T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİETİLEN/KİL NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

CEREN ALPASLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. SENNUR DENİZ

İSTANBUL, 2016

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİETİLEN/KİL NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Ceren Alpaslan tarafından hazırlanan tez çalışması 25.11.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Seyfullah KEYF

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Saadet Kevser PABUCCUOĞLU

İstanbul Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Ambalaj sektöründe en yaygın kullanılan polimerlerden birisi polietilen filmdir. Fakat yüksek gaz geçirgenliği nedeni ile gıda ambalajlarında tek kat film kullanımı genellikle tercih edilmez. Bu nedenle çalışmamızda; bütün termoplastik malzemeler arasında en iyi fiyat/performans karakteristiği olan polietilenin zayıf gaz bariyer özelliğinin uygun nanokil malzemelerle geliştirilmeye çalışılmıştır.

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, tüm zorluklara rağmen çalışma ortamımı hazırlayan, yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ'e içtenlikle teşekkür ederim.

Ambalaj materyallerimin üretilmesinde büyük emekleri olan Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümü'nden Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM ve Öğr. Gör. Burcu KEKEVİ'ye teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Filmlerin oksijen ve su buharı geçirgenliği testlerinde yardımcı olan Polinas Plastik Sanayi ve Ticaret A.Ş. yetkililerine teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca tüm maddi ve manevi imkânı sağlayan, desteklerini esirgemeyen müdürüm Bekir AYGÜN başta olmak üzere ELİF PLASTİK AMBALAJ SAN. TİC. A.Ş. yönetimine ve Ar-Ge ekibine saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam süresince manevi desteğini esirgemeyen Alican GÜLER'e sonsuz sabır, hoşgörü ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Ve tüm yaşamım ve okul hayatım boyunca maddi manevi her konuda beni sonuna kadar destekleyen, hiçbir zaman yalnız bırakmayan sevgili annem Duriye ALPASLAN, babam Erdoğan ALPASLAN ve abim Boran ALPASLAN'a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Kasım, 2016

Ceren ALPASLAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vii

KISALTMA LİSTESİ viii

ŞEKİL LİSTESİ x

ÇİZELGE LİSTESİ xii

ÖZET xiii

ABSTRACT xiv

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 3

BÖLÜM 2

POLİMER NANOKOMPOZİTLER 4

2.1 Polimer Nanokompozitlerin Bileşenleri 7
2.1.1 Polimer 7
2.1.2 Nano Boyutlu Dolgu/Katkı Maddeleri 8
2.1.3 Uyumlaştırıcılar 8
2.2 Polimer Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri 8
2.2.1 Çözelti Ortamında Hazırlama 9
2.2.2 Yerinde (In-Situ) Polimerizasyon Yöntemi 9
2.2.3 Sol-gel Tekniği 10
2.2.4 Eriyik Halde Karıştırma Yöntemi (Melt Blending) 11
2.2.4.1 Ekstrüzyon 12

BÖLÜM 3

POLİETİLEN / KİL NANOKOMPOZİTLERİ VE KULLANIM ALANLARI 15

3.1 Polietilen(PE)/Kil Nanokompozitleri 15
3.2 Polietilen (PE) 16
3.3 Kil 20
3.3.1 Montmorillonit (MMT) 22
3.4 Polimer Nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu 24
3.4.1 Gaz Bariyer Testleri 24
3.4.1.1 Oksijen Geçirgenliği (OTR) 24
3.4.1.2 Su Buharı Geçirgenliği (WVTR) 25
3.4.2 Mekanik Testler 27
3.4.3 Morfolojik Analizler 27
3.4.4 Termal Analizler 28
3.5 Nanokompozit Ambalaj Materyalleri ile İlgili Çalışmalar 29

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 35

4.1 Kullanılan Kimyasal 35
4.2 Yöntem 37
4.2.1 Polimer/Uyumlaştırıcı/Kil Üçlü Karışımlarının Hazırlanması 37
4.2.2 Nanokompozit Ambalaj Filmine Yapılan Analizler 40
4.2.2.1 Film Kalınlığının Ölçümü 40
4.2.2.2 Nanokompozit Filmlerin Çekme Mukavemetlerinin, Elastikiyet Modülü ve % Uzama Miktarlarının Belirlenmesi 41
4.2.2.3 Gaz Geçirgenlik Analizleri 42
4.2.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi 43
4.2.2.5 Optik Testler 44
4.2.2.6 X-Ray Kırınım Difraktometresi (XRD) 45

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA 46

5.1 Polimer Filmlere Yapılan Analiz Bulguları 46
5.1.1 Nanokompozit Filmlerin Çekme Mukavemetlerinin, Elastikiyet Modül ve % Uzama Miktarlarının Belirlenmesi 46
5.1.2 Polimer Filmlerin Geçirgenlik Sonuçları 47
5.1.3 Optik Test Sonuçları 50
5.1.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi 51
5.1.5 Nanokompozit Filmlerin XRD Analizi 55

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER 58

KAYNAKLAR 60

ÖZGEÇMİŞ 63

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom
D	Yoğunluk
E’	Elastikiyet katsayısı
L	Kalınlık
^oC	Derece, Celcius
T_c	Kristalleşme sıcaklığı, ^oC
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı, ^oC
T_m	Erime sıcaklığı, ^oC
ΔH_c	Kristalleşme entalpisi (J/gr)
ΔH_m	Erime entalpisi (J/gr)
ΔP	Kısmi basınç farkı

KISALTMA LİSTESİ

ASTM	American Society for the Testing of Materials
BOPA	Biaxially Oriented PolyAmide
CEC	Katyon değişim kapasitesi
Cv	Carvacrol
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EVA	Etilen vinil asetat
EVOH	Etilen vinil alkol
FTIR	Fourier transform infrared
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
ICI	Imperial Chemical Industries
KKK	Karbon-karbon kompozitler
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
LHDPE	Lineer yüksek yoğunluklu polietilen
LLDPE	Lineer düşük yoğunluklu polietilen
LMDPE	Lineer orta yoğunluklu polietilen
MD	Machine Direction
MDPE	Orta yoğunluklu polietilen
MFI	Erime akış indeksi
MMK	Metal matriksli kompozitler
MMT	Montmorillonit
NK	Nanokompozit
OMMT	Organo modifiye edilmiş montmorillonit
OPC	Oksijen geçirgenlik sabiti (Oxygen permeability coefficient)
OPP	Oriente polipropilen
OTR	Oksijen geçirgenlik hızı (Oxygen transmission rate)
PA	Poliamid
PAA	Poliakrilik asit
PE	Polietilen
PE-g-MA	Maleik anhidrid aşılanmış polietilen
PEO	Polietilenoksit
PET	Polietilenteraftalat
PEX	Çapraz bağlı polietilen
PLA	Polilaktikasit

PMK	Polimer matriksli kompozitler
PMMA	Polimetil metakrilat
PP	Polipropilen
PP-g-MA	Maleik anhidrid aşılanmış polipropilen
PS	Polistren
PVA	Polivinil asetat
PVC	Polivinilklorür
PVDC	Polivinilidenklorür
SAXS	Small-angle X-ray scattering
SiO_2	Silisyum oksit
SMK	Seramik matriksli kompozitler
TD	Transverse direction
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
WAXS	Wide-angle X-ray scattering
WVPC	Su buharı geçirgenlik katsayısı (Water vapour permeability coefficient)
WVTR	Su buharı geçirgenlik hızı (Water vapour transmission rate)
XRD	X-ray kırınım difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Nanokompozitlerin sınıflandırılması 4
Şekil 2.2 Nanokompozitlerin dolgu malzemesine göre sınıflandırılması 6
Şekil 2.3 Çözelti harmanlama yönteminin şematik gösterimi 9
Şekil 2.4 Yerinde polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi 10
Şekil 2.5 Eriyik karıştırma yöntemi 11
Şekil 2.6 Tek vidalı ekstrüderin şematik gösterimi 12
Şekil 2.7 Tekli ekstrüder vidasının şematik gösterimi 13
Şekil 3.1 Polimer ve tabakalı killerin etkileşimi sonucu olabilecek kompozit yapılar. 16
Şekil 3.2 Simektit grubu, 2:1 yapılı killerin (a) atomik yapıları ve (b) kristal yapıları.. 21
Şekil 3.3 Montmorillonit tabakasının yapısı 23
Şekil 3.4 Montmorillonit-nanokil ilişkisi 23
Şekil 3.5 LDPE (a), Polietilen (b) ve 6 phr PE-g-MA (c) filmlerinin DSC diyagramları . 30
Şekil 3.6 Saf LDPE; polietilen kompozit film, %2 phr, %4 phr, %6 phr ve %8 phr PE-g-MA ilavesiyle oluşan kompozit filmlerin gerilim-gerinim grafiği 30
Şekil 3.7 %3 MMT ve % 5 Pirinç çeltiği ilavesiyle oluşturulan nanokompozit PE filme 0, %4 phr, %6 phr oranlarında katılan uyumlaştırıcının SEM'i 31
Şekil 3.8 LDPE-g-MA ve LDPE kompozitlerinin % kil artışı ile E-modülü..... 32
Şekil 3.9 LDPE-g-MA ve LDPE kompozitlerin Tm değerlerinin kil artışı ile değişimi... 33
Şekil 3.10 Grafen ve nanokilin % artışına karşı su buharı geçirgenliğine ait değişim... 33
Şekil 3.11 Nanokilin % değişimine karşı çekme mukavemeti ve yırtılma direnci..... 34
Şekil 3.12 % Nanokilin değişimine karşı % uzama değişimi..... 34
Şekil 4.1 Çift vidalı ekstrüder ve entegre granülatör..... 38
Şekil 4.2 Çift vidalı ekstrüder ve entegre film ünitesi..... 39
Şekil 4.3 Film örneklerinin proses koşulları..... 39
Şekil 4.4 Zwick Z0500 Üniversal mekanik test cihazı..... 41
Şekil 4.5 Mocon Oxtran 2/20 Oksijen geçirgenliği test cihazı 42
Şekil 4.6 Mocon Permetran W-3/31 Su buharı geçirgenliği cihazı..... 43
Şekil 4.7 Perkin Elmer DSC test cihazı 44
Şekil 4.8 BYK Gardner micro-TRI-gloss test cihazı 44
Şekil 4.9 BYK Gardner - Haze Gard Plus test cihazı 45
Şekil 5.1 Nanokil yüzdesine bağlı OTR değişimi 49
Şekil 5.2 Nanokil yüzdesine bağlı WVTR değişimi 49
Şekil 5.3 Referans numunenin DSC eğrisi..... 51
Şekil 5.4 Saf LDPE/LLDPE ve %1 phr nanokil filmlerin erime eğrileri 53

