Şekil 4.9 %3 Kil – MAH içeren nanokompozitlerin kristalinite – OTR ilişkisi ... 47
Şekil 4.10 %3 Kil içeren nanokompozitlerin kristalinite – OTR ilişkisi ... 47

Şekil 4.11 %5 Kil – MAH içeren nanokompozitlerin kristalinite – OTR ilişkisi 48
Şekil 4.12 %5 Kil içeren nanokompozitlerin kristalinite – OTR ilişkisi 48
Şekil 4.13 %7 Kil – MAH içeren nanokompozitlerin kristalinite – OTR ilişkisi 49
Şekil 4.14 %7 Kil içeren nanokompozitlerin kristalinite – OTR ilişkisi 49
Şekil 4.15 Kristal ve amorf yapının oksijen geçiş özelliklerine etkisi..... 50
Şekil 4.16 PP01 için oksijen geçirgenlik cihazından elde edilen grafik 51
Şekil 4.17 PP02 için oksijen geçirgenlik cihazından elde edilen grafik 51
Şekil 4.18 PP03 için oksijen geçirgenlik cihazından elde edilen grafik 52
Şekil 4.19 Polipropilen matrislerinin oksijen geçiş hızı – eriyik akış indeksi 53
Şekil 4.20 Polipropilen matrislerin oksijen geçiş hızı – eriyik akış indeksi 53
Şekil 4.21 %3 kil yüklemesiyle elde edilen polipropilen/kil/MAH nanokompozitlerin OTR – MFI ilişkisi 56
Şekil 4.22 %3 kil yüklemesiyle elde edilen polipropilen/kil nanokompozitlerin OTR – MFI ilişkisi..... 56
Şekil 4.23 %5 kil yüklemesiyle elde edilen polipropilen/kil/MAH nanokompozitlerin OTR – MFI ilişkisi 57
Şekil 4.24 %5 kil yüklemesiyle elde edilen polipropilen/kil nanokompozitlerin OTR – MFI ilişkisi..... 57
Şekil 4.25 %7 kil yüklemesiyle elde edilen polipropilen/kil/MAH nanokompozitlerin OTR – MFI ilişkisi 58
Şekil 4.26 %7 kil yüklemesiyle elde edilen polipropilen/kil nanokompozitlerin OTR – MFI ilişkisi..... 58
Şekil 4.27 PP01 matrisi ile hazırlanan nanokompozitlerin kil yüklemelerine karşılık oksijen geçiş hızı 59
Şekil 4.28 PP01 matrisi ile hazırlanan nanokompozitlerin kil yüklemelerine karşılık oksijen geçiş hızı 60
Şekil 4.29 PP02 matrisi ile hazırlanan nanokompozitlerin kil yüklemelerine karşılık oksijen geçiş hızı 60
Şekil 4.30 PP02 matrisi ile hazırlanan nanokompozitlerin kil yüklemelerine karşılık oksijen geçiş hızı 61
Şekil 4.31 PP03 matrisi ile hazırlanan nanokompozitlerin kil yüklemelerine karşılık oksijen geçiş hızı 61
Şekil 4.32 PP03 matrisi ile hazırlanan nanokompozitlerin kil yüklemelerine karşılık oksijen geçiş hızı 62

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Nanokompozit malzemelerin hesaplanan basal boşluk değerleri 11
Çizelge 2.2 Uyumlaştırıcı özellikleri 25
Çizelge 2.3 Farklı molekül ağırlıklı polipropilen/kil nankompozitlerin karakterizasyonu . 27
Çizelge 3.1 Kullanılan polipropilen malzemelerin özellikleri 29
Çizelge 3.2 Nanokil malzemesinin özellikleri 30
Çizelge 3.3 MAH malzemesinin özellikleri 30
Çizelge 3.4 Nanokompozit malzemelerin formülasyonu 34
Çizelge 4.1 Kullanılan polipropilen ve elde edilen polipropilen/kil nanokompozitlerin % kristalizasyon (% X_c), erime sıcaklıkları (T_m) ve OTR (cc/m^2.gün) 45
Çizelge 4.2 Polipropilen matrislerinin oksijen geçiş hızı ölçümleri 52
Çizelge 4.3 Farklı kil yüklemelerinde elde edilen polipropilen/kil nanokompozitlerin OTR ölçümleri 55
Çizelge 4.4 Polietilen teraftalat ile elde edilen filmlerin oksijen geçiş hızı değerleri 63
Çizelge 4.5 Polipropilen ile oluşturulan bariyer sistemleri için OTR değerleri 63

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım sırasında hiçbir konuda yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mualla Öner başta olmak üzere, birlikte çalıştığım Kimya Yük. Müh. Sayın Süleyman Deveci' ye, tezin hazırlanması için gerekli olan teknik donanım ve olanakları sağlayan Dizayn Grup Teknoloji Araştırma Geliştirme Ltd. Şti. çalışanlarına, "Plastik Ekstrüzyon Ürünlerinde Gaz Geçirgenlik Özelliklerinin İncelenmesi Ve Gelirştirilmesi" başlıklı 00515.STZ.2009-2 kod numaralı Santez projesi kapsamında SAN-TEZ'e, test ölçümlerim sırasında yardımcı olan Sayın Arş. Gör. M. Bora Akın'a ayrıca tez çalışmam boyunca, her türlü sıkıntımı paylaşan ve çalışmalarıma büyük bir özveriyle destek olan Melih Erkan'a ve eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemeyen sevgili aileme teşekkürlerimi sunar, çalışmanın bilim dünyasına faydalı olmasını temenni ederim.

ÖZET

Polimer-kil nanokompozitleri, özellikle 2000 yılından sonra önemi anlaşılmış en yeni kompozit türlerinden biridir. Bu tip kompozitlerde dağıtıcı faz olarak polimerler kullanılmaktadır. Killer ise destek maddesi görevini üstlenmektedirler. Bu iki farklı yapı birleştirilerek, normal polimerlere göre daha üstün fiziksel ve kimyasal özeliklere sahip yeni yapılar elde edilmektedir. Polimer-kil nanokompozitleri, klasik polimerlere oranla daha yüksek sıcaklıklara dayanmaktadır. Ayrıca darbe dayanımı gibi fiziksel özeliklerinde de iyileşmeler sağlamaktadır. Bu kompozitler, sanayide ve günlük yaşamda polimerlerin kullanıldığı her yerde kullanılabilmektedirler.

Bu çalışmada, farklı eriyik akış indeksine sahip polipropilen kullanılarak eriyik harmanlama metodu ile polipropilen – kil nanokompozitler hazırlanmıştır. En uygun kil miktarını belirleyebilmek için, farklı bileşenlerde polipropilen / kil karışımları hazırlanmıştır. Polipropilen kompozitlerin fiziksel özellikleri X – ışını kırınım difraksiyonu ve diferansiyel taramalı kalorimetri kullanılarak araştırılmıştır. Kompozitlerin oksijen bariyer özellikleri oda sıcaklığında ölçülmüştür. Sonuçlar göstermiştir ki; dolgulu polipropilen dolgusuz olanlar ile kıyaslandığında daha düşük gaz geçirgenlik sağlamıştır. Polipropilenin eriyik akış indeksi ve kristalinitesini kompozitlerin bariyer özellikleri üzerine olan etkisi oksijen geçirgenlik cihazı kullanılarak araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polimer, polipropilen, nanokil, nanokompozit

ABSTRACT

Polymer-clay nanocomposites are one of the newest composite types, which its importance is came out especially after 2000. Polymers are used as matrix in these types of composites and clay minerals act as reinforcement material. By combining these two different structures, new materials can be synthesized which have better physical and chemical properties according to the normal polymers. Polymer-clay nanocomposites can withstand higher temperature than normal polymers. Additionaly, physical properties such as impact resistance can be improved. These composites can be used in daily life and industry where polymers are used.

In this study polypropylene with different melt flow index was used to prepare polypropylene-clay nanocomposites via melt intercalation metod. Polypropylene / clay blends were produced with different compositions to determine the optimum amount of clay. Physical properties of polypropylene composites were investigated using X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. The oxygen barrier properties of the composites were determined at room temperature. The results showed that the filled polypropylene exhibit lower gas permeability compared to the unfilled polypropylene. The effect of melt flow index and crystalinity of the polypropylene on barrier properties of composites was investigated by using oxygen permeability instrument.

Key Words: Polymer, polypropylene, nanoclay, nanocomposite

1.GİRİŞ

Son yıllarda endüstrinin her alanında etkisini arttıran nanoteknoloji kendini kompozit biliminde de göstermiştir. Kompozit malzemelerin en yeni türü olan nanokompozitler, nano boyuttaki parçacıkların polimerlerin içinde dağılmalarıyla üretilmektedirler. Nanokompozitlerin, normal kompozitlere ya da temel polimerlere oranla çok daha üstün özeliklere sahip oldukları kesin olarak bilinmektedir. Polimer nanokompozitlerin en önemli avantajları, sertlik, mukavemet ve boyutsal kararlılıktaki artış, gaz ve sıvı geçirgenliği ile maliyetteki düşüştür. Polimer nanokompozitler, polimer matrisinin birtakım dolgu maddeleriyle pekiştirilmesi sonucu elde edilir. Değişik malzemelerin özelliklerinin birleştirilmesiyle farklı alanlarda kullanılabilecek çok amaçlı malzemeler üretebilmek amacıyla polimer nanokompozit malzeme üretimi amaçlanmıştır.

Termoplastik polimerler içerisinde polipropilen (PP) en çok kullanılan polimer olup hafifliği, kimyasal direnci, düşük maliyeti, işleme kolaylığı ve geri dönüşüm özelliklerinden dolayı giderek artan bir öneme sahiptir. Polipropilen içerisine nano boyutlu parçacıklar ilave edilerek mekanik ve termal dayanımlarında, darbelere karşı olan dirençlerinde artma, oksijen, su buharı geçirgenliğinde geleneksel malzemelere kıyasla azalma potansiyeline sahip nanokompozit malzemeler keşfedilmiş ve üzerinde oldukça fazla araştırma imkânı bulunmuştur.

Polimerik nanokompozit alanında yapılan çalışmalarda küçük partikül boyutuna ve geniş yüzey alanına sahip kil minerallerinin önemi artmıştır. Killer hem ucuz olmaları hem de düşük miktarlarında getirdikleri oldukça iyi özelikler sayesinde bu tip kompozitler için tercih nedeni olmuşlardır.

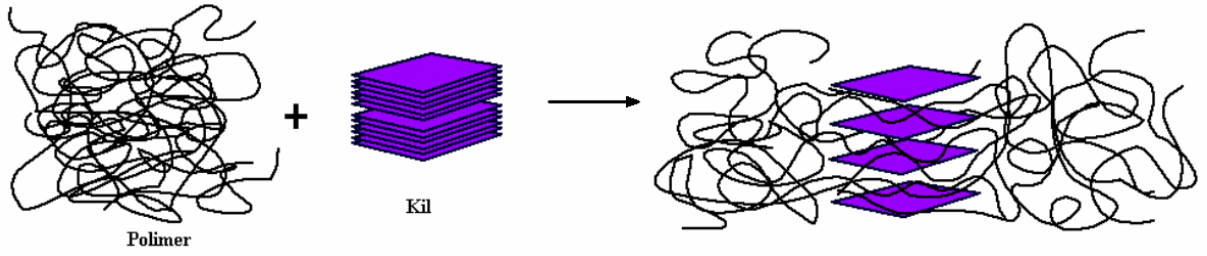
Nanokompozit yapı sentezi çoğunlukla çözelti içinde veya eriyik fazda gerçekleştirilmektedir. Hiç çözelti kullanılmaması ve endüstride çalışan sistemlere kolayca adapte edilebilmesinden dolayı ekstrüzyon yöntemi nanokompozit sentezinde en çok tercih edilen yöntemdir.

Bu çalışmada; polipropilen-kil nanokompozitlerin sentezi, karekterizasyon teknikleri, mekanik ve bariyer özellikleri araştırılmak amacıyla ağırlıkça %3, %5 ve %7 nanokil, % 1 maleik anhidrit ve farklı eriyik akış indekslerine sahip polipropilen kullanılarak, eriyik harmanlama metodu ile polipropilen-kil nanokompozitler sentezlenmiştir. X-ışını kırınım difraksiyonu (XRD), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), eriyik akış indeksi (MFI) analizleri ile karakterize edilmiş ve oksijen geçirgenlik cihazında oksijen geçirgenlik ölçümleri yapılarak elde edilen nanokompozitlerin bariyer özellikleri incelenmiştir.

2. POLİMER – KİL NANOKOMPOZİTLER

Polimerlerin farklı türde doğal ya da sentetik dolgu maddeleri ile harmanlanması işlemi, ekonomikliği ve kolaylığı nedeniyle kompozit malzemeler olarak tanımlanan yeni malzemelerin üretiminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Elde edilen polimer kompozit malzemelerin, uzun yıllardır hem endüstriyel amaçlı kullanımları bilinmekte hem de bilimsel olarak üretim süreçleri ve yapısal özelliklerinin incelenmesi süregelmektedir. Kompozit malzemelerin yeni bir sınıfı olan "*nanokompozitler*" seramik, metal, plastik gibi genel malzeme grupları için, moleküler seviyede yapısı düzenlenmiş kompozit malzemelerin isimlendirilmesinde kullanılmakta ve "en az biri nanometre (10^{-9} m) seviyesinde boyutlara sahip, farklı yapıdaki iki veya daha fazla fazın bileşimi" olarak tanımlanmaktadır (Ishida vd., 2000).

Polimer nanokompozitler, özellikle nano boyutlu kil, silika veya bazı metal oksit katkı maddeleri ile polimerlerin sentezinden elde edilebilirler. Polimer nanokompozitler yapılarında bulunan organik ve inorganik bileşenlerin özelliklerinden farklı özellikler gösterirler. Termal iletkenlik, termal kararlılık, yüksek refraktif indeks, yüksek mekanik dayanım ve T_g (camsı geçiş sıcaklığı) gibi özellikler yönünden çoğunlukla hazırlandıkları malzemelerden daha üstün özellikler göstermektedirler. Yapıları gereği organik yapıda polimer kısım ve inorganik yapıda katkı maddeleri içerdiği için, en genel sınıfları organik-inorganik hibrit nanokompozitlerdir. Bu nanokompozitler arasında tabakalı kil-polimer nanokompozitleri oldukça önemli yer tutmaktadır (Özkarakaş vd., 2007).



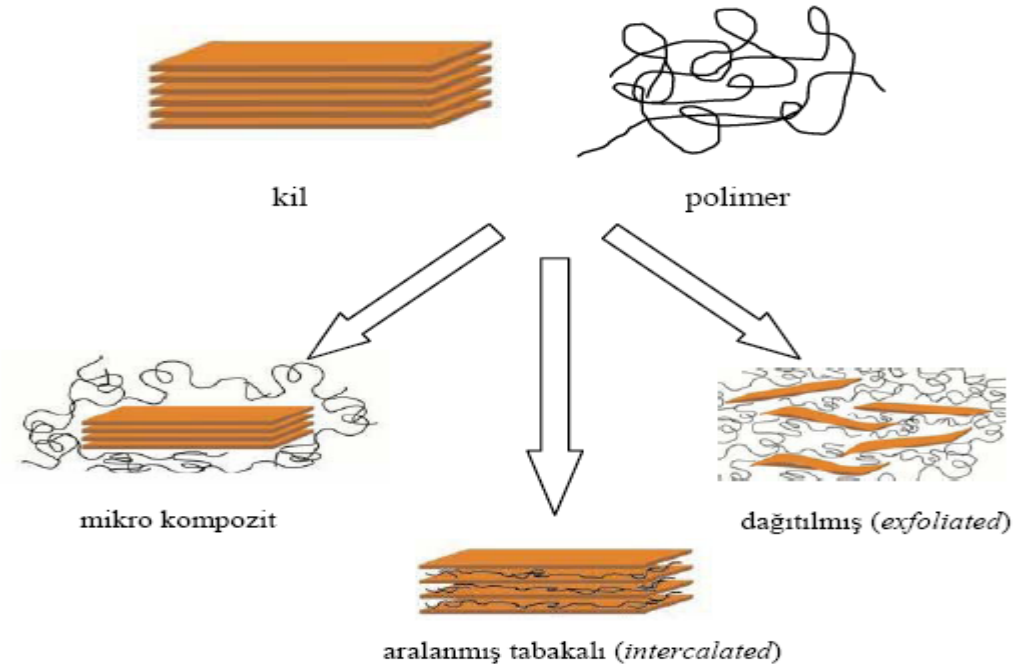
Şekil 2.1 Polimer-kil nanokompoziti şematik gösterimi (Özkarakaş vd., 2007)

İlk polimerik nanokompozit malzeme Toyota Merkez Araştırma Laboratuarlarında geliştirilmiş ve kil / naylon6 nanokompozit malzemeler tabakalar arası polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiş ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak, malzemenin mukavemet değerlerinde artış olduğu, örneğin, çekme mukavemetinde %40, eğilme mukavemetinde %60, çekme modülünde %68 ve eğilme modülü değerinde %126 artış gözlendiği belirtilmiştir (Tanoğlu ve Okur, 2006). 1989 yılında bu çalışmanın sonuçlarının yayınlanmasından sonra tüm dünyada polimer nanokompozit çalışmaları hızla yaygınlaşmış

ve farklı yapıdaki polimerlerin ve dolgu maddelerinin nanokompozit yapısı ve özelliklerine etkilerinin araştırılması yönünde büyük bir ivme kazanmıştır (Durmuş, 2006).

2.1 Polimer – Kil Nanokompozit Çeşitleri

Polimer/kil nanokompozitlerde, polimer ile kil tabakaları arasındaki etkileşimlere ve ara yüzey ilişkilerine, dolayısıyla kil tabakalarının polimer fazı içindeki dağılımlarına bağlı olarak temelde 3 tip mikro yapı tanımlanmaktadır. Bunlar; mikrokompozit yapı, tabakalar arası ya da aralanmış tabakalı nanokompozit yapı (*intercalated*) ve dağılmış ya da dağıtılmış nanokompozit (*exfoliated*) yapılardır (Durmuş, 2006).



Şekil 2.2 Polimer/kil nanokompozitlerde, kil dağılımına bağlı olarak gözlenen mikro-yapı farklılıkları (Durmuş, 2006)

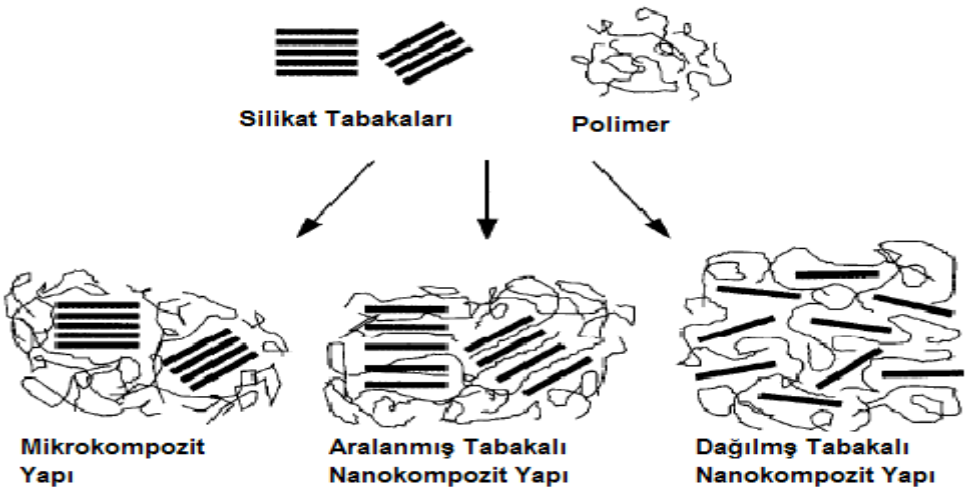
2.1.1 Mikrokompozit Yapı

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

olduğundan, ürün kompozitin fiziksel özelliklerinde herhangi bir iyileşme sağlanamaz (Durmuş, 2006).

2.1.2 Aralanmış Tabakalı Nanokompozit Yapı

Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı nanokompozitlerde gözlenen morfolojik yapı aralanmış tabaka yapısına sahip nanokompozittir (Durmuş, 2006). Aralanmış tabakalı nanokompozit yapı, kil tabakaları arasına küçük miktar polimerin girmesi sonucu kil tabakaları arasındaki mesafenin 2 veya 3 nanometre aralanması ile oluşan yapı şeklidir (İşlier, 2008). Aralanmış tabakalı nanokompozitler polimerlerin direk araya katılmaları ya da aralanmış tabakalı nanokompozit monomerlerinin 'eş-anlı' polimerizasyonu ile sentezlenirler (Rodlert ve Plummer, 2003). Aralanmış nanokompozit yapı gösteren polimer/kil nanokompozitlerde, kil tabakalarının genişlemesi yanında, organokilin (org-kilin) başlangıçtaki çoklu tabaka yığışımının, proses şartları ve bileşim etkilerine bağlı olarak genellikle daha küçük yığışımlar (tactoid) halinde parçalandığı gözlenir (Durmuş, 2006).



Şekil 2.3 Polimer-silikat tabaka yapıları (Yayla, 2007)

2.1.3 Dağılmış Tabakalı Nanokompozit Yapı

Dağılmış tabakalı yapı, kil tabakaları arasındaki mesafe 8–10 nanometre veya daha fazla olacak şekilde polimer matris içerisinde tamamen ve düzensiz olarak dağılması ile oluşan nanokompozit yapıdır (İşlier, 2008). Dağılım konfigürasyonu polimer-kil etkileşimlerini azami dereceye çıkardığından dolayı oldukça önemlidir. Dağılmış yapı sayesinde polimer

tabakalar arasındaki yüzeylerle temas edebilmekte; mekaniksel ve fiziksel özellikler üzerinde önemli değişikler göstermektedir (Beyer, 2002).

2.2 Polimer - Kil Nanokompozit Bileşenleri

Termoplastik ya da termoset polimerlerin nano boyutlu dolgu maddeleri ile harmanlanarak hazırlanan nanokompozitler başlıca üç ana bileşenden oluşur. Bunlar; asıl malzeme matrisini oluşturan polimer, nano boyutlu dolgu/katkı maddesi ve bazı durumlarda polimer fazı ile dolgu maddesi arasında ara yüzey etkileşimleri sağlamak ya da bu etkileşimleri arttırmak amacıyla kullanılan uyumlaştırıcılardır (Durmuş, 2006).

2.2.1 Polipropilen

Polimer nanokompozitlerin üretiminde termoplastik ve termoset sınıfı polimerlerden birçoğunun kullanımı mümkündür. Poliolefin nanokompozitlerin hazırlanmasındaki zorluklara rağmen poliolefinlerin toplam plastik tüketimi içindeki oranı (yaklaşık % 45–50) ve üstün fiziksel özelliklere sahip yeni poliolefin kompozit malzemelere duyulan ihtiyaç, bu polimerlerin nanokompozitlerinin geliştirilmesi yönündeki itici gücü oluşturmaktadır. Polipropilenin otomotiv plastiği olarak kullanımı nedeniyle, poliolefin nanokompozitlerin hazırlanması alanındaki çalışmaların önemli bir kısmı üstün fiziksel özelliklere sahip polipropilen / kil nanokompozitlerin üretimi konusunda yoğunlaşmaktadır (Durmuş, 2006). Polipropilen ilk kez 1957'de "Motecatini" tarafından endüstriyel kullanıma sunulmuştur. 1968'lere kadar kullanım alanlarının artması ve maliyetinin düşürülmesini sağlayan çalışmalar sürmüş ve bu tarihten sonrada üretim ve kullanımı hızla artmıştır (Durmuş, 2001).

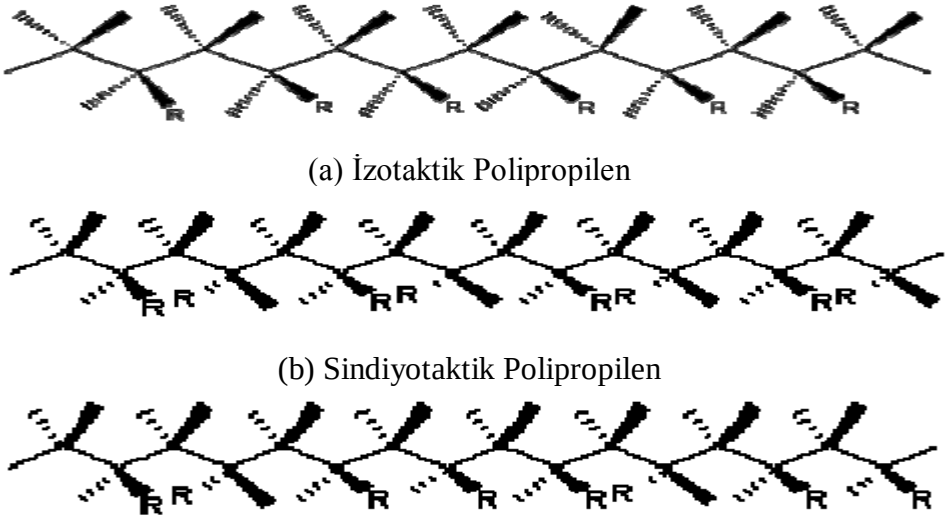
2.2.1.1 Polipropilenin Yapısı Ve Özellikleri

Polipropilen sert, dayanıklı ve ısıya mukavim bir plastiktir. Yüksek gerilme dayanımına sahip oluşu, neme ve kimyasallara karşı dayanımının yüksek oluşu nedeniyle polipropilen, boru ve boru bağlantı parçaları üretiminde üstün ve vazgeçilmez bir polimerdir (Durmuş, 2001).

Propilen gazının basınç altında, titan esaslı Ziegler–Natta katalizörleri ve trietil alüminyum bazlı katalizör kullanılarak polimerleştirilmesiyle üretilen polipropilen yarı kristal yapıda bir plastiktir. Son zamanlarda ürün özelliklerini daha da iyileştiren özel katalizörler de kullanılmaya başlanmıştır. Polipropilen üretiminde, çözelti fazı, gaz fazı ve bulamaç gibi temel polimerizasyon işlemlerinden yararlanılır (Sivrihisar, 2008).

Polipropilen yaygın olarak kullanılan plastikler arasında en hafif olanıdır. Polipropilenin özellikleri molekül ağırlığına bağlı olarak değişir. Molekül ağırlığı yüksek olan polipropilen

yumuşaktır. Düşük molekül ağırlıklı olanı ise sert ve kırılgandır. Polipropilen yapı olarak "izotaktik", "sindiyotaktik" ve "ataktik" olmak üzere üç şekilde bulunmaktadır. İzotaktik polipropilen kristal yapıya sahip bir polimerdir. Ataktik olan türü ise amorf yapıdadır, yani molekülleri gelişigüzeldir. Ayrıca moleküller arasında bir simetri yoktur. Her ikinci C-atomuna bağlı metil grupları zincirin her iki yanında kuralsız sıralanmışlardır. Bu metil gruplarının konumları, polipropilenin özelliklerini belirler. Sindiyotaktik polipropilen, izotaktik polipropilen gibi kristal yapılı bir polimerdir. Yapıdaki yan gruplar olan CH_3 molekülleri zincirin her iki tarafında birer atlamalı şekilde yer alırlar. İzotaktik propilenin sahip olduğu özelliklerin hemen hemen aynısına sahiptirler. Aralarındaki temel fark; sindiyotaktik polipropilenin düşük sıcaklıktaki polimerizasyonla izotaktik polipropilen ise genellikle yüksek sıcaklıktaki polimerizasyonu ile üretilmesidir (Sivrihisar, 2008).



(a) İzotaktik Polipropilen

(b) Sindiyotaktik Polipropilen

(c) Ataktik Polipropilen

Şekil 2.4 Polipropilen türleri (Sivrihisar, 2008)

Polipropilen, bağıl yoğunluğu 0.905 olan hafif bir plastiktir. Mum beyazı görünümünde rijit bir ürün olup yüksek mekanik özelliklere sahiptir. Çekme dayanımı 350 kgf/cm^2 dolaylarındadır. Mekanik özelliklerini nispeten yüksek sıcaklıklarda da korur. Darbe dayanımı yüksek olmakla beraber düşük sıcaklıklarda üretim ve deney koşullarına bağlı olarak değişim gösterir. Ancak propilen ve etilenin kopolimerizasyonu ile kırılganlık önlenir. Isıyla eğilme sıcaklığı 4,6 atm'de 90–107°C 'dir. Polipropilen eşya, su ile kaynatılarak sterilize edilebilir (Yaşar, 2001).

2.2.1.2 Polipropilenin Avantajları

Polipropilen, yüksek-hacimli eşya plastiği olarak çok popülerdir. Polipropilen, mekaniksel strese maruz bırakılmadığı durumlarda düşük yoğunlukta daha yüksek sertlik ve sıcaklıklara karşı direnci sergiler. Üstelik polipropilen, iyi yorgunluk direnci, iyi kimyasal direnç, iyi çevresel stresle çatlama direnci, iyi deterjan direnci, iyi sertlik ve temas saydamlığı sağlamasının yanı sıra enjeksiyonla biçimlendirme ve ekstrüzyon gibi farklı yöntemlerle üretilebilirliği konusunda kolaylık sağlar. Rengi opak ve beyaz olmasına rağmen birçok renge boyanabilir (Yayla, 2007).

Elektriksel özellikleri çok iyi olan polimer, kimyasal maddelere karşı da direnç gösterir. Suya, sıradan çözücülere dirençlidir. Halojenli çözücülerde biraz şişse de hafif ısıtılarak bu çözücüler uzaklaştırıldığında yine eski halini alır. Asit, alkali ve tuz çözeltilerine dirençli olmakla beraber nitrat asiti, peroksitler, sulu aktif klor polimeri etkiler. Hava ve ışığa karşı direnci vasat derecededir. Ancak bazı dolgu maddeleriyle bu direnç daha da arttırılır. %2 oranında polimere katılan karbon siyahı ile UV ışıma direnci 20 yıl korunabilir. Polipropilen bir termoplastik ürün olarak birçok biçimlendirme süreçlerine uygun düşer. Levha, film, profil ve tel haline getirilebilir. Enjeksiyonla parça yapımına da çok elverişlidir. İyi işlendiğinde parlak bir yüzey elde edilir. Kolayca kaynak edilebilir, talaşlı işlenir. Yüzey hazırlığı yapılarak uygun yapıştırıcılarla yapıştırılabilir, baskı ve markalama yapılabilir (Yaşar, 2001).

2.2.1.3 Polipropilenin Kullanım Alanları

Üretilen polipropilenin yaklaşık yarısından fazlası enjeksiyon kalıplama metoduyla şekillendirilen parçalar olarak kullanılmaktadır. Sıcak su boruları, boru bağlantı elemanları, otomobil parçaları, radyo televizyon kasaları, paketleme kutuları gibi birçok alanda kullanımı mevcuttur (Durmuş, 2001).

Polipropilenin en yaygın olarak kullanıldığı alanların başında esnek ambalajlar gelmektedir. Çift yönlü gerdirilmiş polipropilen filmlerin kullanım alanlarını üç alanda toplamak mümkündür. Bunlar; gıda başta olmak üzere, tütün ve tekstildir. Gıda ambalajlama sektöründe özellikle cips ve bisküvi ambalajı olarak kullanılan esnek polipropilen ambalajların kullanımı polipropilen filmlerin özelliklerinin geliştirilmesi ile artmıştır. Günümüzde polipropilen gıda ambalaj malzemesi olarak şekerlemeler, kurutulmuş meyveler, kuruyemişler, unlu mamuller, kahve, kakaolu ürünler ve benzerlerinin ambalajlanmasında başarı ile kullanılmaktadır (Sivrihisar, 2008).

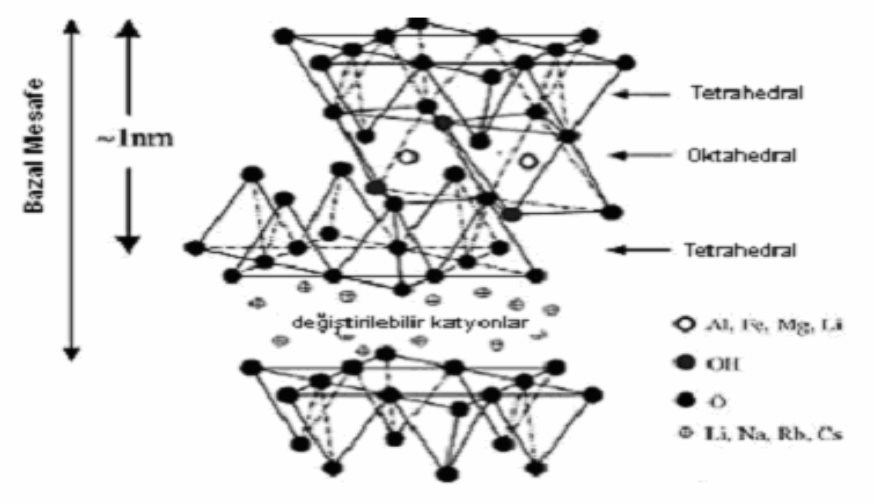
Polipropilen birçok makine ve beyaz eşya parçaları ile otomotiv sanayinde kopolimer olarak akümülatör gövdesi yapımında kullanılır. Sağlık hizmetleri için enjektörlerle birçok hastane araç gereçleri polipropilenden elde edilir. Elektrik alanında kablo, ayakkabı sanayinde topuk, ince ve kalın lif, halat, boru, levha ve köpük malzeme yapımında polipropilenden yararlanılır. Makine halılarında arka yüzeyde dokuyu sağlamlaştırmak için de amorf polipropilen kullanılır (Yaşar,2001).

2.2.2.Silikat Tabakalarının Morfolojisi Ve Özellikleri

Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan nano boyutlu dolgu maddeleri farklı türde, yapıda ve geometride olabilmektedir. Bunlardan en çok kullanılanlar; doğal ve sentetik killer, karbon malzemeler (nano boyutlu karbon siyahı, tek ya da çok cidarlı karbon nano tüpler, dağılmış grafit tabakaları vs.), nano boyutlu çeşitli metaller, metal tuzları ve metal oksitler, amorf silika, polihedral silisyum bileşikleri ve selüloz lifleri olarak sıralanabilir. Nano boyutlu dolgu maddelerinin en karakteristik özelliği, yüksek yüzey alanları nedeniyle (örneğin; kil için 750–800 m^2/g) kompozit malzemede, polimer ile dolgu arasındaki ara yüzey etkileşimlerini arttırmalarıdır. Böylece nanokompozit malzemelerde, az miktarda (ağırlıkça % 3–5) nano dolgu ile çok daha fazla konvansiyonel dolgu maddesi (ağırlıkça % 20–40) kullanılarak dahi ulaşılamayan üstün fiziksel özellikler sağlanmış olur (Durmuş, 2006).

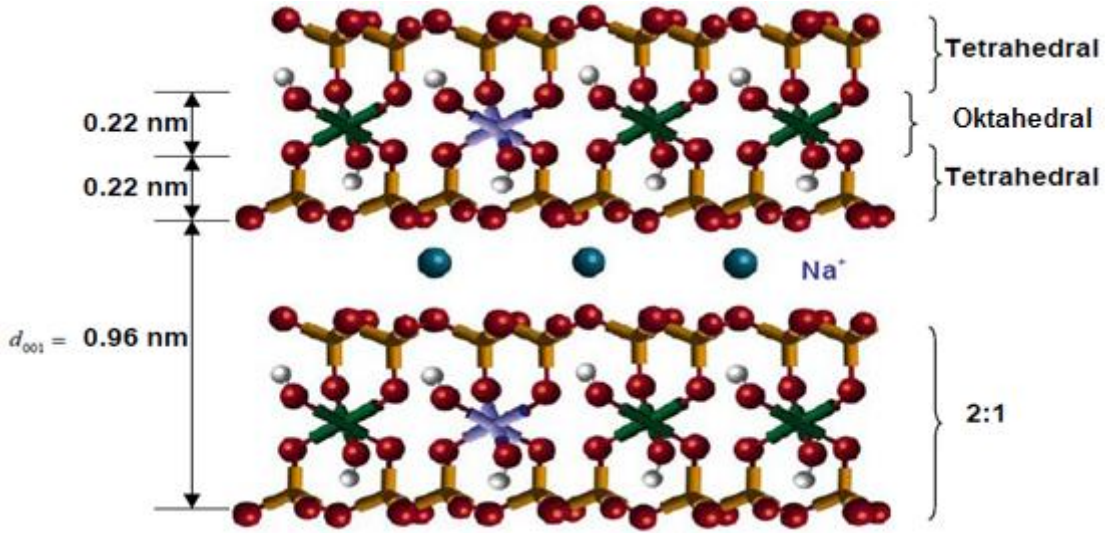
Nanokompozitler dolgu partikül boyutlarının büyüklüğüne göre sınıflandırılmaktadır. Partikül boyutlarının tümünün nanometrik ölçekte olduğu duruma eş boyutsal nano partiküllerden olan küresel silika nano partikülleri örnek olarak verilebilir. İki boyutun nanometrik, diğer boyutun ise daha büyük olduğu duruma en iyi örnek ise ince uzun silindirik yapıya ve mükemmel özelliklere sahip olan nanotüplerdir. Üçüncü tip nanokompozit yapıda ise dolgu partiküllerinin bir boyutu nanometrik ölçekteyken diğer boyutları daha büyüktür. Bu durumda dolgu parçacıkları nanometrik kalınlıkta ve uzunluğu ile genişliği 100–1000 nanometre arasında değişen tabaka formunda bulunur. Bu kompozit sınıfı tabakalı silikat nanokompozitler olarak adlandırılmaktadır (Yılmazbayhan, 2006).

Nanokompozit olarak kullanılan tabakalı silikatlar 2:1 filosilikat olaraka adlandırlırlar. Filosilikat sözcüğü Yunanca'da yaprak anlamına gelen *phyllon* kelimesinden gelmektedir (İşlier, 2008). 2:1 filosilikatların kristalin yapısı, hem alüminyum hem de magnezyum oktahedral tabakasına bağlanmış iki adet tetrahedral silika tabakasından oluşmaktadır (Yılmazbayhan, 2006).



Şekil 2.5 Filosilikatların genel yapısı (Yılmazbayhan, 2006)

Montmorillonit, hektorit ve saponit nanokompozit sentezinde en çok kullanılan filosilikatlardandır (Yılmazbayhan, 2006). Montmorilonit, nano dolgu olarak oldukça fazla tercih edilen tabakalı silikattır. Fransa Montmorillon'da 1847 yılında keşfedilen montmorillonit (MMT) polimerler için dolgu malzemesi olarak tercih edilmesinde ki en büyük etken eşsiz dağılım karakteristiği, yüksek en-boy oranıyla yüksek yüzey alanına sahip olmasıdır (İşlier, 2008).



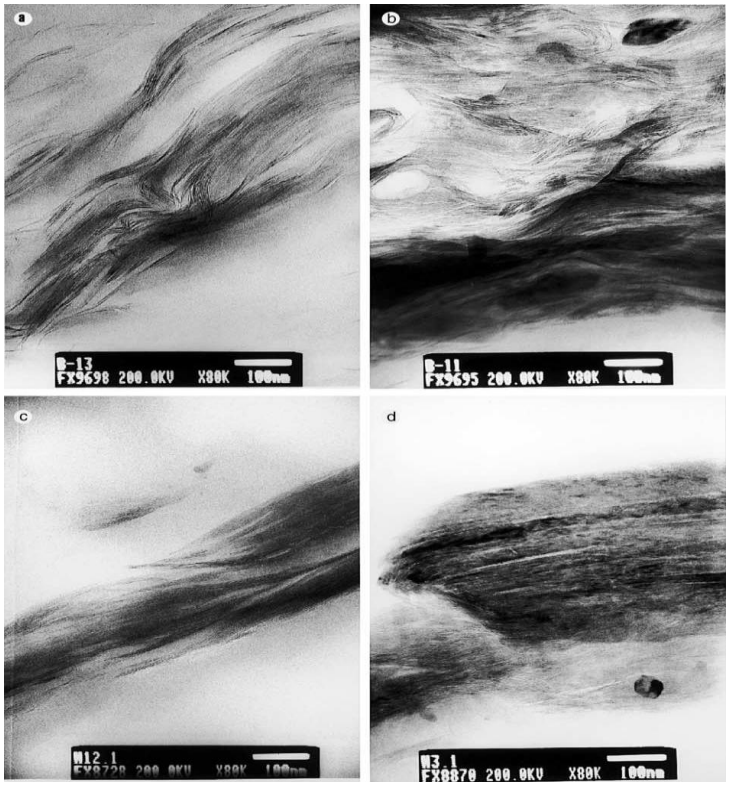
Şekil 2.6 Sodyum montmorilonitin yapısı (Cui, 2009)

2.2.3.Uyumlaştırıcı Ajan

Polimer nanokompozitlerin üretiminde, hidrofilik kil tabakaları ile organik polimer zincirleri arasındaki uyumsuzluğu giderebilmek ve dolgu (kil)-polimer ara yüzey etkileşimlerini arttırmak amacıyla, bileşenler arası ara yüzeyde uyumluluk sağlayacak katkıların kullanımı gerekebilmektedir. Özellikle poliolefinler gibi apolar yapılı ve ana zincir üzerinde herhangi

bir reaktif grup içermeyen polimerlerin nanokompozitlerinin üretiminde, ana matrisin yapısına benzeyen ve uyumlaştırıcı (*compatibilizer*) olarak tanımlanan bu polar/reaktif polimer ya da bileşiklerin kullanımı zorunludur. Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında uyumlaştırıcı olarak kullanılan bileşiklerin kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri ve nanokompozit bileşimindeki oranları kil dağılımı ve elde edilen nanokompozitlerin fiziksel özellikleri üzerinde de doğrudan etkilidir (Durmuş, 2006).

Polimer – kil nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılacak uyumlaştırıcı ile ilgili literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Lopez ve diğerlerinin yapmış olduğu çalışmada, polipropilen – kil nanokompozitler için uyumlaştırıcı olarak iki farklı uyumlaştırıcı ve iki farklı kil kullanılarak uyumlaştırıcı ajanların kil dağılımı üzerine etkisini araştırmışlardır (Lopez vd., 2002).



Şekil 2.7 PP/PPg/kil TEM görüntüleri, (a) MAH/130 TC, (b) MAH/BC18, (c) DEM/130 TC ve (d) DEM/BC18 (Lopez vd., 2002)

Uyumlaştırıcı olarak dietil maleat (DEM) ve maleik anhidrid (MAH); ticari ürün olan organofilik montmorilonit (130 TC) ve oktadekilamonyum iyonları ile modifiye edilerek elde edilen montmorilonit (BC18) olmak üzere iki farklı kil kullanılarak hazırlanan polipropilen – kil nanokompozitler oluşturulmuştur. Şekil 2.7 incelendiğinde MAH'ın uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı iki farklı kil ile hazırlanan nanokompozit yapılarının (a,b) sırasız ve dağılmış yapı sergilediği buna karşılık DEM kullanılarak hazırlanan nanokompozitlerin (c,d) sıralı ve

taktoid yapıya daha yakın bir yapı oluşturduğu görülmektedir. Yapılan testlerde DEM'in MAH'e göre sahip olduğu düşük polariteden dolayı daha az etki gösterdiği ve maleik anhidridin daha etkin bir uyumlaştırıcı olduğu belirtilmiştir.

Lertwimolnun ve diğerlerinin, maleik anhidrid aşılanan polipropilenin (PP-g-MA) uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı polipropilen/organokil nanokompozitler üzerinde yaptığı çalışmada kil dağılımının geliştirilmesi amaçlanmıştır (Lertwimolnun ve Vergnes, 2005).