Şekil 5.5 Saf LDPE/LLDPE ve %1 phr nanokil filmlerin kristallenme eğrileri..... 53
Şekil 5.6 Cloisite 20A kili ile üretimi yapılan %1-3-5 phr filmlerin Tm sıcaklıkları..... 54
Şekil 5.7 Nanocor I30P kiliyle üretimi yapılan %1-3-5 phr filmlerin Tm sıcaklıkları ... 54
Şekil 5.8 Cloisite 20A, Nanocor I.44P, I.30P killerin literatürdeki saf XRD çekimleri…55
Şekil 5.9 %3 phr Cloisite 20A içeren nanokompozit filmin XRD grafiği..... 56
Şekil 5.10 %3 phr Nanocor I.30P içeren nanokompozit filmin XRD grafiği..... 56
Şekil 5.11 %3 phr Nanocor I.44P içeren nanokompozit filmin XRD grafiği..... 57
Şekil 5.12 %3 phr EsanNANO 1-140 içeren nanokompozit filmin XRD grafiği..... 57
Şekil 5.13 %3 phr E-BNTA içeren nanokompozit filmin XRD grafiği..... 57

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 Montmorillonit'in kimyasal analiz sonucu 22
Çizelge 3.2 Çeşitli polimer filmlerin oksijen ve su buharı geçirgenliği..... 26
Çizelge 3.3 LDPE-HDPE'nin su buharı geçirgenlik değerlerinin kalınlıkla değişimi.... 26
Çizelge 3.4 LDPE ve HDPE'nin O_2 geçirgenlik değerlerinin kalınlıkla değişimi..... 27
Çizelge 3.5 Saf LDPE ve %10 PE-g-MA ile %3 phr-%5 phr OMMT ilavesiyle oluşan nanokompozit filmlerin OTR verileri.....32
Çizelge 4.1 Kullanılan malzemelerin özellikleri ve tedarikçi firmaları 36
Çizelge 4.2 Hazırlanan nanokompozit filmlerin bileşimleri ve kodları 40
Çizelge 5.1 Polimer filmlerin çekme mukavemeti, E-modül ve % uzama değerleri.. 47
Çizelge 5.2 Polimer filmlerin geçirgenlik değerleri..... 48
Çizelge 5.3 Polimer filmlerin optik test sonuçları..... 50
Çizelge 5.4 Saf LDPE/LLDPE ve %1-3-5 phr nanokil filmlerin DSC verileri 52
Çizelge 5.5 %3 phr kil içeren nanokompozit film numunelerinin bazal mesafeleri .. 55

ÖZET

POLİETİLEN/KİL NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Ceren ALPASLAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ

Bu çalışmanın amacı, özellikle gıda ürün gruplarının ambalajlanmasında kullanılabilecek, nanokompozit polietilen film üretilmesidir. Çalışma kapsamında polimer matris olarak düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve lineer bağlı düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE), gaz geçirgenliğini düşürücü dolgu maddesi olarak montmorillonit modifiyeli organokil ve uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit aşılı polietilen (PE-g-MA) kullanılmıştır. Çift vidalı harmanlayıcı ve bu harmanlayıcıya entegre edilmiş laboratuvar ölçekli film çekme sistemi kullanılarak nanokompozit filmler hazırlandı. Çeşitli kil katkılarının oranlarıyla (%1-3-5) LLDPE+LDPE/PE-g-MA/Kil harmanı oluşturarak çift vidalı ekstrüderde granüller oluşturuldu ve bu harmanlayıcıya entegre edilmiş laboratuvar ölçekli film çekme sistemi kullanılarak PE/kil nanokompozit filmler üretilmiştir. Oluşturulan filmlerin termal, yapısal, gaz geçirgenlik ve mekanik özellikleri belirlendi. Tüm bu karakterizasyon testleri organokil içermeyen referans film ile karşılaştırılmıştır. Bu testler sonucunda optimum organokil miktarı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polietilen film, organokil, gaz geçirgenlik, çift vidalı ekstrüder, gıda ambalajı, nanokompozit

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYETHYLENE/CLAY NANOCOMPOSITES

Ceren ALPASLAN

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Sennur DENİZ

The aim of this study is to produce nanocomposite polyethylene films, which can be especially used in the food packaging industry. In this study the polymer films were consisted of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE) as polymer matrix, montmorillonite modified organoclays as gas permeability filler. Maleic anhydride grafted polyethylene (PE-g-MA) was used as compatibilizer. They were prepared with the laboratory type film device which is integrated to the twin screw compounder. The polyethylene granules were prepared by using different ratio of clay (%1-3-5) by twin screw extruder forming blend of LLDPE+LDPE/PE-g-MA/Clay. Polyethylene/organoclay nanocomposite film were prepared with the laboratory type film device which is integrated to the twin screw compounder and they were characterized in terms of thermal, morphological, gas permeability and mechanical properties. All test results were compared with sample of reference film which is not including organoclay and were investigated the effects of organoclay amount. At the end of the tests, optimum organoclay amount was determined.

Keywords : Polyethylene film, organoclay, gas permeability, twin screw extruder, food packaging, nanocomposite

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde nanokompozitler otomobil parçaları, ambalajlama, yapı malzemeleri, koruyucu filmler ve elektronik gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. Polimer nanokompozitler konusundaki ilk çalışma 1987 yılında Toyota Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleşmiştir. Toyota Araştırma Laboratuvarı'nda geliştirilen Naylon 6/kil nanokompozitinin poliamid (PA) ve geleneksel dolgularla hazırlanan PA kompozitlere göre termal ve mekanik açıdan birçok üstünlük gösterdiği belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçlarından sonra tüm dünyada polimer nanokompozit çalışmaları yaygınlaşmış, farklı polimerlerin ve dolgu maddelerin yapı üzerine olan etkileri geniş bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır [1].

Saf polimerler mekanik, elektriksel, termal ve geçirgenlik gibi özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla genellikle kil, silika, zeolit gibi inorganik dolgu maddeleri ile kuvvetlendirilirler. Bu maddeler arasında kil; küçük tanecik boyutu, iyon değişim kapasitesi, yüzey alanı, işlenebilirlik ve tabakalar arası mesafenin arttırılabilmesi gibi özelliklere sahip olmasından dolayı nanokompozitlerde en çok tercih edilen dolgu maddesidir. Kil ile hazırlanan nanokompozitler; polimerlerin özelliklerini iyileştirmesi nedeniyle kullanım alanlarını daha da arttırma potansiyeline sahiptir [2].

Değişik türlerde kil yapıları bulunmaktadır. Bunlardan polimer nanokompozitlerinde en yaygın kullanılanı smektit grubuna ait olan montmorillonittir. Montmorillonit (MMT) doğal olarak hidrofilik bir yapıya sahiptir ve birçok polimer ile uyumsuzluk göstermektedir. Bu sebepten dolayı killer modifiye edilerek polimerlerle olan uyumları arttırılmaktadır. Killer tabakalı yapıya sahiptirler ve tabakalar arasında Na^+, K^+ gibi değişebilir katyonlar bulunmaktadır. Bunun için alkil amonyum katyonları içeren yüzey aktif maddeleri kullanılarak iyon değişim tepkimeleri gerçekleştirilir ve hidrofilik silikat yüzeyi organofilik hale getirilir. Böylece kilin polimerle olan uyumu arttırılmış olur. Ancak bazı durumlarda kil ile polimer arasındaki uyumu sağlamak için kilin modifikasyonu da yeterli olmamaktadır. Bu durumda hem polimerle hem de kil ile etkileşebilecek bir uyumlaştırıcı kullanılmaktadır [3].

1.2 Tezin Amacı

Ambalaj sektöründe en yaygın kullanılan polimerlerden birisi polietilen filmdir. Fakat yüksek gaz geçirgenliği (zayıf bariyer özelliği) nedeni ile gıda ambalajlarında tercih edilmez. Bu sebeple bariyer özellikli polietilen film sadece çok katmanlı ekstrüder makinelerinde şişirme yöntemiyle üretilebilmektedir. Çok katmanlı ekstrüder makineleri oldukça yüksek yatırım gerektirmektedir. Bu yöntem yerine polietilen nanokompozitleri oluşturularak tek katmanlı, bariyer özellikli polietilen film üretilebilir. Nano boyuta küçültülen malzemeler makroskobik boyutta sahip olduğu özelliklerinden farklı davranışlar gösterebilmektedir. Gıda ambalaj malzemesi üretiminde nano parçacıkların dolgu materyali olarak kullanımının, ambalaj malzemesinin özelliklerini geliştirdiği bu sayede gıdaların raf ömrü üzerine olumlu etkilerinin olduğu bilinmektedir.

Bu tezin amacı, özellikle gıda ürün gruplarının ambalajlanmasında kullanılabilecek, nanokompozit polietilen film üretilmesidir. Bu amaçla geliştirilen poliolefinler hem çevre dostu olmasıyla tüketiciye hem de maliyetin azalmasıyla imalatçıya avantajlar sağlayacaktır. Gıdalarda uzun süreli tazelik ve güçlü koruma sağlanması gıdaların israfını önleyeceğinden ülke ekonomisine ayrıca bir katkı sağlayacaktır.

1.3 Hipotez

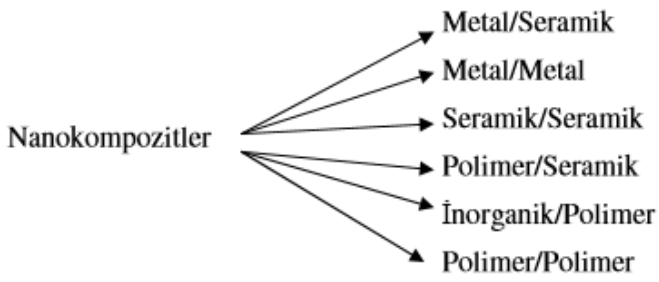
Bu çalışma kapsamında, polimer matris olarak düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve lineer bağlı düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE), gaz geçirgenliğini düşürücü dolgu maddesi olarak montmorillonit modifiyeli kil katkı maddeleri kullanıldı. Polietilen gibi apolar yapılı ve ana zincir üzerinde reaktif grup taşımayan polimerler, polar kil tabakaları ile güçlü ara yüzey etkileşimi oluşturamamaktadır. Polietilen/kil nanokompozit eldesinde ara yüzey etkileşimlerini arttırmak, kil tabakalarının polimer matris içinde nanometre seviyesinde dispersiyonu sağlamak için uyumlaştırıcı kullanılması gerekmektedir. Bu nedenle uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit aşılı polietilen (PE-g-MA) kullanılmıştır. PE/kil nanokompozit filmleri, çift vidalı harmanlayıcı (ekstrüder) ve bu harmanlayıcıya entegre edilmiş laboratuvar ölçekli film çekme sistemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bunun yanında çalışma kapsamında uygulanacak tüm üretim yöntemlerinin seri üretim koşullarına (fabrika koşullarına) uygun olması çalışmanın diğer amaçlarından biridir. Bu çalışmanın ilk aşamasında farklı yüzey fonksiyonel grupları bulunduran dört çeşit kil farklı oranlarda (ağırlıkça % 1-5) eklenerek öncelikle LLDPE+LDPE/PE-g-MA/Kil harmanları çift vidalı ekstrüderde granüller halinde oluşturulmuştur. Çalışmanın ikinci aşamasında; bu çift vidali ekstrüdere entegre edilmiş laboratuvar ölçekli film çekme sistemi kullanılarak PE/kil nanokompozit filmler üretilmiştir.

PE/kil nanokompozit film numunelerin gaz bariyer özelliği geliştirilirken, mekanik ve termal özelliklerinin korunması gerekmektedir. Bu yüzden polimerlere katılan nanokil dolgu maddeleri daha önce yapılan araştırmalar da dikkate alınarak optimum oranlarda ayarlanmıştır. Oluşturulan PE/kil nanokompozit filmlerin termal, yapısal, gaz geçirgenlik ve mekanik özellikleri belirlenmiştir.

BÖLÜM 2

POLİMER NANOKOMPOZİTLER

Kompozit malzemelerin yeni bir sınıfı olan "nanokompozitler" Şekil 2.1'de gösterildiği gibi 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 [4].



Şekil 2.1 Nanokompozitlerin sınıflandırılması [4]

Polimer nanokompozit olarak adlandırılan malzeme grubu ise; polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik ya da anorganik, doğal ya da sentetik ikinci bir faz veya katkı/dolgu (tanecik, elyaf, tabaka vs.) maddesi gibi yapılar içeren plastik kompozitleri tanımlamakta ve ayrıca nano dolgulu polimer kompozitler ya da anorganik-organik hibrit malzemeler olarak da adlandırılmaktadır [5].

Polimer nanokompozitler, özellikle nano boyutlu kil, silika veya bazı metal oksit dolgu maddeleri ile polimerlerin sentezinden elde edilebilirler. Polimer nanokompozitler yapılarında bulunan organik ve inorganik bileşenlerin özelliklerinden farklı özellikler gösterirler. Bu nanokompozitler termal iletkenlik, termal kararlılık, yüksek refraktif indeks, yüksek mekanik dayanım ve yüksek camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 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.

Nano boyuttaki partiküllerin sahip oldukları yüksek spesifik yüzey alanları nedeniyle daha büyük ebatlardaki taneciklere nazaran daha yüksek verimlilik göstermektedirler [6].

Geleneksel kompozitlerde katkı oranı %10'dan büyük olduğunda istenen mekanik özellikler ancak elde edilebilir. Bu kadar yüksek bir katkı oranında elde edilen kompozitin yoğunluğu yüksek olacağından katkı ve matriks arasında arayüzey uyumsuzlukları kompozitin özelliklerinde kötüleşmeye neden olabilir. Katkı içeriği arttıkça işlenebilirlik kötüleşir. Buna karşılık, modifiye edilmiş tabakalı silikat partiküllerinden az miktarda (<%5) polimer matrikse eklendiğinde termo mekanik özellikler gelişmiştir. Polimer nanokompozitlerin elastik modül ve çekme mukavemeti gibi yüksek mekanik özelikler, gaz geçirgenlik direnci ve yanma özelliklerinin iyileşmesi %5'ten az katkı oranlarında elde edilebilir.

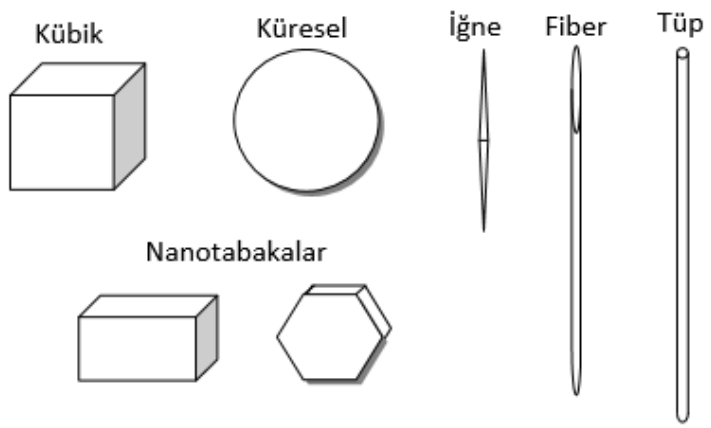
Polimerik sistemlerde organik ve inorganik katkı malzemesi kullanımı gittikçe yaygınlaşmış ve otomotiv parçaları, düşük yanma özellikli kablolar, gaz bariyer filmler ve çizilmeye karşı dirençli kaplamalar polimerik nanokompozit malzemelerden üretilmeye başlanmıştır. Spor malzemeleri, uzay araçları ve otomobil gibi birçok endüstri alanlarında kullanılan yüksek performans malzemeler, inorganik nanomalzeme katkılı polimerler tarafından üretilmiştir.

Nanomalzemeler dağılmış partiküllerin boyutlarına göre Şekil 2.2'de gösterildiği gibi sınıflandırılmaktadır;

(a) Nanopartiküller: Nanokompozit üç boyutta da nanometrik seviyede ise “eş boyutlu (isodimensional) nanopartiküller” olarak adlandırılır ve in-situ, sol-gel metodu ile elde edilen kübik silis nanopartikülleri buna bir örnek olarak verilebilir.

(b) Nanotüpler: Eğer nanokompozit iki boyutta nanometrik ve diğer boyutta daha büyük boyda ise nanotüpler veya kil kristalleri “nanotüpler (whiskers)” olarak adlandırılır. Selülozik kil kristalleri ve karbon nanotüpler bu tip nanokompozitlere örnek olarak verilebilir ve bunlar malzemelerin güçlendirilmesinde nano dolgu malzemesi olarak kullanılırlar.

(c) Nanotabakalar: Üçüncü çeşit nanokompozit ise sadece tek boyutta nanometrik seviyededir. Bu tür nanokompozitlerde dolgu malzemesi bir defter yaprağı gibi yalnızca tek bir boyutta nanometrik seviyededir, diğer boyutlarda ise yüzlerce ya da binlerce nanometre boyutundadır. Killer (tabakalı silikatlar), tabakalı çift hidroksitler (layered double hydroxides (LDHs)), buna örneklerdir.