Çizelge 2.1 Nanokompozit malzemelerin hesaplanan basal boşluk değerleri (Lertwimolnun ve Vergnes, 2005)

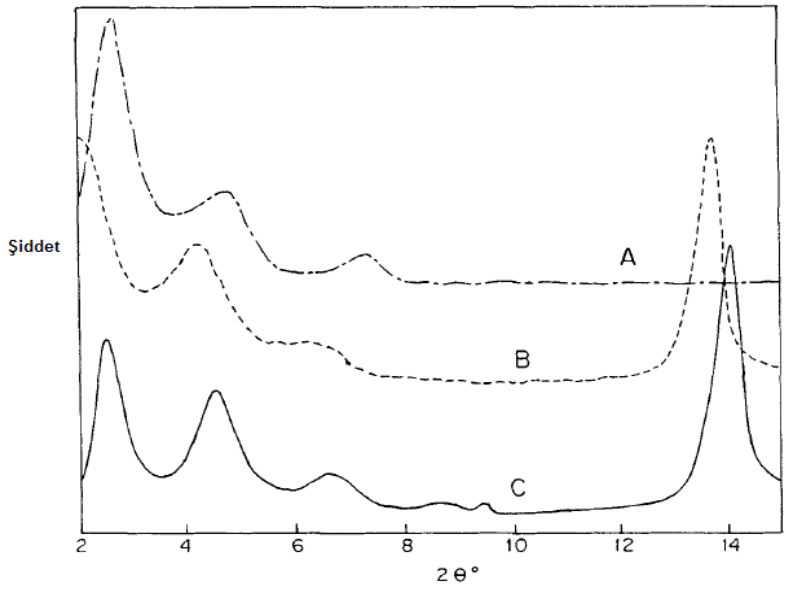
Formülasyon (PP/PP-g-MA/Cloisite 20A)	Basal Boşluk (nm)
Cloisite 20A	2,61
95/0/5	2,56
90/5/5	2,83
85/10/5	3,04
80/15/5	3,11
75/20/5	3,18
70/25/5	3,11
65/30/5	NA*
55/40/5	NA*

NA*: Pik sınırlarından dolayı pik tespiti mümkün değil.

Ağırlıkça %1 maleik anhidrid içeren PP-g-MA konsantrasyonu ağırlıkça %0–40 arasında değişecek şekilde ve kil konsantrasyonu %5 olacak şekilde ayarlanarak kil tabakaları arasındaki uzaklıklar belirlenmiş ve kil tabakaları arasında ki boşluk 2,51 nm iken uyumlaştırıcı kullanılmadan oluşturulan polipropilen nanokompozitlerde kil tabakaları arasındaki boşluk 2,56 nm olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %5 uyumlaştırıcı eklendiğinde kil tabakaları arasındaki mesafenin 2,83 nm, ağırlıkça %15 uyumlaştırıcı kullanıldığında mesafe 3,11 nm 'ye ulaştığı gözlenirken %25 üzeri uyumlaştırıcı miktarı kullanıldığında kil tabakaları daha sırasız ve dağılmış bir yapı kavuştuğundan dolayı boşluklar kararlaştırılamamıştır (Çizelge 2.1).

Valera ve diğerlerinin çalışmasında, farklı tipte fonksiyonel gruplara sahip uyumlaştırıcılar (maleik anhidrit, dietil maleat ve karbamil maleamik asit (UMA) aşılanmış polipropilenler) kullanarak hazırladıkları PP-kil nanokompozitlerinin yapısal ve fiziksel özelliklerini incelediklerinde; kil dağılımı ve mekanik özellikler açısından uyumlaştırıcı etkinliğinin PP-*g*-MA > PP-*g*-UMA > PP-*g*-DEM şeklinde olduğunu tespit etmişlerdir (Varela vd., 2006).

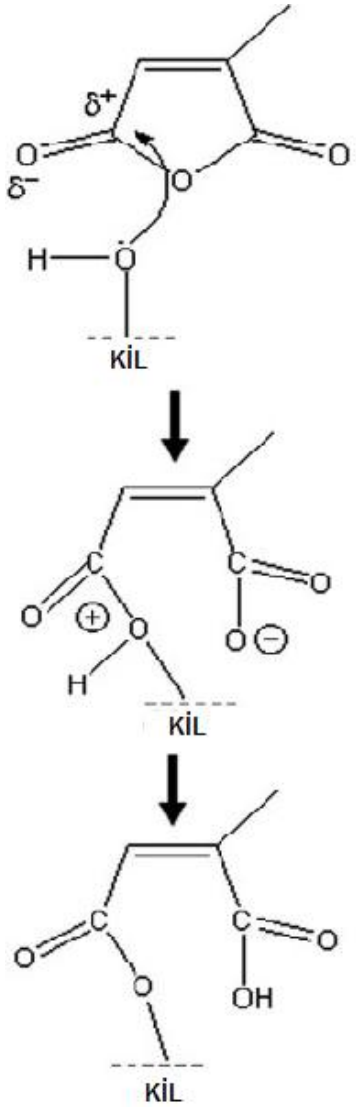
Farklı miktarlarda maleik anhidrid kullanılarak hazırlanan PP/kil nanokompozitler üzerine Hambir ve diğerlerinin yaptığı çalışmada, %1 MAH (PB) ve %0,65 MAH (VB) içerikli nanokompozitler eriyik harmanlama metodu ile oluşturulmuştur (Hambir vd., 2002).



Şekil 2.8 A) Kil B) PP/PB/kil ve C) PP/VB/kil için XRD grafiği (Hambir vd., 2002)

Şekil 2.8 incelendiğinde, kil ve nanokompozitlerin altında kalan alanlar aralanmış/dağılmış alan olarak hesaplandığında %1 MAH eklenen nanokompozitler için %56 ve %0,65 MAH içeren için %21 olarak bulunmuştur. Elde ettikleri sonuçlarda kil tabakalarının en-boy oranındaki artmaya bağlı olarak oldukça belirgin gelişmeler gözlenmiştir.

Maleik anhidrit graftlı poliolefin uyumlaştırıcıların, poliolefin-kil nanokompozitlerinde kil-polimer ara yüzey etkileşimlerini arttırdıkları ve ara yüzey etkileşimini zorlayıcı kuvvetlerin maleik anhidrit grupları ile kil yüzeylerindeki oksijen grupları arasındaki güçlü hidrojen bağları olduğu bilinmektedir (Perrin vd., 2005).



Şekil 2.9 Kil ve maleik anhidrid arasındaki reaksiyon mekanizması (Dumont vd., 2006)

2.2.4.Polipopilen – Kil Nanokompozitler

Toyota Grup tarafından geliştirilen naylon / kil nanokompozitlerin başarısından sonra polimer matrislerde dolgu malzemesi olarak kil kullanımı oldukça geniş alanlara yayılmaya başlamıştır. Nanokompozitler, poliamid, polietilen, polistiren, epoksi, poliüretan gibi çok çeşitli polimerler kullanılarak hazırlanabilirken polipropilen bunların arasında sahip olduğu düşük fiyatı, yüksek termal stabilitesi ve korozyona olan direncinden dolayı en çok tercih edilen polimerdir (Korakianiti, 2004). Ayrıca kolay üretilebilir olması, sahip olduğu iyi mekaniksel özellikleri, proses tekniklerinin çeşitliliği ile çalışma sıcaklık aralığının geniş olması bütün termoplastik malzemeler arasında en iyi fiyat/performans karakteristiği polipropileni en uygun malzeme yapmaktadır (İşlier, 2008).

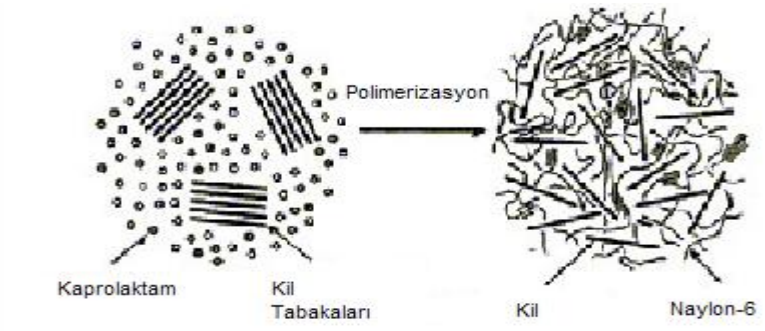
2.2.5.Polipropilen – Kil Nanokompozitlerin Sentezlenmesi

Polimer – kil nanokompozitlerin sentezlenme yöntemleri, eş-anlı polimerizasyon, çözeltide harmanlama ve eriyikle harmanlama metotları olmak üzere üç ana başlık altında toplanabilir.

2.2.5.1. Eş-Anlı (In-Situ) Polimerizasyon

Polimer-kil nanokompozitlerinin eldesinde kullanılan üretim yöntemlerinden biri eş-anlı (*in-situ*) polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemde, öncelikle monomer veya monomerlerin uygun ortamda ve şartlarda (çözelti fazı vs.) kil tabakaları arasına difüzyonu sağlanır. Daha sonra kil tabakaları arasındaki monomer veya monomerlerin uygun reaksiyon şartları (sıcaklık, radyasyon vs.) ve/veya kimyasallar (başlatıcı sistemleri vs.) etkisiyle polimerizasyonu sağlanır. Böylece elde edilen polimerin, zincir büyüme reaksiyonları sırasında kil tabakalarını zorlayarak açması sağlanarak kil tabakalarının polimer matris içinde dağıtılması mümkün olmaktadır (Durmuş, 2006).

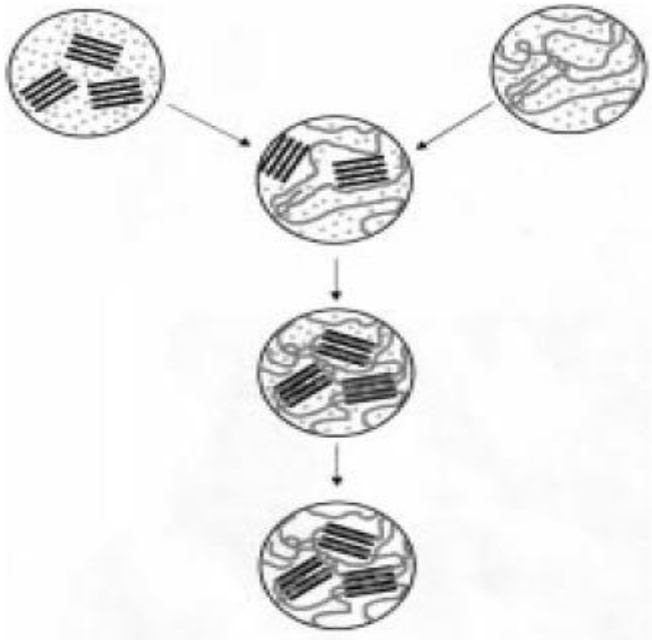
Toyota araştırma grubunun hazırladığı ilk Naylon 6-kil nanokompoziti de, "kil tabakaları arasına monomer (ε-kaprolaktam) difüzyonu ve eşanlı polimerizasyon" yöntemine göre hazırlanmıştır.



Şekil 2.10 Eş-anlı polimerizasyon yöntemi ile Naylon-6/kil nanokompozit sentezinin şematik gösterimi (Gacitua vd., 2005)

2.2.5.2.Çözeltide Harmanlama Metodu

Bu yöntem polimerin çözünür ve silikatın da şişebilir olduğu çözücü sisteminin temel alındığı yöntemdir. Öncelikle tabakalı silikat toluen, kloroform veya su gibi çözücülerde şişirilir. Ardından silikat çözeltisi polimer ile karıştırılarak, polimerin silikat tabakaları arasındaki çözücü ile sübstitisyonu gerçekleşir. Çözücü buharlaştırıldığında polimer silikat nanokompozit yapısı elde edilmiş olur (Yılmazbayhan, 2006).



Şekil 2.11 Çözeltide harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik görünümü (Yayla, 2007)

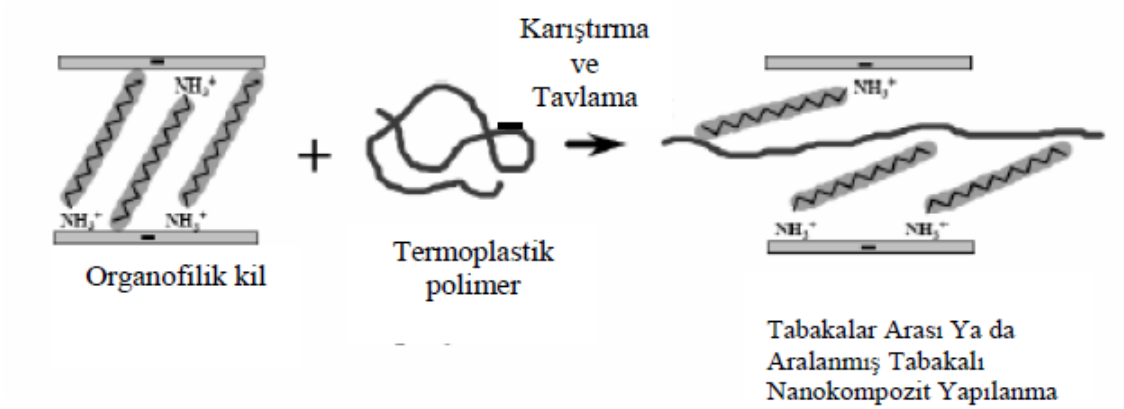
Polimerlerin çözelti ortamında org-kil ile karıştırılmaları kil tabakaları arasında polimer zincirlerinin difüzyonu ve kil tabakalarının polimer içinde dağılımı için termodinamik açıdan en uygun proses olmasına karşın, ticari polimer şekillendirme yöntemlerine göre oldukça zor ve fazla miktarda organik çözücü kullanımı gerektirdiğinden ekonomik olmaması nedeniyle fazla tercih edilmemektedir. Bu yöntem, daha çok lâteks ve boya formülasyonlarına katılan kil katkıların dispersiyonunda önemli bir kullanım alanı bulmaktadır (Durmuş, 2006).

2.2.5.3.Eriyikle Harmanlama (Melt Intercalation) Metodu

Bu yöntem, polimerin erime sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta (eriyik halde), organik silikat ve diğer bileşenlerle çift vidalı ekstruderde veya diğer durağan karıştırıcılarda (static mixers) proses edilerek gerçekleştirilir. Son yıllarda polimer/silikat nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan eriyik fazda karıştırma yöntemi bir standart haline gelmiştir. Çözelti içinde gerçekleştirilen yöntemlerde, silikat molekülleri çok miktarda çözücü absorplamak zorunda kalmaktadır. Eriyik faz yönteminde hiç çözücü kullanılmıyor olması, yöntemin endüstriyel uygulamalarını hem daha çevreci hem de daha ekonomik hale getirmektedir (Yılmazbayhan, 2006).

Eriyikte harmanlama yönteminin pratik ve ekonomik olması yanında, ekstrüzyon gibi sürekli çalışan ticari plastik şekillendirme proseslerinde genellikle malzemenin ekstruderde kalma zamanının kısa oluşu ve bu durumun etkin ve homojen bir kil-polimer karışımı oluşumu ve kil

tabakalarının polimer yapı içinde tamamen dağılımını sınırlaması gibi sorunlar da mevcuttur (Durmuş, 2006).



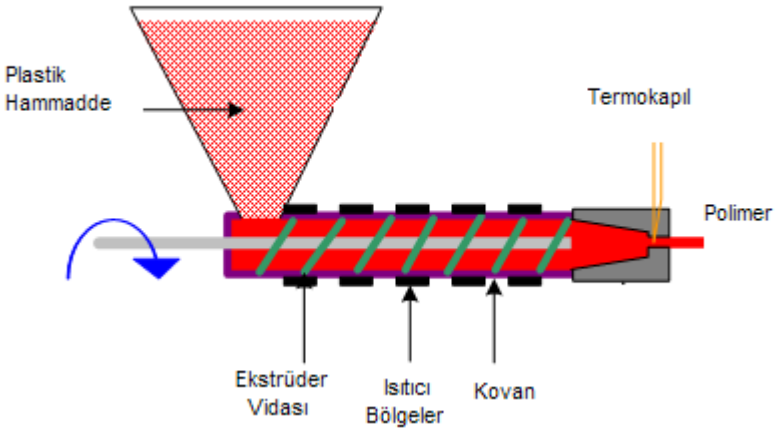
Şekil 2.12 Eriyikte harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik görünümü (Özden, 2004)

Nanokompozit sentezinde genel bir yöntemin bulunmamasının başlıca nedeni sistemler arasındaki fiziksel ve kimyasal farklılıklarla yöntemlerde kullanılan ekipmanların birbirinden farklı olmasıdır. Her polimer sistemi, istenilen ürün özellikleri ve proses verimliliğine dayalı olarak farklı proses koşulları gereksinmektedir. Bu farklılıklardan dolayı da çalışmaların sonuçları birbirine eşdeğer olmamaktadır. Eriyik fazda karıştırma yönteminin en önemli avantajlarından biri de sanayide çokça kullanılmakta olan ekstrüzyon ve enjeksiyon gibi çalışır sistemlere kolayca uygulanabilir olmasıdır (Yılmazbayhan, 2006).

Bu tezde elde edilen polipropilen/kil nanokompozitler eriyik harmanlama metodu ile elde edilmiştir.

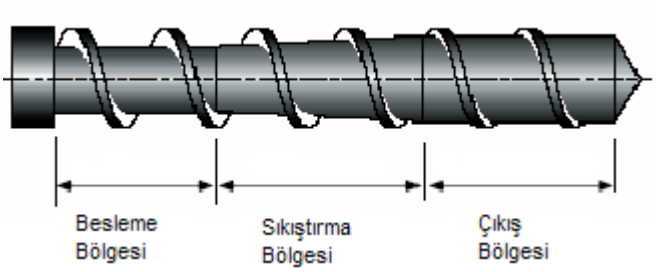
2.2.5.3.1.Ekstruksyon Sistemi

Termoplastik malzemelerin şekillendirilmesinde en çok kullanılan yöntemlerden biri polimeri ekstruksyonla şekillendirmektir. Ekstruksiyon işleminde hammadde polimere termal ve mekanik etkilerle son ürünün kullanım amacına uygun şekil verilir. Plastiklerin ekstruksiyonu basit olarak, belli bir hacim içinde sonsuz vida olarak dönen ve katı haldeki polimeri cihaza giriş bölgesinden, şekillendirici çıkış kafasına doğru eriterek taşıyan vidalı bir sistemin eriyiğe şekil vermesi olarak tanımlanabilir (Durmuş, 2001). Termoplastik malzemelerin ekstruzyonu için ilk makine (ekstruder) 1935 yıllarında Paul Troseter tarafından Almanya'da yapılmıştır (Deveci, 2005).



Şekil 2.13 Ekstruder [5]

Polimer ekstrudere besleme hunisinden çoğunlukla katı halde tanecik, toz, geri kazanılmış ürünler için kırılmış yonga ya da bazı özel proseslerde eriyik olarak beslenir (Durmuş, 2001). Plastik vida kovanı boyunca, kovan etrafındaki ısıtıcılar ve vidanın dönmesi ile içeride oluşan "kesme (shear)" ile ısınarak hareket eder. Plastiğin sıkışması için vida dişlerinin derinliği vida boyunca azalır. Ekstruder çıkışında plastik eriyiği istenilen şekilde bir ekstrudat oluşturulmak üzere bir kalıptan geçer (Deveci, 2005). Ekstruderin besleme ve çıkış bölgeleri arasında üç farklı bölge bulunmaktadır. Bunlar giriş bölgesi, sıkıştırma ya da erime bölgesi ve çıkış bölgesidir.



Şekil 2.14 Ekstruder vidasının 3 bölgesi (Yayla, 2007)

Vidanın içinde döndüğü silindirik hacim dış kısmından elektrikli ısıtıcılar vasıtasıyla polimerin erimesini sağlayacak sıcaklıklara ısıtılır. Polimer ekstruder içinde ilerledikçe vida ile ekstruder iç çeperi arasındaki sıkışma etkisine maruz kalır ve bu sıkışmadan dolayı oluşan kuvvetler malzemenin erimesine ve homojen olarak karışmasına katkıda bulunur. Besleme bölgesinden çıkış bölgesine doğru ilerledikçe sıkıştırma etkisi artar. Bunun başlıca sebebi vida kalınlığının sıkıştırma ve çıkış bölgelerinde daha fazla oluşu ve gövde cidarı ile vida arasındaki hacmin azalmasıdır. Vidanın sürükleme etkisiyle ekstruder çeperine sürtünen polimer tanecikleri bir miktar ısı enerjisi meydana getirir. Önce iç çeperle temasta olan polimer partikülleri erir ve çeperde bir eriyik polimer filmi oluşur. Bu eriyik film, vida

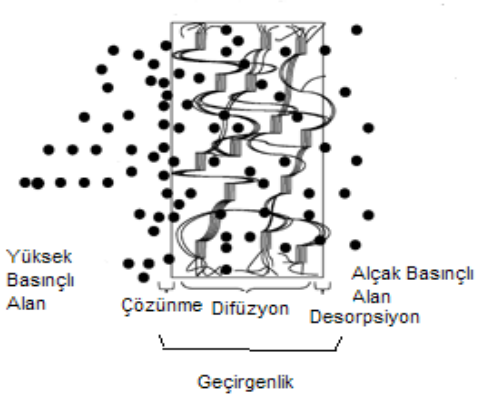
tarafından vida adım boşluklarını dolduracak yönde sürüklenir. Bir süre sonra vida adım boşluğu tamamen erimiş polimerle dolar ve eriyik tabakası adım boşluğundan daha kalın hale gelir. Vidanın yüzey sıcaklığı polimerin erime sıcaklığının üstüne çıktığında çeperdeki erimiş filmin oluşum mekanizmasının aynısı vida yüzeyinde gerçekleşir (Durmuş, 2001).

2.3.Bariyer Özellikleri

Polimer/kil nanokompozitleriyle hazırlanan malzemelerin gaz (oksijen, azot, karbondioksit, su buharı, hidrokarbon vs.) geçirgenliklerinin konvansiyonel dolgulu kompozitlere ve polimer fazına göre çok daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Gaz geçirgenliğindeki bu iyileşme, özellikle dağılmış yapılı nanokompozitlerde, polimer fazının geçirgenlik değerine oranla %50'ye varabilmektedir. Dağılmış yapılı polimer/kil nanokompozitlerinin gaz geçirgenliğindeki düşüş, akışkanlara karşı geçirimsiz olan kil tabakalarının akışkan moleküllerinin yapı içindeki difüzyonlarını engelleyici bloklar olarak davranmaları ve akışkan moleküllerinin geçiş yolunu uzatmaları şeklinde açıklanmaktadır (Xu vd, 2006).

Polipropilen içinde nanometrik boyutta dağılmış silikat tabakalarının oluşturduğu dolambaçlı difüzyon patikası, bu malzemelerle hazırlanan filmlerin bariyer özelliklerini geliştirmektedir. Silikat fazının varlığı hem gazların çözünürlüğünü azaltmakta hem de polimerik filmde çözünen gaz moleküllerinin difüzyonunu zorlaştırmaktadır (Yılmazbayhan, 2006).

Polimer filmlerde gazların geçirgenliği, gaz moleküllerinin film yüzeyinden soğurulması, gazın film içerisinde çözünmesi, difüzyon ve son olarak gazın filmin diğer yüzeyinden desorpsiyonunu içeren olaylar dizininden oluşan karmaşık süreçlerin bütünüdür (Choudalakis ve Gotsis, 2009).



Şekil 2.15 Geçirgenlik [1]

2.3.1.Polimerlerde Kütle Transferi

2.3.1.1.Serbest Hacim ve Amorf Polimerler

Membranlarda gaz geçişi oldukça kompleks bir süreçtir ve en önemli iki adımı ise; ilk olarak gaz moleküllerinin membran yüzeyi üzerinden absorbe edilmesi daha sonrasında da membran boyunca difüze edilmesidir. Absorpsiyon sırasında gaz molekülleri polimerdeki serbest hacim boşluklarına yerleşirler. Difüzyon süreci, komşu boşluklar boyunca birinden diğerine atlamak suretiyle meydana gelir. Bu olayın gerçekleşmesi boşlukların sayısı ve genişliğine (statik serbest hacim) ve atlamaların frekansına (dinamik serbest hacim) bağlıdır. Statik serbest hacim makromoleküllerin termal hareketlerinden bağımsızdır ve gazın çözünürlüğü ile ilişkiliyken, dinamik serbest hacim polimer zincirlerin segmental hareketlerinden çıkar ve gazın difüzivitesiyle ilişkilidir. Bundan dolayıdır ki; S, çözünürlük katsayısı, polimer ve gaz molekülleri arasındaki etkileşimlerle ilişkili termodinamik bir faktörken, difüzyon katsayısı, polimerik fazda gaz moleküllerinin hareketliliğini yansıtan kinetik bir faktördür (Choudalakis ve Gotsis, 2009). Spesifik serbest hacim v_f şu şekilde tanımlanabilir.

$$v_f \equiv v - v_0 = \frac{S}{\rho_g} \tag{2.1}$$

Burada v spesifik hacim, v_0, doldurulmuş spesifik hacim ve ρ_g, soğurulan gazın yoğunluğudur. Fraksiyonel serbest hacim ise şu şekilde tanımlanabilir:

$$f_v = \frac{v_f}{v} = \frac{S}{\rho_g v} \tag{2.2}$$

Boşlukların ortalama yarıçapı, R, kübik bir kafeste yerleştirildiği farz edilerek aynı küresel boşluklar sabit a ile hesaplanabilir:

$$R = a\sqrt[3]{\frac{3f_v}{4\pi}} \tag{2.3}$$

Polimer içerisindeki gazın difüzyon katsayısı matrisin serbest hacmine, gazın moleküler çapına, a^* ve gaz moleküllerinin hızına, u, bağlıdır:

$$D = ga^*u\exp\left(-\frac{\gamma v_0}{v_f}\right) \tag{2.4}$$

Burada; g, geometrik faktör ve γ, serbest hacmin kaplanmasıyla ilişkili bir faktördür. Denklem (2.4) tekrar yazılırsa:

$$D = A\exp\left(-\frac{B}{f_v}\right) \tag{2.5}$$

D ve *S* sıcaklığa bağlılığı Arrhenius ile açıklanır:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right), \quad S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{kT}\right) \tag{2.6}$$

E_d, difüzyon için aktivasyon enerjisi ve ΔH_s, soğurulan ısıdır. Buradan geçirgenlik:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_d + \Delta H_S}{kT}\right) \tag{2.7}$$

$E_d + \Delta H_s$, geçirgenlik için toplam aktivasyon enerjisidir. ΔH_s genellikle negatif olduğundan geçirgenlik aktivasyon enerjisi E_d daha düşüktür.

Serbest hacim teorisi, gözenekler boyunca difüzyonu ihmal eder. Eğer gözenek boyutları 0,002 ve 0,05 μm arasında ise temel taşınım mekanizması olan Knudsen akısı:

$$J_K = \frac{\pi n r^2 D_K \Delta P}{RT\tau\ell} \tag{2.8}$$

Burada; *n*, gözenek sayısı, *r*, gözeneklerin yarıçapı, τ, dolaşım faktörü, ℓ, membran kalınlığı ve D_K, Knudsen difüzyon katsayısıdır. D_K, şu şekilde verilebilir:

$$D_K = 0.66r\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \tag{2.9}$$

Burada; M gazın molekülsel ağırlığıdır. Denklem (2.9)'da anlaşılacağı gibi difüzyon katsayısı ile gazın molekülsel ağırlığı ters orantılıdır. Knudsen akısının ağırlıkta olduğu membranlar gaz seperasyonu için kullanılmaktadır (Choudalakis ve Gotsis, 2009).

2.3.1.2 Yarı-Kristal Polimerler

Yarı-kristal polimerlerde, kristallerin büyüklüğü ve şekli, kristal yapısı ve kristalliğin derecesi geçirgenlik süreci için önemli etkilerdir (Choudalakis ve Gotsis, 2009). Kristaller geçirgen olmayan fazlar içerdiğinden gaz moleküllerinin difüzyonu sadece amorf yapılarda gerçekleşmektedir.

Gazların amorf polimerlerde adsorpsiyon Henry Yasa'sı ile açıklanmaktadır:

$$c = Sp \tag{2.10}$$

p, gazın kısmi basıncı (Pa), *S*, çözünürlük katsayısı veya Henry sabiti (kgmol/cm^3.Pa)' dır.

Yarı-kristal polimerlerde:

$$S = S_0(1-\phi_c) \tag{2.11}$$

S_0, amorf yapıda çözünebilirlik katsayısı ve ϕ_c, kristal yapının hacim fraksiyonudur. Kristal yapılar için S = 0'dır. Kristal yapılar, difüzyon süreci üzerinde iki farklı etkiye sahiptirler. Kristaller, gaz molekülleri için geçirgen olmayan bariyerler gibi davranarak gazın daha uzun bir yol izlemesi için onları zorlarlar. Bu olay τ, dolaşım faktöründe kapsanır. Buna ek olarak, kristallerin varlığı, amorf yapıda yan-zincirleri hareketsiz bırakabilir ve böylece, orada difüzyon için daha yüksek aktivasyon enerjileriyle sonuçlanarak serbest hacmi azaltabilir. Bu etki hareketsizlik faktörü, β, içerisinde yer alır:

$$D = \frac{D_0}{\beta\tau} \tag{2.12}$$

Denklem (2.5) ile tekrar yazılırsa:

$$D = \frac{A}{\beta\tau} \cdot e^{\frac{B}{f_v}} \tag{2.13}$$

Zincir segment hareketsizlik faktörü β şu şekilde verilebilir:

$$\beta = \exp\left[k\left(d - \sqrt{\phi_L}/2\right)\right]^2 \tag{2.14}$$

Burada; k, penetranttan bağımsız, d, penetrantın çapı ve $\sqrt{\phi_L}/2$, iki zincir segmenti arasında ortalama kullanılmayan (boş) mesafeye eşittir. Kristalliğin artması, ortalama kullanılmayan mesafeyi azaltacağından hareketsizlik faktörü β 'da artışa neden olacaktır (Choudalakis ve Gotsis, 2009).

2.3.2 Nanokompozitlerin Geçirgenliği

Birçok teorik incelemelerde nanokompozitin, geçirgen olmayan nanokillerin geçirgen yapı (polimer matris) içerisinde dağıtılmasıyla oluştuğu düşünülür. Nanokompozitin geçirgenliğini etkileyen üç etmen vardır: nanokillerin hacim fraksiyonu, onların difüzyon yönüne bağlı olarak dizilimleri ve en-boy oranlarıdır.

Genel olarak polimer matris içerisinde taşınım mekanizması Fick Yasası'na uyar.

$$N_A = -D\ \frac{dc_A}{d_Z} \tag{2.15}$$

N_A, A gazının akısı (kgmol A/m^2.s); D, difüzyon katsayısı (m^2/s); c_A, A gazının konsantrasyonu (kgmol A/cm^3); z, filmin kesit uzunluğunu (m) ifade eder.

Matrisin düzenli polimer gibi her özelliğini ve karakteristiğini sürdürdüğü düşünülür. Bu yüzden, difüze olan moleküller için oluşan dolambaçlı yol yüzünden difüzyonda ki azalmaya ek olarak azaltılan polimer matris hacminden dolayı çözülebilirliğin azalması nanokompozit de beklenir.

Difüzyon katsayısındaki azalma, çözünürlük katsayısından daha yüksektir. Gerçekten, nanokillerin hacim fraksiyonu düşüktür ve bundan dolayı matris hacminin azalması küçüktür. Temel faktör, nanokillerin şekli ve dağılımının derecesi ile doğrudan ilişkili olan dolambaçlılıktır.

Nanokillerin dağılım derecesi, kilin tabakalar arası dizilim derecesi ile kararlaştırılır. Tamamıyla dağılmış nanokompozit, dolaşım faktörü için çok daha yüksek değer sağlar ve kısmen dağılmış yapı ile mukayesede en-boy oranı ve gazlar için bariyer membran olarak kullanılmak için çok daha etkilidir (Choudalakis ve Gotsis, 2009).

2.3.3 Gaz Geçirgenliği Teorisi

Homojen bir polimer matristen herhangi bir gazın geçişi, kararlı-hal durumu için çözünme-difüzyon teorisine göre tanımlanır ve gazın geçirgenlik sabiti (*P, permeability coefficient*) gazın polimer matristeki çözünürlük (*S, solubility*) ve difüzyon (*D, diffusion*) sabitlerine bağlıdır.

$$P = D \cdot S \tag{2.16}$$

Kararlı halde, gazın polimer fazındaki çözünürlük ve difüzyon sabitinin konsantrasyondan bağımsız olduğu kabul edilerek, gaz akısı;

$$J = D \cdot S\left(\frac{p_f - p_p}{d}\right) = P\left(\frac{\Delta p}{d}\right) \tag{2.17}$$

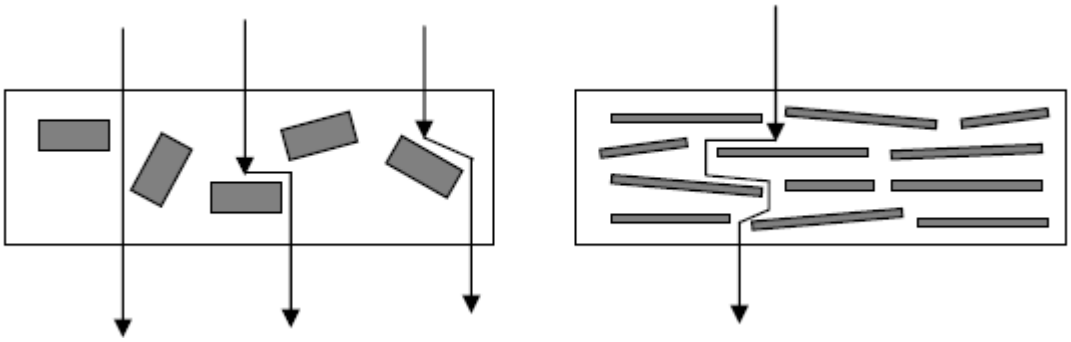
Şeklinde ifade edilmiştir. Denklemde p_f ve p_p sırasıyla filmin üst ve alt kısmındaki basınçları, Δp; film kalınlığı (d) boyunca gerçekleşen basınç farkını göstermektedir.

Kompozit teorisine göre, gazın kompozitteki çözünürlüğünün, dolgunun hacim fraksiyonu ve gazın polimerdeki çözünürlük katsayısına (S_0) bağlı olduğu düşünülür. Bu yaklaşımda, çözünürlüğün fazların morfolojisinden bağımsız olduğu ve dolgunun gazın polimer fazındaki çözünürlüğünü etkilemediği kabul edilir.

$$S = S_0(1-\phi) \tag{2.18}$$

Diğer yandan, difüzyon daha karmaşık bir prosestir. Polimer içinde tam dağılmış ve gazın geçiş yönüne dikey, malzeme (film) yüzeyine yatay olarak yönlenmiş dolguların, (Şekil 2.13)'

de şematik olarak gösterildiği gibi gazın geçişi için, engeller oluşturduğu ve gazın geçiş yolunu uzattığı (dolambaçlı yol modeli, *tortuous path model*) düşünülür. Gazın kompozit film boyunca izlediği yolun (d'), en kısa geçiş yoluna (d) oranı, yol gecikme faktörü olarak (τ, *tortuosity factor*) tanımlanır.



Şekil 2.16 Dolambaçlı yol modeli (Lu ve Mai, 2007)

Yol gecikme faktörü aynı zamanda gazın polimer ve kompozit fazlarındaki difüzyon katsayılarıyla da ilişkilidir.

$$\tau = \frac{d'}{d} \tag{2.19}$$

$$D = D_0 \tau \tag{2.20}$$

Kompozit teorisine göre, yol gecikme faktörü; dolgu miktarına, geometrisine, dağılım oranına ve dolgu maddelerinin kompozit içindeki yönlenmelerine bağlı, dolgu maddesinin partikül büyüklüğü ve geçen gazdan bağımsızdır. Çözünürlük ve difüzyon katsayılarının birleştirilmesiyle, kompozit malzemelerin gaz geçirgenlik ifadesi türetilmiş olur.

$$P = D \cdot S = (1-\phi) S_0 D_0 \tau = (1-\phi) P_0 \tau \tag{2.21}$$

Polimer nanokompozitlerin gaz geçirgenlikleri konusundaki araştırmalar da, temelde bu kompozit teorisine dayanır. Polimer/kil nanokompozitlerinde, kil tabakalarının çok geniş yüzey alanları ve bu geniş yüzey alanlı alümina-silikat tabakalarının gazlara karşı geçirimsiz oluşları nedeniyle kil tabakalarının nanokompozit bileşimindeki hacim oranına bağlı olarak (ϕ) malzemenin gaz geçirgenliği (P) ya da seçici gaz geçirgenliği (P/P_0) ölçülür ve elde edilen veriler çeşitli yaklaşımlarla modellenir. Bu modellerde, nano boyutlu dolgu maddelerinin şekli ve dağılım tiplerine göre farklı yaklaşımlar ortaya konulmuştur.

Bu yaklaşımlardan en temel olarak bilinen **Nielsen** modeli, fiziksel olarak yukarıda açıklanan kompozit teorisini kullanır. Modelde dolaşım faktörü, τ, kil tabakalarının ortalama yatay boyutu (L), kalınlıkları (w) ve kilin nanokompozit bileşimindeki hacim fraksiyonuna (ϕ_f) bağlı olarak tanımlanır (Lu ve Mai, 2007).

$$\tau = \frac{d^{'}}{d} = 1 + \frac{L}{2w}\phi_f \tag{2.22}$$

Dolaşım faktörünün gaz geçirgenliğine etkisi de;

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi_f}{\tau} \tag{2.23}$$

Denklemi ile ifade edilir. Denklemde, P kompozitin, P_0 da tek başına polimerin gaz geçirgenliklerini ifade etmektedir. Kilin dağılım oranı (A_f), L/w olarak alındığında kompozitlerin gaz geçirgenliğinin dolgu hacim fraksiyonu ve dolgu dağılım oranıyla değişimini veren Nielsen modeli formüle edilmiş olur.

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi_f}{1+(A_f/2)\phi_f} \tag{2.24}$$

Cussler, kompozitlerin gaz geçirgenlikleri için önerilen modellerin, dolguların geometrik yapısı, şekli ve polimer içindeki konsantrasyonlarıyla ilişkili olduğunu öne sürmektedir. Örneğin, tabaka şekilli bariyer dolguların, küresel ya da silindirik dolgular için geliştirilen modellerle ifade edilemeyeceğini, geometrik faktörün (μ) de bir parametre olduğunu açıklamıştır. Aynı zamanda tabakalı dolguların kompozit içindeki miktarını seyreltik, yarı-seyreltik şeklinde sınıflandırarak farklı denklemler ortaya koymuştur. Dolgu maddesine göre seyreltik bir bileşimde, ϕ çok küçük bir değerdir (ϕ <<1). Bu durumda A_f 'e bağlı iki sınır durum söz konusudur. Eğer ϕA_f <1 ise (seyreltik durum), geçirgenlik 2.25 nolu denklem ile ϕA_f >1 ise (yarı-seyreltik durum) 2.26 nolu denklem ile ifade edilebilir. 2.26 denklemi aynı zamanda Yano modeli olarak bilinmektedir (Lu ve Mai, 2007).

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{1+\phi A_f} \tag{2.25}$$

$$\frac{P}{P_0} = 1 + \mu\frac{1-\phi}{A_f^2\phi^2} \tag{2.26}$$

Dolgu geometri faktörü, çok iyi anlaşılmamakla birlikte, yatay boyutları kalınlıklarından çok daha büyük olan tabakalı dolgular için 1, düzenli hekzagonallerden oluşan tabakalar için 4/9 olarak alınır. μ, rastgele, düzensiz/şekilsiz tabakalar için 2/27 ile $\pi^2/16\ln^2 Af$ arasında değişir (Choudalakis ve Gotsis, 2009).

2.4.Polipropilen/Kil Nanokompozitler İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Poliolefin/kil nanokompozitleri konusundaki çalışmalar, poliolefin matris özelliklerinin, kil yüzey modifikasyonlarının, proses yönteminin ve özellikle, uyumlaştırıcı kullanımının kil

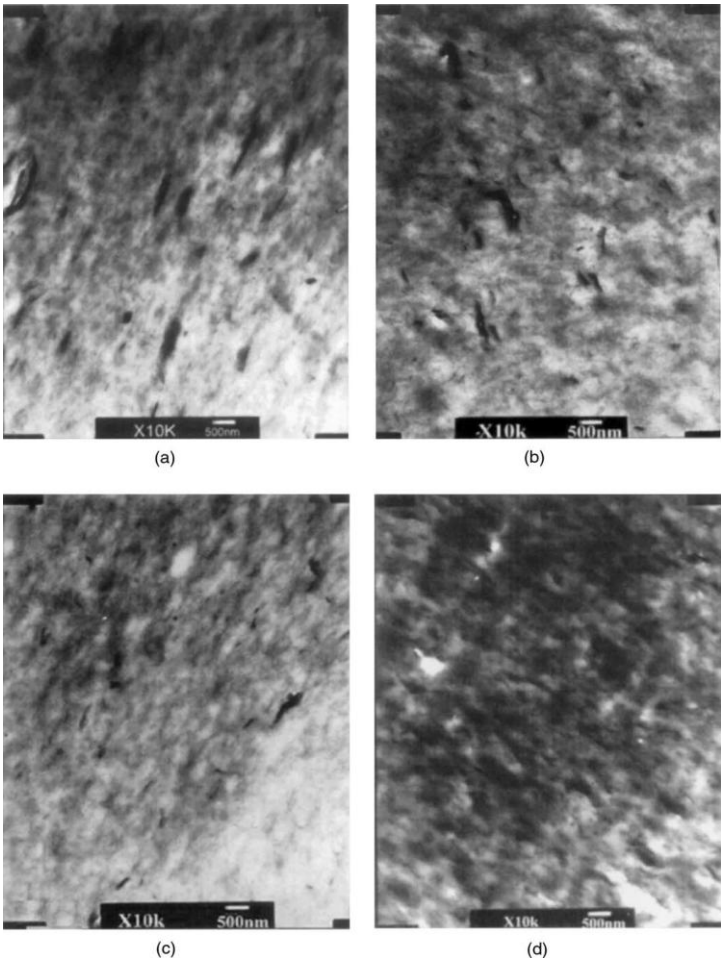
dağılımına ve bunun sonucu olarak poliolefin / kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerine etkileri konusunda yoğunlaşmaktadır.

Wang ve diğerlerinin yaptığı çalışmada (Wang vd., 2004), PP/org-kil nanokompozitlerinin üretiminde, uyumlaştırıcı olarak kullanılan PP-*g*-MA'in molekül ağırlığının hazırlanan nanokompozitlerin fiziksel özelliklerine etkilerini incelemişlerdir.

Çizelge 2.2 Uyumlaştırıcı özellikleri (Wang vd., 2004)

Uyumlaştırıcı Adı	**MFI (g/10 dk)**	**Molekül Ağırlığı (g/mol)**	**MAH İçeriği (Ağ %)**
PB3150	20	330.000	0,5
PB3200	115	84.000	1
PB3000	425	61.000	1,2
E43	1654	9100	4

Çizelge 2.2 'de verilen özelliklere sahip uyumlaştırıcılar kullanılarak elde edilen TEM görüntüleri Şekil 2.17 'de verilmiştir. Düşük molekül ağırlıklı uyumlaştırıcıların ve yüksek uyumlaştırıcı yüklemelerinin kil dağılımını iyileştirdiği TEM görüntülerinden görünmektedir. Fakat nanokompozitlerin termal ve mekanik özelliklerinde kayıplara sebep olduğunu tespit etmişlerdir (Wang vd., 2004).



Şekil 2.17 (a) PB3150, (b) PB3200, (c) PB300 ve (d) E43 ile oluşturulan kompozitlerin TEM mikrogramları (Wang vd., 2004)

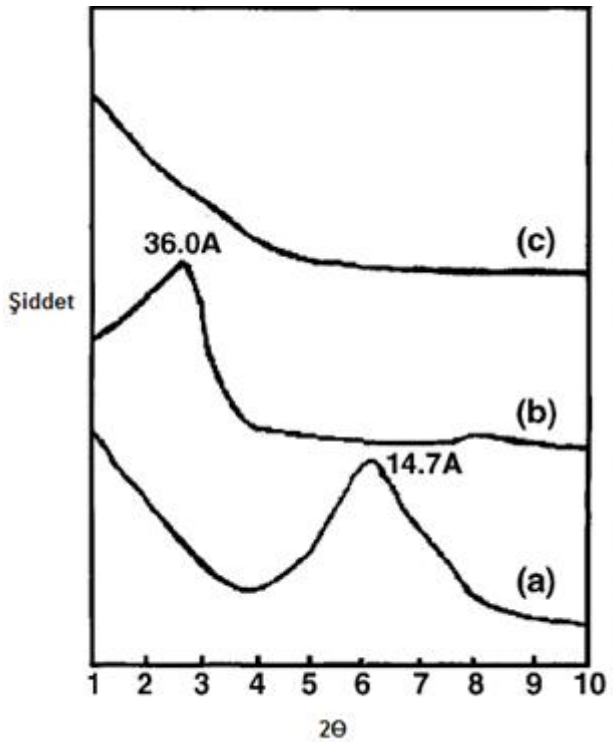
Camino ve diğerleri, ise PP/kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerine polimer matrisin etkilerini inceledikleri çalışmada, yüksek eriyik akış indisi (MFI) değerlerindeki PP homopolimer ve heterofaz polimerlerin (*etilen-propilen kauçuğu*, Hostalen® ve Moplen®) eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerde, kil dağılımını arttırdığını tespit etmişlerdir (Camino vd., 2005).