Şekil 2.2 Nanokompozitlerin dolgu malzemesine göre sınıflandırılması [7]

2.1 Polimer Nanokompozitlerin Bileşenleri

Termoplastik ya da termoset polimerlerin nano boyutlu dolgu maddeleri ile harmanlanarak hazırlanan nanokompozitler başlıca üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; asıl malzeme matriksini oluşturan *polimer*, *nano boyutlu dolgu/katkı maddesi* ve bazı durumlarda polimer fazı ile dolgu maddesi arasındaki ara yüzey etkileşimleri sağlamak ya da bu etkileşimleri artırmak amacıyla kullanılan *uyumlaştırıcılardır*.

2.1.1 Polimer

Polimer nanokompozitlerin üretiminde termoplastik ve termoset sınıfı polimerlerden birçoğunun kullanımı mümkündür. Bu alanda yapılan çalışmalarda birçok polimer kullanılmış olup, bunların çeşitli nano dolgular kullanılarak nanokompozitleri hazırlanmış ve özellikleri incelenmiştir.

Özellikle ana ya da yan zincirler üzerinde polar gruplar taşıyan polimerlerin çeşitli tipteki killer ile harmanlanarak nanokompozitlerinin hazırlanması ve bu malzemelerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan polimerler; poliamidler (PA), polistiren (PS), poli(metil metakrilat) (PMMA), epoksi reçineleri, poli(etilen tereftalat) (PET), poli(etilen oksit) (PEO) ve poli(laktik asit) (PLA) gibi biyo-bozunur polimerler, poli(vinil klorür) (PVC), poli(vinil alkol) (PVA), etilen-vinil asetat kopolimerleri (EVA), etilen-vinil alkol kopolimerleri (EVOH), çeşitli tipte kauçuklar, polianilin gibi polimer ve kopolimerlerdir.

Poliolefinler gibi zincir üzerinde polar gruplar içermeyen polimerlerin kil dolgulu nanokompozitlerinin hazırlanması konusunda ise yukarıdaki polimerlerin nanokompozitleri konusundaki çalışmalara göre çok daha sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Poliolefinlerin nanokompozitlerinin 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.

2.1.2 Nano Boyutlu Dolgu/Katkı Maddeleri

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, karbon nanotüpler, grafit tabakaları vs.), nano boyutlu çeşitli metaller, metal tuzları ve metal oksitler, amorf silika, polihedral silisyum bileşikleri ve selüloz lifleri olarak sıralanabilir [8].

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, fazla miktarda geleneksel dolgu maddesi (ağırlıkça %20-40) kullanılarak elde edilemeyen üstün fiziksel özellikler çok daha az miktarda (ağırlıkça %3-5) nano dolgu maddesi ile sağlanmış olur [9].

2.1.3 Uyumlaştırıcılar

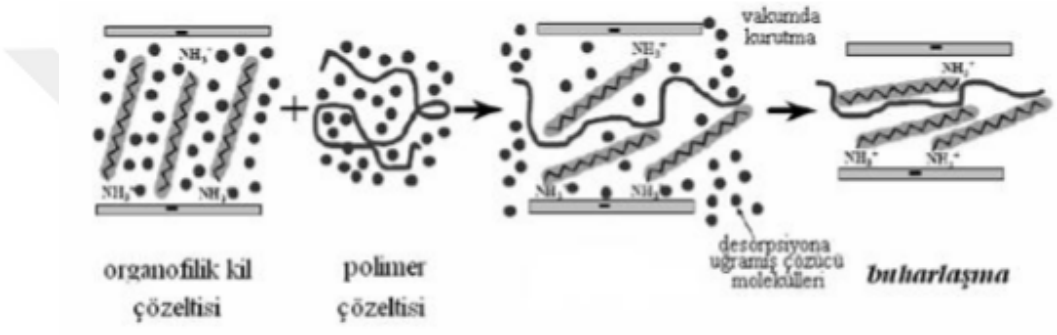
Polimer nanokompozitlerin üretiminde, hidrofilik tabakaları ile hidrofobik polimer zincirleri arasındaki uyumsuzluğu giderebilmek ve dolgu-polimer ara yüzey etkileşimlerini arttırmak amacıyla katkıların kullanımı gerekebilmektedir. Özellikle poliolefinler gibi polar olmayan ve ana zincir üzerinde herhangi bir reaktif grup içermeyen polimerlerin nanokompozitlerinin üretiminde, ana matriksin yapısına benzeyen ve uyumlaştırıcı olarak tanımlanan bu polar/reaktif polimer ya da bileşiklerin kullanımı zorunludur. Polimer-dolgu nanokompozitlerinin hazırlanmasında uyumlaştırıcı olarak kullanılan bileşiklerin kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri ve nanokompozit bileşimindeki oranları dolgu maddesinin dağılımı ve elde edilen nanokompozitlerin fiziksel özellikleri üzerinde de doğrudan etkilidir.

2.2 Polimer Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri

Polimer/dolgu nanokompozitlerini hazırlamak için dört yöntem kullanılır. Bunlar; eriyik halde karıştırma yöntemi, in-situ polimerizasyonu, çözelti ortamında hazırlama yöntemleri ve sol-jel tekniğidir.

2.2.1 Çözelti Ortamında Hazırlama

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



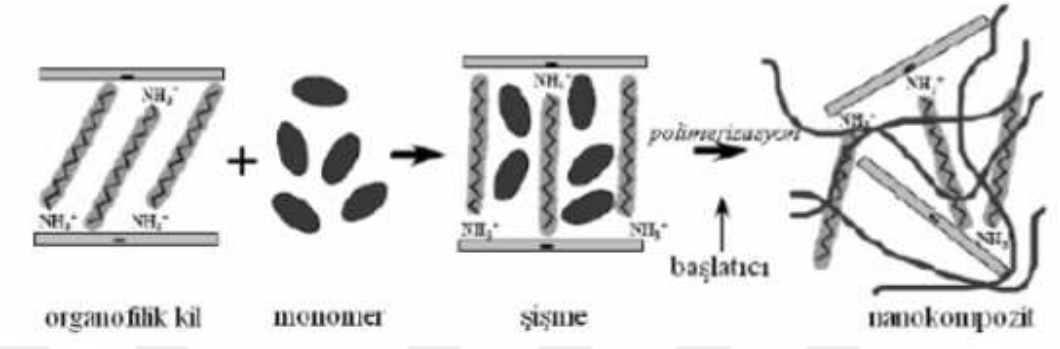
Şekil 2.3 Çözelti harmanlama yönteminin şematik gösterimi

Çözelti harmanlama yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Bu yöntemde polimerin çözünmüş halde bulunduğu çözücü sistemlerinde silikat tabakaları da şişmiş durumdadır. Polimer çözeltisi ve tabakalı silikat çözeltileri bir araya getirildiği zaman polimer zincirleri kil tabakaları arasına girerek çözücü molekülleri ile yer değiştirirler.

2.2.2 Yerinde (In-Situ) Polimerizasyon Yöntemi

Yerinde polimerizasyon yöntemi ilk defa Toyota grubu tarafından ε-kaprolaktam monomeri ile kilden Naylon-6 nanokompoziti üretilirken kullanılmıştır. Bu teknik termoset polimer matrisinde nanokompozit oluşturulmasında en etkili yöntem olarak belirlenmiştir. Elde edilen nanokompozitin ısıl deformasyon sıcaklığı normal polimere göre yaklaşık 87°C kadar artmıştır. Bu yöntem çözeltide harmanlama yöntemine benzemekle beraber ondan ayrılan yanı çözücünün rolünün polar haldeki monomere geçmesidir. Kısacası, nano boyuttaki partiküller, monomer içerisinde dağılırlar ve sonuçta oluşan karışım standart

polimerleşme yöntemleriyle polimerleştirilir. Polimerizasyon reaksiyonları kil tabakaları arasında gerçekleşir ve kil tabakalarının birbirlerinden ayrılma olasılığı artar. Yerinde polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Yerinde polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi

Şekil 2.4'te görüleceği üzere yerinde polimerizasyon yönteminde tabakalı silikat, monomer içerisinde şişmiş hale gelir ve monomer, tabakalar arasında polimerleşmeye başlar, böylece nanokompozit oluşmuş olur. Polimerleşme ısı ya da radyasyon ile uygun bir başlatıcı yardımıyla başlar [10].

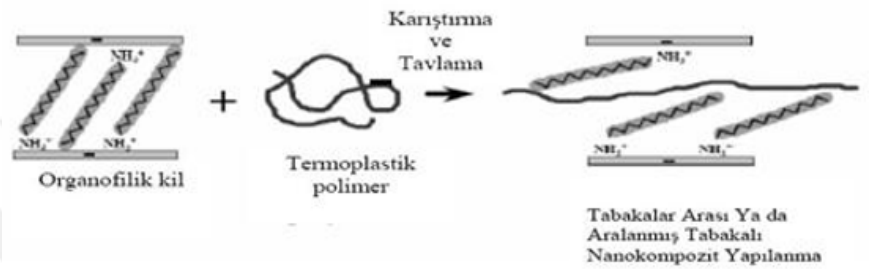
2.2.3 Sol-Gel Tekniği

Sol-gel prosesi tozsuz cam ve seramik üretiminde yıllarca kullanılmıştır. Hibrid organik-inorganik bileşiklerin senteziyle kimyasal sensörlerin, optik cihazların, fonksiyonalize kaplamaların ve biyosensörlerin geliştirilmesinde etkili olmuştur. Sol-gel prosesi genel olarak "R"nin bir alkil grubu olduğu (R=Me,Et,…), metal alkoksit M(OR)z prekürsörleri içerir. Bu prekürsörlerin hidroliz ve kondenzasyonu bir oksit ağının oluşmasına neden olur.