İki farklı molekül ağırlığına sahip polipropilen kullanılarak hazırlanan polipropilen/tabakalı silikat nanokompozitlerinde kil tabakalarını dağılım durumlarını inceleyen Koo ve diğerleri, nanokompozitlerin son morfolojilerinin reolojik ve mekaniksel özellikler üzerine olan etkilerini araştırmışlardır (Koo vd., 2003). Yüksek molekül ağırlığına sahip polipropilenin (HMPP) kil tabakaları arasındaki aralanmanın yavaş olduğu ve düşük molekül ağırlığa sahip polipropilen (LMPP) nanokompozitlerde ise organofilik tabakalı silikatlarda dağılmış yapının oldukça hızlı oluştuğunu gözlenmişlerdir (Çizelge 2.3).

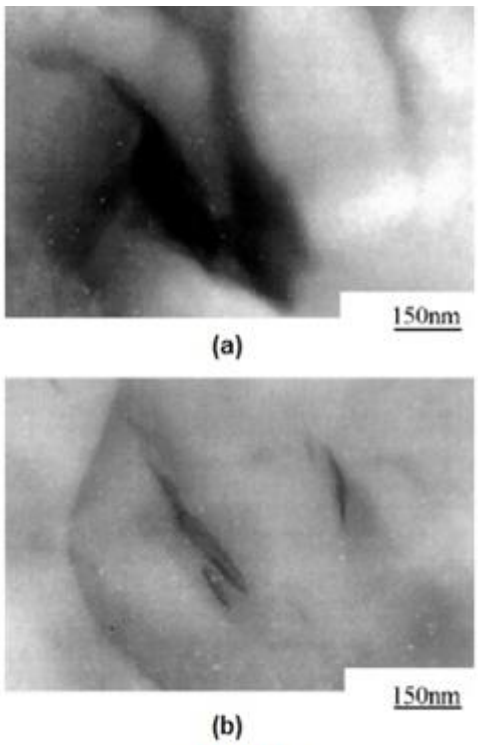
Çizelge 2.3 Farklı molekül ağırlıklı polipropilen/kil nankompozitlerin karakterizasyonu (Koo vd., 2003)

Ağ. % Kil	Örnek	Morfoloji (2Θ)	Örnek	Morfoloji
1	HMPP-%1Kil	Aralanmış tabakalı Yapı (2,74º=3.2 nm)	LMPP-%1Kil	Dağılmış Tabakalı Yapı
3	HMPP-%3Kil	Aralanmış tabakalı Yapı (2,5º=3,5 nm)	LMPP-%3Kil	Dağılmış Tabakalı Yapı
5	HMPP-%5Kil	Aralanmış Tabakalı Yapı (2,66º=3,3 nm)	LMPP-%5Kil	Dağılmış Tabakalı Yapı
10	HMPP-%10Kil	Aralanmış Tabakalı Yapı (2,45º=3,6 nm)	LMPP-%10Kil	Dağılmış Tabakalı Yapı

Eriyik harmanlama metoduyla çift vidalı ekstruderde hazırlanan polipropilen/montmorillonit nanokompozitlerle yapılan çalışmada Zhang ve diğerleri, montmorillonit silikat tabakalarının dağılımları XRD ve TEM kullanılarak araştırılmıştır (Zhang vd., 2000). Elde edilen sonuçlara göre, dioktadekil dimetilammonyum bromid ile organofilik hale getirilen montmorillonit ile oluşturulan nanokompozitlerin montmorillonit için 1,4 nm olan basal boşluğu 3,6 nm 'ye yükselerek çok daha iyi dağılım gösterdiği ve nanometre düzeyindeki dağılımı XRD ve TEM sonuçlarından belirlendiği ortaya konulmuştur (Şekil 2.18a ve Şekil 2.18b).



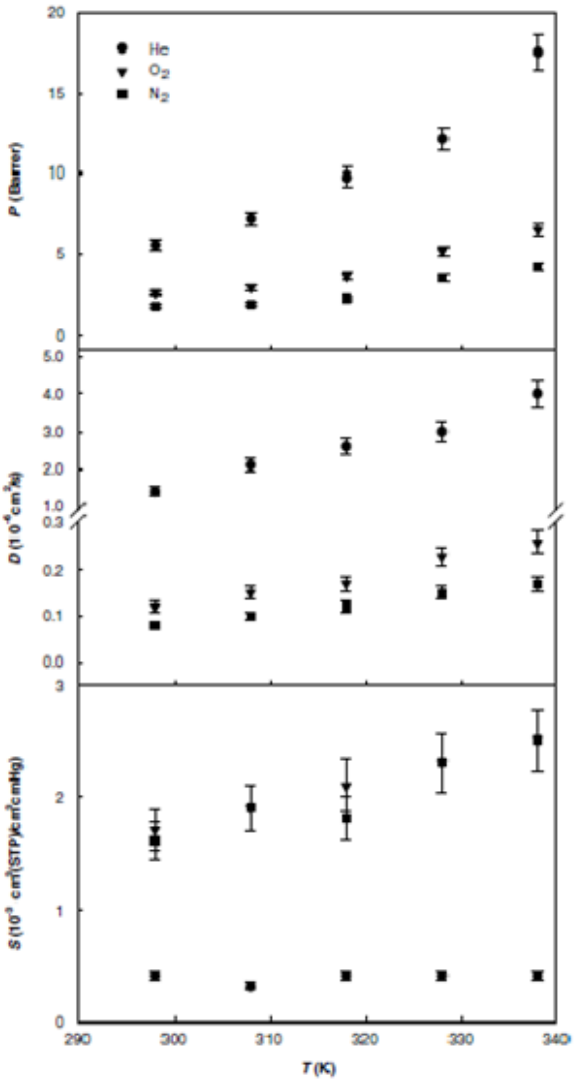
Şekil 2.18a



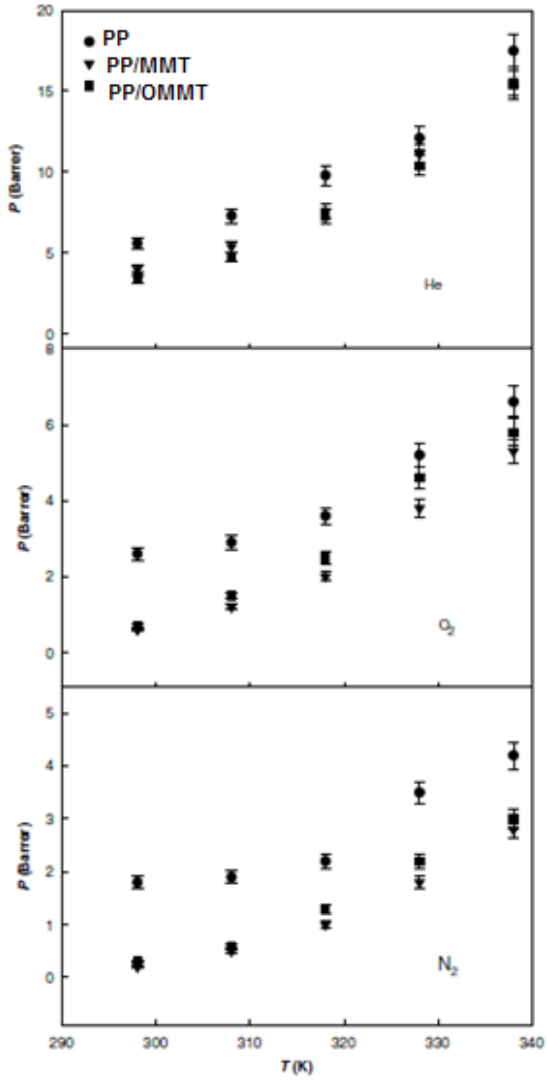
Şekil 2.18b

Şekil 2.18a (a) MMT, (b) OMMT ve (c) PP/OMMT için XRD grafiği (Zhang vd., 2000)
Şekil 2.18b (a) PP/MMT ve (b) PP/OMMT içim TEM görüntüleri (Zhang vd., 2000)

Villaluenga ve diğerlerinin yapmış oldukları çalışmada (Villanluenga vd.,2007), ağırlıkça %5 kil kullanılarak elde edilen polipropilen/kil nanokompozitler ve kil katılmadan elde edilen polipropilen membranlarda bariyer özelliklerinin sıcaklığa ve gaz tipine bağlı değişimlerini incelemişlerdir.



Şekil 2.19a



Şekil 2.19b

Şekil 2.19a Helyum, oksijen ve nitrojen gazların modifiye edilmemiş polipropilen membranlarda geçirgenlik, difüzyon ve çözünebilirlik katsayılar grafiği (Villaluenga vd., 2007)

Şekil 2.19b PP, PP/MMT ve PP/OMMT için helyum, oksijen, nitrojen gazlarının sıcaklıkla geçirgenlik katsayılarının değişim grafiği (Villaluenga vd., 2007)

Modifiye edilmiş nanokompozitler kil katılmamış nanokompozitlere göre kil tabakalarının oluşturdukları dolambaçlı yola bağlı olarak çok daha düşük gaz geçirgenliği gösterdiği ve doğal montmorillonit ve organo-montmorillonit kullanılan nanokompozitlerde termal stabilitenin geliştirildiği gözlenmiştir (Şekil 2.19a ve Şekil 2.19b). Ayrıca gaz geçirgenliğinin azalmasının gaz tipine ve sıcaklığa bağlı olduğu görülmüştür (Villaluenga vd., 2007).

3.DENEYSEL UYGULAMALAR

Bu bölümde nanokompozit sentezinin yapıldığı ekipman ve malzemeler ile karakterizasyon yöntemlerinin kısa açıklamaları sunulmuştur.

3.1 Kullanılan Malzemeler

Sentez ve karakterizasyon çalışmalarında kullanılan polimer, yardımcı malzeme ve kimyasallar hakkında kısa bilgiler aşağıda sunulmuştur.

Deneysel çalışmada kullanılan farklı MFI değerlerinde polipropilen matris malzemelerine ait özellikler Çizelge (3.1) 'de görülmektedir. PP01 malzemesi Carmel Olefins [2], PP02, Lipol [8] ve PP03 malzemesi Sabic [3] firmalarından sağlanmıştır.

Çizelge 3.1 Kullanılan polipropilen malzemelerin özellikleri

Polimer Matris	**MFI (g/10 dk)**	**Akma Noktasında Çekme Dayanımı (MPa)**	**Eğilme Katsayısı (MPa)**	**T_m (^{0}C)**	**Kristalliği (%)**
PPO1	0,28 (230^0C/2,16Kg)	23	800	148,16	32,97
PP02	3,72 (230^0C/2,16Kg)	35	1500	170,37	44,88
PP03	10 (230^0C/2,16Kg)	30	1190	175	

Nano dolgu malzemesi olarak nanokil seçilmiştir. Nanokil, Nanocor firması ürünü; % 93 alüminosilikat minerali olan nano monmorillonit kil kullanılmıştır [9]. Partikül büyüklüğü 15 - 20 μm aralığındadır. 20 kg'lık paketler halinde satılmaktadır. Malzemeye ait özellikler Çizelge (3.2) 'de verilmektedir.

Çizelge 3.2 Nanokil malzemesinin özellikleri [9]

	Partikül Büyüklüğü (μm)	**T_g (^{0}C)**	**T_c (^{0}C)**	**T_m (^{0}C)**
Nanokil	15-20	48,35	58,53	166,33

Uyumlaştırıcı olarak seçilen maleik anhidrid Mitsui Chemicals [4] firmasından elde edilmiştir.

Çizelge 3.3 MAH malzemesinin özellikleri [4]

	ρ (g/cm^3)	**MFI (g/10 dk)**	**T_g (^{0}C)**	**T_c (^{0}C)**	**T_m (^{0}C)**	**Çekme Dayanımı (MPa)**
MAH	0,89	13 (230^0C)	48,21	108,11	152,57	20

3.2 Ekipmanlar

Polipropilen/kil nanokompozitler eriyik harmanlama metodu kullanılarak termokinetik mikser ve sıcak-soğuk izostatik pres ile hazırlanmıştır.

Termokinetik mikser (Şekil 3.1), dışarıdan ısı almadan kinetik enerjinin ısı enerjisine dönüşümünden yararlanılarak partikül halindeki hammaddeyi preslenebilir bulk (jöle) kıvamına getirir. Haznesi ve mikseri paslanmaz çeliktir ve 6000 devirle çalışır. Mikserin çalışma süresini belirleyen en önemli faktör beslenen hammaddenin miktarıdır. Miktar yükseldikçe kinetik enerji artar ve dolayısıyla kinetik enerjinin ısı enerjisine dönüşmesi daha çabuk olur. Böylelikle hammadde daha kısa sürede istenen kıvama gelir. Camsı geçiş sıcaklığına geldiği saniyede mikser otomatik olarak devrini düşürerek malzemenin aşırı eriyik hale gelmesini önler.

100 barlık basınç uygulayan pres (Şekil 3.2) , izotermal ve izostatik olduğundan numunenin her yerine eş basınç uygulanır. Aynı zamanda sıcaklık presin her noktasına eşit dağıldığından matris yapısı her noktada homojendir. Hidrolik bir sistem mevcuttur.



Şekil 3.1 Termokinetik mikser



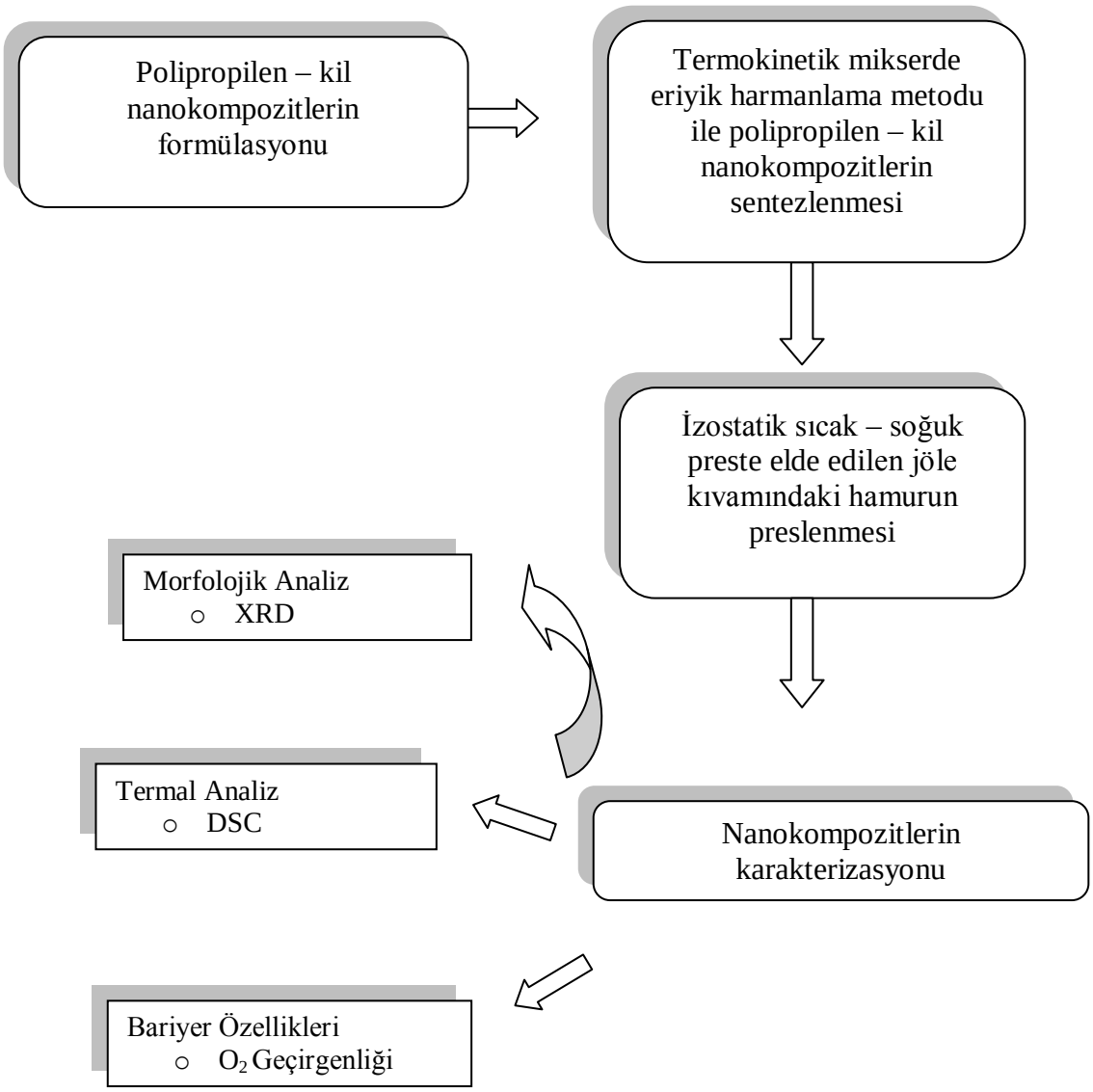
Şekil 3.2 Sıcak-soğuk izostatik pres

3.3 Deneysel Prosedür

Deneysel çalışmalarda izlenecek yol şu şekilde sıralanabilir; öncelikle nanokompozit malzemelerin formülasyonu kararlaştırılmıştır. Kararlaştırılan formülasyon sonrasında nanokompozitlerin sentezlenmesi ve son olarak elde edilen nanokompozitlerin özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon işlemleri ile oksijen geçirgenlik ölçümleri yapılarak nanokompozit malzemelerin bariyer özelliklerinde sağlanan değişimler incelenmiştir.

Deneysel prosedürün şematik gösterimi Şekil (3.3) ‘de verilmektedir.

Üç farklı MFI değerinde sağlanan polipropilen matris içerisine dolgu malzemesinin katılmasıyla oluşturulan, uyumlaştırıcının etkisinin görülebilmesi amacıyla MAH katılmış ve katılmamış örneklerden oluşan tüm deneysel çalışmalara ait formülasyonlar Çizelge (3.4) ‘te verilmiştir.



Şekil 3.3 Deneysel prosedürün şematik gösterimi

Çizelge 3.4 Nanokompozit malzemelerin formülasyonu

PP01		**PP02**		**PP03**	
Kod	**Formülasyon**	**Kod**	**Formülasyon**	**Kod**	**Formülasyon**
PP01	100 g PP01	PP02	100 g PP02	PP03	100 g PP03
PP01.%3KM	6 g Kil + 1 g MAH + 93 g PP01	PP02.%3KM	6 g Kil + 1 g MAH + 93 g PP02	PP03.%3KM	6 g Kil + 1 g MAH + 93 g PP03
PP01.%3K	6 g Kil + 94 g PP01	PP02.%3K	6 g Kil + 94 g PP02	PP03.%3K	6 g Kil + 94 g PP03
PP01.%5KM	10 g Kil + 1 g MAH + 89 g PP01	PP02.%5KM	10 g Kil + 1 g MAH + 89 g PP02	PP03.%5KM	10 g Kil + 1 g MAH + 89 g PP03
PP01.%5K	10 g Kil + 90 g PP01	PP02.%5K	10 g Kil + 90 g PP02	PP03.%5K	10 g Kil + 90 g PP03
PP01.%7KM	14 g Kil + 1 g MAH + 85 g PP01	PP02.%7KM	14 g Kil + 1 g MAH + 85 g PP02	PP03.%7KM	14 g Kil + 1 g MAH + 85 g PP03
PP01.%7K	14 g Kil + 86 g PP01	PP02.%7K	14 g Kil + 86 g PP02	PP03.%7K	14 g Kil + 86 g PP03

Formülasyon işleminin kararlaştırılmasında üç farklı tip polipropilen (PP01, PP02 ve PP03) ile üç farklı miktarda nanokil (%3, %5 ve %7) ve MAH denenmiştir. Literatürde varılan genel yargıya göre bariyer özelliklerin geliştirilmesinde %5 kil ile oluşturulan nanokompozitler önemli ilerlemeler kaydedilerek gaz geçirgenliğinde düşüş sağlanmıştır. Bu yargıyı temel alarak bu çalışmada ağırlıkça %3, %5 ve %7 nanokil yüklemeleriyle %5 nanokil

yüklemesinin sağladığı düşüşün kanıtlanması ve MFI değerinin bariyer özellikler üzerine olan etkisinin araştırılması amaçlanmıştır.

Yapılan literatür araştırmalarında uyumlaştırıcı ajan olarak en çok kullanılan ve poliolefin matris ile kil tabakaları arasında etkileşimi arttırarak dağılmış tabakalı yapı oluşumunda etkin rol oynayan maleik anhidrid tercih edilmiştir. Genellikle %1 MAH içeren maleik anhidrid graftlanmış polipropilen (PP-g-MA) uyumlaştırıcı olarak kullanılırken bu deneysel çalışmada granül halinde bulunan maleik anhidrid ağırlıkça %1 oranında denenmiştir.

3.4 Polipropilen – Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması

Nanokompozitlerin hazırlanmasında öncelikle formülasyonu gerçekleştirilen malzemeler Şekil (3.1) 'de gösterilen termokinetik mikser içerisine aynı anda doldurulur. 4000 devir yapan mikser'de 30 saniye karıştırılarak jöle kıvamında bir hamur elde edilir. Elde edilen hamur soğumaya mahal vermeden teflon plakalar üzerine alınır. Teflon plakalar Şekil (3.2) 'de gösterilen ve yaklaşık 90 bar basınç uygulayan sıcak-soğuk izostatik prese alınarak 180 ^{0}C'de 3 dakika süreyle basılır. Daha sonrasında 3 dakika süreyle presin üst kısmına alınan nanokompozit numunelerin soğutulmasına yardımcı olmak amacıyla sıcaklık uygulanmadan tekrardan preslenir. Presten alındıktan sonra oda koşullarında kendiliğinden soğutulmaya bırakılan numuneler yaklaşık 1 mm kalınlıkta plakalar halinde elde edilir.

3.5 Polipropilen – Kil Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Kompozit yapıların tasarım ve analizi, ağırlıklı olarak deneysel verilere dayanır. Kompozit malzemeler, morfolojik, mekaniksel, termal ve akış deneyleri sonuçlarına göre tanımlanır.

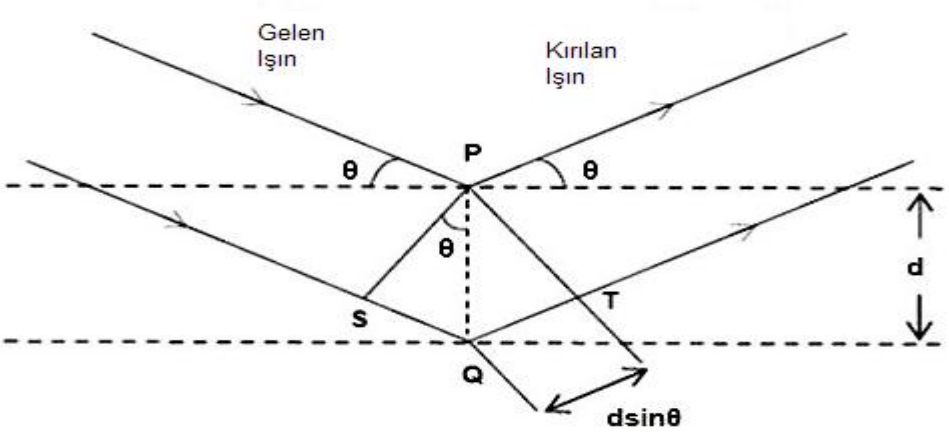
3.5.1 Morfolojik Analiz

3.5.1.1 XRD

Nanokompozit örneklerinin yapısal karakterizasyonunda, kil tabakalarının polimer içindeki dağılımlarının belirlenmesi ve kil tabakaları arasındaki mesafenin hesaplanmasında X-ray Kırınım Difraktometre cihazı kullanılmıştır. XRD grafiklerinden elde edilen pik değerleri kullanılarak, Bragg denklemi ile org-kil tabakalarının morfolojik yapısı analiz edilmiştir.

$$\lambda = 2d.\sin\theta \tag{3.1}$$

Bragg denkleminde λ, kullanılan x ışınının dalga boyunu (0.154 nm), θ kristal faza ait XRD analizi ile elde edilen pik değerinin (2θ) yarısını göstermektedir. Denklemden kil tabakaları arasındaki mesafeler nanometre olarak hesaplanır.



Şekil 3.4 XRD cihazında kırınım olayı (Cengiz, 2008)

Bu amaçla Panalytical marka X'Pert Pro PW 3040/60 model XRD cihazı çalışmalarda kullanılmıştır. Anot malzemesi Cu olan (1,54060 A° dalga boyu) XRD cihazında 45 kV ve 40 mA de çalışılmıştır. 1 – 40 derece arasında 0,026° aralıklarla ölçüm alınmıştır.

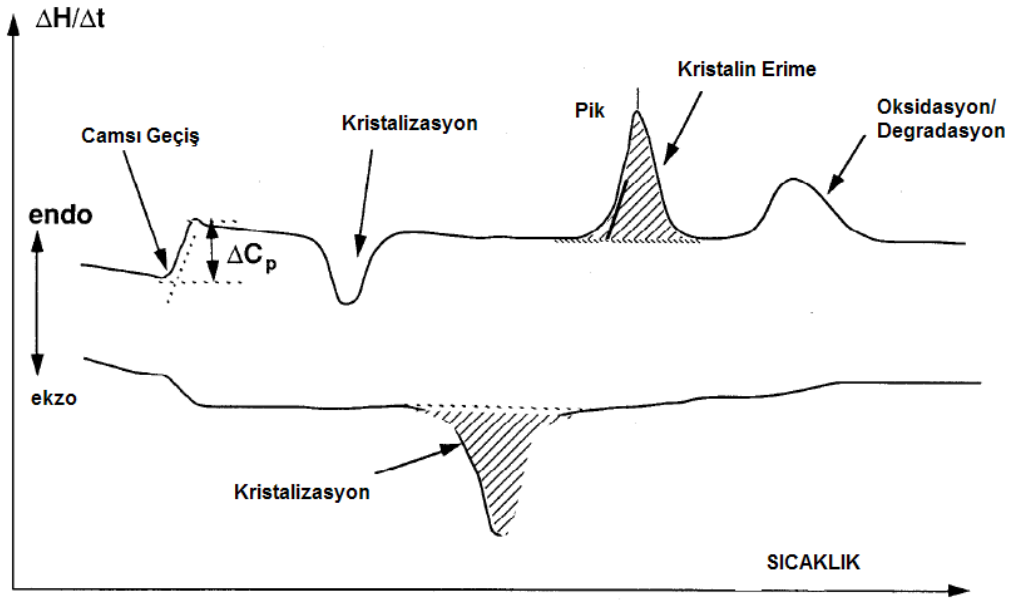
3.5.2 Termal Analiz

Bu çalışmada, polimerik malzemelerin erime sıcaklıkları, kristallikleri ve bozunma sıcaklıklarını kararlaştırmak için diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) kullanılmıştır.

3.5.2.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

Diferansiyel taramalı kalorimetri termal analizde kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. DSC tekniği E.S. Watson ve M.J. O'Neil tarafından 1960 yılında geliştirilmiştir. Numune ve referansın sıcaklığını arttırmak için verilmesi gereken ısı miktarı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans deney süresince aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılır. DSC analizi için sıcaklık programı genellikle numune tutucunun sıcaklığının zamana karşı lineer bir şekilde artacak şekilde tasarlanmıştır. Referans malzemesinin ısı kapasitesinin taranan sıcaklık aralığı üzerinde iyi bir şekilde tanımlanmış olması gereklidir (Cengiz, 2008).

Bu tekniğin altında yatan temel prensip; numune faz değiştirme gibi fiziksel bir dönüşüme gidiyorsa referansla aynı sıcaklıkta tutabilmek için numuneden daha az veya daha çok ısı akışı olacaktır. Daha az veya daha çok ısı akışı işlemin endotermik veya ekzotermik olmasına göre değişir. Örneğin katı bir numune eriyip sıvı hale geçiyorsa referansla aynı oranda sıcaklık artışına sahip olması için numuneden daha fazla ısı akışı gerçekleştirilmelidir. Bunun sebebi katı halden sıvı hale geçerken numune tarafından gerçekleştirilen ısı emilimidir. Numune ve referans arasındaki ısı akış değişimi kontrol edilerek DSC yöntemi ile hal değişimi sırasında yayılan veya emilen ısı miktarı ölçülebilir (Cengiz, 2008).



Şekil 3.5 Şematik DSC eğrisi (Cengiz, 2008)

Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi Dizayn Teknik Plastik Boru ve Elemanları San. ve Tic A.Ş Çorlu fabrikasında Mattler Toledo DSC822 markalı diferansiyel taramalı kalorimetre cihazında gerçekleştirilmiştir.

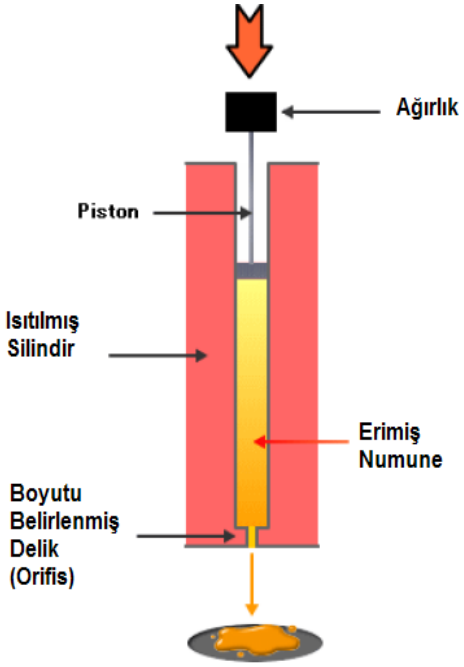
3.5.3 Akış Karakteristiği

Dolgulu polimerlerin reolojisi, uygulamalı stres altında deformasyonun tanımlamasıyla ilgilidir. Yumuşatılan veya erimiş dolgulu polimerlerin deformasyona yanıtı, viskoz sıvılar ve elastik katı alanda arasında değişir. Bu çalışmada, akış karakteristiğini belirlemek amacıyla eriyik akış indeksi analizi yapılmıştır.

3.5.3.1 Eriyik Akış İndeksi

Eriyik akış indeksi ile polimerin basınç altında erime hızı özellileri ölçülür ve test koşullarında viskozite ile ters orantılıdır. Eriyik akış hızı genellikle poliolefin malzemelerde kullanılır (Ersu, 2006).

Eriyik akış indeksinde, belirtilen sıcaklık altında belli bir ağırlıkla basınç uygulanarak özel çap ve uzunlukta kapiler bir tüp boyunca 10 dakikada geçirilen polimerin ağırlığı ölçülür. Karakterizasyon esnasında, MFI aletinin sıcaklığı, polimerin akmasını sağlayacak bir değere ayarlanır. Polimer numunesi, numune haznesi içerisinde ısıtılır ve sonra pistonda belli ağırlıkta bir yük kullanılarak standart bir kalıp boyunca ekstrude edilir (Şekil 3.6). Sonunda, toplanan numuneler tartılır ve onların ortalama değeri gram/10 dakika olarak belirtilir.



Şekil 3.6 Eriyik akış indeksi ölçümünün şematik görünümü (Ersu, 2006)

Eriyik akış indeksi (MFI) analizi ve ölçümü Dizayn Teknik Plastik Boru ve Elemanları San. ve Tic A.Ş Çorlu fabrikasında Zwick 4100 marka MFI cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.5.4 Bariyer Özellikleri

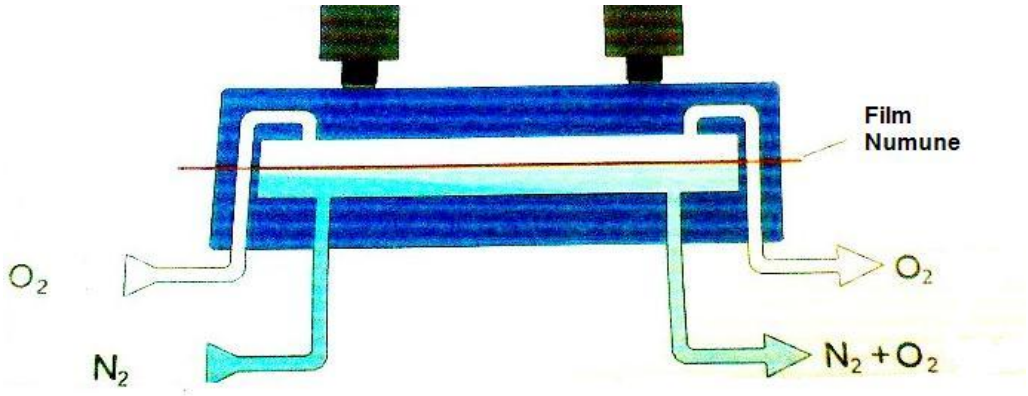
3.5.4.1 Oksijen Geçirgenlik Ölçüm Cihazı

Sıcak baskı yöntemi ile hazırlanan nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik testleri Şekil 3.7 'de gösterilen oksijen geçirgenlik ölçüm cihazında yapılmıştır. Nanokompozitli filmler boyunca oksijen sensorları sayesinde oksijen geçiş hızları (OTR) belirlenerek ölçüm yapılmaktadır. Cihazın 0,008 – 432,000 cc/m^2.gün olarak oldukça geniş ölçüm aralığı vardır.



Şekil 3.7 Oksijen geçirgenlik ölçüm cihazı [7]

Film örnekleri difüzyon bölmesine alınır ve bölmenin üst yarısından saf oksijen (%99,9) geçirilirken alt yarı kısmından oksijen içermeyen taşıyıcı gaz (N_2) geçirilir. Film boyunca difüze olan oksijen molekülleri alt yarıda taşıyıcı gaz yardımıyla sensorlara taşınır (Şekil 3.8).



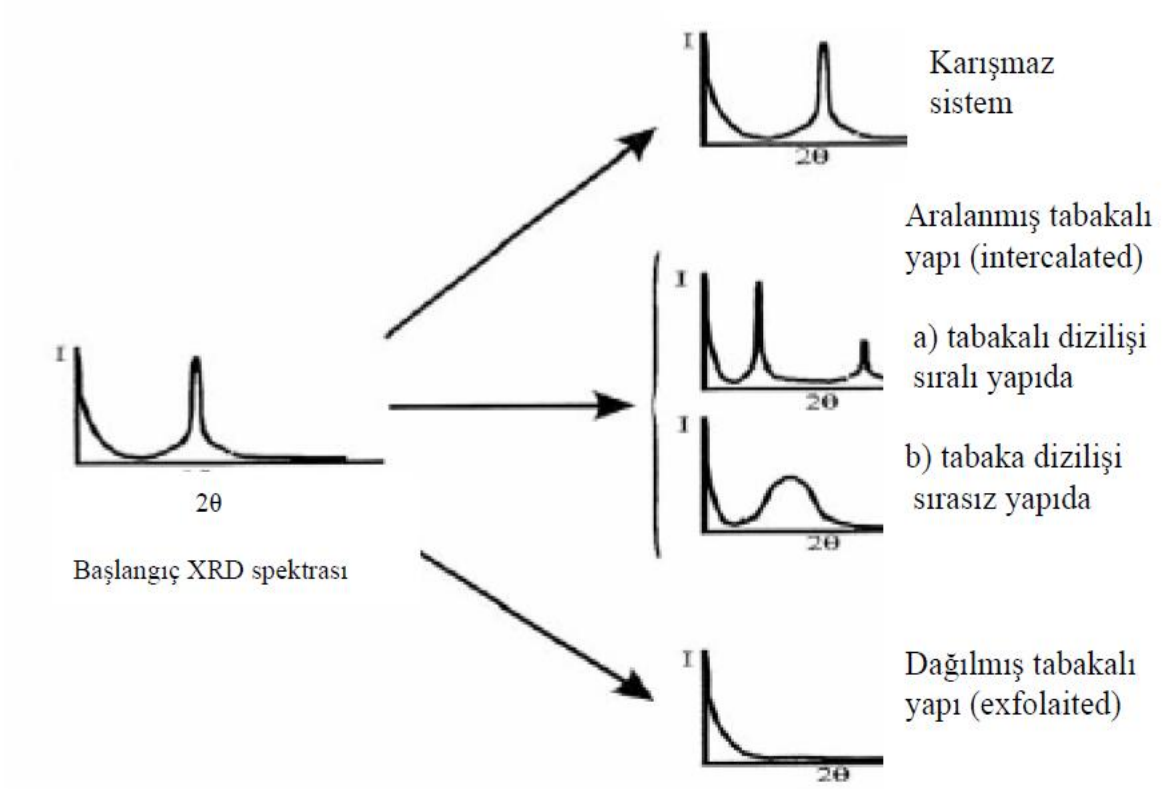
Şekil 3.8 Oksijen geçirgenlik cihazı çalışma prensibi

Oksijen geçirgenlik ölçümleri, Yıldız Teknik Üniversite'sinde Systech marka oksijen geçirgenlik ölçüm cihazında yapılmıştır. Test ölçümleri 25 ^{0}C'de saf oksijen (%99,999 saflıkta) ve saf nitrojen (%99,999 saflıkta) kullanılarak 15 dakikada bir ölçüm alınarak yapılmıştır.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1 Morfolojik Analiz

Morfolojik analiz uygulamasında, X-ışını kırınımı difraksiyon analizi nanokompozitin kristal yapısını belirlemek için uygun bir metottur.

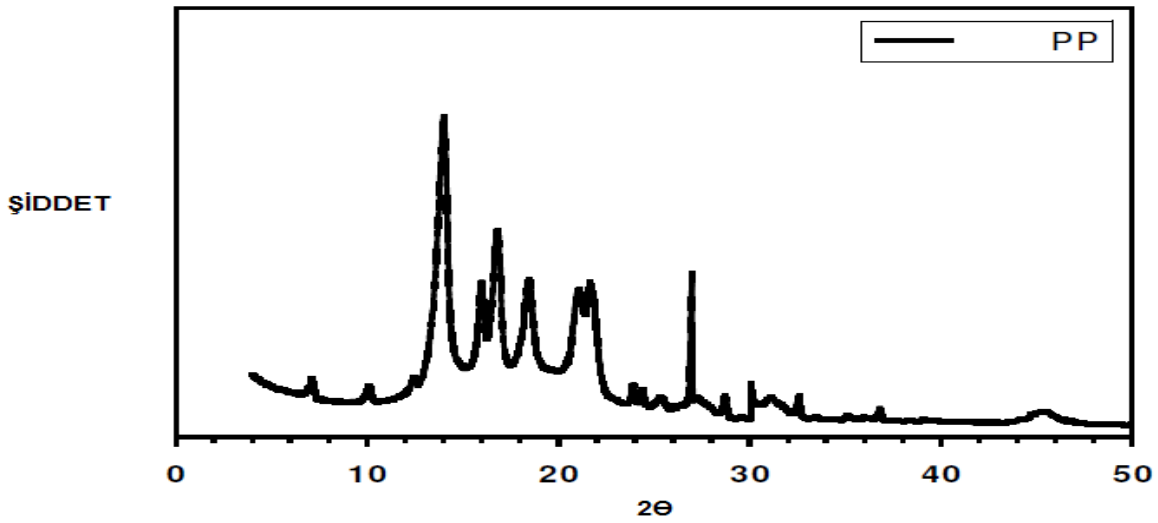


Şekil 4.1 Nanokompozitlerin yapılarına göre XRD grafikleri (Köksal, 2007)

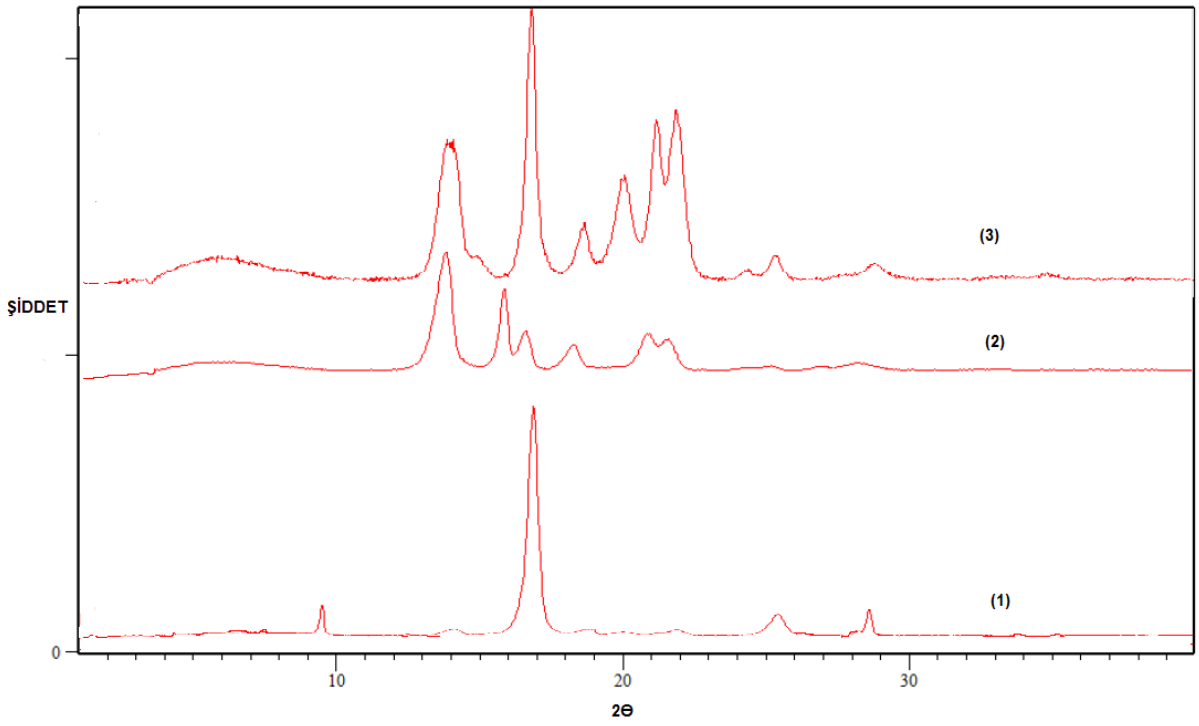
Şekil 4.1 'de nanokompozitlerin farklı yapılarının XRD analizi sonucunda elde edilen grafikler görülmektedir. Buna göre eğer karışmaz sistem ise yani kil galerisi hiç açılmamış ve plakalar arasına polimer matris girmemiş ise XRD analizinde sadece bir tane ve dik pik gözlenir. Nanokompozit aralanmış tabakalı yapıya (intercaleted) sahip ise iki farklı grafik görülme olasılığı vardır. Tabakalar aralanmış ancak, tabakalar arasındaki sıralı diziliş düzeni bozulmamış ise iki farklı yerde pik görülür, eğer tabakaların sıralı diziliş düzeni bozulmuş yani, dağılmış tabakalı yapıya (exfolaited) daha yakın bir tabaka düzeni var ise dik olmayan bir pik görülür. Eğer tabakalar polimer matris içinde dağılmış ise hiç pik gözlenmez (Köksal, 2007).

Bu çalışma sonucunda polipropilenin standart X – ışını kırınım difraksiyon diyagramı ve farklı eriyik akış indekslerine sahip polipropilen örneklerinin sonuçları sırasıyla Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 'te verilmiştir. Her bir polipropilen sahip olduğu farklı kristal yapısından dolayı

ortaya çıkan karakteristik pikler diyagram üzerinden gözlenebilmektedir. Ayrıca Şekil 4.4 'te nanokilin XRD diyagramı verilmektedir.

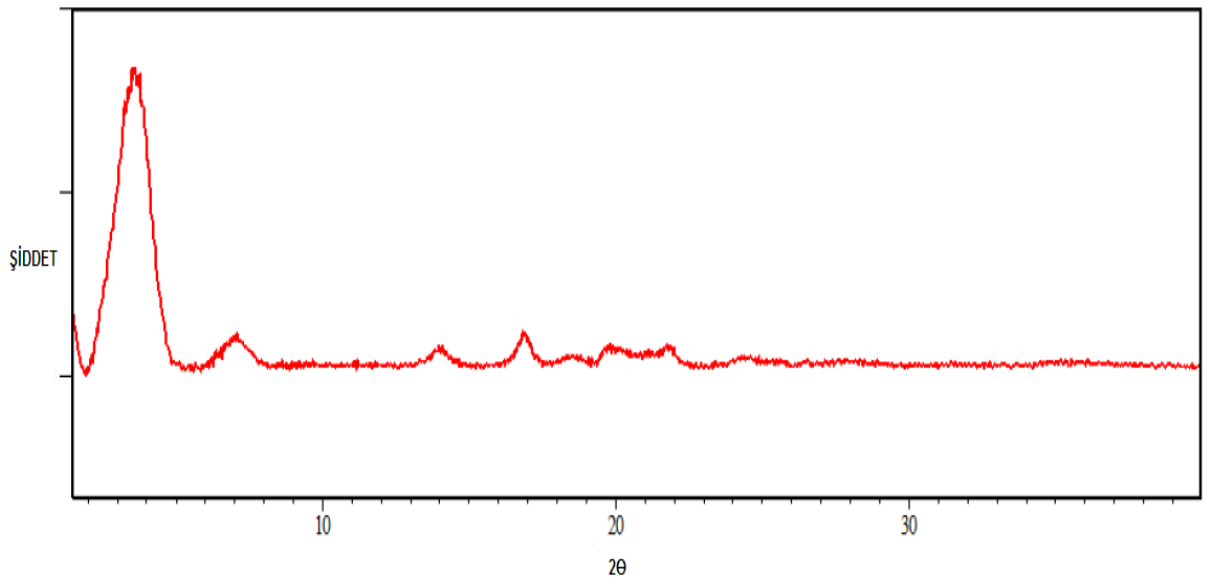


Şekil 4.2 Polipropilenin XRD diyagramı (Işık, 2006)



Şekil 4.3 Farklı eriyik akış indekslerine sahip polipropilen örnekleri için XRD diyagramları; (1) PP01, (2) PP02 ve (3) PP03

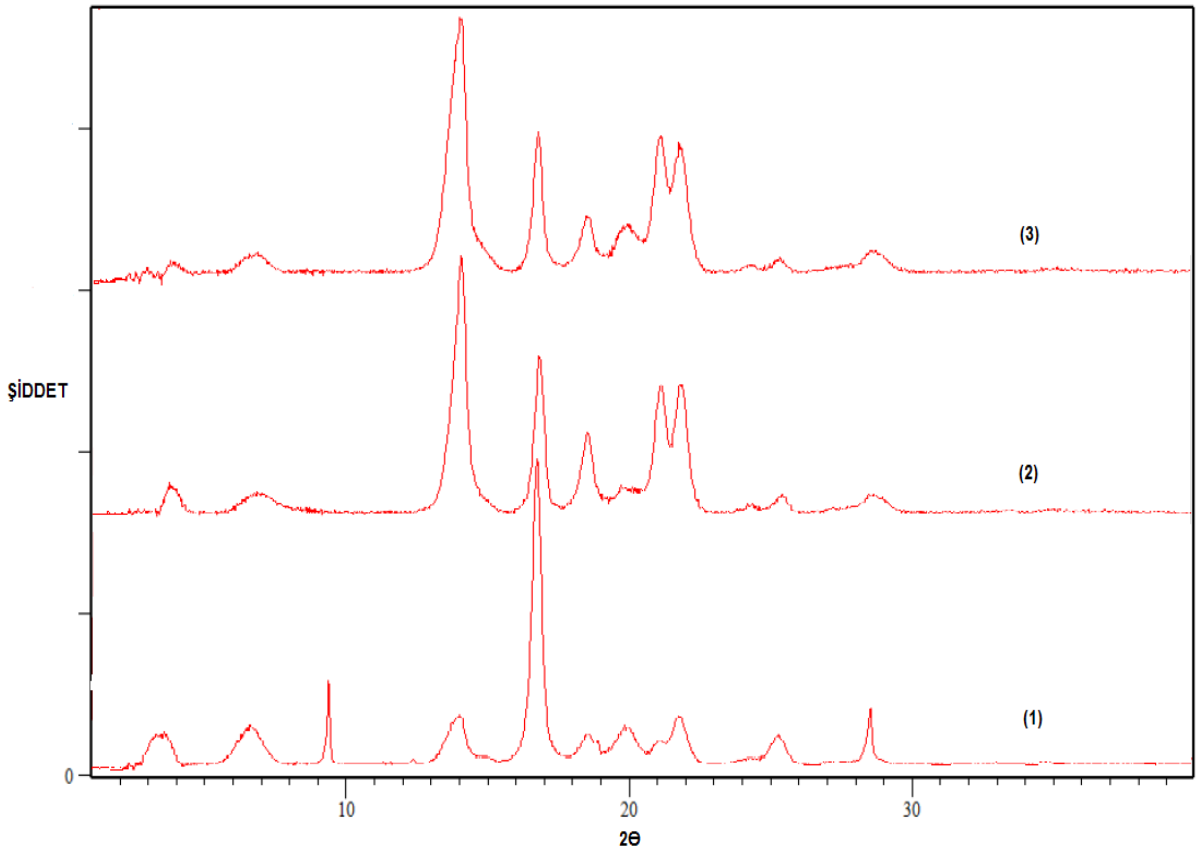
Polipropilen matrisleri standart polipropilen pikleri ile karşılaştırıldığında aralarında farklılıklar olduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak farklı firmalardan sağlanan polipropilen matris malzemelerinin üretiminde kullanılan katalizörler, katkı maddeleri ve eriyik akış indeksleri arasında farklılıklardan kaynaklandığı söylenebilir.



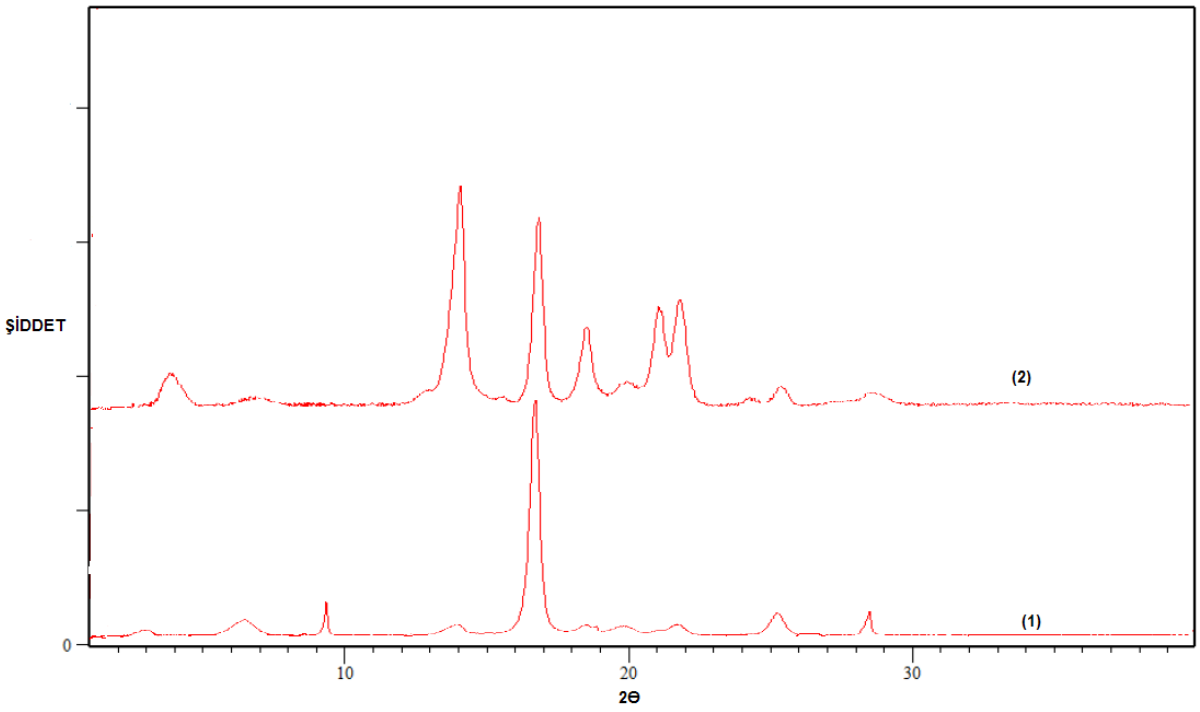
Şekil 4.4 Kilin XRD diyagramı

Polipropilenin sahip olduğu piklerin $10^0 < 2\Theta < 30^0$ ve nanokilin piki ise $1^0 < 2\Theta < 10^0$ aralığında $3{,}5410^0$ 'de oluştuğu XRD diyagramlarından gözlenmektedir. Nanokil, kil ve polipropilen %50 - %50 olacak şekilde karıştırılarak elde edildiğinden XRD diyagramında $10^0 < 2\Theta < 30^0$ aralığında polipropilenden kaynaklı piklerde gözlenmektedir.

Şekil 4.5 – 4.6 'te polipropilen/kil nanokompozitlerin uyumlaştırıcı eklenmiş ve eklenmemiş olarak elde edilen X – ışını kırınım diyagramları gösterilmektedir.



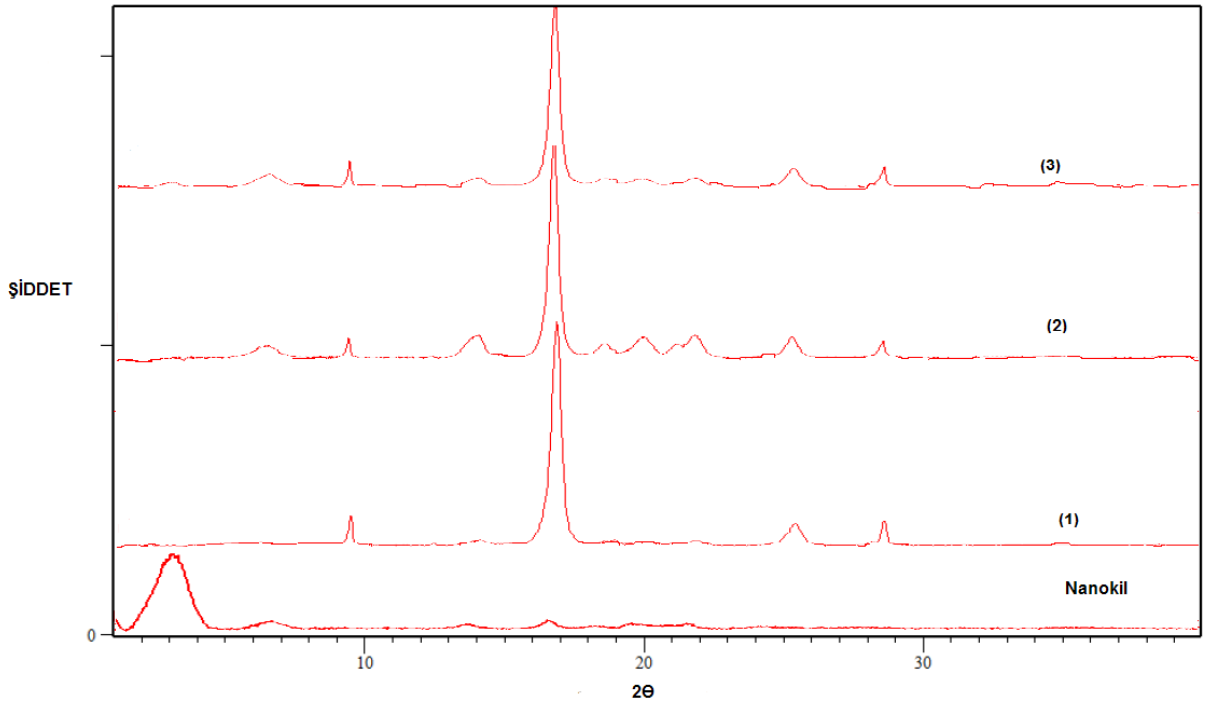
Şekil 4.5 PP/kil nanokompozitler için XRD diyagramları; (1) PP01.%7K, (2) PP02.%7K ve (3) PP03.%7K



Şekil 4.6 PP/Kil/MAH nanokompozitlerin XRD diyagramları; (1) PP01.%3KM ve (2) PP02.%3KM

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda kil eklenmesi polipropilenin kristal yapısında bazı etkilere neden olduğu ancak tamamen dağılmanın sağlanamadığı tabaka dizilişi düzensiz olarak dağılmış nanokompozitler elde edildiği görülmektedir. Polipropilen film numunelerle kıyaslanan polipropilen/kil nanokompozitlerde polipropilenin kristal yapısının ortaya koyduğu piklerin şiddetlerinde azalma olduğu, nanokilin sahip olduğu standart piklerinde tamamen kaybolmadığı ancak pik şiddetinin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.5).

Maleik anhidrid eklenerek elde edilen nanokompozitlerde nanokile ait piklerin yine pik şiddetlerinde azalma olduğu fakat tamamen kaybolmadığı görülmüştür (Şekil 4.6). Maleik anhidrid eklenmiş ve eklenmemiş olarak elde edilen nanokompozitler kıyaslandığında aralarında çok büyük bir fark olmadığı ve her iki durumda da kil tabakalarının tamamen dağılmasının sağlanamadığı ve tabaka dizilişinin düzensiz yapıya ulaştığı gözlenmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 PP01'in kil ve maleik anhidrid eklenerek elde edilen nanokompozitlerin XRD diyagramları; Nanokil, (1) PP01, (2) PP01.%3K ve (3) PP01.%3KM

4.2 Termal Analiz

Hazırlanan nanokompozit örneklerinin erime ve kristallenme davranışları, kristal yüzdeleri elde edilerek mikro yapı farklılıkları ve uyumlaştırıcı tipi, kil miktarı gibi parametrelerin nanokompozit örneklerinin termal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre, polimerik malzemelerin ısıl analizleri için en üstün tekniktir. Kullanılan polimerlerin erime pik alanlarından hesaplanan erime sıcaklıkları, kristalizasyon yüzdeleri ve oksijen geçirgenlik ölçümleri Çizelge 4.1 'de verilmiştir.

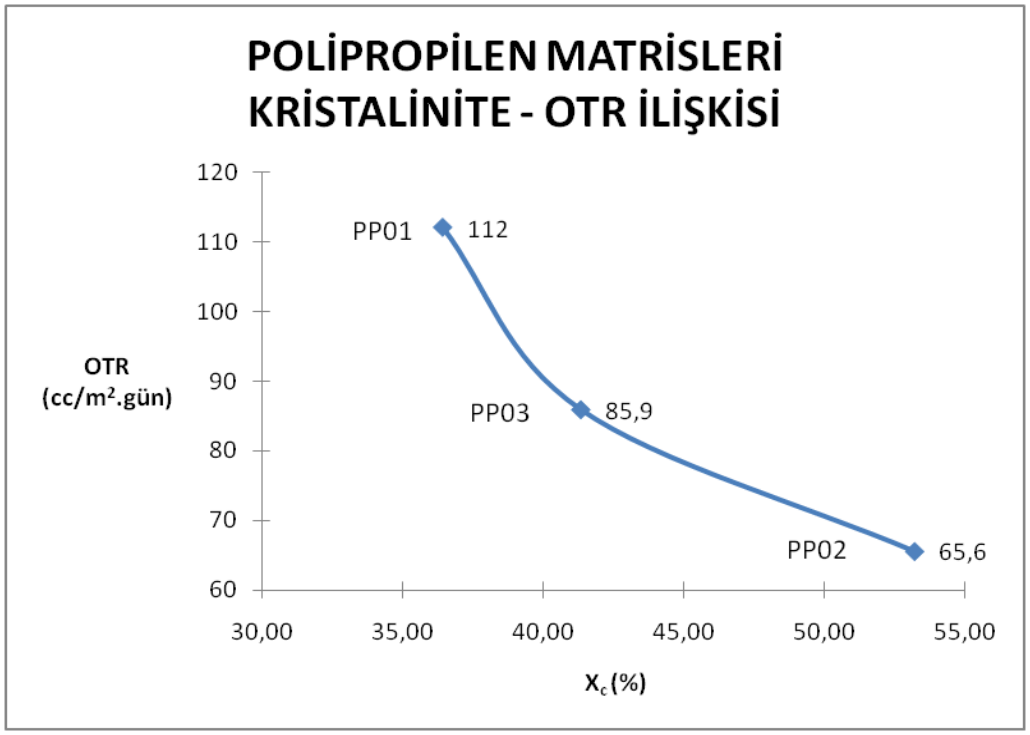
Çizelge 4.1 Kullanılan polipropilen ve elde edilen polipropilen/kil nanokompozitlerin % kristalizasyon (X_c), erime sıcaklıkları (T_m) ve OTR (cc/m^2.gün)

NUMUNE ADI	X_c (%)	T_m (^{0}C)	OTR (cc/m^2.gün)
PP01	36,43	148,20	112
PP01.%3KM	36,07	150,17	96,1
PP01.%3K	37,82	150,55	101
PP01%5KM	36,16	152,06	75,5
PP01.%5K	35,88	152,76	78,6
PP01%7KM	35,63	152,45	74,6
PP01.%7K	36,38	151,97	85,3
PP02	53,23	168,61	65,6
PP02.%3KM	53,47	169,02	46,3
PP02.%3K	52,58	168,05	45,2
PP02.%5KM	52,28	166,58	44,1
PP02.%5K	52,85	165,08	45,6
PP02.%7KM	51,54	166,37	45,6
PP02.%7K	50,38	165,77	46,2
PP03	41,35	151,55	85,9
PP03.%3KM	40,14	152,24	74
PP03.%3K	39,34	152,54	74,6
PP03.%5KM	37,49	153,09	70,8
PP03.%5K	39,72	152,18	73,1
PP03.%7KM	36,10	152,01	72,8
PP03.%7K	39,13	154,09	73,7

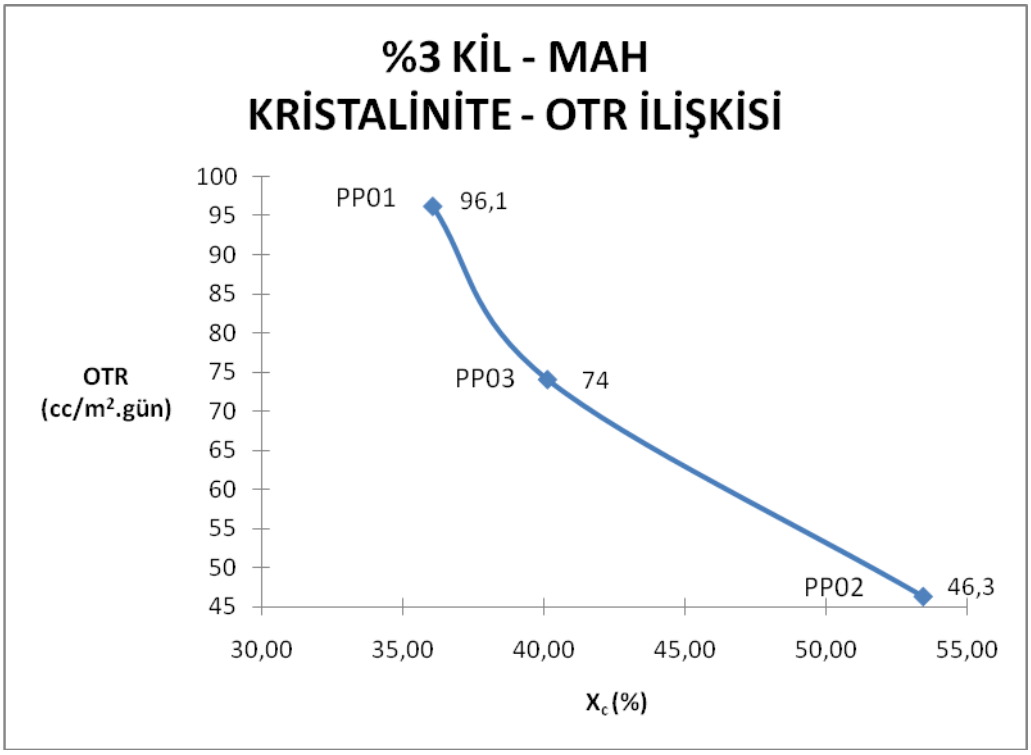
Tablo 4.1 incelendiğinde, erime sıcaklığında PP01, PP02 ve PP03 gruplarında bir miktar yükselme olmasıyla beraber çok büyük bir farklılık gözlenmemiştir. PP01'de elde edilen erime sıcaklığı diğer iki gruba göre çok daha düşüktür. PP01'in sahip olduğu MFI değeri en düşük ve molekül ağırlığı en yüksek olandır. Yapısında bulunan uzun zincirlerin fazla olması yani kırılan zincir sayısının fazla olmasından kaynaklı olarak erime sıcaklığında yükselme meydana gelmesi belirgin olarak gözlenmiştir.

PP02 ve PP03 grubunda molekül ağırlıkları düşüktür ve yapılarında ki zincirlerin büyük çoğunluğu kısadır. Erime sıcaklığında çok önemli bir değişiklik olmamakla beraber az miktar yükselme meydana gelmiştir. Bunun nedeni olarak yapıdaki zincirler kısa olduğundan kopan zincir sayısı azdır ve sadece uzun zincirler kırıldığından erime sıcaklık değerlerinde çok büyük değişiklikler gözlenmemiştir.

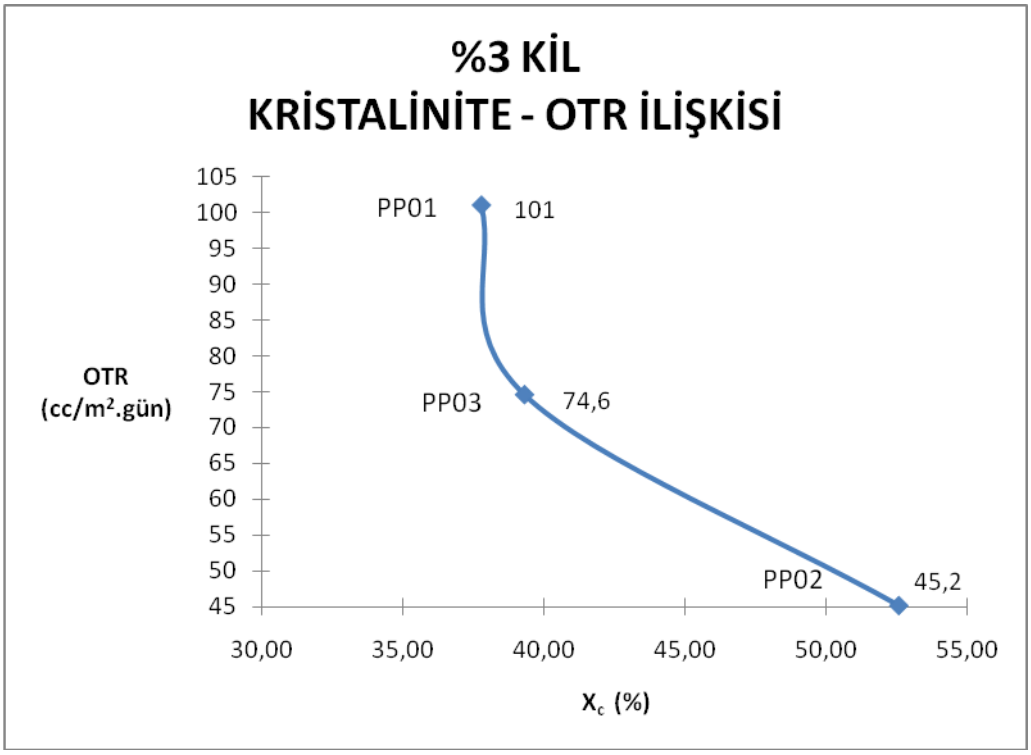
Şekil 4.8 ’de polipropilen matrislerin ve Şekil 4.9 – 4.14’de polipropilen – kil nanokompozitlerin DSC sonuçları sonrasında elde edilen kristalinite değerlerine karşılık oksijen geçiş ölçümleri verilmektedir.



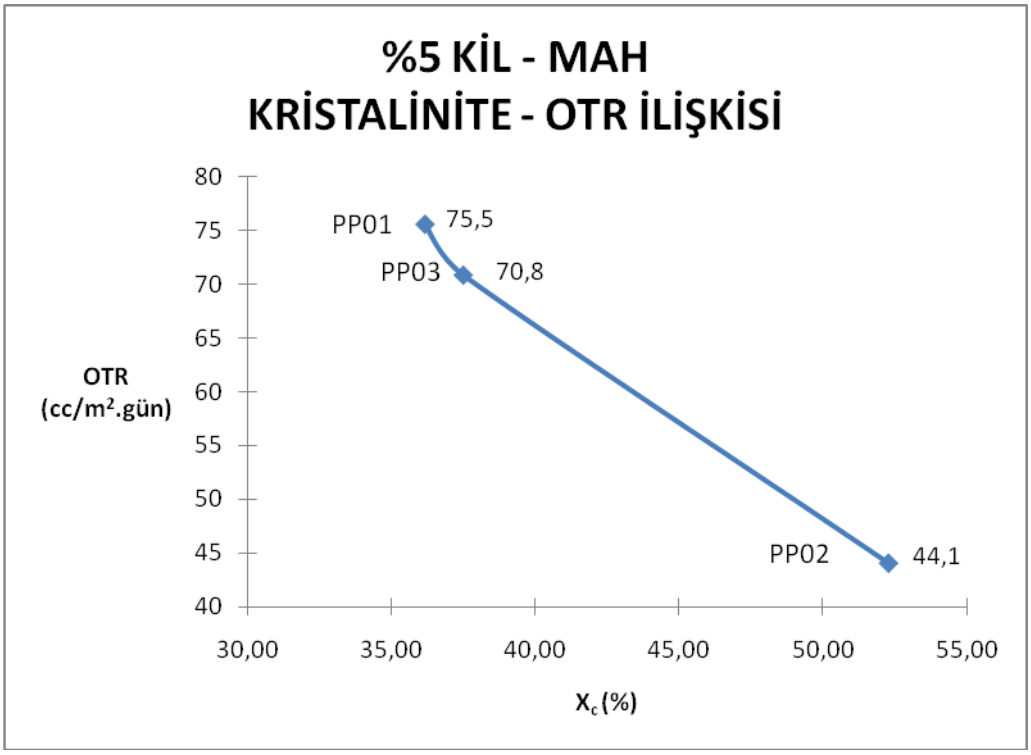
Şekil 4.8 Polipropilen matrislerin kristalinite – OTR ilişkisi



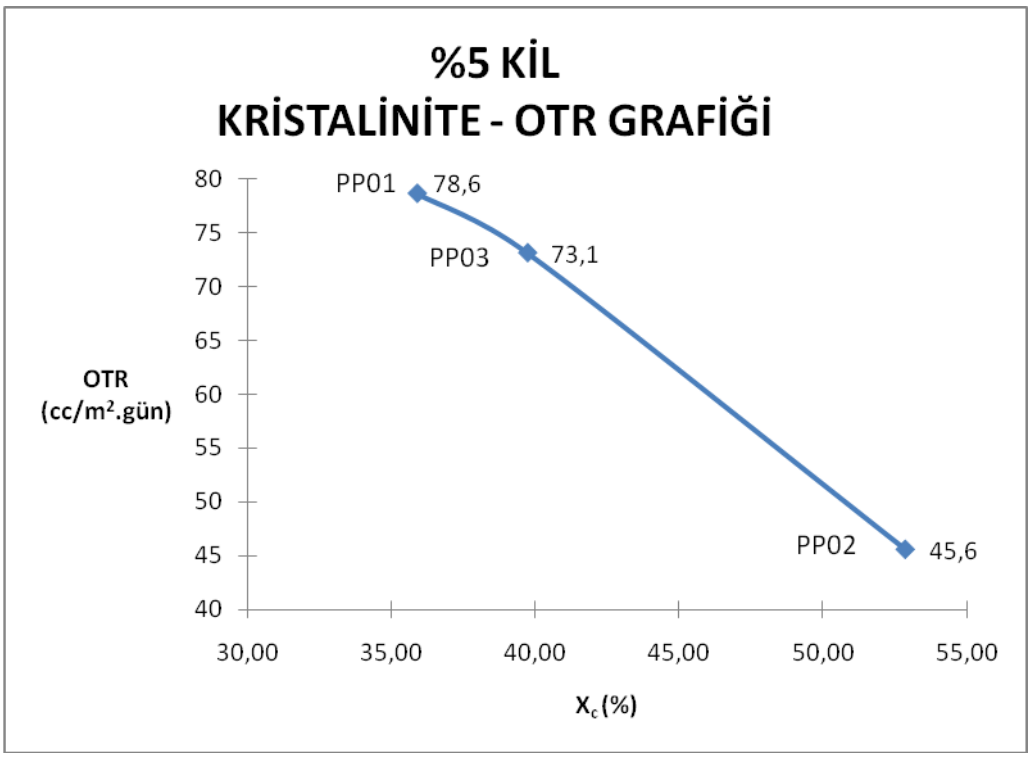
Şekil 4.9 %3 Kil – MAH içeren nanokompozitlerin kristalinite – OTR ilişkisi



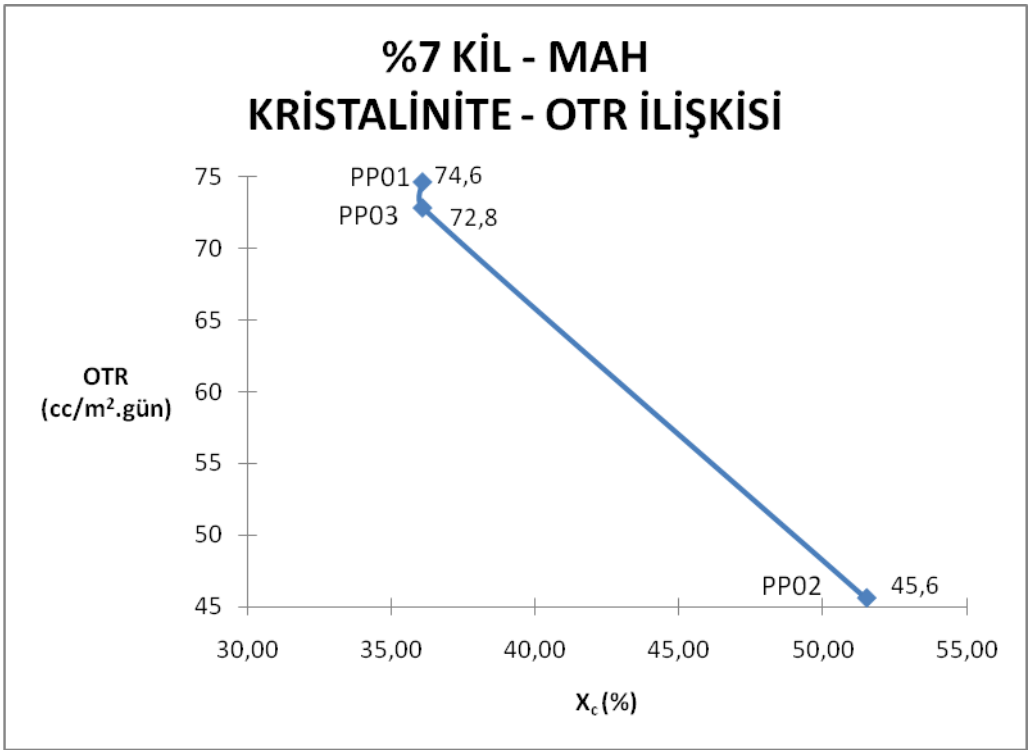
Şekil 4.10 %3 Kil içeren nanokompozitlerin kristalinite – OTR ilişkisi



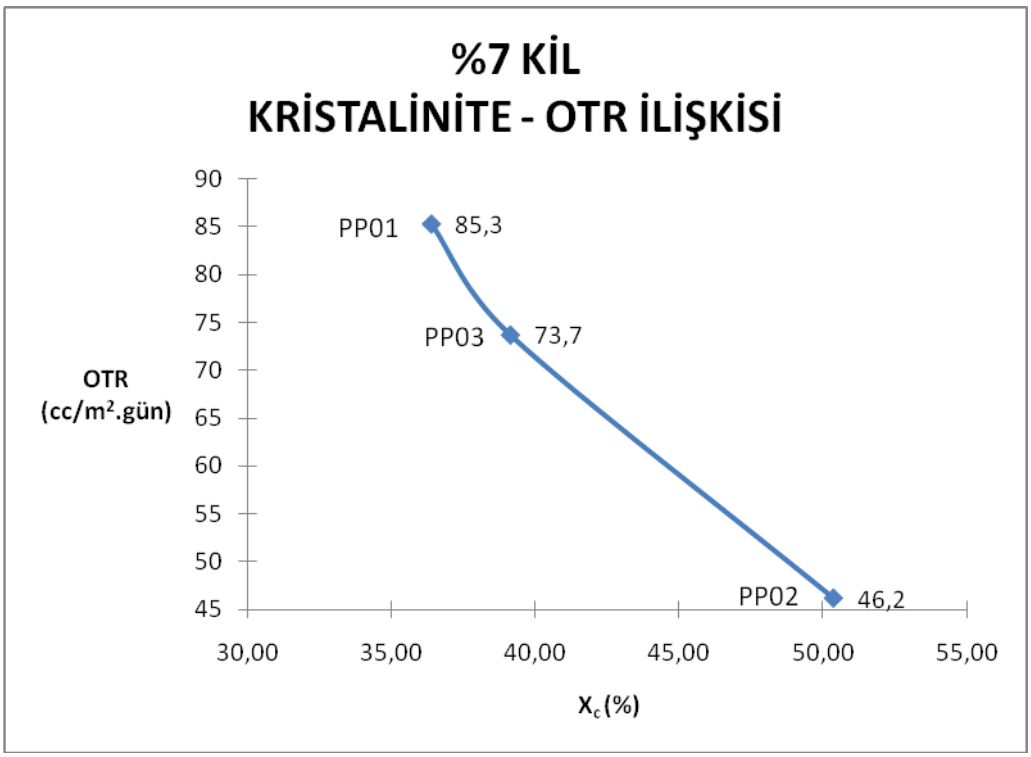
Şekil 4.11 %5 Kil – MAH içeren nanokompozitlerin kristalinite – OTR ilişkisi



Şekil 4.12 %5 Kil içeren nanokompozitlerin kristalinite – OTR ilişkisi



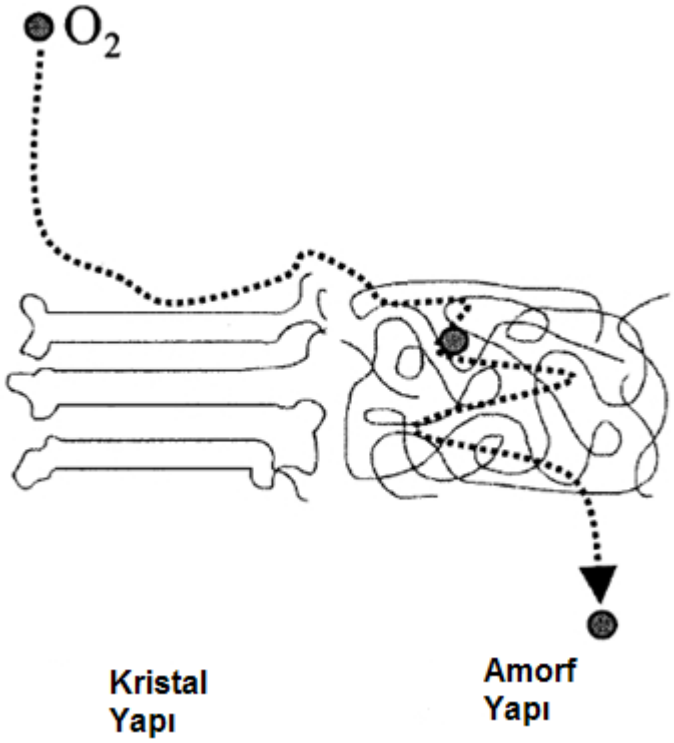
Şekil 4.13 %7 Kil – MAH içeren nanokompozitlerin kristalinite – OTR ilişkisi



Şekil 4.14 %7 Kil içeren nanokompozitlerin kristalinite – OTR ilişkisi

Elde edilen grafikler doğrultusunda en düşük oksijen geçirgenlik hızı ölçüm değerini veren PP02 matrisinin en yüksek % kristalinite değerine sahip olduğu görülmektedir. Daha sonrasında en düşük oksijen geçirgenlik ölçümlerini veren PP01 gurunun ise en düşük %kristalinite değerlerini verdiği gözlenmektedir. Bu anlamda nanokompozitlerin kristal

yapılarının bariyer özelliklerini etkileyen önemli bir parametre olduğu açık bir şekilde ifade edilebilmektedir (Şekil 4.15).



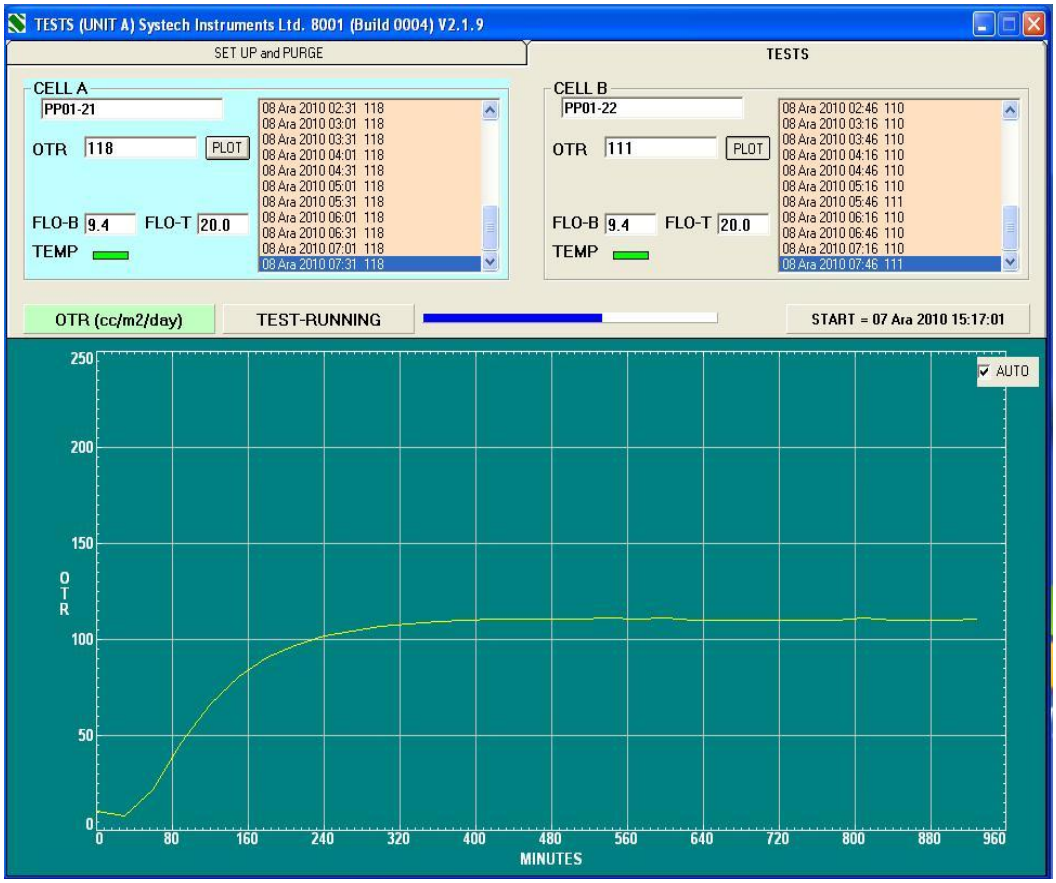
Şekil 4.15 Kristal ve amorf yapının oksijen geçiş özelliklerine etkisi (Dalgıçdir, 2009)

Şekil 4.15 ’te gaz geçişinin amorf yapılardan sağlandığı ve kristal yapının gaz geçişine engel oluşturduğu görülmektedir. Buna göre % kristalin değerinin artışı ile oksijen geçiş hızında düşüşün sağlanmasının önemli bir göstergesi olduğu söylenebilmektedir.

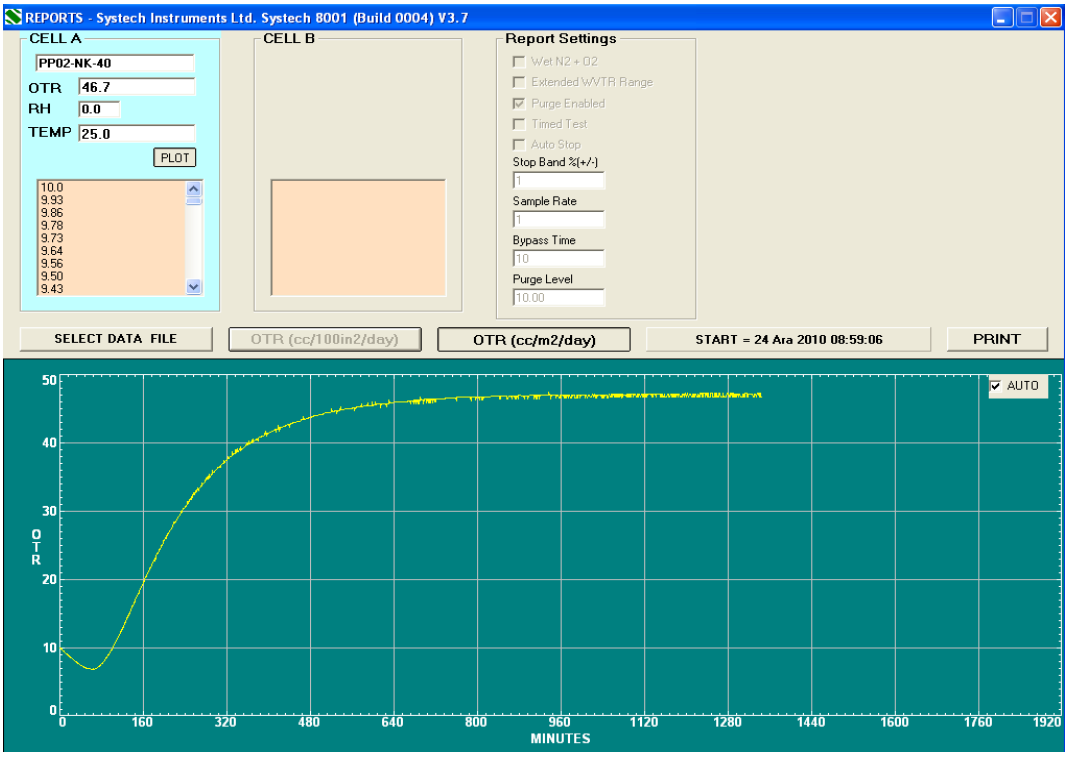
4.3 Bariyer Özellikler

Farklı eriyik akış indekslerine sahip polipropilen matrisleri kullanılarak %3, %5 ve %7 kil yüklemeleri ile hazırlanan polipropilen/kil nanokompozitlerin oksijen geçirgenlik ölçümleri karşılaştırılmıştır.