Sol-gel prosesinde ilk adım, genellikle kontrollü asit veya baz katalizörüyle kolloidal bir süspansiyonun (sol) oluşumudur. Alkol veya diğer hidrolitik olmayan çözücülerde metal alkoksit prekürsörlerinin kısmi kondenzasyonudur. İleri kondenzasyon bileşenlere, pH ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak kollaidal partiküllerin dispersiyonuna veya viskoz bir jel oluşumuna neden olabilir. Yüksek H_2O/Si oranında bazik katalizörle yüksek kondenzasyon olurken, düşük H_2O/Si oranında asid katalizörüyle hidroliz az dallanmış polimer soller verir [11].

2.2.4 Eriyik Halde Karıştırma Yöntemi (Melt Blending)

Eriyik karıştırma yöntemi, yumuşama noktasının üzerinde ısıtılmış polimerin paralel kuvvet uygulanarak tabakalı silikat ile karıştırma işlemidir (Şekil 2.5). Bu işlem sırasında polimer zincirleri kil tabakaları arasına girer. Polimer nanokompozit elde etmek için birçok yöntem olmasına rağmen, çift vidalı ekstrüderlerde eriyik akış yöntemi kullanılarak yapılan nanokompozitler silikat tabakalarının daha iyi dağılmasını sağlamaktadır.



Şekil 2.5 Eriyik karıştırma yöntemi

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

Eriyik halde karıştırma yönteminde iki zorluk söz konusudur; uygun tabaka aralığı için yüzey aktif madde (kilin modifikasyonu) ve polimer/kil dağılımının homojen olması için gerekirse uyumlaştırıcı kullanılmalıdır [12].

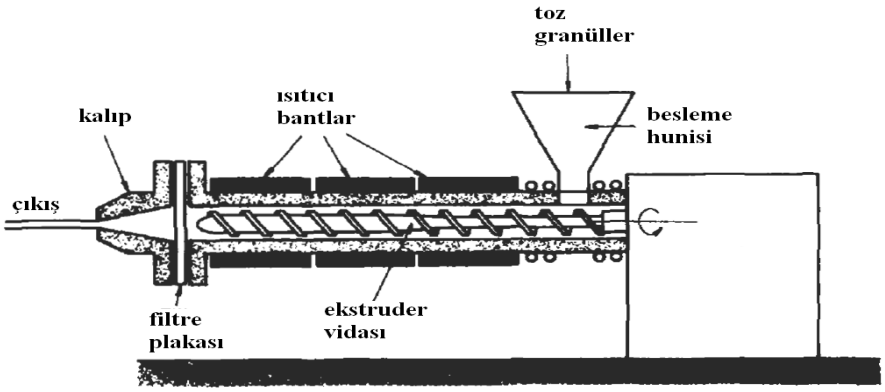
Nanokompozit sentezinde genel bir yöntemin bulunmamasının başlıca nedeni sistemler arasındaki fiziksel ve kimyasal farklılıklarla yöntemlerde kullanılan ekipmanların birbirinden farklı olmasıdır. Her polimer, istenilen ürün özellikleri ve proses verimliliğine dayalı olarak farklı proses koşulları gerektirmektedir. Bu farklılıklardan dolayı da çalışmaların sonuçları birbirine eşdeğer olmamaktadır. Eriyik fazda karıştırma yönteminin

en önemli avantajlarından biri de sanayide çok kullanılmakta olan ekstrüzyon ve enjeksiyon gibi çalışır sistemlere kolayca uygulanabilir olmasıdır [12].

2.2.4.1 Ekstrüzyon

Termoplastiklerin vidalı ekstrüder sistemlerde ekstrüzyonu, yeni ve ticari bakımdan değerli malzeme üretiminin ucuz ve hızlı yollarından birisidir. Polimer reaksiyonları için sürekli akış reaktörü işlevi gören vidalı ekstrüderlerin termoplastik üretiminde kullanımı her geçen gün artmaktadır. Ekstrüzyon yöntemiyle üretilen modifiye polimer, ilgili endüstriyel uygulamalar içinde ve yüksek performanslı mühendislik termoplastikleri alanında önemli bir yere sahiptir [13]. Ekstrüzyon; polimer veya polimerleşebilir monomerlerin sonsuz vida yardımı ile yüksek sıcaklık ve basınç altında eriyik işlenme yöntemi olarak tanımlanmaktadır [14].

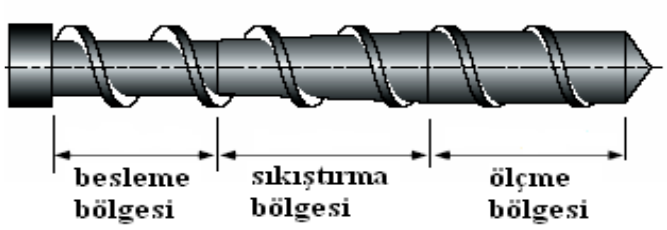
Proseste eriyik polimerler, sıvılaştırılmış monomerler ya da çözücü ile çözülmüş polimerlerle gerçekleştirilmektedir. Genellikle granül ya da toz halinde bulunan polimer hammaddesi bir besleme tankından ekstrüder vidasına beslenir (Şekil 2.6). Polimer hammadde, vida kanalı boyunca, kanal etrafındaki ısıtıcılar yardımıyla ısıtılır ve vidanın dönmesi ile oluşan "kayma (shear) gerilimi" ile hareket eder. Polimerin sıkışması için vida dişlerinin derinliği vida boyunca azalır.



Şekil 2.6 Tek vidalı ekstrüderin şematik gösterimi [15]

Ekstrüder vidası makinenin en önemli bölümüdür, tüm olaylar vida etrafında gelişir. Malzemenin ileriye doğru hareketi vidanın dönmesi ile olur ve vida, polimerin ısıtılmasına

büyük katkıda bulunur ve aynı zamanda malzemenin homojenleşmesini de sağlar. En basit ifadeyle, vida değişik çapta bir aks'ın etrafını sarmış heliksiyal kanatlardan oluşmuştur. Vida ile kanal arasındaki açıklık ise genellikle fazla geniş değildir. Tipik bir ekstrüder vidası Şekil 2.7'de gösterildiği gibi 3 bölgeden oluşmaktadır.



Şekil 2.7 Tekli ekstrüder vidasının şematik gösterimi [15]

Besleme bölgesi: Bu bölgenin en uygun tasarımı hammaddenin türü, şekli ve polimerin sürtünme özellikleri ile ilgilidir. Hammadde olarak kullanılacak olan polimerin sürtünme davranışları elde edilecek olan polimer eriyik üzerinde önemli etkilere sahiptir.

Sıkıştırma bölgesi: Bu bölgede vida çapı kademeli olarak polimeri sıkıştırmak amacı ile artar. Bu sıkıştırma işleminin, hava boşluklarının alınması ve daha düşük kalınlıklarda malzeme üzerindeki ısı aktarımını artırmak gibi iki temel işlevi vardır.

Ölçme bölgesi: Bu bölgede vida çapı yine sabittir, fakat besleme bölgesine nazaran vida çapı daha fazladır. Ölçme bölgesinde malzeme kalıba uniform sıcaklık, basınç ve sabit besleme oranında girmesi için homojenleştirilir. Bu bölge uniform bir kanalda viskoz bir eriyik içerdiği için analiz edilmesi gereken en doğru yerdir. Ekstrüderi ısıtma işlemi, makineyi çalıştırabilmek için uygun sıcaklığa getirmek ve normal bir operasyon için istenilen sıcaklıkları elde etmek ve ayarlamak amacı ile gereklidir. Ekstrüder elektrik, akışkan ve buhar olmak üzere üç yöntemle ısıtılır. Elektrik ile ısıtma en çok kullanılan yöntemdir [16].

Ekstrüderlerin diğer karıştırıcı reaktörlere göre avantajları şu şekilde sıralanmaktadır [17];

- Yüksek viskoziteli akışkanlar için mükemmel bir karıştırma sağlar.
- Sıcaklık, basınç ve polimer alıkonma süreleri kontrol edilebilir.

- Yığın ve eriyik faz proseslerinde çözücü gerektirmez.
- Aşılama gibi polimer proseslerinin sağlandığı reaksiyonlarda proses öncesi işlem gerektirmez.
- Proses sırasında yan ürün ve eser miktarda reaksiyona girmeyen monomerler sistemden uzaklaştırılabilir.
- Çift vidalı ekstrüderlerde “kendi kendine temizlenme” ve “kendi kendini kurutma” işlemlerini gerçekleştirebilir.
- Kimyasal reaksiyon, karıştırma, gaz tahliyesi, granülleşme ya da kalıplama işlemleri bir arada gerçekleştirilebilir.
- Değişik özelliklere sahip polimer ve polimer karışımları üretilebilir.

Tepkimeli ekstrüzyon geniş bir uygulama alanına sahip yüksek performanslı polimer karışımları, graft kopolimerler, elastomerler ve benzer maddelerin üretiminde kullanılan önemli bir yöntemdir.