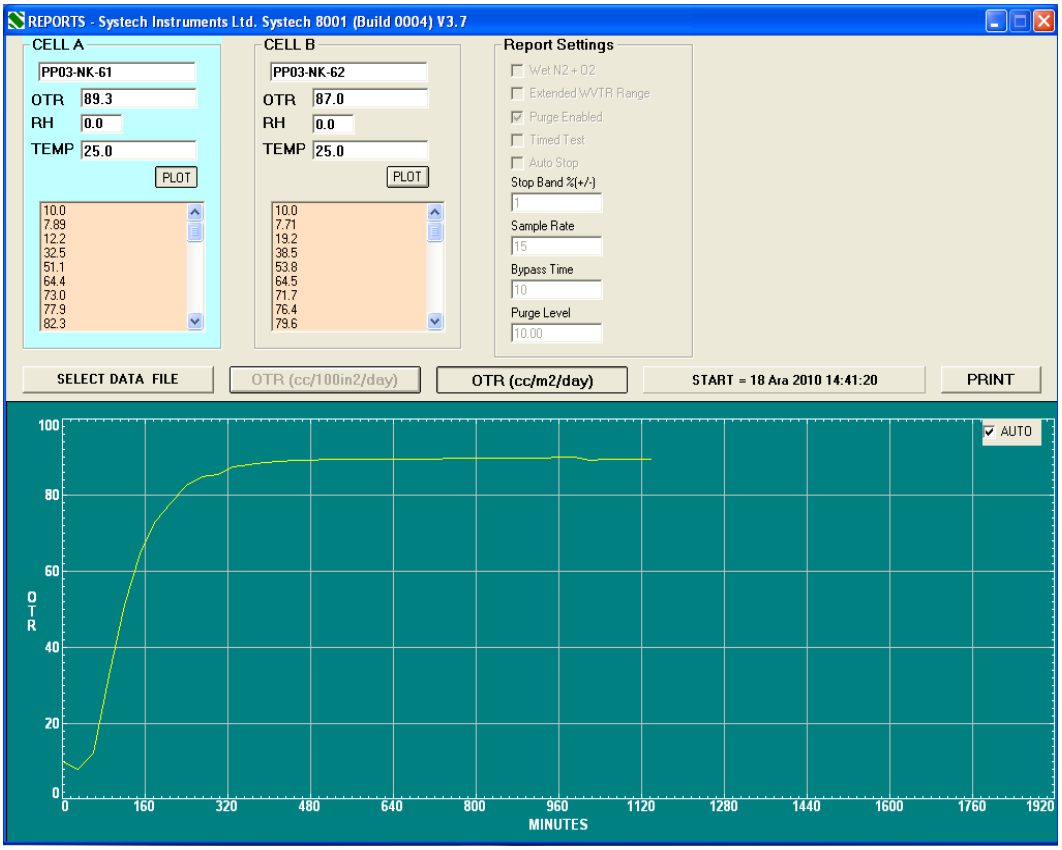
Şekil 4.16 – 4.18’de oksijen geçirgenlik cihazından elde edilen oksijen geçiş hızına karşılık dakika grafiklerinden örnekler verilmiştir.



Şekil 4.16 PP01 için oksijen geçirgenlik cihazından elde edilen grafik



Şekil 4.17 PP02 için oksijen geçirgenlik cihazından elde edilen grafik

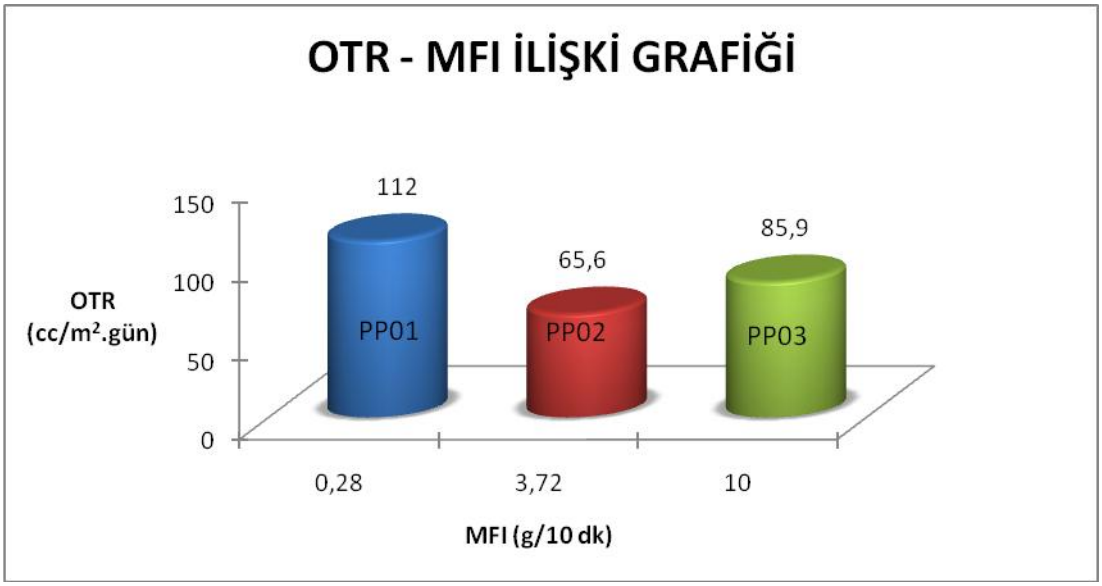


Şekil 4.18 PP03 için oksijen geçirgenlik cihazından elde edilen grafik

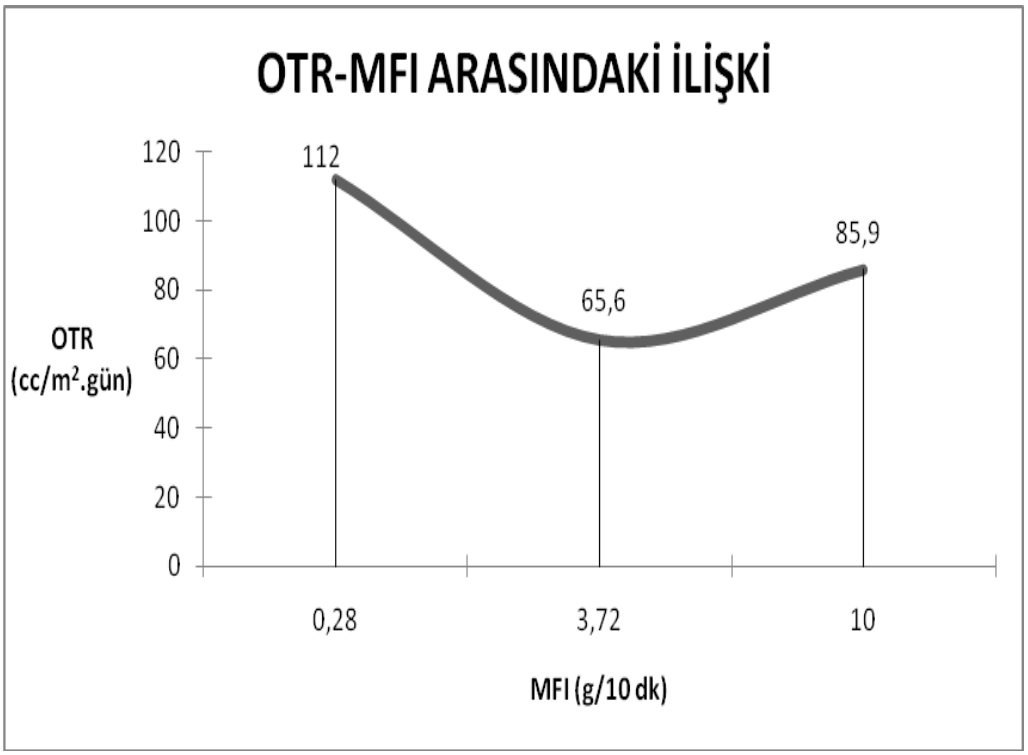
Çizelde 4.2 ‘de polipropilen matrislerinin oksijen geçiş hızı ölçümleri, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20 ’de sırasıyla oksijen geçiş hızı ile eriyik akış indeksi arasındaki ilişki grafiği verilmiştir.

Çizelge 4.2 Polipropilen matrislerinin oksijen geçiş hızı ölçümleri

NUMUNE ADI	MFI	OTR(cc/m^2.gün)
PP01	**0,28**	**112**
PP02	**3,72**	**65,57**
PP03	**10**	**85,84**



Şekil 4.19 Polipropilen matrislerinin oksijen geçiş hızı – eriyik akış indeksi



Şekil 4.20 Polipropilen matrislerin oksijen geçiş hızı – eriyik akış indeksi

Şekil 4.19 incelendiğinde en düşük eriyik akış indeksine sahip polipropilen matrisinde en yüksek oksijen geçiş hızı ölçülmüş sonrasında 3,27 g/10 dk MFI değerine sahip PP02'de en düşük oksijen geçiş hızı sağlanırken eriyik akış indeksi 10 g/10 dk 'ya çıkartıldığında oksijen geçiş hızında tekrardan yükselme gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak 3,27 g/10 dk olan eriyik akış indeksinden sonra MFI değeri oksijen geçiş hızı değerini olumsuz etkilediğini göstermektedir.

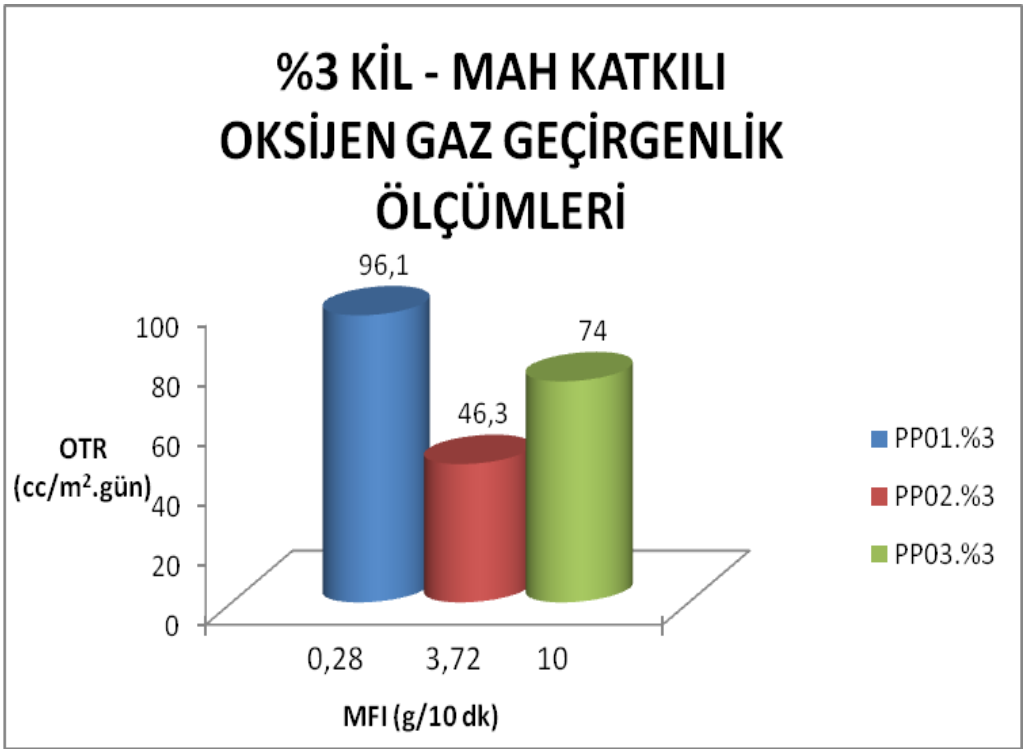
Literatürde Koo ve diğerlerinin yaptığı çalışmada (Koo vd., 2003), nanokompozitlerin eriyik akış indekslerinin reolojik ve mekaniksel özellikler üzerine olan etkilerini araştırdıkları çalışmada, yüksek molekül ağırlığına sahip polipropilenin kil tabakaları arasındaki aralanmanın yavaş olduğu ve düşük molekül ağırlığa sahip polipropilen nanokompozitlerde ise tabakalı silikatlarda dağılmış yapının oldukça hızlı oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Düşük eriyik akış indeksine sahip nanokompozitlerde kil tabakalarının daha iyi dağılması sağlanarak oksijenin geçiş yolu uzatılarak oksijen geçiş hızının düşmesi beklenen bir sonuçtur.

Farklı kil yüklemelerinin oksijen geçiş hızı üzerine etkilerinin belirlenmesi için %3, %5 ve %7 kil yüklemelerinde farklı polipropilen matrislerinde hazırlanan polipropilen/kil nanokompozitlerde maleik anhidrid eklenmiş ve eklenmemiş olarak elde edilen oksijen geçiş hızı ölçümleri Çizelge 4.3 ’te verilmiştir.

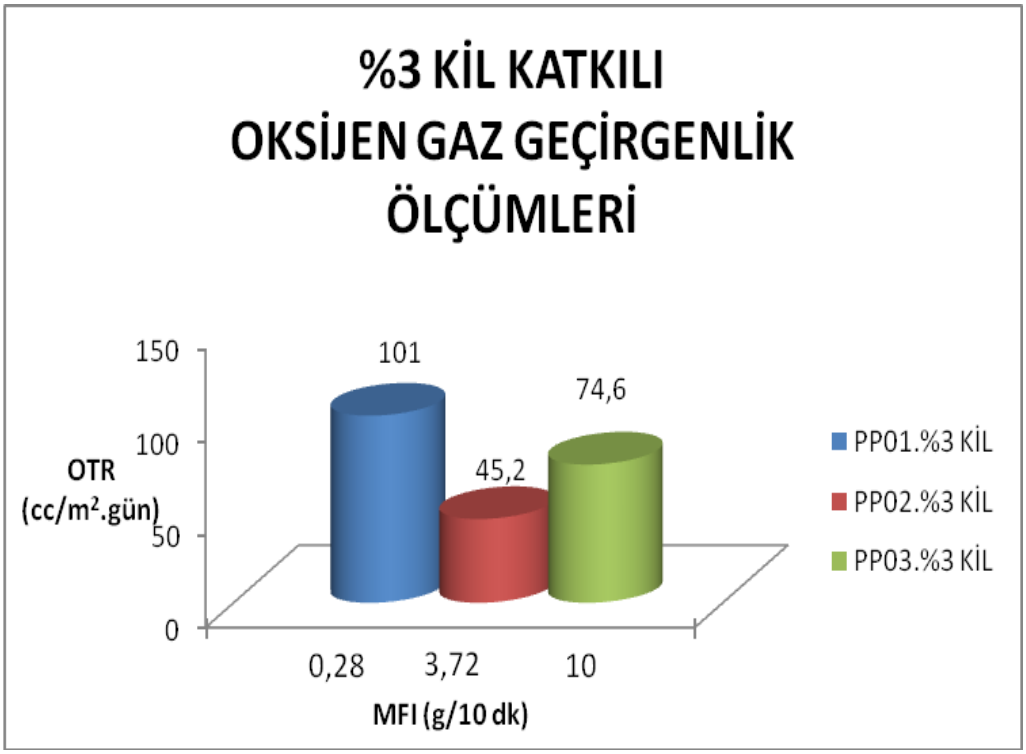
%3, %5 ve %7 kil yüklemelerinde elde edilen nanokompozitler için her bir matris grubu için elde edilen OTR – kil içeriği grafiği Şekil 4.21 – 4.26 ’da verilmiştir.

Çizelge 4.3 Farklı kil yüklemelerinde elde edilen polipropilen/kil nanokompozitlerin OTR ölçümleri

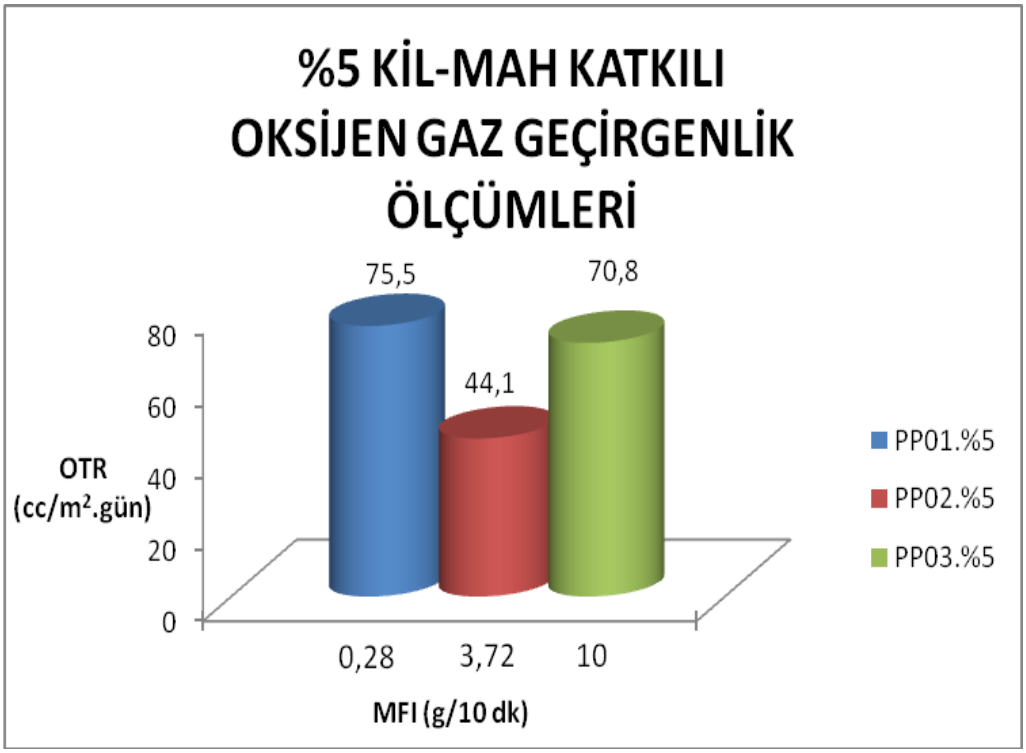
NUMUNE ADI	%KİL	MFI (g/10dk)	OTR (cc/m^2.gün)
PP01	**-**	**0,28**	**112**
PP01.%3KM	**3%**		**96,1**
PP01.%3K	**3%**		**101**
PP01%5KM	**5%**		**75,5**
PP01.%5K	**5%**		**78,6**
PP01%7KM	**7%**		**74,6**
PP01.%7K	**7%**		**85,3**
PP02	**-**	**3,72**	**65,6**
PP02.%3KM	**3%**		**46,3**
PP02.%3K	**3%**		**45,2**
PP02.%5KM	**5%**		**44,1**
PP02.%5K	**5%**		**45,6**
PP02.%7KM	**7%**		**45,6**
PP02.%7K	**7%**		**46,2**
PP03	**-**	**10**	**85,9**
PP03.%3KM	**3%**		**74**
PP03.%3K	**3%**		**74,6**
PP03.%5KM	**5%**		**70,8**
PP03.%5K	**5%**		**73,1**
PP03.%7KM	**7%**		**72,8**
PP03.%7K	**7%**		**73,7**



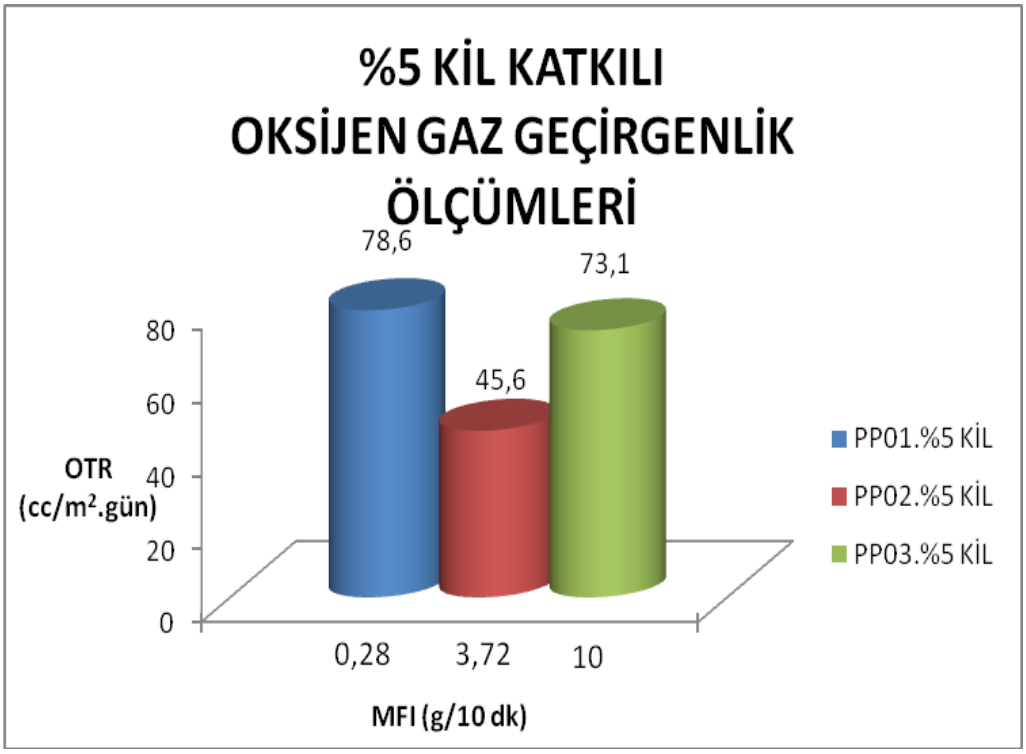
Şekil 4.21 %3 kil yüklemesiyle elde edilen polipropilen/kil/MAH nanokompozitlerin OTR – MFI ilişkisi



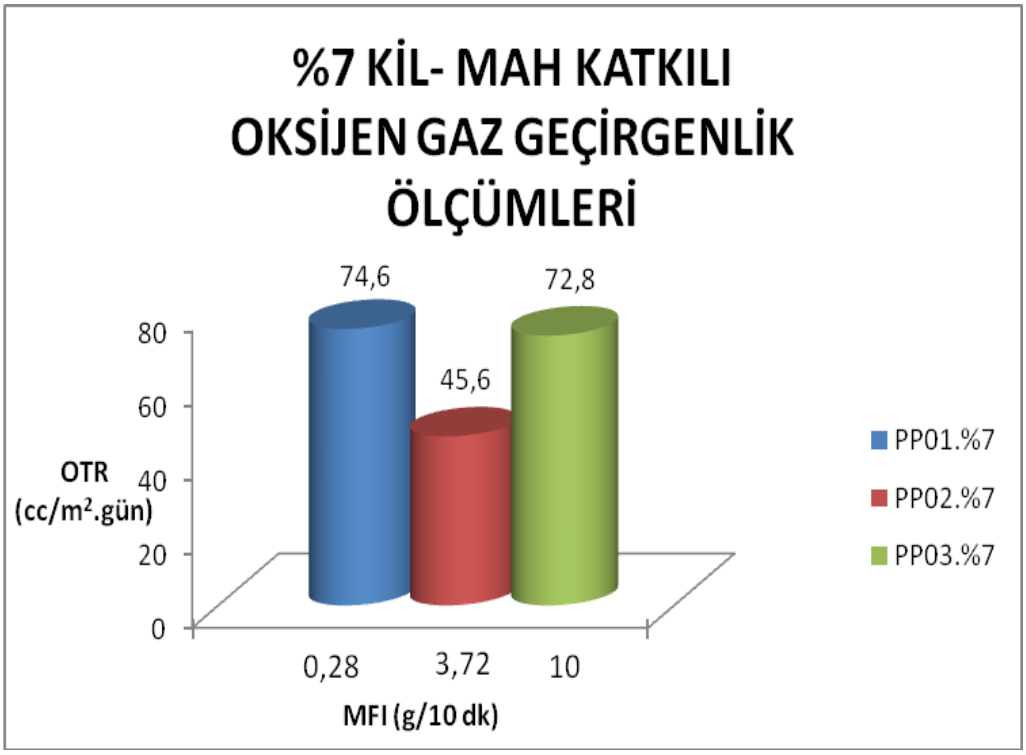
Şekil 4.22 %3 kil yüklemesiyle elde edilen polipropilen/kil nanokompozitlerin OTR – MFI ilişkisi



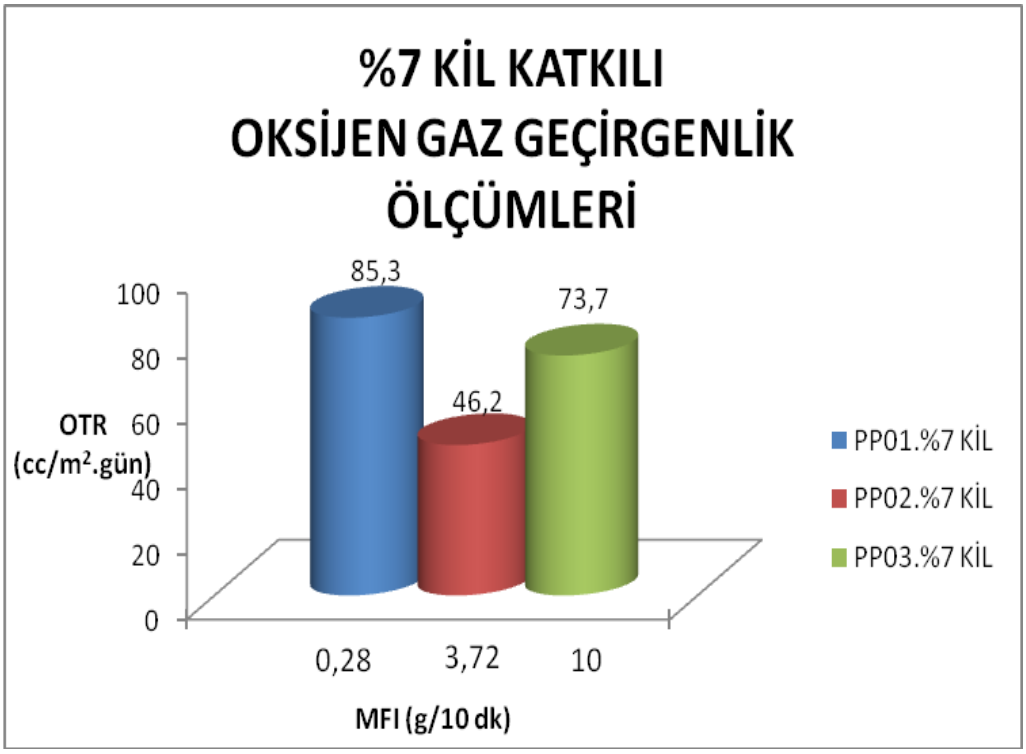
Şekil 4.23 %5 kil yüklemesiyle elde edilen polipropilen/kil/MAH nanokompozitlerin OTR – MFI ilişkisi



Şekil 4.24 %5 kil yüklemesiyle elde edilen polipropilen/kil nanokompozitlerin OTR – MFI ilişkisi



Şekil 4.25 %7 kil yüklemesiyle elde edilen polipropilen/kil/MAH nanokompozitlerin OTR – MFI ilişkisi

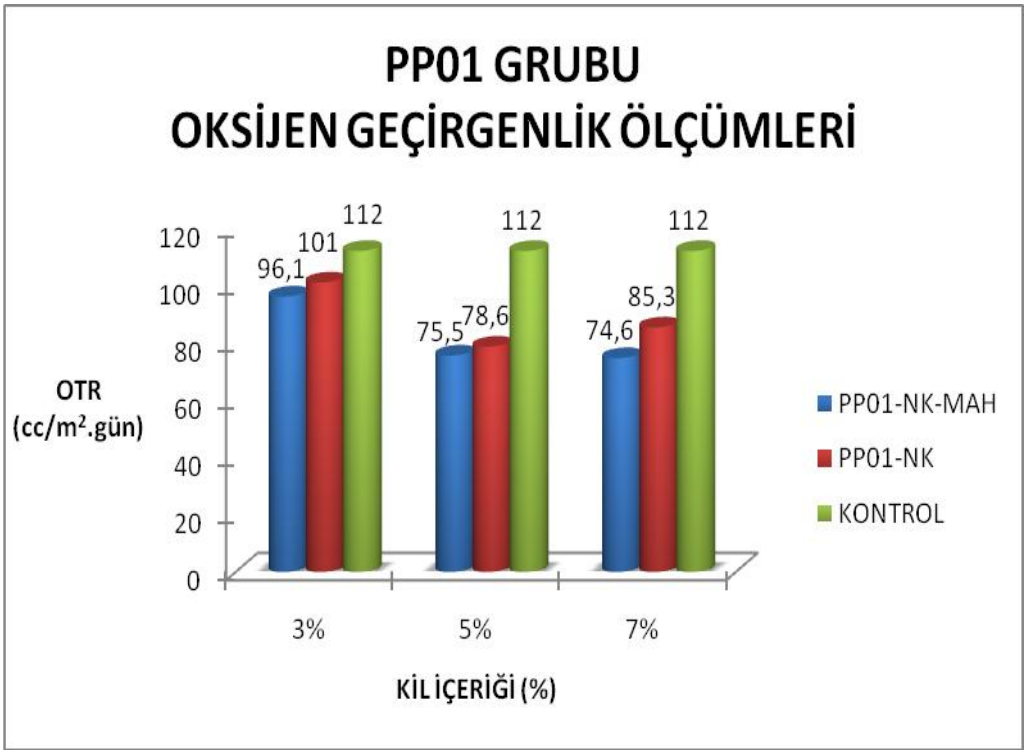


Şekil 4.26 %7 kil yüklemesiyle elde edilen polipropilen/kil nanokompozitlerin OTR – MFI ilişkisi

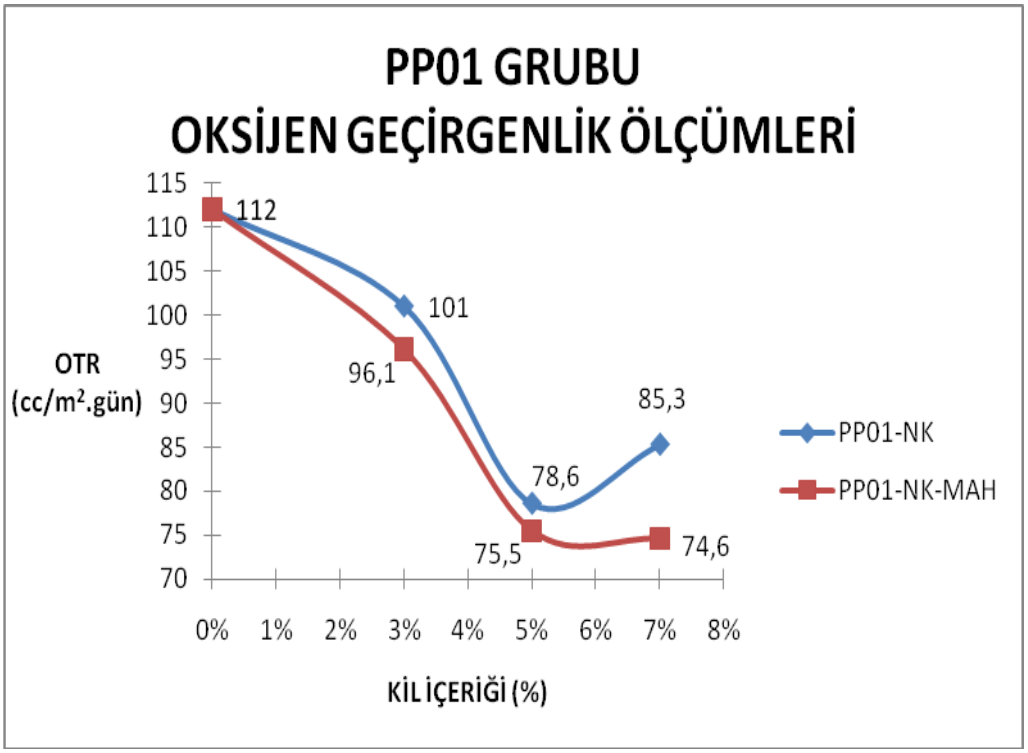
PP01, PP02 ve PP03 matrisleri kullanılarak farklı kil yüklemelerinde elde edilen nanokompozitlere ait grafikler incelendiğinde her bir grup içerisinde PP02 matrisi

kullanılarak elde edilen nanokompozitler tüm kil yüklemelerinde en düşük oksijen geçiş hızı sağladığı gözlenmiştir.

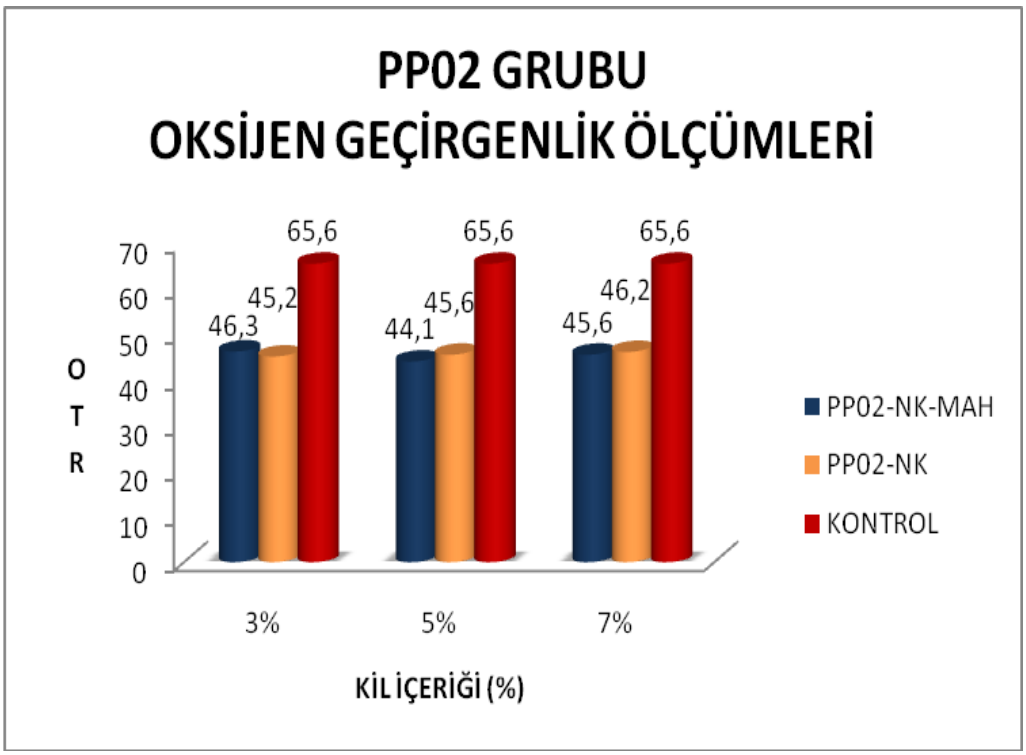
Şekil 4.27 ve Şekil 4.28 ’de, PP01 matrisiyle; Şekil 4.29 ve Şekil 4.30 ’da, PP02 matrisiyle; Şekil 4.31 ve Şekil 4.32 ’da, PP03 matrisi ile elde edilen nanokompozitlerin farklı kil yüklemelerinde maleik anhidrid eklenmiş ve eklenmemiş olarak eriyik akış indeksi ile ölçülen oksijen geçiş hızı arasındaki ilişki grafikleri verilmiştir.



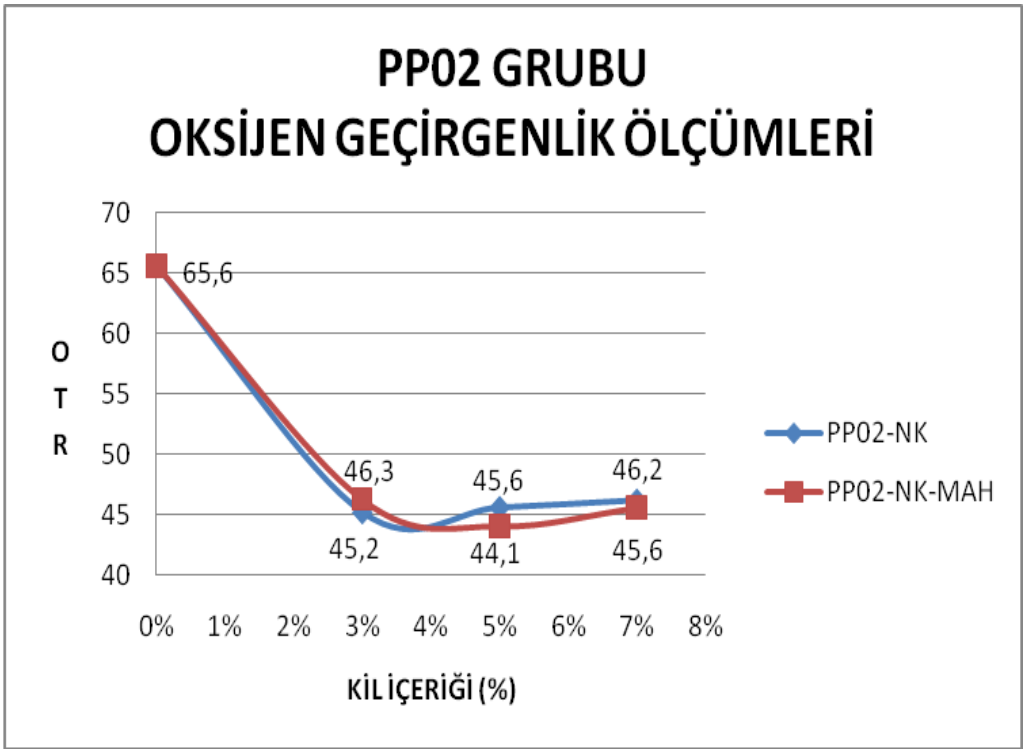
Şekil 4.27 PP01 matrisi ile hazırlanan nanokompozitlerin kil yüklemelerine karşılık oksijen geçiş hızı



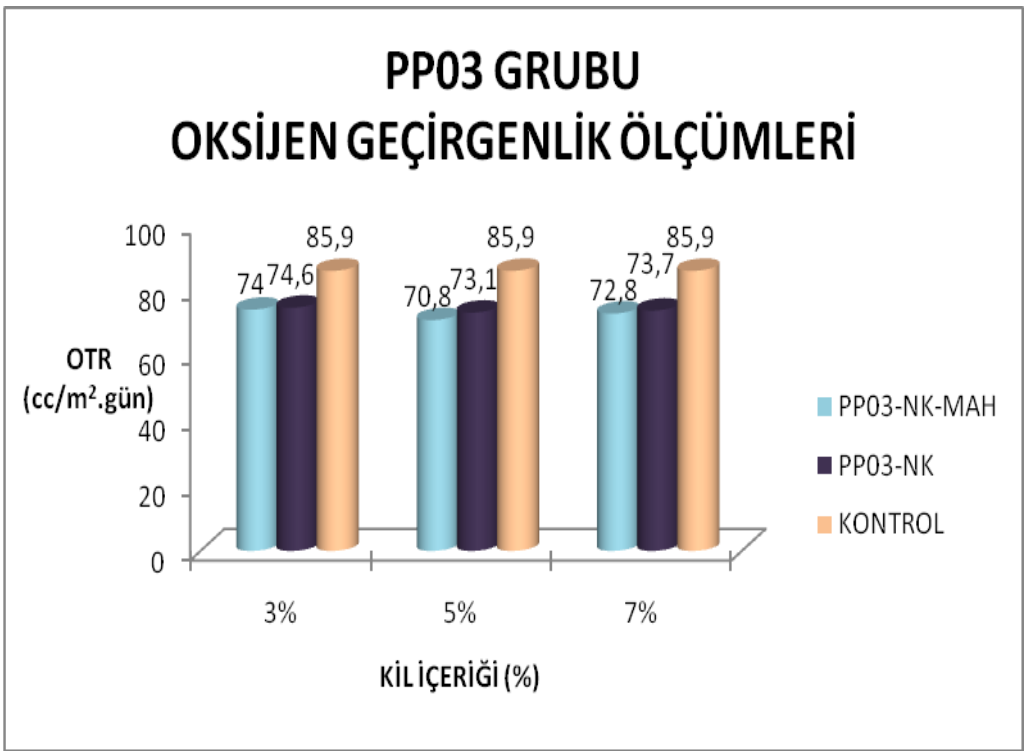
Şekil 4.28 PP01 matrisi ile hazırlanan nanokompozitlerin kil yüklemelerine karşılık oksijen geçiş hızı



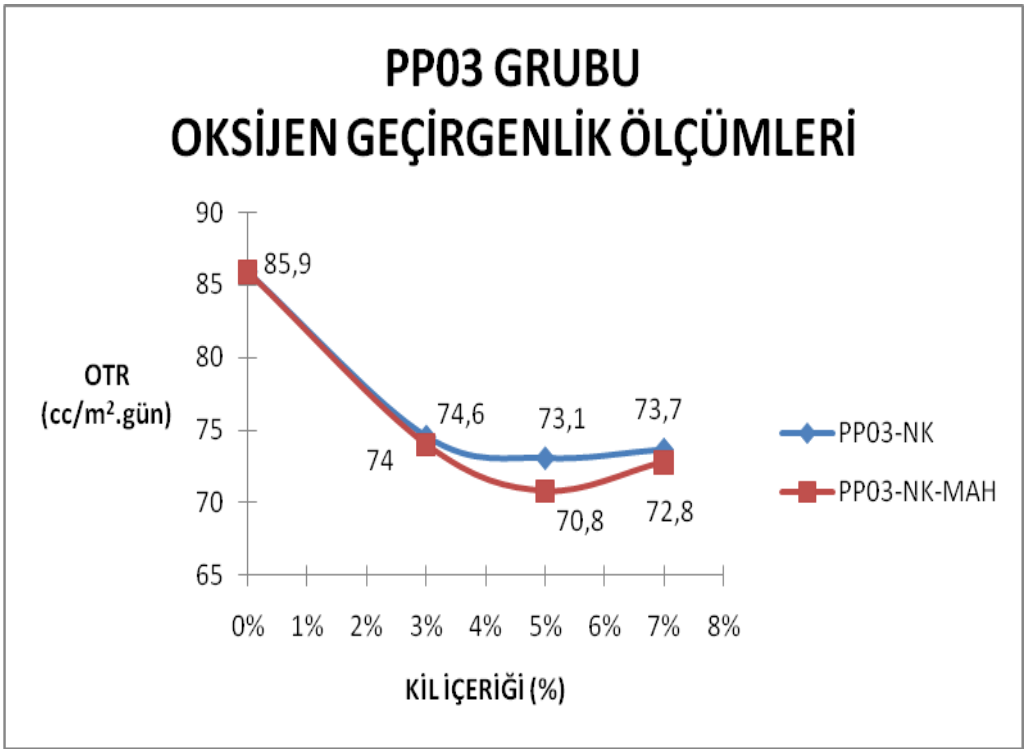
Şekil 4.29 PP02 matrisi ile hazırlanan nanokompozitlerin kil yüklemelerine karşılık oksijen geçiş hızı



Şekil 4.30 PP02 matrisi ile hazırlanan nanokompozitlerin kil yüklemelerine karşılık oksijen geçiş hızı



Şekil 4.31 PP03 matrisi ile hazırlanan nanokompozitlerin kil yüklemelerine karşılık oksijen geçiş hızı



Şekil 4.32 PP03 matrisi ile hazırlanan nanokompozitlerin kil yüklemelerine karşılık oksijen geçiş hızı

Elde edilen grafikler incelendiğinde her bir polipropilen matris grubunda da %3 kil yüklemesi ile PP01 grubunda daha net gözlenmekle birlikte en yüksek oksijen geçiş hızı değerleri ölçülmüştür. %5 ve %7 kil yüklemeleri ile elde edilen nanokompozitlerin oksijen geçiş hızı değerleri arasında kil tabakalarının dağılımının tam anlamıyla sağlanamamasından kaynaklı olarak önemli farklar belirlenememiştir.

Uyumlaştırıcı etkisinin belirlenebilmesi amacıyla maleik anhidrid eklenmiş ve eklenmemiş olarak oluşturulan nanokompozitler karşılaştırıldığında oksijen geçiş hızı değerlerinde belirgin farklar gözlenmemiştir. Nanokil içerisinde bir miktar maleik anhidridin bulunması ve buna bağlı olarak maleik anhidrid eklenmesinin ekstra bir etki ortaya koymadığı buna sebep olarak düşünülmektedir.

Literatürde farklı nanokompozitlerle elde edilen oksijen geçiş hızı değerlerinin ölçüldüğü çalışmalar bulunmaktadır. Henry ve diğerlerinin yaptığı çalışmada (Henry vd., 2000), polietilen teraftalat (PET) üzerine ince kaplama tekniği ile uygulanan indiyum kalay oksit (ITO) ve alüminyum oksit (AlO_x) kullanılarak elde edilen filmlerin oksijen geçiş hızı değerleri ölçülmüştür (Henry, 2000). Elde edilen filmlerin OTR değerleri Çizelge 4.4 ‘te verilmektedir.

Çizelge 4.4 Polietilen teraftalat ile elde edilen filmlerin oksijen geçiş hızı değerleri (Henry vd., 2000)

	Kalınlık (nm)	**OTR (cc/m^2.gün)**
PET	-	140
PET / ITO	37	0,78
PET / ITO	18	0,99
PET / AlO_x	17	1,45
PET / AlO_x	14	2,54

Polietilen teraftalat filminin kaplama yapılmadan önceki oksijen geçiş hızı 140 cc/m^2.gün olarak ölçülürken indiyum kalay oksit ve alüminyum oksit ile ince kaplama uygulanarak elde edilen filmlerde oksijen geçiş hızı değerleri büyük oranda düşme sağlandığı görülmektedir.

Lewis ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, farklı malzemeler kullanılarak tabakalı yapılar oluşturularak polipropilen üzerinde oksijen geçiş özelliklerini incelemişlerdir. Çizelge 4.5 'te oluşturulan bariyer sistemleri ile oksijen geçiş değerleri verilmektedir (Lewis ve Weaver, 2004).

Çizelge 4.5 Polipropilen ile oluşturulan bariyer sistemleri için OTR değerleri (Lewis ve Weaver, 2004)

Bariyer Sistemi	**OTR (cc/m^2.gün)**
Polipropilen (PP)	~1500
PP / Poliakrilat (PA)	~1400
PP / Alüminyum (Al)	~30
PP / PA /Al	~0,8
PP / PA / Al / PA	~0,08

5. TARTIŞMA

Bu çalışmada polipropilen-kil nanokompozitleri hakkında yapılan literatür araştırmasında ve polipropilen-maleik anhidrit aşılanmış polipropilen-kil nanokompozit yapısının deneysel olarak incelenmesinde, poliolefin-kil nanokompozitlerin morfolojik, bariyer ve termal özelliklerinde saf polimerlere göre önemli iyileşmeler meydana geldiği belirlenmiştir.

Eriyik harmanlama metodu ile hazırlanan polipropilen/kil nanokompozitlerin XRD sonuçlarında elde edilen verilere göre, kil içeren nanokompozitlerde karakteristik kil piki gözlenmiştir ve birden fazla pik gözlenmesi numunenin sıralı tabakalı yapıda olduğunu ifade etmektedir.

Nanokompozit örneklerinin termal özellikleri DSC yöntemi ile analiz edilmiştir. %3, %5 ve %7 kil içeren ve uyumlaştırıcı ve uyumlaştırıcısız olarak hazırlanmış örneklerin, kristallenme ve erime sıcaklıkları davranışlarının matrislerin eriyik akış indekslerine göre farklılık gösterdiği tespit edilmiştir.

Farklı bileşimlerdeki nanokompozit örneklerinden hazırlanan filmlerin oksijen geçirgenlikleri test edilerek, örnek bileşiminin kil dağılımının ve polipropilen matrislerin eriyik akış indekslerinin filmlerin gaz geçirgenliklerine etkisi incelenmiş ve böylece nanokompozitleri düşük gaz geçirgenliğine sahip plastik sektöründe kullanımlarına yönelik diğer bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Polipropilen/kil/uyumlaştırıcı bileşimine sahip örneklerde, PP02 ile hazırlanan örneklerin gaz geçirgenlik değerlerinin PP01 ve PP03 eriyik akış indeksine sahip polipropilen matrisleri ile hazırlananlara göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrid eklenerek ve eklenmeden elde edilen nanokompozitlerde oksijen geçirgenlik değerlerinde önemli farklar gözlenmemiştir. Bu durum XRD sonuçları ile de desteklenmektedir.

KAYNAKLAR

Beyer G.,(2002), "Nanocomposites: A New Class of Flame Retardants for Polymers", Polymer Additives and Compounding, 22-28.

Camino, G., Gianelli, W., Ferrara G., Pellegatti, G., Rosenthal, J. ve Trombini R.C., (2005), "Effect Of Matrix Features On Polypropylene Layered Silicate Nanocomposites", *Polymer*, 46: 7037–7046.

Cengiz, F., (2008), "Preparation And Characterization Of Recycled Polypropylene Based Nanocomposites", Orta Doğu Teknik Üniversitesi,Yüksek Lisans Tezi, 44, Ankara.

Chiwada, G., (2005), "Effects of Additives and Strucre of Surfactants on Fire Retardancy of Polymer Nanocomposites", Doktora Tezi, Marquette Üniversitesi, Milwaukee.

Choudalakis, G. ve Gotsis, A.D., (2009), "Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review", European Polymer Journal, Yunanistan.

Cui, L, 2009, "Polymer-Organoclay Nanocomposites by Melt Processing", Texas Üniversitesi, Doktora Tezi, Austin.

Dalgıçdir, C., (2009), "Investıgatıon Of Barrier Properties Of As Cast And Biaxially Stretched Pet/Evoh And PetI/Evoh Blend Films", Yüksek Lisans Tezi, Sabancı Üniversitesi, İstanbul.

Dumont, M.J., Reyna-Valencia, A., Emond, J.P. ve Bousmina, M., (2006), "Barrier Properties of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites", Laval Üniversitesi, Kanada.

Durmuş, A., (2006), "Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması", İstanbul Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul.

Durmuş, A., (2001), "Şekillendirilmiş Poliolefinlerin DSC (Differential Scanning Calorimetry) İle İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.

Deveci, S., (2005), "Plastik Boru Üretimine Değişik Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Ersu, D., (2006), "Preparation And Characterization Of Nanocomposites With A Thermoplastic Matrix And Spherical Reinforcement", Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 18-28, Ankara.

Gacitua, E. W., Ballerini, A. ve Zhang, J., (2005), "Polymer Nanocomposites: Synthetic And Natural Fillers A Review", Washington State Üniversitesi, Amerika.

Hambir S., Bulakh N. ve Jog J. P., (2002), "Polypropylene/Clay Nanocomposites: Effect of Compatibilizer on the Thermal, Crstallization and Dynamic Mechanical Behavior", Polymer Engineering and Science, 42: 1800-1807.

Henry, B.M., Erlata, A.G., McGuigana, A., Grovenora, C.R.M., Briggsa, G.A.D., Tsukaharab, Y., Miyamotob, T., Noguchib, N. ve Niijimab T., (2000), "Characterization of Transparent Aluminium Oxide and Indium Tin Oxide Layers on Polymer Substrates", Oxford Üniversitesi, İngiltere.

Ishida, H., Campbell, S. ve Blackwell, J., (2000), General Approach To Nanocomposite Preparation, *Chemistry of Materials*, 12: 1260-1267.

Işık, K., (2006), "Layered Silicate / Polypropylene Nanocomposites", Yüksek Lisans Tezi, İzmir Teknoloji Üniversitesi, İzmir.

İşlier, M., B., (2008), "Effects Of Compatıbılızer Type And Processıng Parameters On Mechanıcal Propertıes Of Polypropylene-Clay Nanocomposıtes Prepared By Melt Mıxıng", Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul.

Korakianiti, A., Papaefthimiou, V., Daflou, T., Kennou, S. ve Gregoriou, V.G., (2004), "Characterzation of Polypropylene (PP) Nanocomposites for Industrial Applications", *Macromol. Symp.*, 205: 71-84.

Koo C. M., Kim J. M., Choi M. H., Kim S. O. ve Chung I. J., (2003), "Mechanical and Rheological Properties of the Maleated Polypropylene-Layered Silicate Nanocomposites with Different Morphology", Journal of Applied Polymer Science, vol. 88: 1526-1535.

Köksal, S., (2007), "Nanokompozit Malzemeler", Yıldız Teknik Üniversitesi Bitirme Tezi, İstanbul.

Lopez, D., G., Picazo, O., Merino, J.C. ve Pastor, J.M., (2002), Polypropylene–Clay Nanocomposites: Effect Of Compatibilizing Agents On Clay Dispersion, European Polymer Journal.

Lertwimolnun, W. ve Vergnes, B., (2005), "Influence Of Compatibilizer And Processing Conditions On The Dispersion Of Nanoclay İn A Polypropylene Matrix", Fransa.

Lu, C. ve Mai, Y., (2007), "Permeability Modelling Of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites", Composites Science and Technology 67.

Lewis, J.S. ve Weaver, M.S., (2004), "Thin – Film Thin-Film Permeation-Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices", IEEE Journal Of Selected Topıcs In Quantum Electronıcs, Vol. 10, No. 1.

Özkarakaş, T., Süleyman Köytepe, S., Adıgüzel, İ. ve Seçkin, T., (2007), "Polimer Tabakalı Silikat Nanokompozitlerinin Hazırlanması Ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi", 21. Ulusal Kimya Kongresi, Malatya.

Özden, G., (2004), " Synthesis and Characterization of Polystyrene Clay Nanocomposites", Yüksek Lisans Tezi, The Graduate School of Natural and Applied Sciences Of Middle East Technical University, 1-12.

Perrin-Sarazin, F., Ton-That, M.T., Bureau, M.N. ve Denault, J., (2005), "Micro And Nano-Structure In Polypropylene/Clay Nanocomposites", *Polymer*, 46: 11624-11634.

Rodlert, M. ve Plummer, C., (2003), "Hyperbranched Polymer/Montmorillonite Clay Nanocomposites, Polymer", 45: 949-960.

Sivrihisar, T., Ç., (2008), "Mikroperfore Polipropilen Filmlerin Oksijen Geçirgenliğinin Belirlenmesi Ve Tahmin Edilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze.

Tanoğlu, M. ve Okur, S., (2006), "Nanokompozit Malzemelerin Polimer Ve Tabakalı Kil Yapılardan Geliştirilmesi Ve Karakterizasyonu", TÜBİTAK Projesi, İzmir.

Varela, C., Rosales, C., Perera, R., Matos, M., Poırıer, T., Blunda, J. ve Rojas, H., (2006), "Functionalized Polypropylenes İn The Compatibilization And Dispersion Of Clay Nanocomposites", *Polymer Composites*, 27: 451-460.

Villaluenga, J.P.G.Khayet, M., Lo´pez-Manchado, M.A., Valentin, J.L., Seoane, B. ve Mengual, J.I., (2007), "Gas Transport Properties Of Polypropylene/Clay Composite Membranes", European Polymer Journal.

Wang, Y., Chen, F-B., Li, Y-C. ve Wu, K-C., (2004), "Melt Processing Of Polypropylene/Clay Nanocomposites Modified With Maleated Polypropylene Compatibilizers", *Composites Part B: Engineering*, 35 (2): 111-124.

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.

Yaşar, H., (2001), Plastikler Dünyası, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, Ankara.

Yayla, S., (2007), "Productıon And Characterızatıon Of Polypropylene/Organoclay Nanocomposıtes", Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

Yılmazbayhan, A., (2006), "Maleik Anhidritle Graftlanmış Oligomerlerin Ve *İ*-PP/Silikat Nanokompozitlerin Tepkimeli Ekstrüzyon Yöntemiyle Sentezi Ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Zhang Q., Fu Q., Jiang L. ve Lei Y., (2000), "Preparation and Properties of Polypropylene/Montmorillonite Layered Nanocomposites", Polymer int., 49: 1561-1564.

İnternet Kaynakları

[1] www.spsj.or.jp/c5/pj/pj05/2005/pj3706.htm (Erişim Tarihi: 30.04.2010)

[2] http://www.carmel-olefins.co.il/Media/Uploads/CarmelTech_QB_79_P.pdf (Erişim Tarihi: 15.07.2010)

[3] http://www.sabic.com/americas/en/binaries/PP670K_tcm14-1357.pdf (Erişim Tarihi: 26.07.2010)

[4] http://www.admer.de/admerproperties/grades.php#pptype (Erişim Tarihi: 15.07.2010)

[5] www.substech.com (Erişim Tarihi: 14.04.2010)

[6] www.istanbul.edu.tr/eng2/metalurji/sem.htm (Erişim Tarihi: 08.06.2010)

[7] http://www.systechillinois.com/en/oxygen-permeation-analyzer-8001_23.html

[8] www.tnk-bp.com

[9] http://www.nanocor.com/tech_sheets/P802.pdf (Erişim Tarihi: 15.07.2010)

EKLER

Ek 1 PP01 ’in XRD diyagramı

Ek 2 PP01 ’in $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

Ek 3 PP01.%7KM XRD diyagramı

Ek 4 PP01.%7KM ’in $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

Ek 5 PP01.%7K XRD diyagramı

Ek 6 PP01.%7K ’in $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

Ek 7 PP01.%3K XRD diyagramı

Ek 8 PP01.%3K ’nın $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

Ek 9 PP01.%3KM XRD diyagramı

Ek 10 PP01.%3KM ’nin $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

Ek 11 PP02 ’nin XRD diyagramı

Ek 12 PP02 ’nin $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

Ek 13 PP02.%7K ’nın XRD diyagramı

Ek 14 PP02.%7K ’nın $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

Ek 15 PP02.%3KM ’nin XRD diyagramı

Ek 16 PP02.%3KM ’nin $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

Ek 17 PP03 ’ün XRD diyagramı

Ek 18 PP03 ’ün $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

Ek 19 PP03.%7K ’nın XRD diyagramı

Ek 20 PP03.%7K ’nın $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

Ek 21 Nanokilin XRD diyagramı

Ek 22 Nanokilin $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

Ek 23 PP01 ’in DSC Diyagramı

Ek 24 PP01.%3K’nın DSC diyagramı

Ek 25 PP01.%3KM’nin DSC diyagramı

Ek 26 PP01.%5K'nın DSC diyagramı

Ek 27 PP01.%5KM'nin DSC diyagramı

Ek 28 PP01.%7K'nın DSC diyagramı

Ek 29 PP01.%7KM'nin DSC diyagramı

Ek 30 PP02'nin DSC diyagramı

Ek 31 PP02.%3K'nın DSC diyagramı

Ek 32 PP02.%3KM'nin DSC diyagramı

Ek 33 PP02.%5K'nın DSC diyagramı

Ek 34 PP02.%5KM'nin DSC diyagramı

Ek 35 PP02.%7K'nın DSC diyagramı

Ek 36 PP02.%7KM'nin DSC diyagramı

Ek 37 PP03'ün DSC diyagramı

Ek 38 PP03.%3K'nın DSC diyagramı

Ek 39 PP03.%3KM'nin DSC diyagramı

Ek 40 PP03.%5K'nın DSC diyagramı

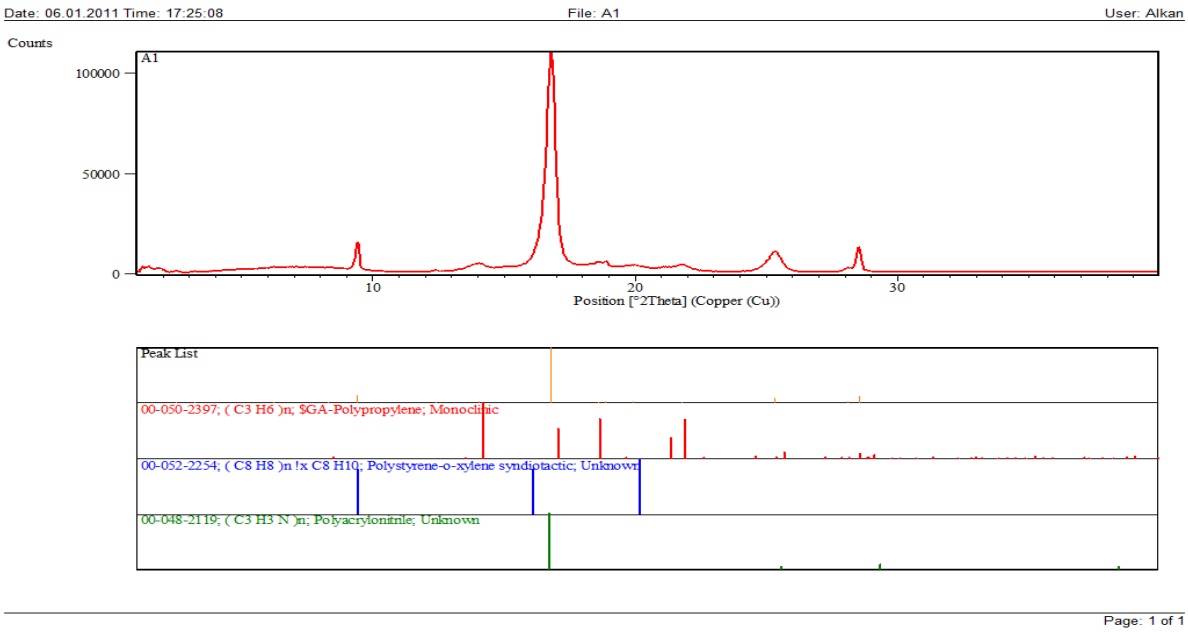
Ek 41 PP03.%5KM'nin DSC diyagramı

Ek 42 PP03.%7K'nın DSC diyagramı

Ek 43 PP03.%7KM'nin DSC diyagramı

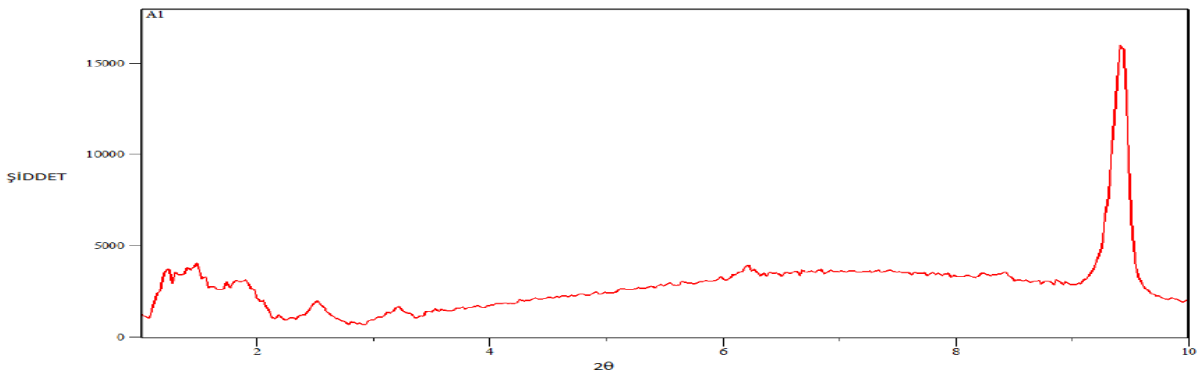
EKLER

Ek 1- PP01 ’in XRD diyagramı

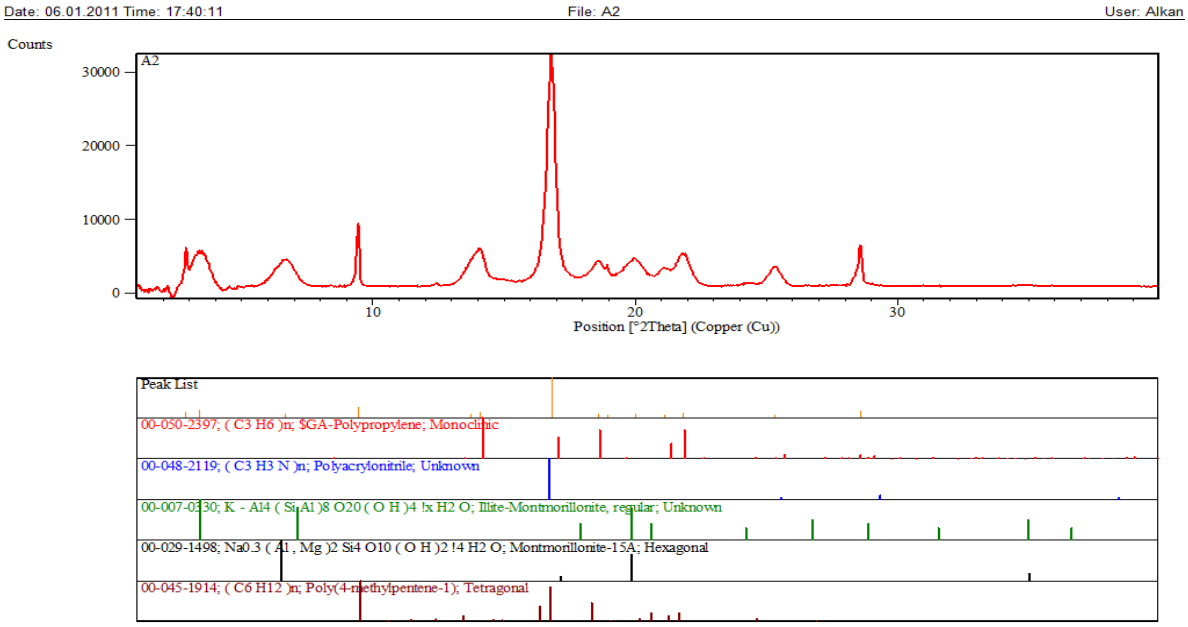


Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
2,5158	1167,79	0,1248	35,08891	1,09
3,2163	729,10	0,1248	27,44818	0,68
6,2100	1959,92	0,1872	14,22098	1,82
8,2702	1540,14	0,3744	10,68246	1,43
9,4179	14406,61	0,1560	9,38307	13,40
12,4094	681,27	0,1248	7,12706	0,63
14,0719	2913,54	0,6240	6,28854	2,71
16,7987	107545,60	0,4056	5,27341	100,00
18,6030	2708,66	0,1872	4,76583	2,52
18,8859	3111,52	0,1560	4,69506	2,89
19,9495	1702,31	0,5616	4,44710	1,58
21,7976	2669,18	0,5616	4,07405	2,48
25,3443	9857,21	0,4056	3,51138	9,17
28,1143	2018,74	0,1560	3,17140	1,88
28,5235	12368,44	0,2184	3,12682	11,50
38,3840	229,93	0,3744	2,34323	0,21

Ek 2- PP01 ’in $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

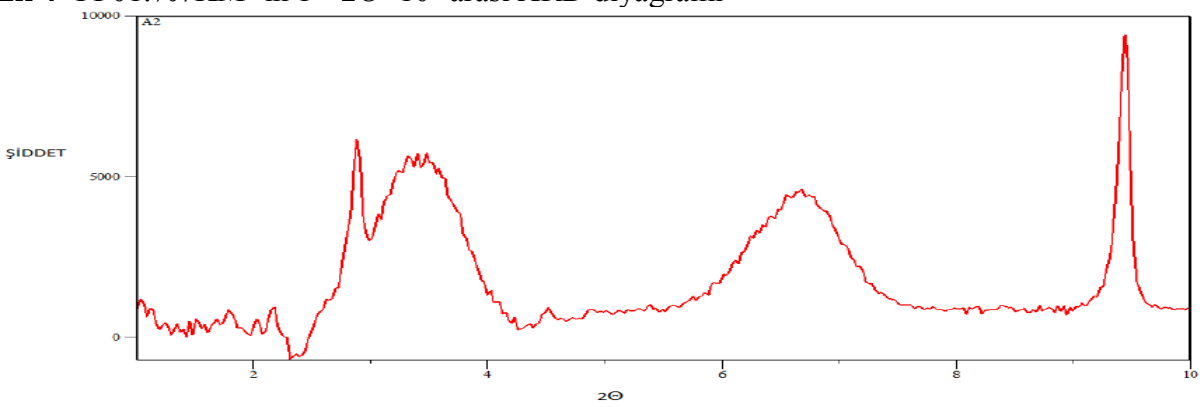


Ek 3- PP01.%7KM XRD diyagramı

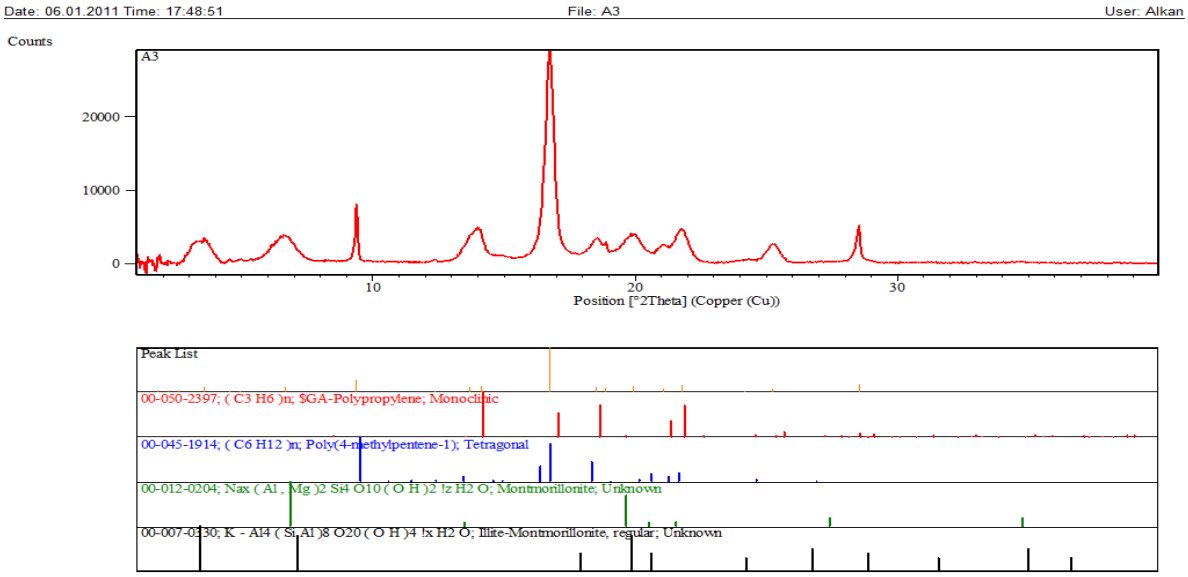


Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
2,8789	4947,54	0,1317	30,66428	15,78
3,4194	5631,54	0,7044	25,81800	17,97
6,6596	3856,35	0,6240	13,26195	12,30
9,4354	8581,48	0,1248	9,36576	27,38
12,4205	379,97	0,1248	7,12069	1,21
13,7103	3296,98	0,3744	6,45358	10,52
14,0859	4810,17	0,2184	6,28235	15,35
16,8052	31344,93	0,3744	5,27141	100,00
18,5976	3078,41	0,3120	4,76721	9,82
18,9255	2634,01	0,0936	4,68532	8,40
19,9869	3438,24	0,8112	4,43886	10,97
21,1283	2263,32	0,2496	4,20155	7,22
21,8235	4279,98	0,5616	4,06926	13,65
24,2692	365,16	0,4992	3,66445	1,16
25,3174	2657,93	0,2184	3,51505	8,48
28,5809	5664,14	0,1560	3,12067	18,07
34,8373	142,53	0,7488	2,57323	0,45

Ek 4- PP01.%7KM 'in $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

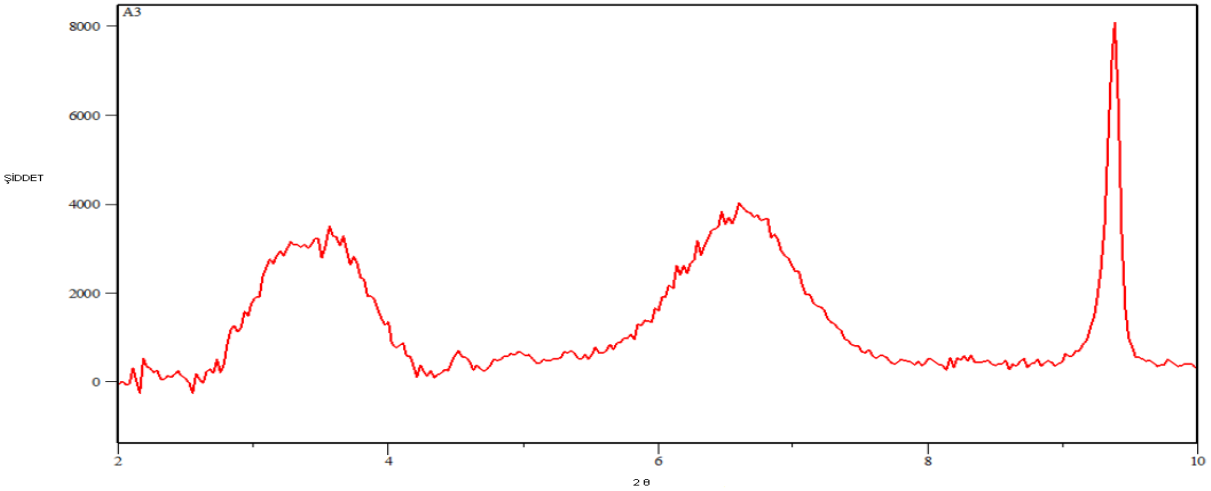


Ek 5- PP01.%7K XRD diyagramı

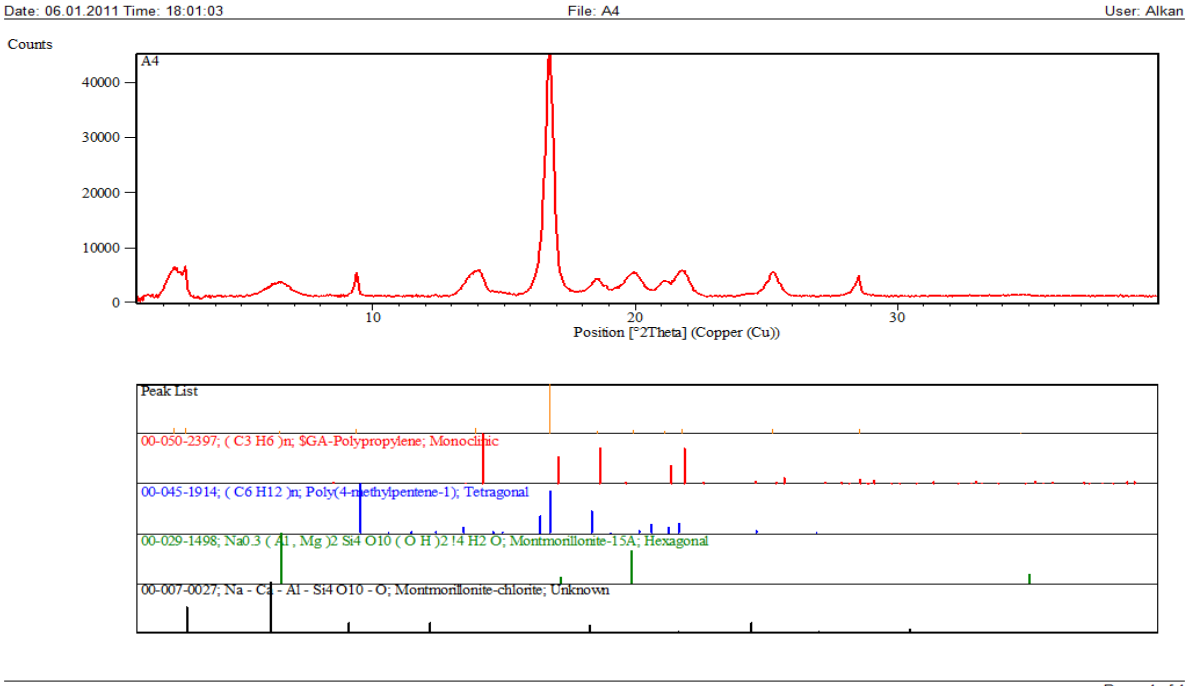


Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
3,5668	3490,71	0,4992	24,75134	12,10
6,6575	3760,43	0,8112	13,26613	13,03
9,3757	7831,35	0,1248	9,42527	27,14
12,3656	407,65	0,1248	7,15219	1,41
13,6782	3453,02	0,4992	6,46867	11,97
14,1397	4027,22	0,1248	6,25857	13,96
16,7466	28852,04	0,3744	5,28972	100,00
18,5425	3274,10	0,3120	4,78125	11,35
18,8699	2713,27	0,0936	4,69901	9,40
19,9185	3747,32	0,6864	4,45393	12,99
21,0965	2392,75	0,2496	4,20783	8,29
21,7895	4428,11	0,3744	4,07554	15,35
24,1691	378,76	0,3744	3,67939	1,31
25,2592	2493,36	0,6864	3,52301	8,64
28,5231	5014,59	0,1248	3,12686	17,38
34,7276	120,34	0,7488	2,58110	0,42

Ek 6- PP01.%7K 'in $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

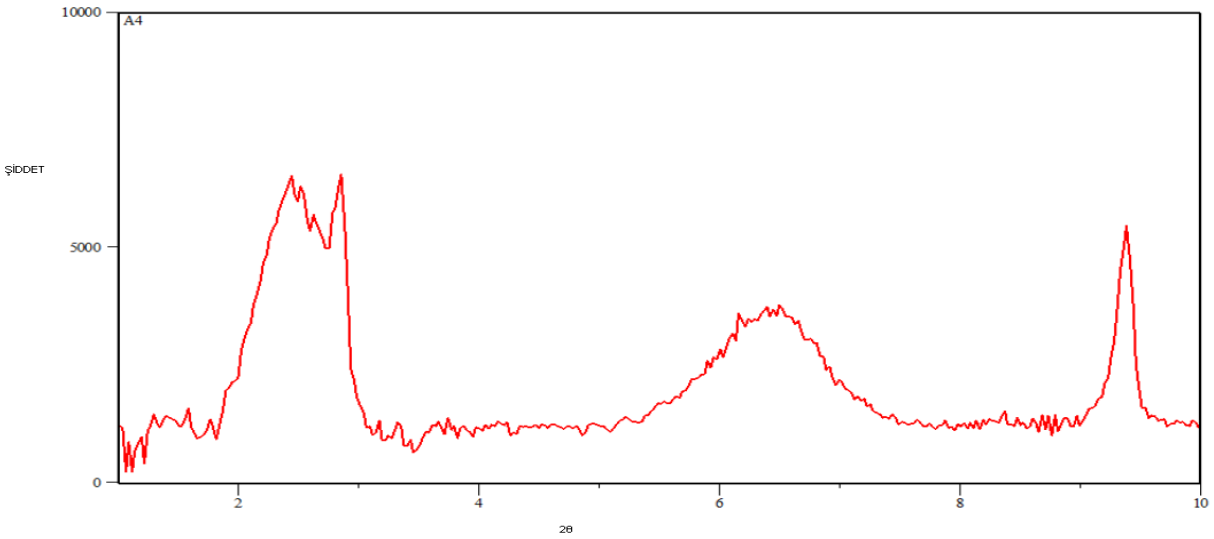


Ek 7- PP01.%3K XRD diyagramı

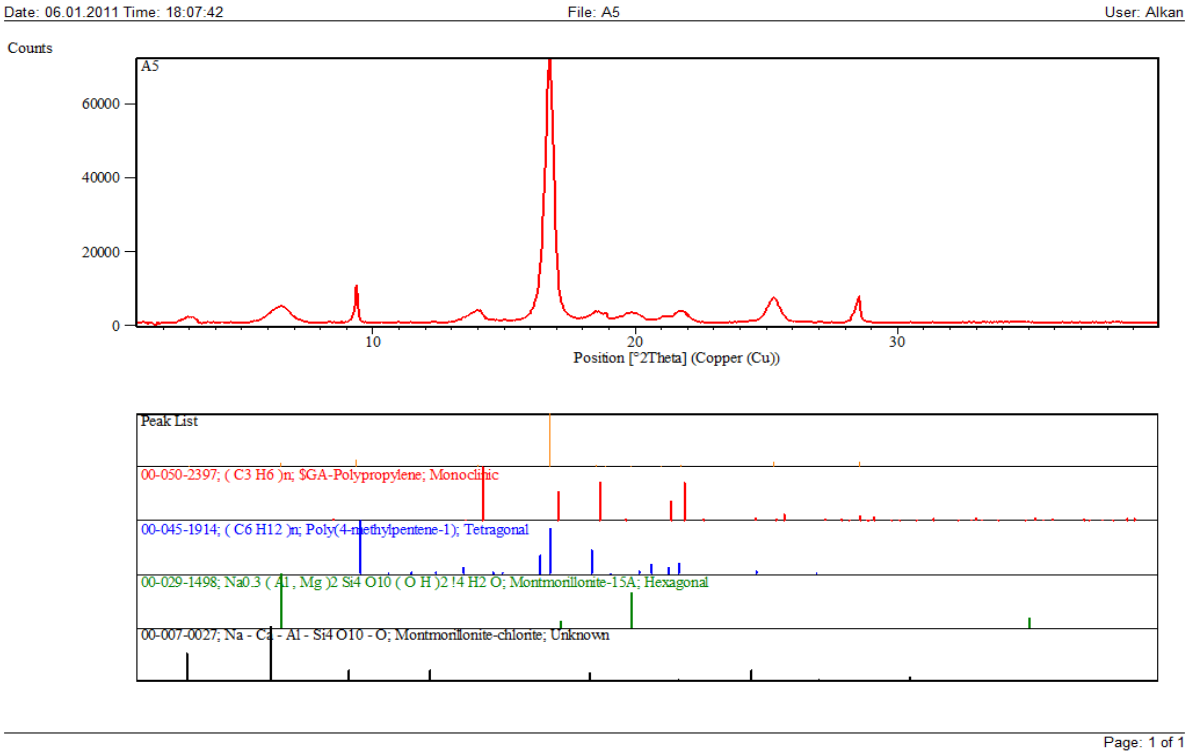


Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
2,4486	5093,80	0,5616	36,05199	11,70
2,8364	5135,62	0,1248	31,12368	11,79
6,4518	2440,00	0,3744	13,68865	5,60
9,3764	4241,15	0,1560	9,42456	9,74
13,9129	4854,05	0,6676	6,36007	11,15
16,7372	43551,82	0,3432	5,29266	100,00
18,5536	2512,43	0,3744	4,77839	5,77
19,9508	3797,55	0,8112	4,44680	8,72
21,1123	2658,07	0,1872	4,20470	6,10
21,7766	4429,37	0,5616	4,07792	10,17
25,2587	4312,27	0,3120	3,52309	9,90
28,5181	3610,87	0,1248	3,12740	8,29
34,6809	222,64	0,9984	2,58447	0,51

Ek 8- PP01.%3K 'nın $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

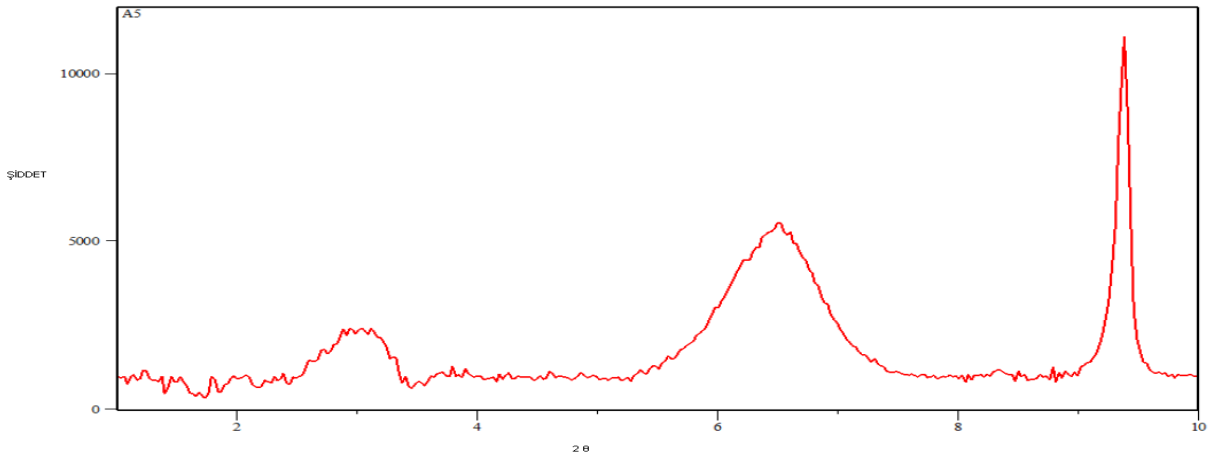


Ek 9- PP01.%3KM XRD diyagramı

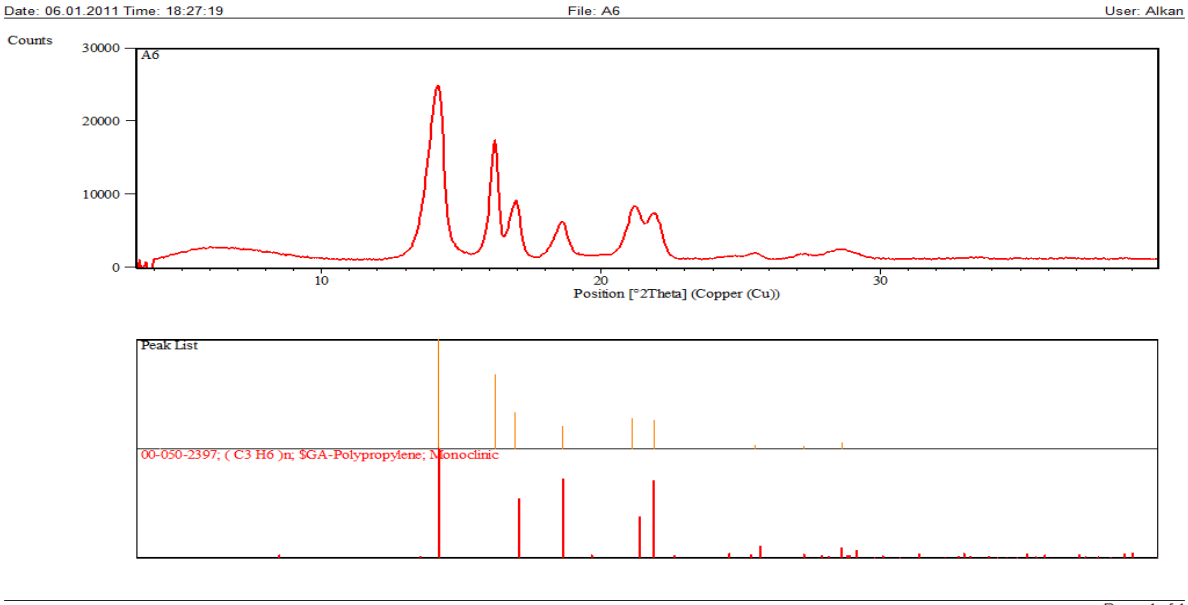


Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
3,0106	1383,63	0,5616	29,32287	1,95
6,4994	4518,01	0,6240	13,58856	6,37
9,3757	10106,89	0,1248	9,42530	14,26
12,3435	254,32	0,2496	7,16497	0,36
13,9941	2989,26	0,5616	6,32333	4,22
16,7409	70892,11	0,3744	5,29151	100,00
18,5411	2354,95	0,3744	4,78159	3,32
18,8725	1883,50	0,0936	4,69837	2,66
19,8547	2217,92	0,3120	4,46810	3,13
21,0174	1055,26	0,3120	4,22349	1,49
21,7635	2957,43	0,6240	4,08034	4,17
25,2719	6593,82	0,4680	3,52128	9,30
28,5208	7143,47	0,1248	3,12711	10,08
34,6400	174,70	0,9984	2,58743	0,25