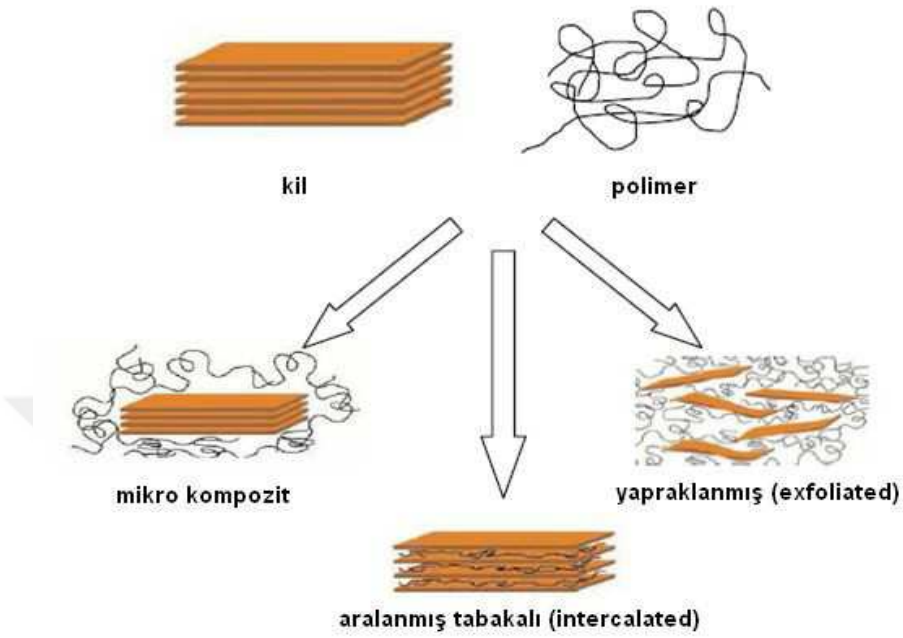
BÖLÜM 3

POLİETİLEN / KİL NANOKOMPOZİTLERİ VE KULLANIM ALANLARI

3.1 Polietilen (PE)/Kil Nanokompozitleri

Nanokompozitler; yüksek mekanik ve termal dayanım, gaz ve sıvı geçirgenliği, elektriksel özellikler, düşük maliyet, termal iletkenlik ve sertlik açısından çoğunlukla hazırlandıkları malzemelerden daha üstün özellikler göstermektedirler. Nanokompozitler arasında polimer/tabakalı kil nanokompozitler kilin küçük tanecik boyutu, iyon değişim kapasitesi, yüzey alanı, işlenebilirlik ve tabakalar arası mesafenin arttırılabilmesi gibi özelliklere sahip olmasından dolayı oldukça önemli yer tutmaktadır [18].

Organofilik hale getirilen killerin bir polimer matriks içerisindeki dağılımı; tabakaların yeterince genişlemediği ve aralarına polimer zincirinin yeterince kolay girmediği (mikrokompozit) yapılar; tabakaların iyice genişlediği ve aralarına polimer zincirin kolayca girebildiği (aralanmış tabakalı (intercalated)) yapılar ve tabakalı yapının parçalanarak polimer matriks içerisinde homojen olarak tamamen dağıldığı (yapraklanmış (exfoliated)) yapılar olmak üzere 3 değişik şekilde olmaktadır (Şekil 3.1). Bu yapılar birlikte de bulunabilirler [19].



Şekil 3.1 Polimer ve tabakalı killerin etkileşimi sonucu olabilecek kompozit yapılar [19]

Kil organik olarak muamele edilmesine rağmen, polietilen (PE) ve polipropilen gibi yapılarında polar grup içermeyen polimerler kilin homojen olarak dağılımını engellerler. Genellikle polietilen (PE)/kil nanokompozitlerini sentezlemek için in-situ polimerizasyonu ve eriyik (melt) interkalasyonu olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır [20]. Eriyik interkalasyonu geleneksel eritme proses tekniklerinin kullanılmasıyla erimiş polimerde kil tabakalarının doğrudan dispers olmasıyla termoplastikler için yaygın olarak kullanılan bir yöntem olmuştur.

3.2 Polietilen (PE)

Polietilen 1933 yılında İngiltere'de Imperial Chemical Industriest (ICI) Laboratuvarında bulunmuştur. En basit şekliyle polietilen molekülü, zincir sonu metil grubuyla sonlandırılmış bir çift hidrojen atomuyla kovalent bağ ile birleşen çift sayıda karbon atomundan oluşan bir polimer molekülüdür. Polietilen yapısında hiç polar grup içermediği

için en çok kullanılan poliolefin polimerlerinden bir tanesidir. Yüksek basınç (1000-3000 atm) ve sıcaklıkta (250^{o}C) ısıtıldığında yapısındaki pi bağları açılarak reaksiyon gerçekleşmektedir. 1950'li yıllarda kimyacı K. Ziegler, düşük basınç altında polimerleştirme tepkimesini geliştirmiştir. Bu yöntem 1970'li yıllarda polietilenin bütün türlerine uygulanmış, böylece polietilen, dünya çapında en çok kullanılan plastik madde haline gelmiştir [21].

Polietilen bir katılma polimeridir. Etilen, polimerleşmeyi başlatıcı bir katalizör ile polimerleşir ve polietilen oluşur.

$$nCH_2 = CH_2 \longrightarrow (CH_2 - CH_2)n \qquad (O_2, \text{ısı, basınç ya da katalizör})$$

Polimer zincirindeki dallanmalar kristalliğin derecesini tayin eder. Dallanmanın az olduğu molekül yapılarda kristallik genellikle fazladır. Polimer içerisindeki kristallik arttıkça sertlik, mekanik ve kimyasal özellikler artar. Polietilenin moleküler yapısı, polimerizasyon reaksiyonunun şartlarına bağlı olarak yüksek oranda dallanmış ya da dallanmamış doğrusal zincirlerden oluşabilir.

Polietilen beyaz renkli, yarı geçirgen, yumuşatılabilen ve oldukça dayanıklı bir polimerdir. Şeffaflık derecesiyle yoğunluğun ilişkisi vardır. Yoğunluk arttıkça şeffaflık artar. Piyasada yoğunluklarına göre polietilenler;

- Ultra yüksek moleküler ağırlıklı PE (UHMWPE)
- Yüksek yoğunluklu PE (HDPE)
- Yüksek yoğunluklu çapraz bağlı PE (HDXLPE)
- Çapraz bağlı PE (PEX)
- Orta yoğunluklu PE (MDPE)
- Alçak yoğunluklu PE (LDPE)
- Lineer düşük yoğunluklu PE (LLDPE)
- Çok düşük yoğunluklu PE (VLDPE)

Her polietilen türünde de monomer etilen olup, polimer molekülünün değişik yapıları ortaya çıkmaktadır. Polimer molekülünü meydana getiren zincir şeklindeki makro moleküllerin değişik dallanma durumları polietilenin çeşitliliğini sağlar. Örneğin LLDPE'de dallanma yok denecek kadar az, HDPE'de biraz fazla, MDPE'de daha fazladır. LDPE'de dallanma maksimum düzeydedir. Dallanmanın uzun veya kısa oluşu polimerin özelliklerini etkiler. Yoğunluk arttıkça sertlik, mukavemet ve yumuşama sıcaklığı artar. Bu türlere gaz ve sıvı maddelerin tesir etmesi de zorlaşır.

a) Alçak Yoğunluklu Polietilen (LDPE)

Alçak yoğunluklu polietilen, etilen gazının yüksek basınç altında ve yüksek sıcaklıklarda (200-350^{o}C) serbest radikal tipi başlatıcı ile polimerleştirilmesi yoluyla (radikalik polimerizasyon) elde edilir. Üretimde; bölümlü otoklav, geri karışımlı otoklav ve boru tipi (tubuler) reaktör proseslerinden yararlanılır. Petkim Aliağa ve Yarımca PE ünitelerinde karıştırıcılı ICI otoklav teknolojisi ile üretim yapılmaktadır.

Alçak yoğunluklu polietilen amorf ve dallı budaklı bir yapıya sahiptir. Erime noktası 107-114 ^{o}C arasındadır. Genelde renksiz, yarı saydam, esnek, kokusuz, tatsız bir plastiktir. Kolaylıkla ısıl yapışması en önemli özelliklerinden biridir. Ayrıca saydam ve yırtılmaya dirençli olması, su buharı geçirgenliğinin azlığı ve düşük derecelerde esnekliklerini önemli ölçüde korumaları gibi olumlu özelliklere de sahiptir. Ancak, aroma, karbondioksit ve oksijen geçirgenlikleri yüksektir.

Gıda ambalajlanmasında yaygın bir kullanımı olan alçak yoğunluklu polietilen; ekmek, tavuk ve benzeri kanatlılar dahil dondurulmuş gıdalar, yağsız süttozu, sosis ve çeşitli et mamüllerinin ambalajlanmasında kullanılır [22].

Diğer LDPE kullanım alanları,

a) Ağır hizmet torbası
b) Sera örtüsü
c) Ambalaj filmi
d) Kablo kılıflama

e) Ev eşyası, oyuncak

f) Boru, hortum, tüp, şişe, kumaş ve metal kaplamaları, rotasyonlar, kalıplama maddeleri

g) Her çeşit streç ve shrink film

h) Poşet, peçete için naylon torba alanlarında kullanılır.

b) Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen (LLDPE)

Bu tip polietilenler, çok az sayıda ve çok kısa zyan zincirler içeren lineer makromolekül zincirlerden oluştuğu için, olağandan farklı mekanik ve ısıl özellikler gösterirler. Yoğunluğu 0.900-0.960 arasında değişen çeşitleri vardır.