Ek 10- PP01.%3KM 'nin $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

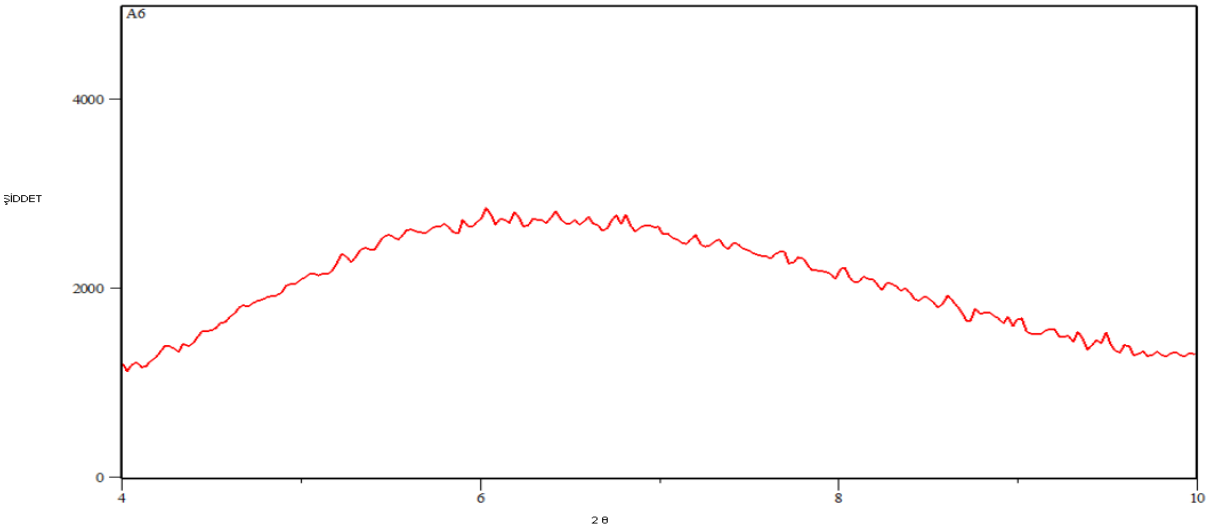


Ek 11- PP02 'nin XRD diyagramı

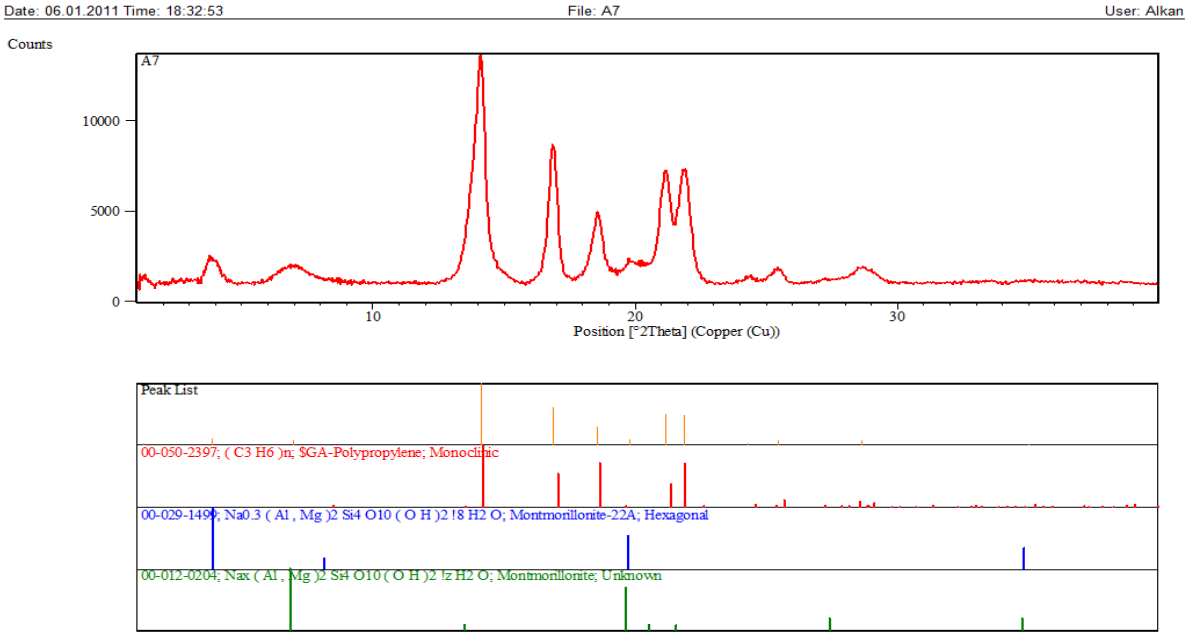


Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
1,5349	507,17	0,0624	57,50919	0,58
1,6987	3099,70	0,0936	51,96479	3,53
1,8810	115,33	0,1560	46,92932	0,13
2,1645	23,61	0,0936	40,78260	0,03
2,4318	70,21	0,0936	36,30038	0,08
3,1693	87845,16	0,1560	27,85490	100,00
4,2029	82,12	0,2496	21,00687	0,09
14,1729	23539,48	0,4368	6,24396	26,80
16,2049	16091,90	0,3120	5,46531	18,32
16,9477	7670,43	0,4368	5,22741	8,73
18,6097	4877,88	0,3744	4,76412	5,55
21,1112	6596,50	0,2184	4,20492	7,51
21,8869	6123,58	0,4992	4,05763	6,97
25,4970	847,51	0,5616	3,49070	0,96
27,2421	696,98	0,4992	3,27092	0,79
28,6253	1304,55	0,4992	3,11593	1,49

Ek 12- PP02 'nin $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

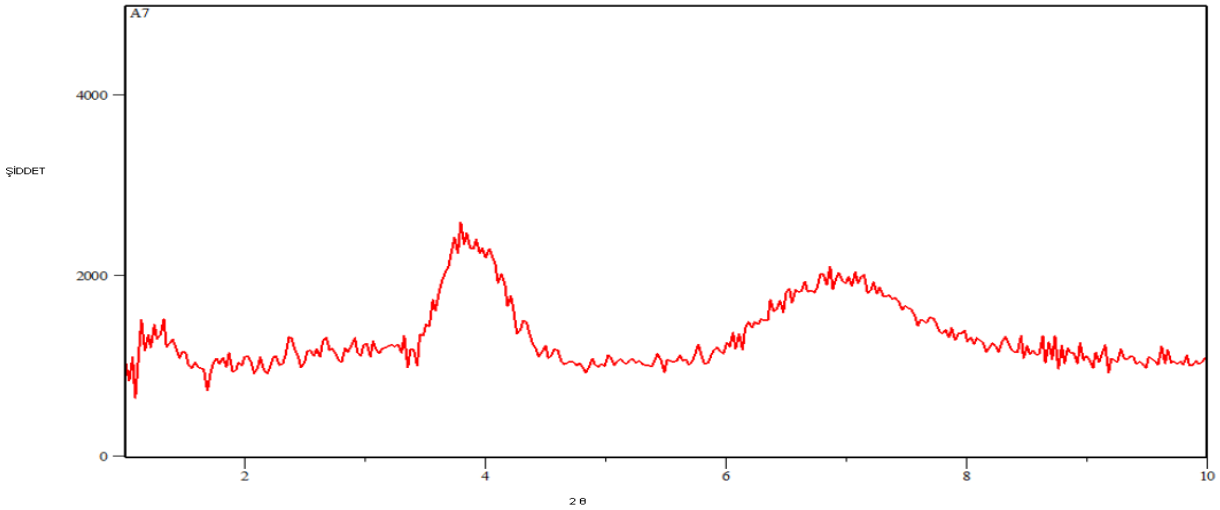


Ek 13- PP02.%7K ’nın XRD diyagramı

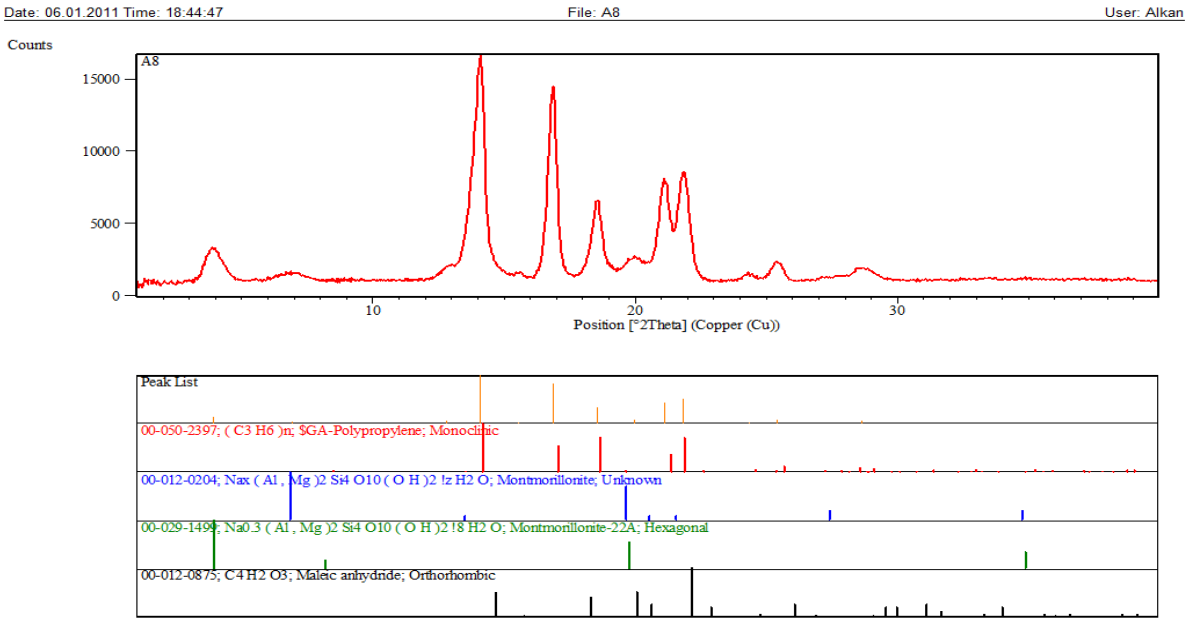


Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
1,2623	345,76	0,1872	69,92979	2,82
3,8840	1475,97	0,5425	22,73095	12,05
6,9659	969,93	1,4077	12,67944	7,92
14,1122	12247,39	0,2808	6,27071	100,00
16,8721	7476,34	0,3744	5,25064	61,04
18,5750	3694,91	0,2184	4,77296	30,17
19,8301	911,17	0,2496	4,47359	7,44
21,1680	6090,93	0,2496	4,19377	49,73
21,8706	6076,22	0,3432	4,06060	49,61
24,3201	329,09	0,3120	3,65688	2,69
25,4413	841,60	0,3744	3,49821	6,87
28,6473	866,27	0,6240	3,11359	7,07
35,0122	149,18	0,7488	2,56077	1,22

Ek 14- PP02.%7K ’nın $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

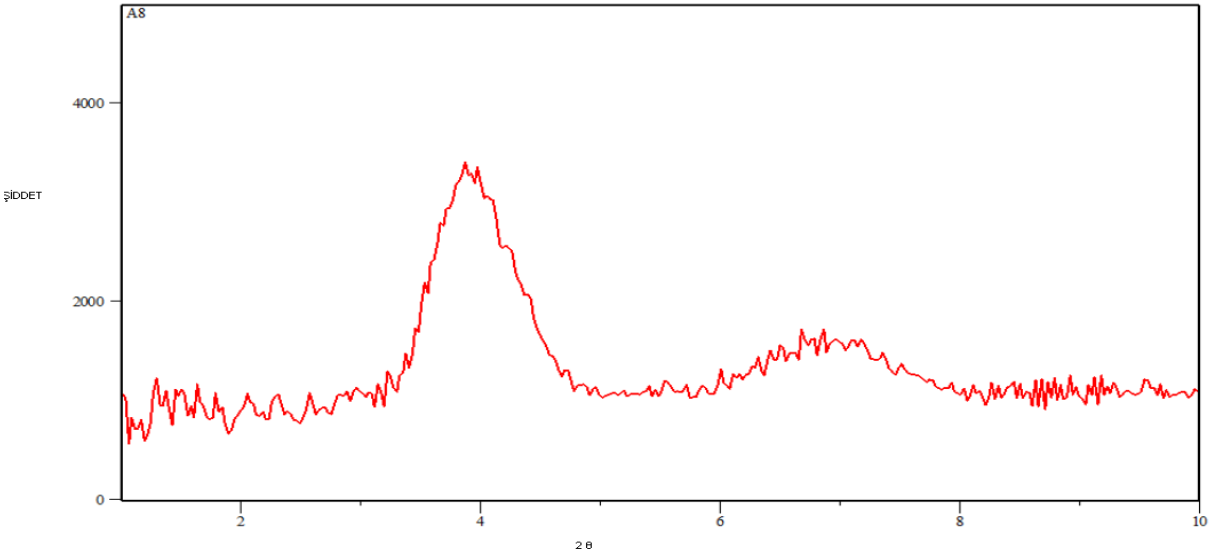


Ek 15- PP02.%3KM ’nin XRD diyagramı

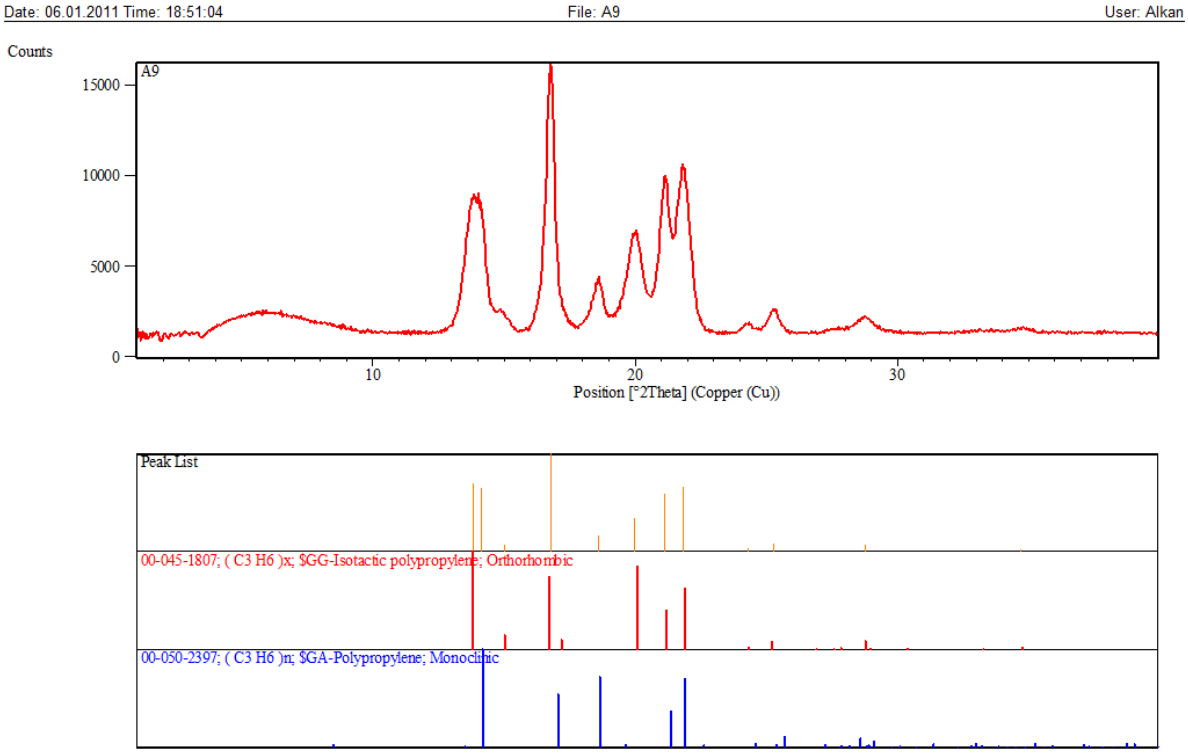


Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
3,8980	2263,70	0,7488	22,64900	14,53
6,8956	579,65	1,0420	12,80859	3,72
12,8249	891,23	0,3744	6,89707	5,72
14,1082	15579,91	0,3120	6,27247	100,00
15,5770	348,35	0,3120	5,68417	2,24
16,8628	13084,09	0,4368	5,25352	83,98
18,5574	5215,11	0,3432	4,77743	33,47
19,9686	1309,93	0,6240	4,44288	8,41
21,1122	6859,68	0,4944	4,20474	44,03
21,8555	7761,02	0,4490	4,06339	49,81
24,3393	450,15	0,3744	3,65405	2,89
25,4102	1298,83	0,4992	3,50243	8,34
28,6441	866,28	0,9984	3,11393	5,56

Ek 16- PP02.%3KM ’nin $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

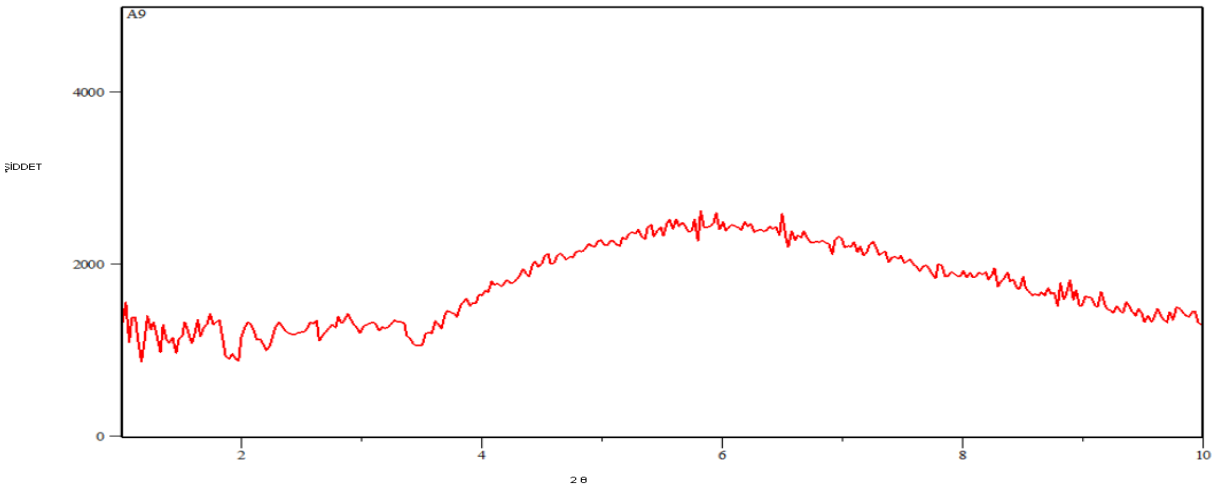


Ek 17- PP03 'ün XRD diyagramı

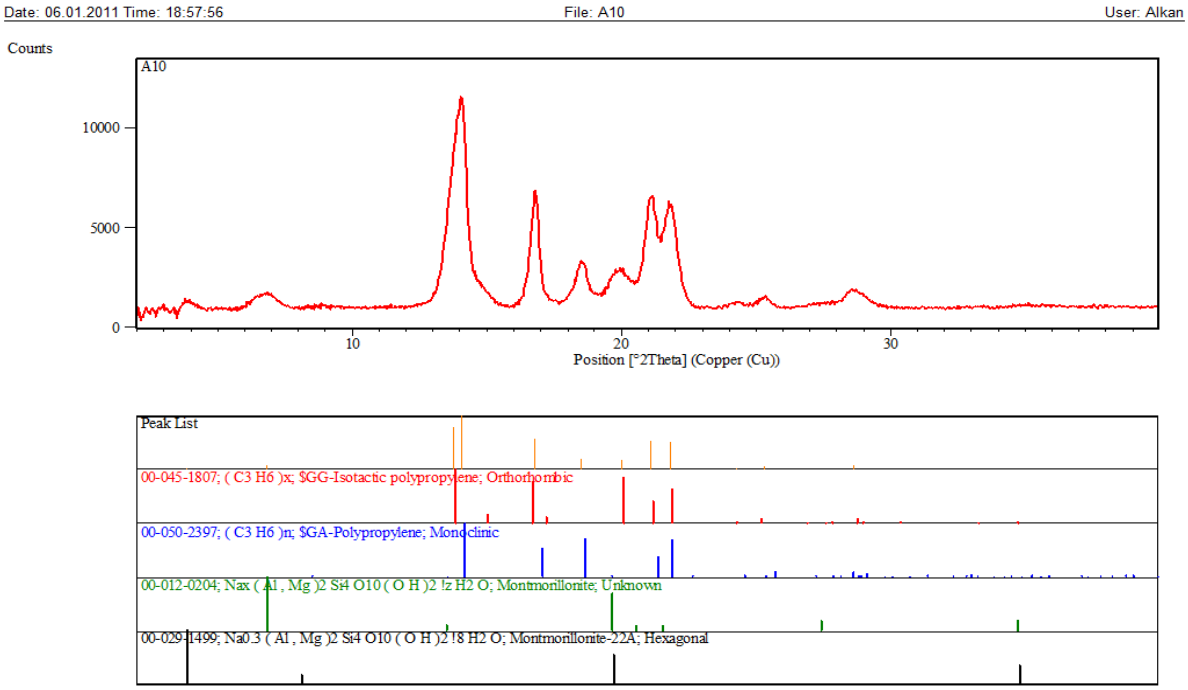


Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
13,8060	10240,94	0,5388	6,40907	69,72
14,1180	9537,48	0,0010	6,26813	64,94
15,0048	973,91	0,3744	5,89961	6,63
16,7798	14687,68	0,3120	5,27932	100,00
18,5852	2507,59	0,4721	4,77035	17,07
19,9840	5085,25	0,5846	4,43948	34,62
21,1334	8537,21	0,4853	4,20055	58,12
21,8429	9577,15	0,5434	4,06570	65,21
24,3074	515,76	0,3744	3,65878	3,51
25,2883	1283,91	0,3744	3,51903	8,74
28,7437	894,71	0,6240	3,10337	6,09
34,7063	246,33	0,7488	2,58264	1,68

Ek 18- PP03 'ün $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

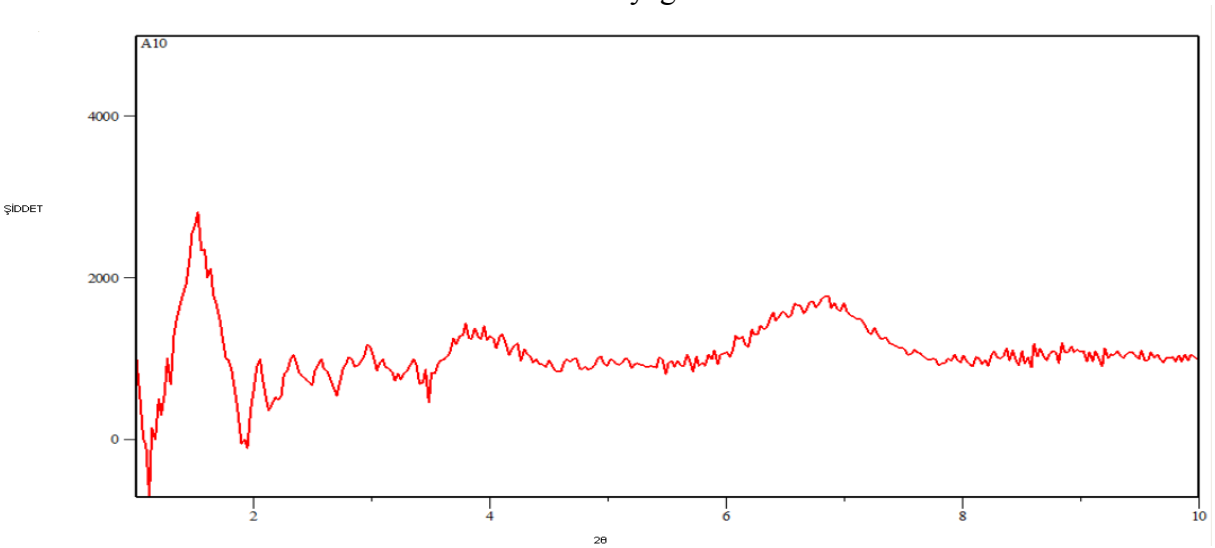


Ek 19- PP03.%7K ’nın XRD diyagramı

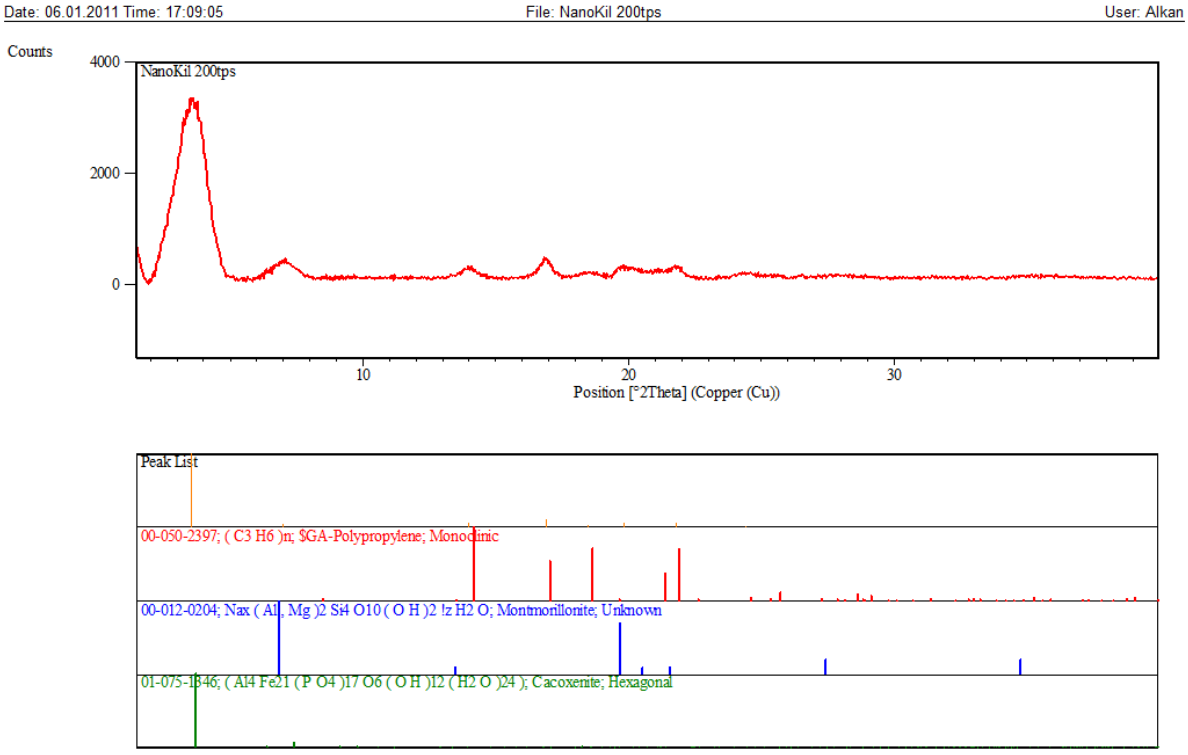


Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
1,5207	1836,30	0,1560	58,04660	18,24
3,8561	280,04	0,3744	22,89537	2,78
6,8048	722,11	1,1232	12,97923	7,17
13,7356	7897,31	0,6849	6,44177	78,46
14,0633	10065,52	0,4861	6,29238	100,00
16,7905	5744,50	0,3432	5,27597	57,07
18,5122	2108,26	0,4559	4,78899	20,95
19,9960	1679,55	0,9777	4,43686	16,69
21,0963	5360,22	0,5681	4,20787	53,25
21,8252	5214,68	0,5160	4,06894	51,81
24,2796	299,43	0,3744	3,66290	2,97
25,3277	551,56	0,3744	3,51365	5,48
28,6121	861,77	0,8736	3,11734	8,56

Ek 20- PP03.%7K ’nın $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı

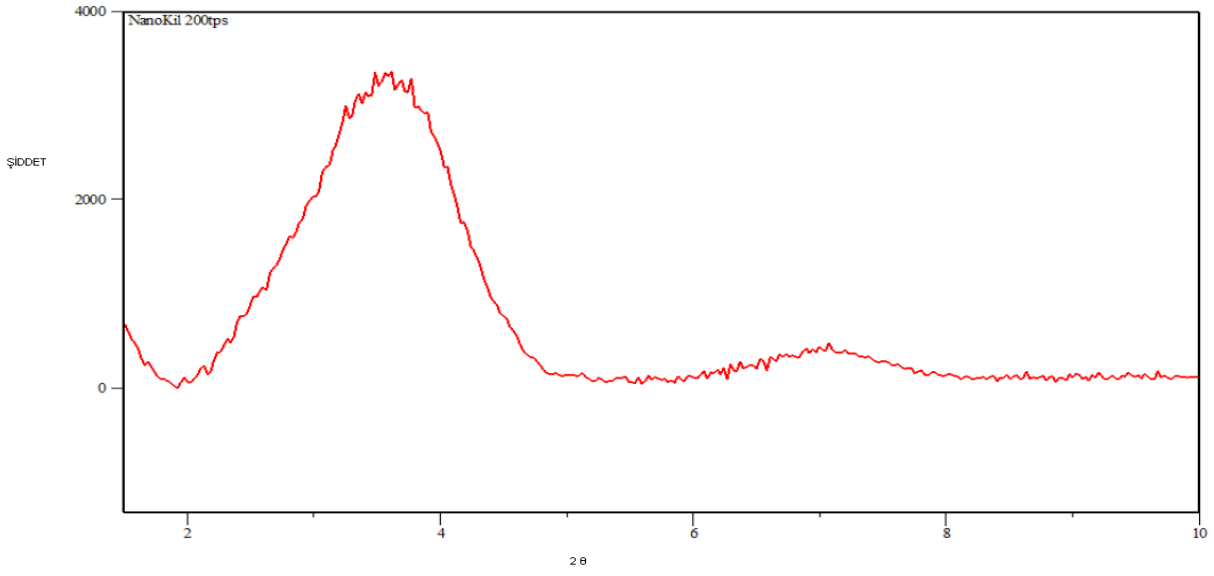


Ek 21- Nanokilin XRD diyagramı

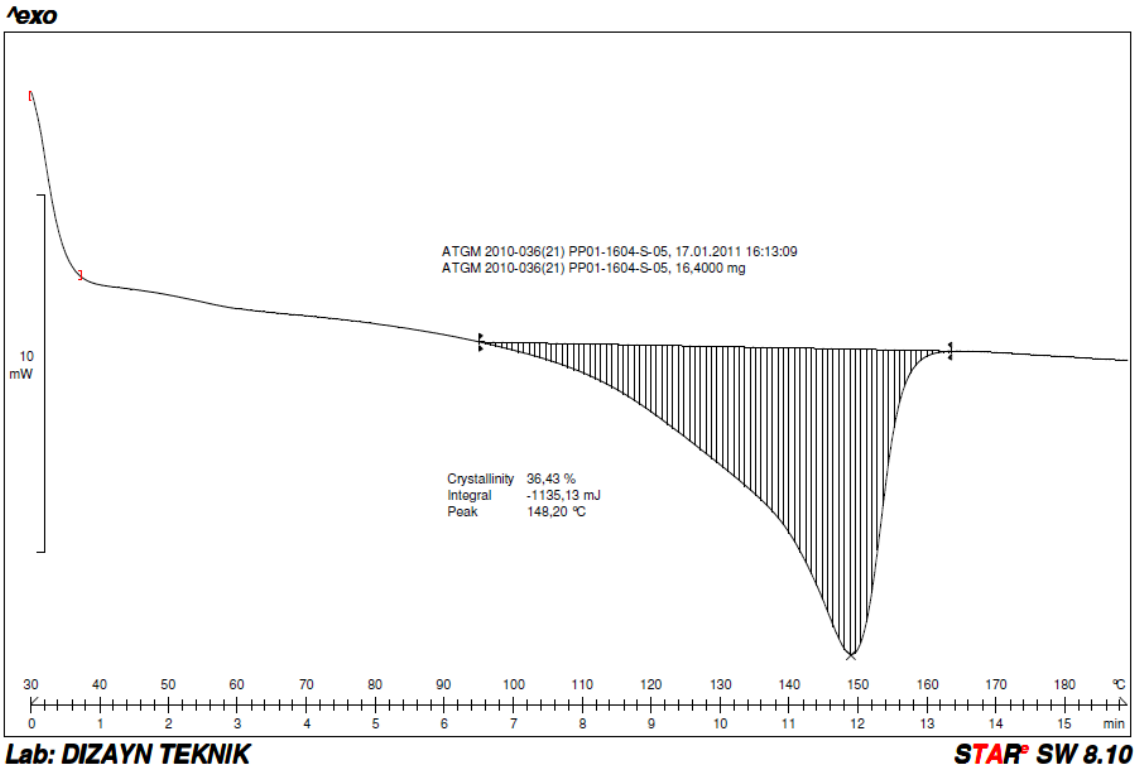


Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
3,5410	3542,78	1,0803	24,93214	100,00
7,0093	126,62	0,4145	12,60114	3,57
13,9873	189,35	0,4992	6,32642	5,34
16,8844	355,13	0,3744	5,24686	10,02
18,4902	107,60	0,6240	4,79464	3,04
19,8165	196,65	0,6240	4,47664	5,55
21,7820	210,60	0,5616	4,07692	5,94
24,4258	69,08	0,8736	3,64131	1,95

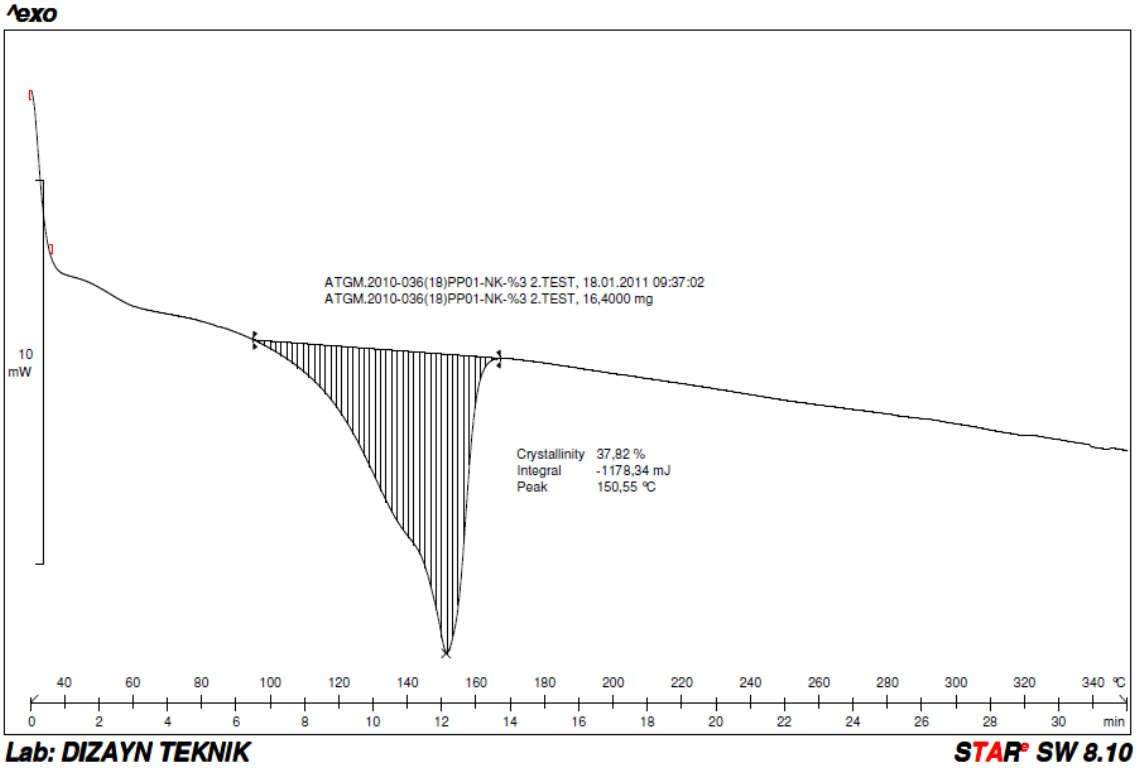
Ek 22- Nanokilin $1^0<2\Theta<10^0$ arası XRD diyagramı