LLDPE: lineer alçak yoğunluklu PE d: 0.918-0.924

LMDPE: lineer orta yoğunluklu PE d: 0.925-0.935

LHDPE: lineer yüksek yoğunluklu PE d: 0.936-0.960

Bu tip polietilenler ısıl kaynaklanabilme sıcaklık dereceleri: LLDPE filmler için 85 ^{o}C; LMDPE için 120 ^{o}C ve LHDPE için ise 130 ^{o}C civarındadır. Normal polietilene göre daha iyi "Hot tack" ve uzayabilme özelliğine sahiptirler. ULDPE kaynatmaya, LLDPE pastörizasyon ve sterilizasyona dayanıklıdır. LLDPE'nin yaklaşık %76'sı paketleme ve ambalaj uygulamalarında tüketilmektedir [22].

LLDPE'nin kullanım alanları;

a) Film ekstrüzyon ürünleri; çöp torbaları, zirai amaçlı ağır hizmet torbaları, branda, market torbaları ve tekstil ürün ambalajları.

b) Enjeksiyon kalıplama ürünleri; ev eşyaları, oyuncak, kırtasiye malzemeleri, elektronik sanayi bağlantı parçaları.

c) Döner kalıplama ürünleri; çeşitli büyüklükte konteynırlar, çöp bidonları, portatif kulübeler.

d) Şişirme ile kalıplama ürünleri; çeşitli hacimde şişeler, su kapakları.

3.3 Kil

Killer, hidroslikatlar ya da alümino silikatlardır ve temel olarak silisyum dioksit (SiO_2), Alüminyum (Al), Magnezyum (Mg), oksijen (O_2) ve katyon esaslı çeşitli hidroksillerden (OH) oluşurlar. Bu iyonlar ve OH grupların yapısı iki boyutlu levhalar olarak düzenlenmiştir. 1 nm kalınlığında silika ve alumina tabakasını içeren silikat tabakaları değişik oranlarda bir araya gelerek belli bir şekilde birbirinin üstüne yığılmış yapısal iskeleti oluşturduklarından dolayı tabakalı silikatlar olarak adlandırılmıştır. Kil mineralleri, silikanın alüminyum ile birleşme oranına göre üç farklı tipte sınıflandırılabilir.

A. 1:1 Tip

Bu tip killer dimorfik veya iki tabakalı mineral olarak adlandırılan, bir oktahedral alüminyum levha ve bir tetrahedral silika levhanın 1:1 oranında bir araya gelmesi ile oluşmaktadır. Silika ve alumina tabakalarının her ikiside izomorfik olarak birbirlerinin yerine geçerler ise yük dengesini yerine getiremez. Kil katmanları tetrahedral tabakalardaki oksijen ve oktahedral tabakalar arasındaki hidroksil (OH) arasındaki hidrojen bağları ile bir arada durmaktadırlar. Kaolinit, Perlit, Hallosite gibi malzemelerin tabakalar arasındaki boşluklar su molekülleri tarafından işgal edilmiştir.

B. 2:1 Tip

Bu tip killer trimorfik veya üç tabakalı mineral olarak adlandırılır ve iki silika tabaka arasında bir oktahedral alüminyum levhanın 2:1 oranında bir araya gelmesiyle oluşan sandiviç bir yapıya sahiptir (Şekil 3.2). Bu tip killer simektit aileye aittir. Oktahedron tabakadaki Fe^{2+}, Mg^{2+}, Li^{+} ile Al^{3+}'ün ve/veya tetrahedron tabakadaki Al^{3+} ile Si^{4+}'ün izomorfik yer değiştirmesi her katmana genel bir negatif yük verir. Bu durum Na^{+} gibi değiştirilebilir bir metal katyon, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} ve Li^{+} ile ikame olan elementlerle dengelenmek mümkündür. Bu tip killere tabakalı Montmorillonit killer örnek verilebilir [23].



Şekil 3.2 Simektit grubu, 2:1 yapılı killerin (a) atomik yapıları ve (b) kristal yapıları [23]

Simektit (smectite) grubu tabakalı killer, nano boyutlu tabaka yapısı ve bazı fiziksel özelliklerinin uygunluğu nedeniyle polimer nanokompozit üretiminde en yoğun kullanıma sahip malzeme grubudur. Tabakalı yapıdaki killer, doğada hidrofilik ve turbostatik birimler halinde bulunur ve endüstriyel kullanımları çok uzun zamandan beri bilinmektedir. Bu grup killerin en çok kullanıldığı uygulama alanları, başta seramik endüstrisi olmak üzere, su bazlı sistemler için reolojik katkı (kıvamlaştırıcı), iyon değiştirici, katalizör, organik bileşikler için adsorban, yağ sanayi için ağartıcı, kozmetik katkısı, kağıt kaplama bileşeni, hayvan gıda katkısı, kedi toprağı, metal döküm kumu, zirai amaçlı katkı vb. olarak sayılabilir [24].

C. 2:2 Tip

Bu tip killer tetramorfik veya dört tabakalı mineral olarak adlandırılır ve bir silika tetrahedron tabaka ile alümina ya da magnezyum oktahedron formundan yoğunlaştırılmasıyla oluşturulan levhanın 2:2 oranında bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Klorit kili bu kil tipinin örneklerindendir [23].

Montmorillonit, vermikülit, hektorit, attapulgit, laponitgibi killer ve şişme özelliği göstermeyen 1:1 yapılı kaolinit nanokompozit hazırlama amaçlı kullanılmışlardır. Doğal kilin yapısına benzer olarak sentezlenen tabakalı alümino-silikatlar hidroksiapatit, mika ve tabakalı çift hidroksit (LDH, layered double hyroxide) gibi sentetik killer de nanokompozitlerin üretiminde kullanılan diğer nano boyutlu katkı maddeleridir.

3.3.1 Montmorillonit (MMT)

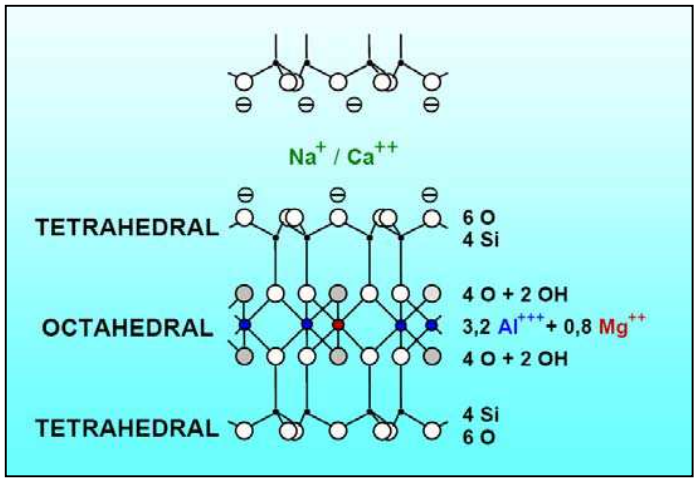
İlk olarak 1847 yılında Fransa'nın Montmorillon bölgesinde bulunmuştur ve adını bu bölgeden almaktadır. Montmorillonit iki silisyum tetrahedralinin arasında bir alüminyum oktahedraliyle oluşan, TOT yapısında bir kil mineralidir. Birim yapılar Van der Waals bağlarıyla birbirlerine bağlıdırlar. Bu nedenle oldukça yumuşak bir yapıya sahiptirler. Bir TOT tabakasının kalınlığı 1 nanometredir. Tabakalar arasında sodyum ya da kalsiyum iyonları bulunmaktadır. Montmorillonit parçacıkları yaklaşık 1 mikrometre boyutundadır.

Montmorillonitin kimyasal bileşimi $[Al_{l.67}Mg_{0.33}(Na_{0.33})]Si_4O_{l0}(OH)_2$ şeklinde olup kimyasal analiz sonucu elde edilen bileşimi Çizelge 3.1'de verilmiştir [25].