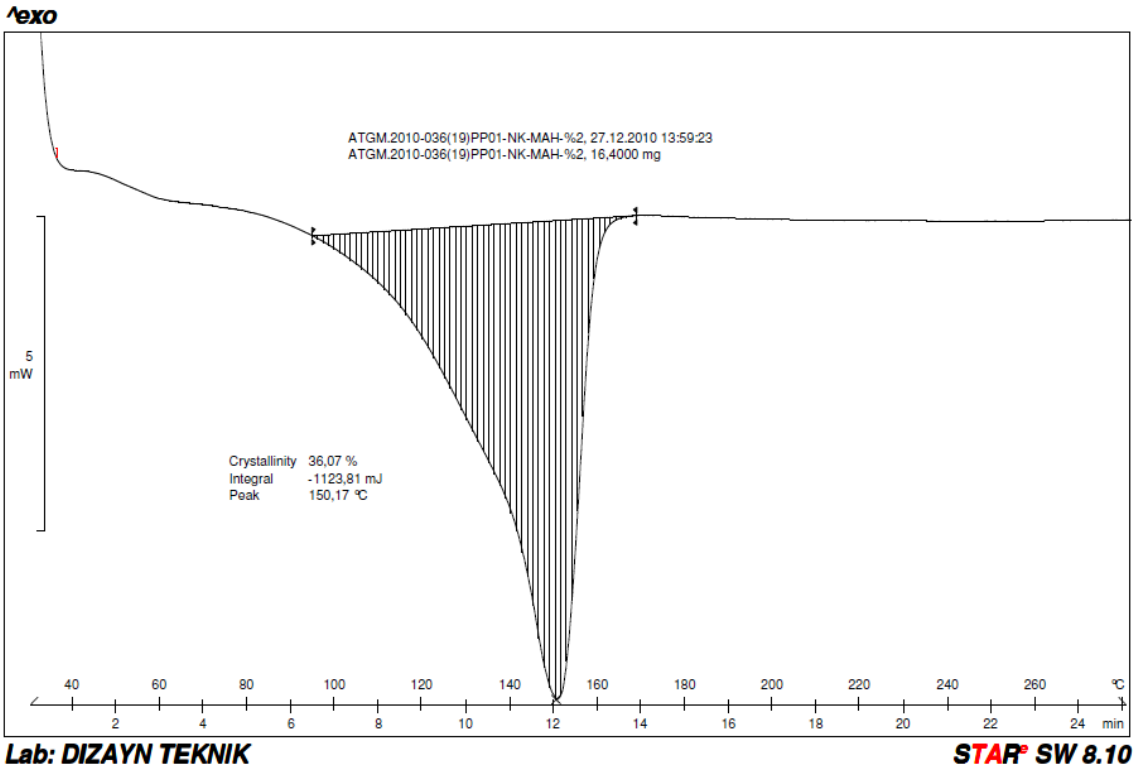
Ek 23- PP01 ’in DSC Diyagramı



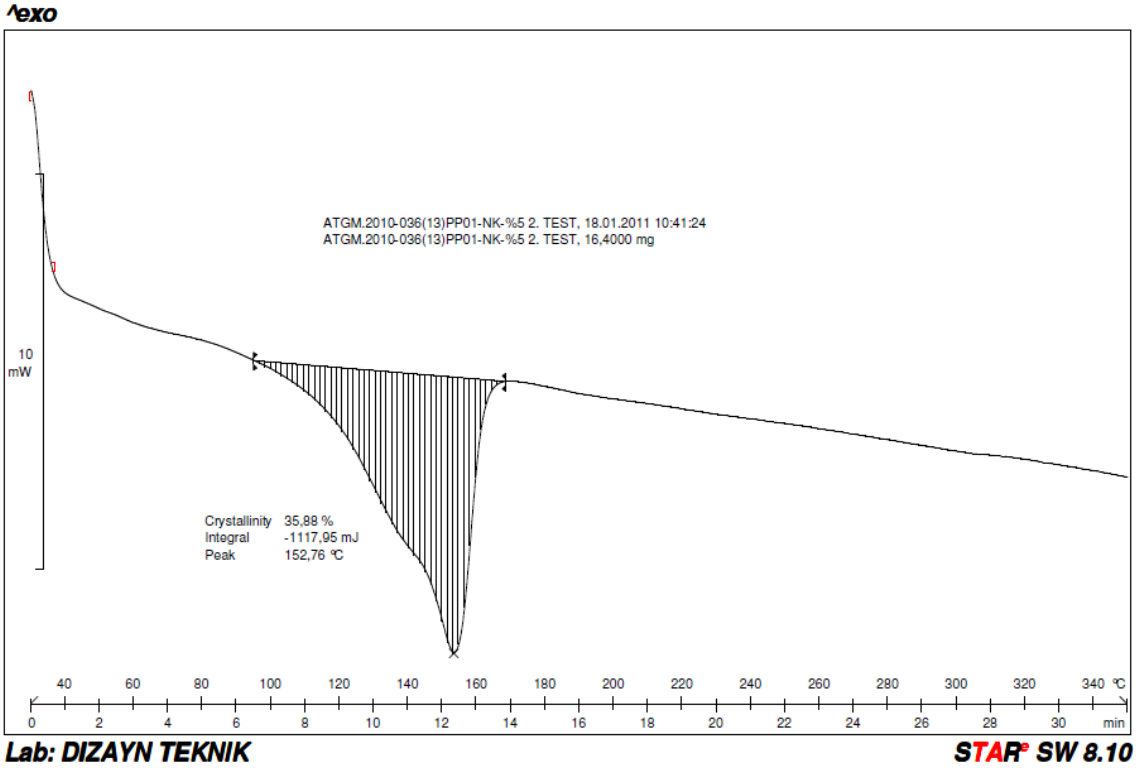
Ek 24- PP01.%3K’nın DSC diyagramı



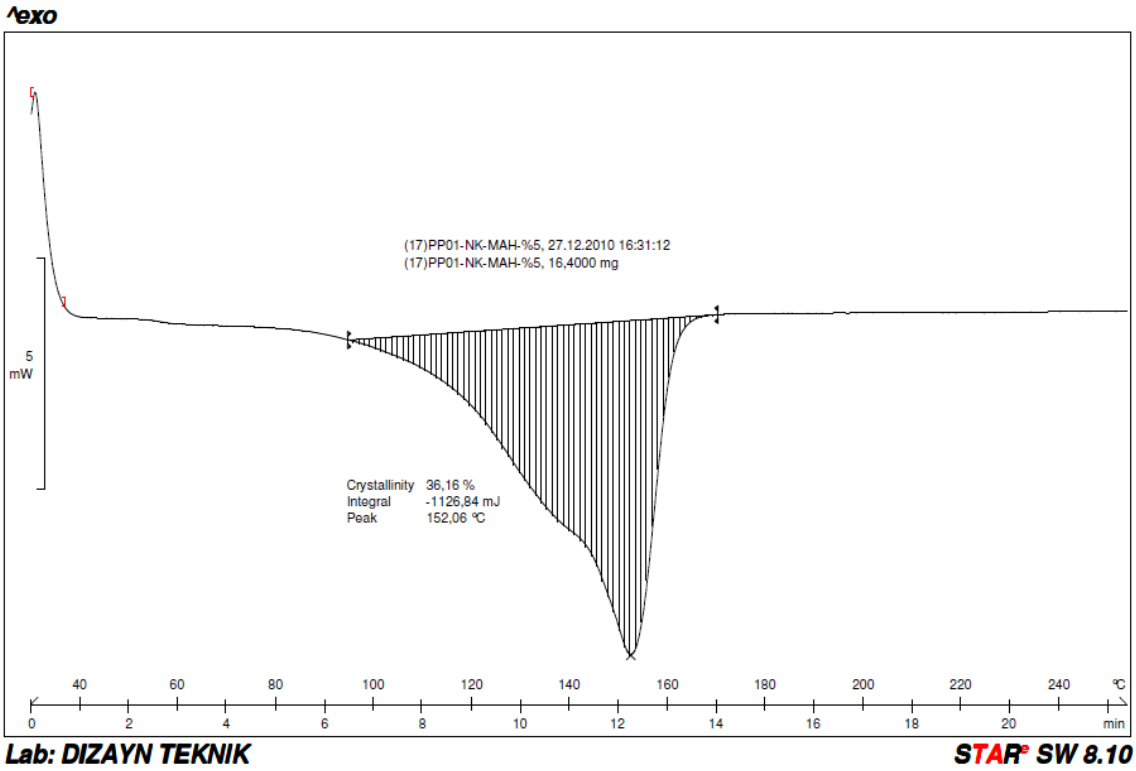
Ek 25- PP01.%3KM'nin DSC diyagramı



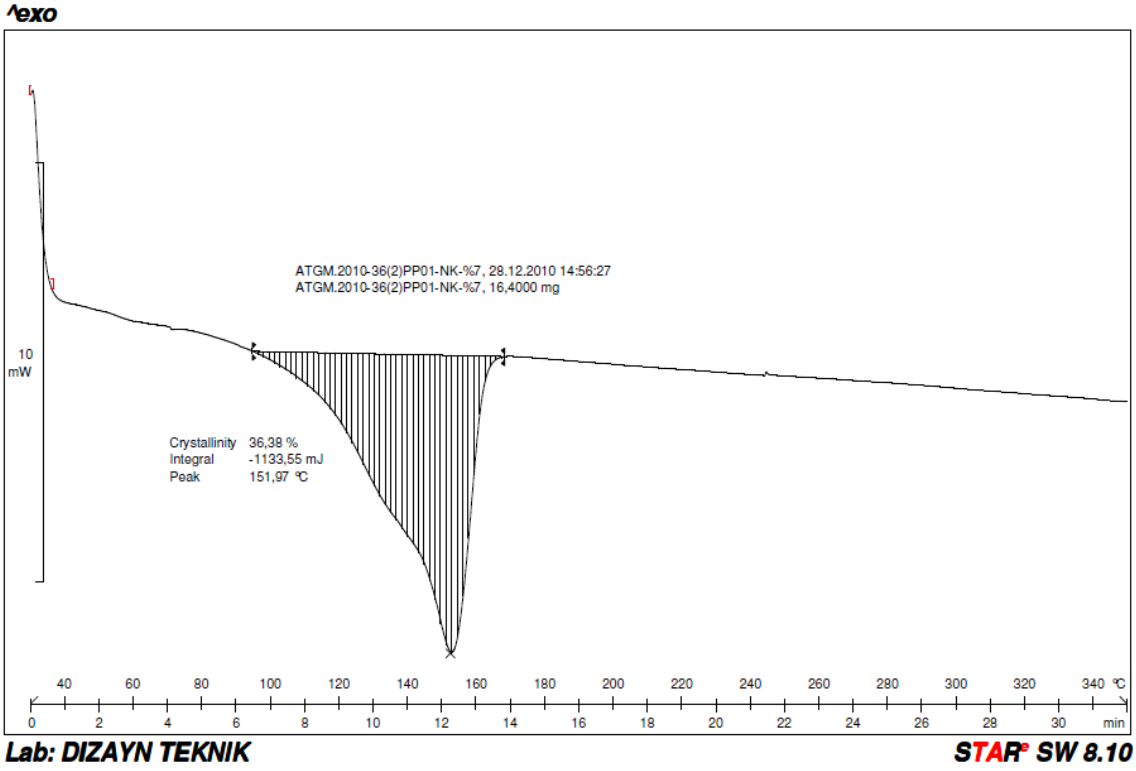
Ek 26- PP01.%5K'nın DSC diyagramı



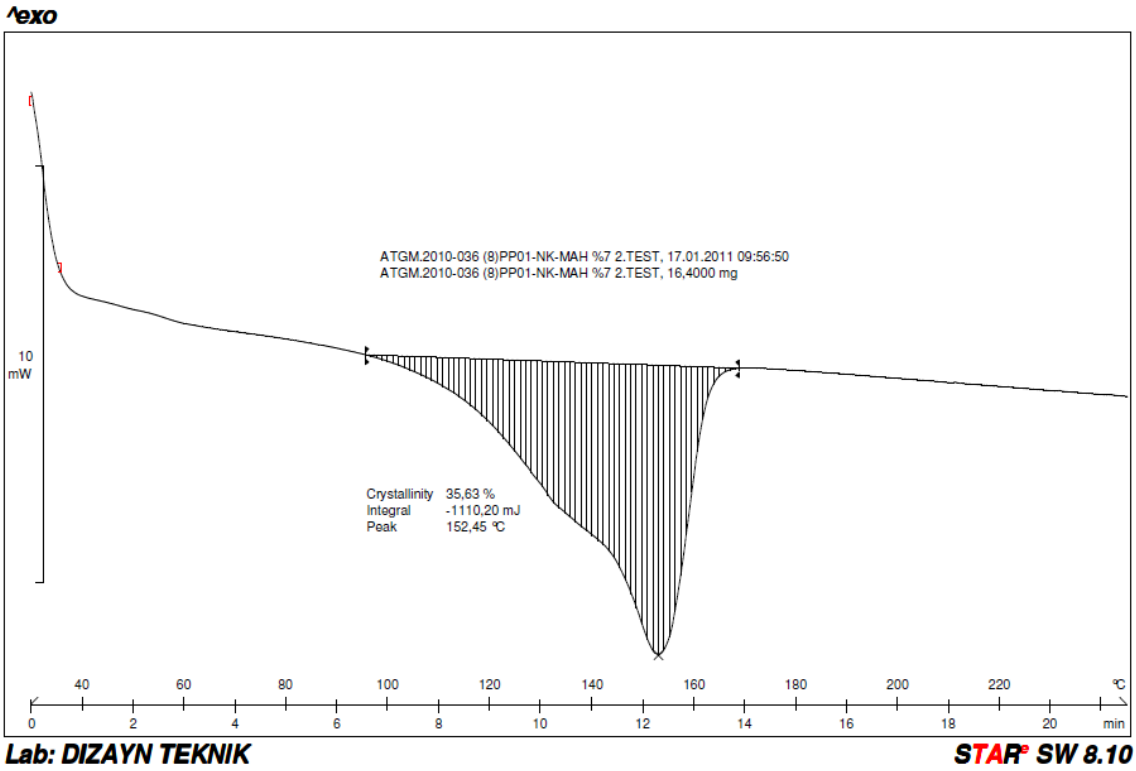
Ek 27- PP01.%5KM'nin DSC diyagramı



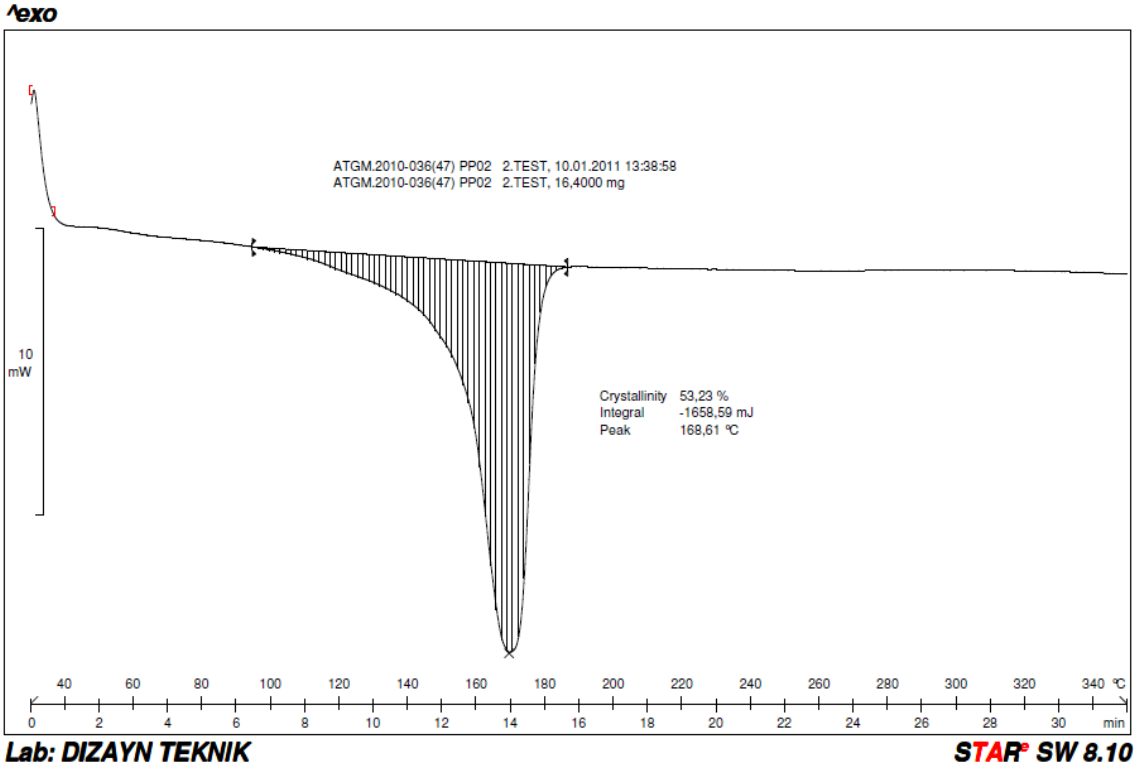
Ek 28- PP01.%7K'nın DSC diyagramı



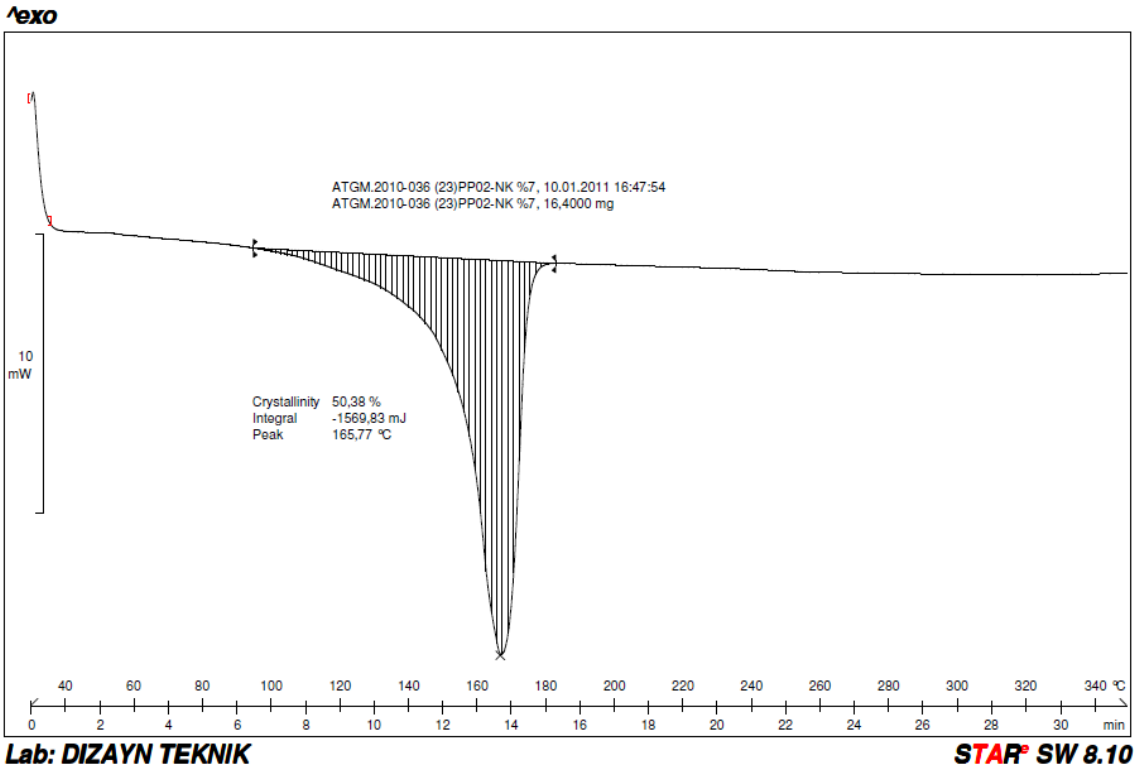
Ek 29- PP01.%7KM'nin DSC diyagramı



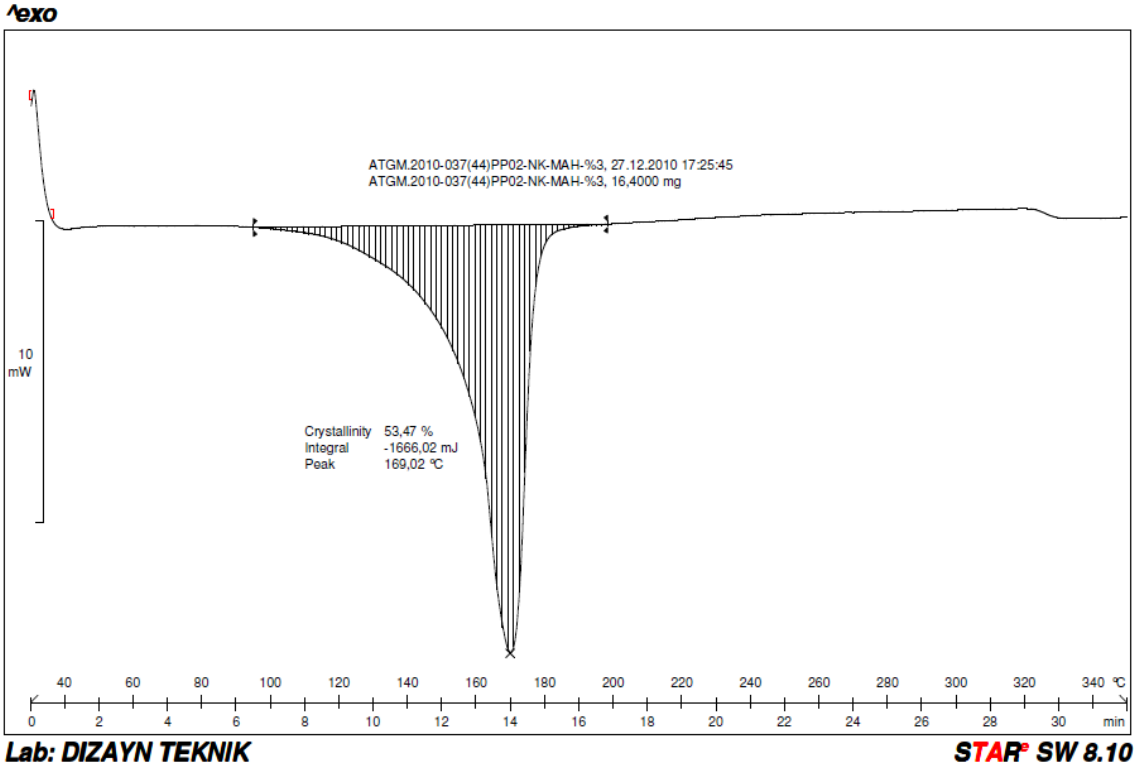
Ek 30- PP02'nin DSC diyagramı



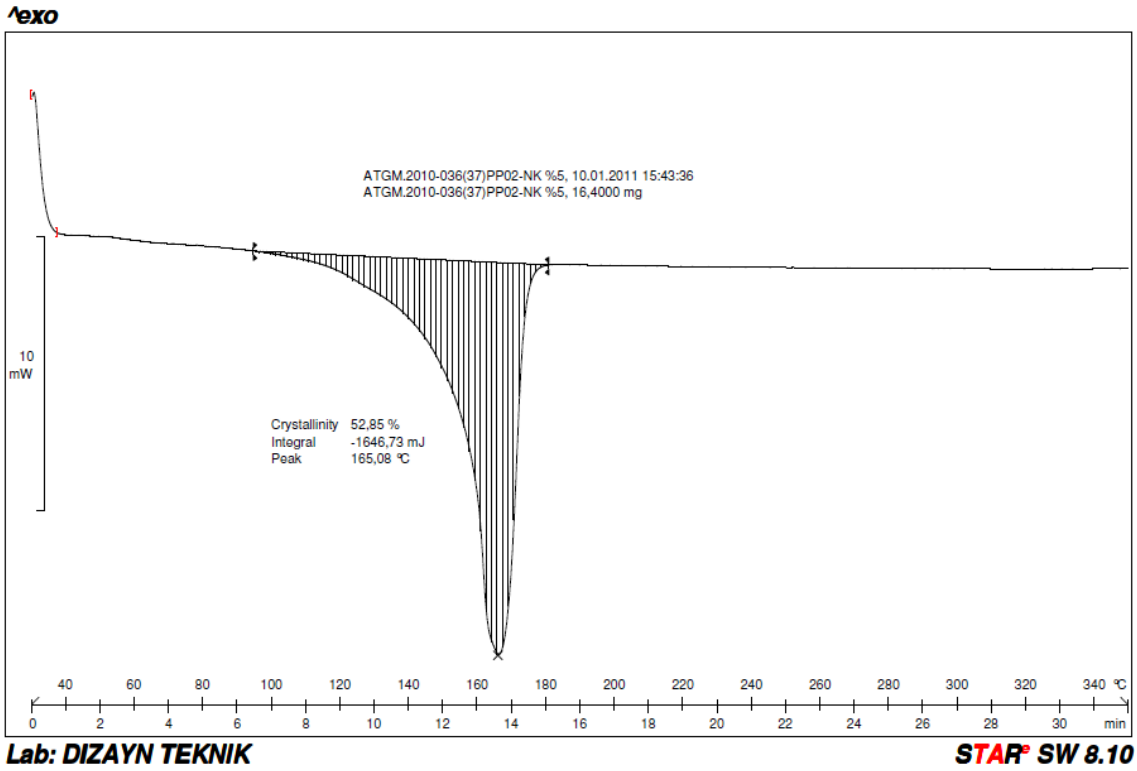
Ek 31- PP02.%3K'nın DSC diyagramı



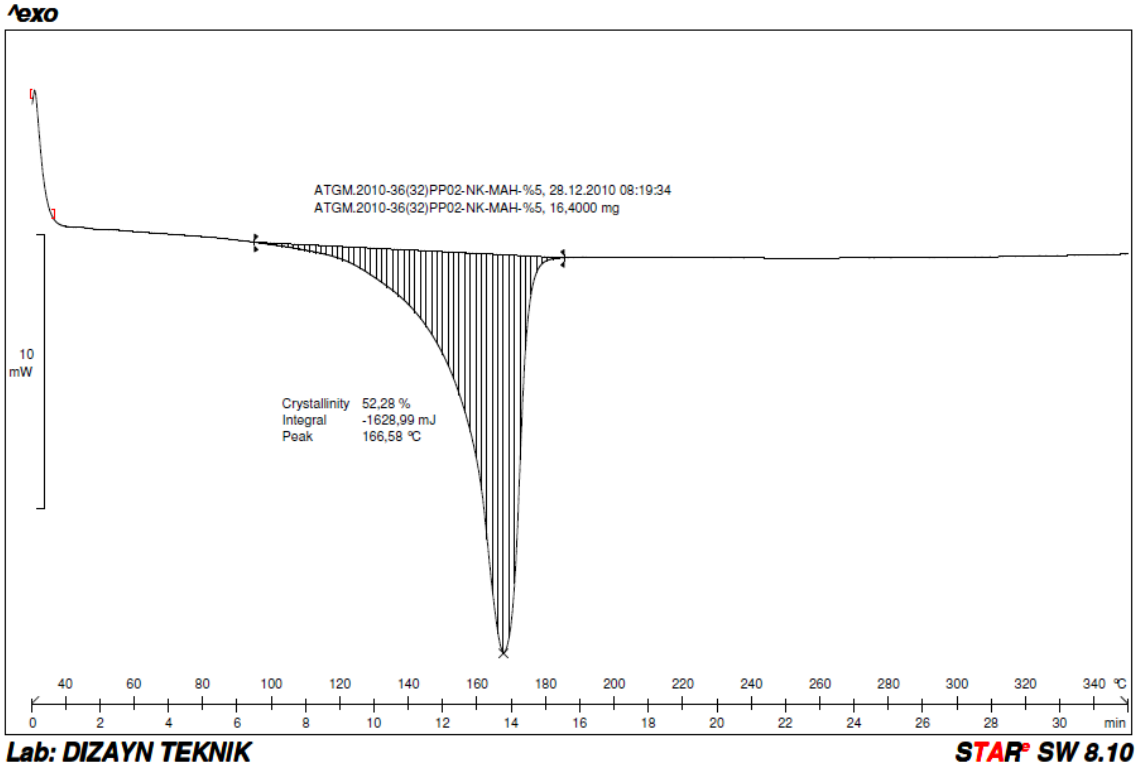
Ek 32- PP02.%3KM'nin DSC diyagramı



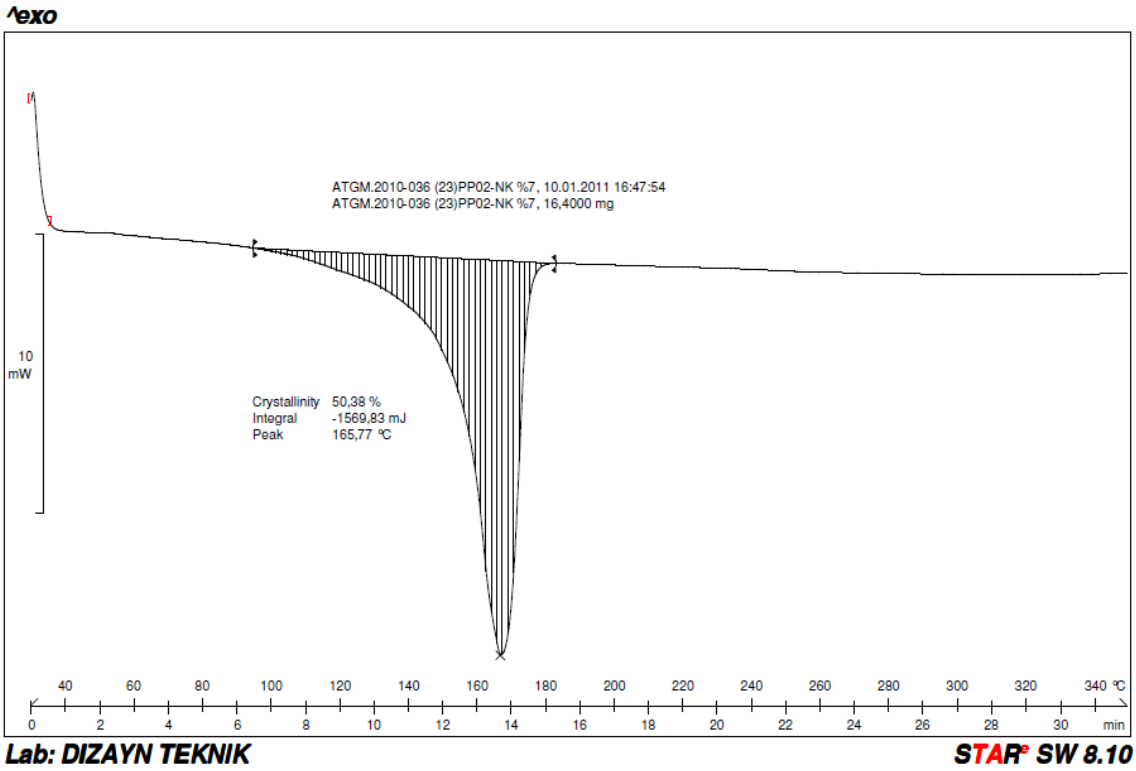
Ek 33- PP02.%5K'nın DSC diyagramı



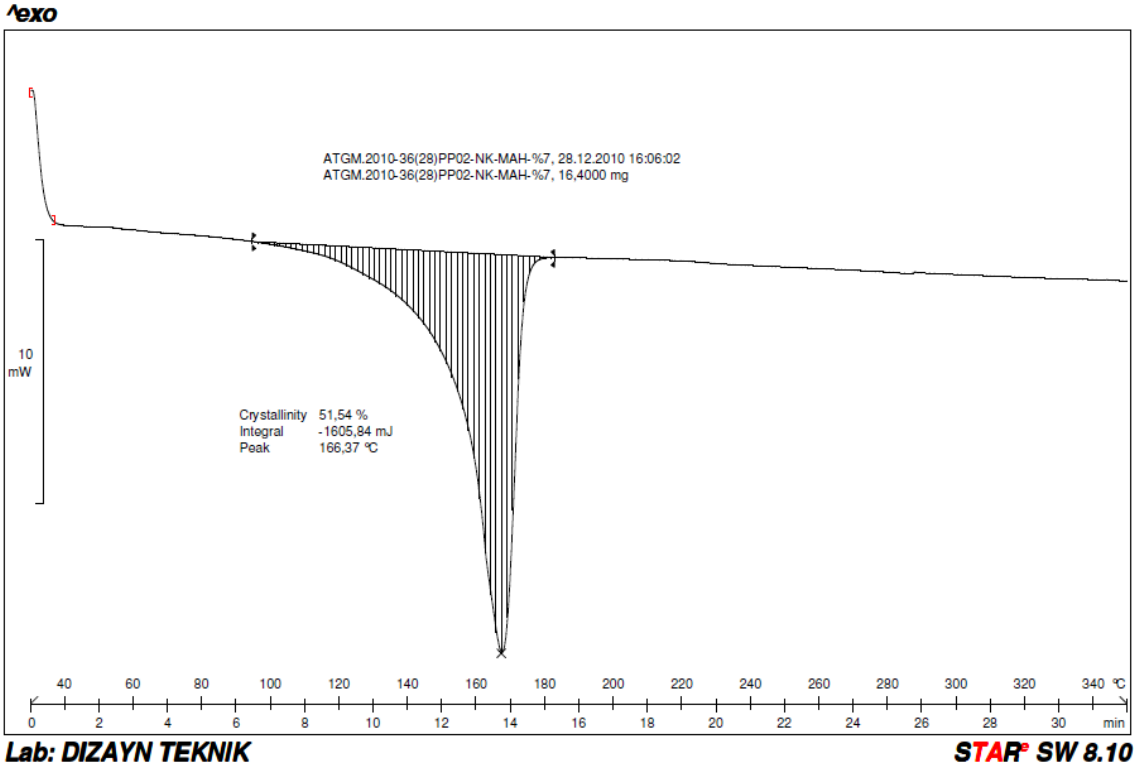
Ek 34- PP02.%5KM'nin DSC diyagramı



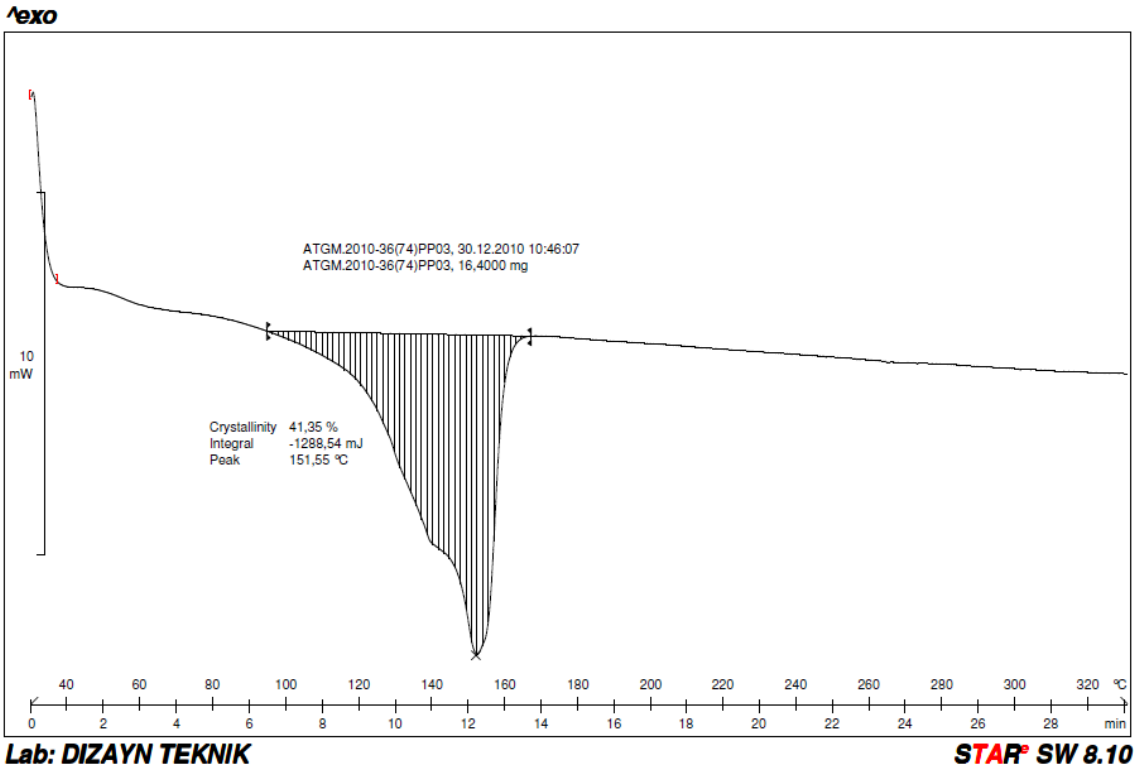
Ek 35- PP02.%7K'nın DSC diyagramı



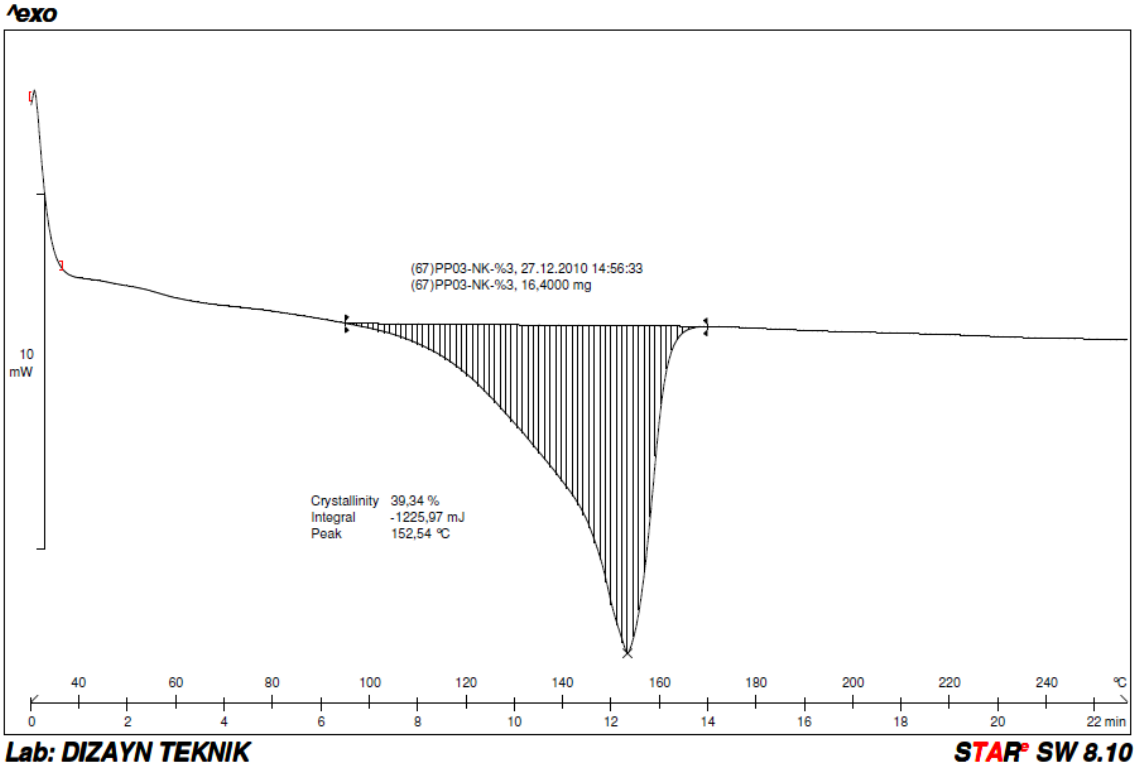
Ek 36- PP02.%7KM'nin DSC diyagramı



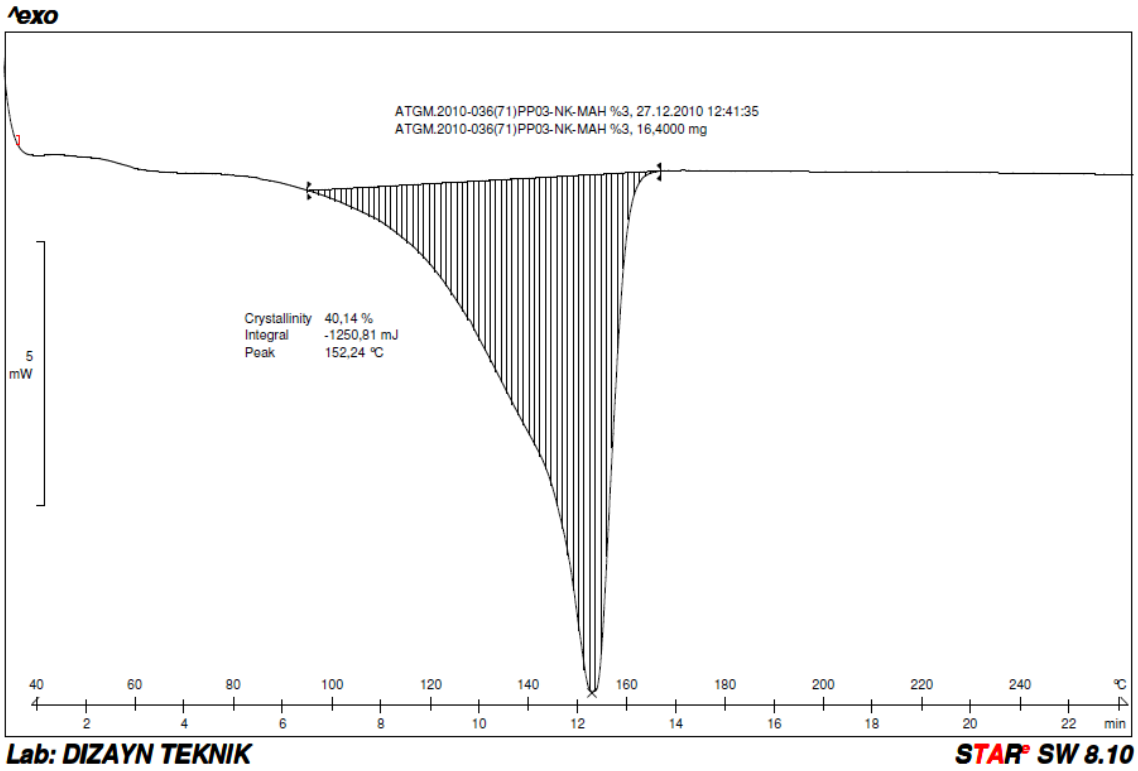
Ek 37- PP03'ün DSC diyagramı



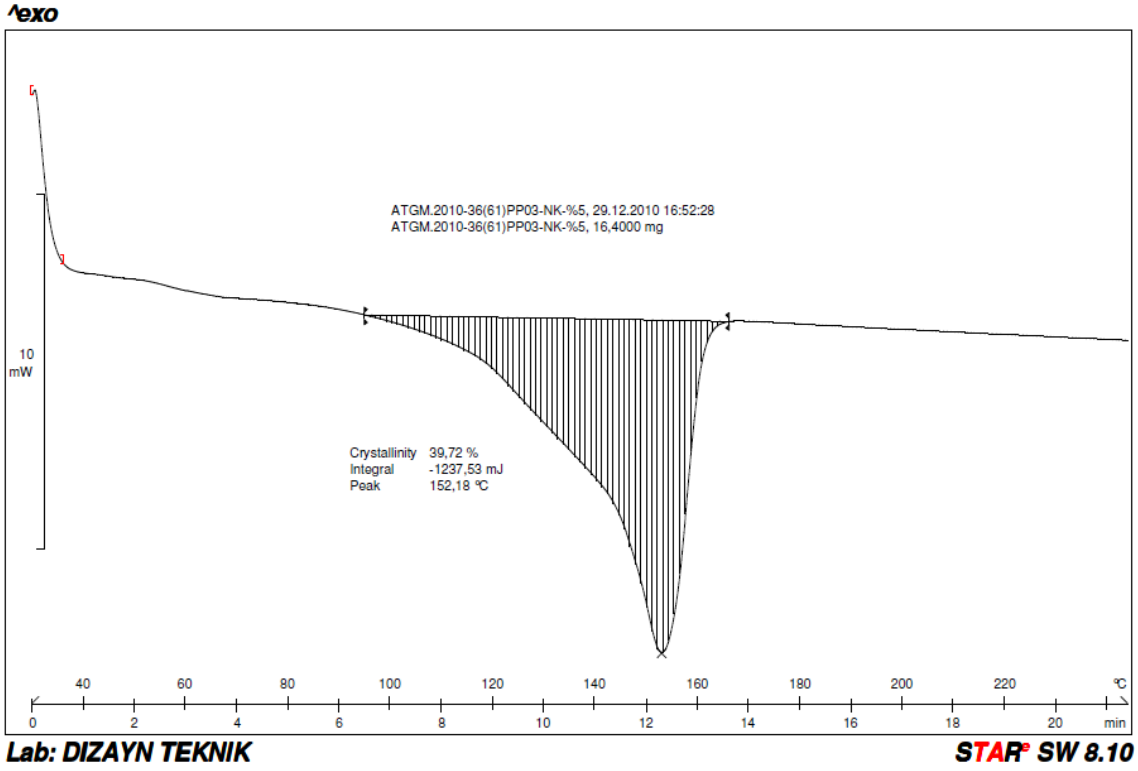
Ek 38- PP03.%3K'nın DSC diyagramı



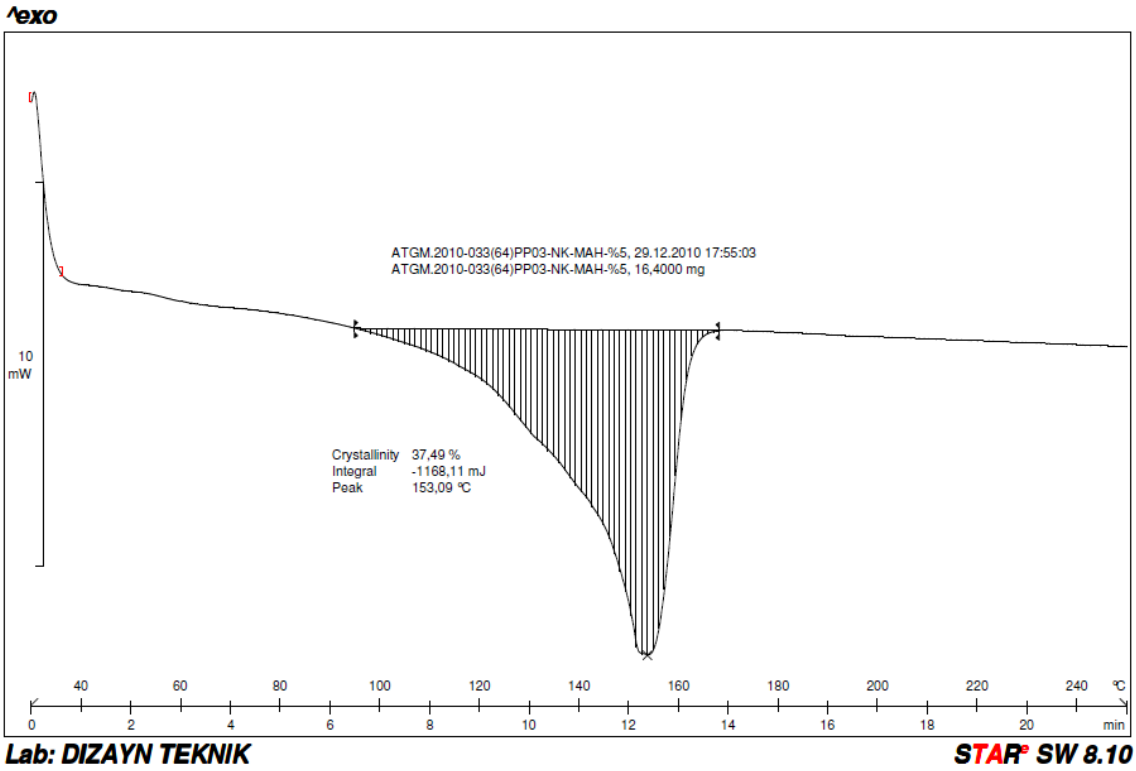
Ek 39- PP03.%3KM'nin DSC diyagramı



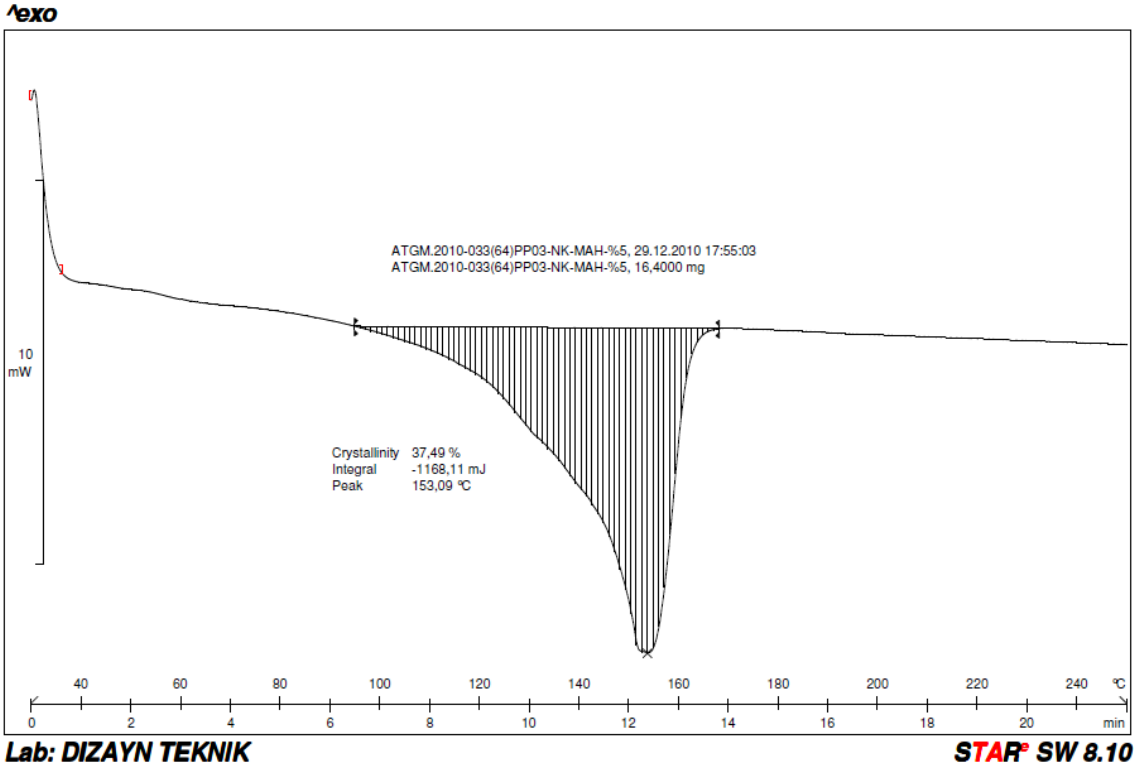
Ek 40- PP03.%5K'nın DSC diyagramı



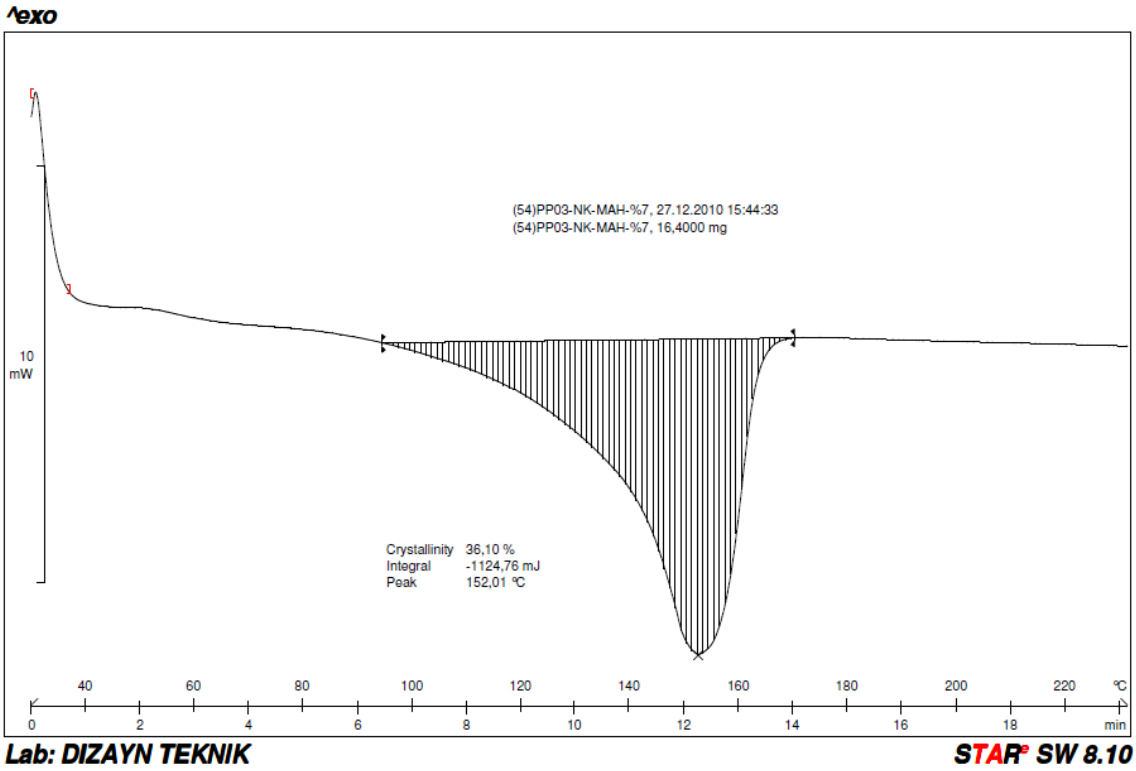
Ek 41- PP03.%5KM'nin DSC diyagramı



Ek 42- PP03.%7K'nın DSC diyagramı



Ek 43- PP03.%7KM'nin DSC diyagramı



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	23.02.1983	
Doğum yeri	Filibe	
Lise	1997-2001	Bursa Erkek Lisesi
Lisans	2002-2007	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2009-2011	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çalıştığı Kurum		
	2010-2011	MYD End. Kim. San. Tic. Ltd. Şti.