Çizelge 3.1 Montmorillonit'in kimyasal analiz sonucu [25]

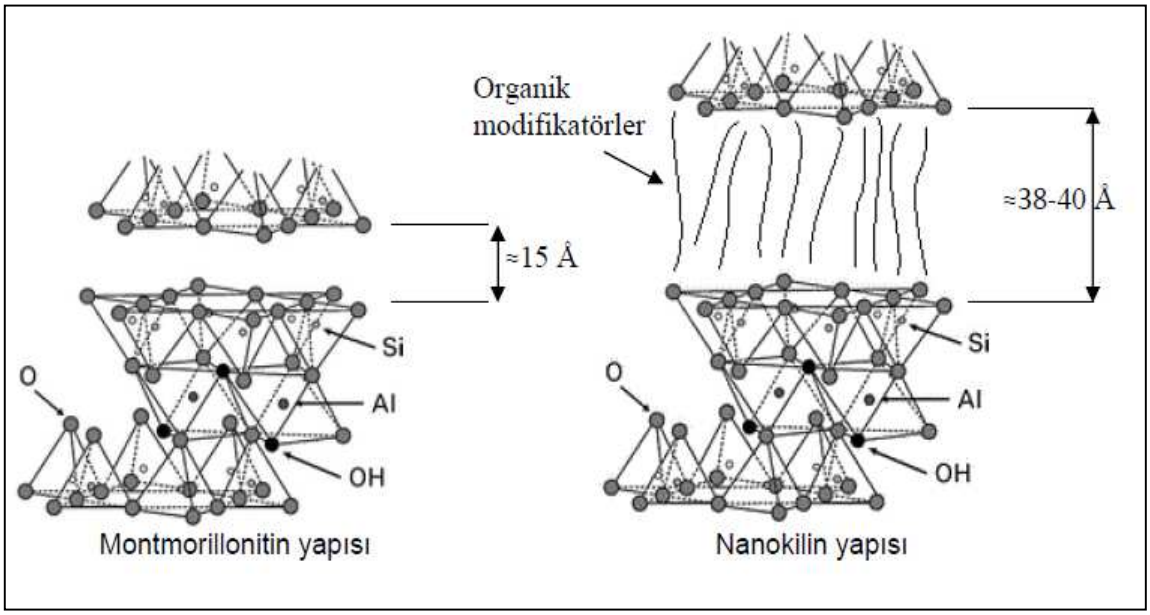
Bileşen	Bulunma yüzdesi (%)
SiO_2	51,14
Al_2O_3	19,76
Fe_2O_3	00,83
ZnO	00,10
MgO	03,22
CaO	01,62
K_2O	00,11
Na_2O	00,42
H_2O	22,80

Kil katkılı polimer nanokompozit malzemelerin üretiminde kil mineral türleri arasında en çok kullanılan kil montmorillonit mineralidir. MMT'nin yapısı aşağıda Şekil 3.3'te şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.3 Montmorillonit tabakasının yapısı [26]

Montmorillonit (smektit grubu killer), nanokil ürünleri için başlangıç malzemesidir. Smektit killerinin tabakalı yapısından dolayı yüzey özelliklerinin modifikasyonu sağlanabilmektedir. Montmorillonit killerin başlangıç tabakalar arası mesafe değerleri yaklaşık olarak 15 Å iken, organik modifikasyon yapıldığında bu değerler yaklaşık olarak 38-40 Å aralıklarına taşınabilmektedir (Şekil 3.4). Tabakalar arası mesafedeki bu artış da kilin polimer ana yapıda homojen olarak dağılmasını sağlamaktadır.



Şekil 3.4 Montmorillonit-nanokil ilişkisi [27]

Montmorillonit tabakalarınınşişebilme özelliği nedeniyle, uygun hazırlama koşullarında, kil agregatlarının başka bir faz içerisinde tek tabaka halinde dağılması ya da degredasyona uğraması mümkündür. Tabaka arasının şişme ve genleşme olarak gösterdiği özellik ile montmorilonit smektit grubu killer arasında en özel olanıdır.

3.4 Polimer Nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu

3.4.1 Gaz Bariyer Testleri

Atmosferik oksijenin gıdalar üzerinde zararlı etkileri olması nedeniyle mümkün olduğunca ürünlerle teması azaltılmalıdır. Oksijen, gıdalardaki yağların oksidasyonuna, mikroorganizma gelişimine, enzimatik esmerleşmeye neden olarak ürünün bozulmasını hızlandırmaktadır. Gıdaları ambalajlayarak atmosferik oksijenle teması kısmen de olsa kesilebilmektedir. Bu nedenle gaz geçirgenlik özellikleri iyi olan bir ambalaj seçmek gerekmektedir. Gıdaları paketlemeden önce ambalajların gaz geçirgenlik değerlerinin belirlenmesi gerekir.

Gaz geçirgenlik değerlerine bakılırken, filmin yüksek basınç tarafı oksijen akımı ile temas ederken, sabit hacimdeki düşük basınç tarafının basıncı da zamanla artmaya başlar ve değerler kaydedilerek gaz geçirgenlik değerleri bulunabilir [27].

3.4.1.1 Oksijen Geçirgenliği (OTR)

Oksijen, C vitamini gibi vitaminleri okside ederek aktivitelerini düşürdüğü gibi yağları da kokuşturabilir. Bu nedenle taze gıdaların ambalajlanmasında oksijen bariyer özelliği önemli bir rol oynar. Oksijen bariyer özelliği birim zamanda ambalajın birim alanından geçen oksijen miktarını ($kg.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$) gösteren geçirgenlik katsayısı (Oxygen Permeability Coefficient, OPC) ile sayısallaştırılmıştır. Böylece, polimer film ambalaj, düşük oksijen geçirgenliği katsayısına sahip olduğunda, içerideki oksijen basıncı oksidasyonun yavaşlatıldığı noktaya düşerek ürünün raf ömrünü uzatır. Genellikle biyobozunur polimerlerin oksijen geçirgenlik katsayıları aynı amaç için kullanılan polietilen terefitalat (PET) gibi sentetik polimerlerin değerlerinin altındadır. Oksijen geçirgenlik katsayısı ile

birlikte Oksijen Geçirim Hızı (Oksijen Transmission Rate, OTR) $cm^3/m^2/s$ olarak verilmektedir. OTR, aşağıdaki denklemde OPC'nin düzenlenmesiyle türetilmiştir [28].

$$OPC = OTR * / (L/\Delta P) \quad (3.1)$$

Burada L film kalınlığı (m), ΔP ise film boyunca oksijenin kısmi basınç farkını (Pa) göstermektedir (Denklem 3.2).

$$\Delta P = P_1 - P_2 \quad (3.2)$$

Denklem 3.2'de P_1, test tarafındaki oksijen kısmi basıncını, P_2 dedektör tarafındaki oksijen kısmi basıncını göstermekte olup, değeri sıfıra eşittir [28].

Film, plaka, lamine, koekstrüde veya plastik kaplı kağıtlar şeklindeki plastiklerden yatışkın halde oksijen gazı geçişinin belirlenmesinde genellikle ASTM D3985 metodu kullanılmaktadır.

3.4.1.2 Su Buharı Geçirgenliği (WVTR)

Gıdalar, su kaybetme veya adsorplama sonucunda, yapılarında ve görünüşlerinde değişikliğe uğrayarak bayatlarlar. Yapılarında su içeren gıdalar, nem kaybedip kuruyabilirler.

Fiziksel veya kimyasal parçalanması denge nem içeriğine bağlı olan ambalajlanmış bir ürünün, su geçirgenliği bariyer özelliğinin korunması ve raf ömrünün uzatılması açısından büyük önem taşımaktadır. Su buharı geçirimi özelliği, birim zamanda ambalajın birim alanından geçen su buharı miktarını ($kg.m^{-2}s^{-1}Pa^{-1}$) gösteren su buharı geçirgenlik katsayısı (Water Vapour Permeability Coefficient, WVPC) ile sayısallaştırılmıştır. Taze gıda ürünleri için su kaybının önlenmesi önemli olurken, fırın veya şarküteri ürünleri için su geçirgenliğinin önlenmesi önemlidir [28]. Su buharı geçirgenlik katsayısı ile birlikte Su Buharı Geçirim Hızı (Water Vapour Transmission Rate, WVTR) $cm^3/m^2/s$ veya $g/m^2/gün$ olarak verilmektedir. Film ve plaka şeklindeki plastiklerden su buharı geçişinin belirlenmesinde genellikle ASTM F1249 metodu kullanılmaktadır.

Çizelge 3.2 Çeşitli polimer filmlerin oksijen ve su buharı geçirgenliği

Bariyer Test	Literatür Değerleri	
	OTR (cc/m².gün) ASTM D3985 23°C/%0 Nem	WVTR (g/m².gün) ASTM F1249 38°C/%90 Nem
PET (12 mic.)	110	50
Metalize PET (12 mic.)	0.3	0.5
PVDC PET (14 mic.)	6	6
BOPA (15 mic.)	60	210
OPP (20 mic.)	2610	8.5
OPP (30 mic.)	2300	7.7
OPP (35 mic.)	2155	6.5
Alu folyo (9 mic.)	0.05	0.1

Çizelge 3.3 LDPE ve HDPE'nin su buharı geçirgenlik değerlerinin kalınlıkla değişimi

Literatür		
Kalınlık (µ)	LDPE WVTR (g/m².gün)	HDPE WVTR (g/m².gün)
20	5.7	3.70
30	3.8	2.50
40	2.6	1.80
50	2	1.40
60	1.6	1.20
70	1.4	1.10
80	1.2	0.85
90	1.1	0.80
100	1	0.70
120	0.8	0.40

Çizelge 3.4 LDPE ve HDPE'nin O_2 geçirgenlik değerlerinin kalınlıkla değişimi

Literatür		
Kalınlık (μ)	**LDPE OTR (cc/m^2.gün)**	**HDPE OTR (cc/m^2.gün)**
20	**10000**	**6000**
30	**6400**	**3300**
40	**4900**	**2200**
50	**4000**	**1600**
60	**3200**	**1200**
70	**2800**	**1000**
80	**2400**	**900**
90	**2100**	**800**
100	**2000**	**750**
120	**1600**	**600**

3.4.2 Mekanik Testler

Malzemenin mukavemetini ve mekanik davranışlarını belirlemek için yapılır. Karşılaştırılabilir sonuçlar elde etmek için deney ASTM D882 standardına uygun olarak yapılır.

3.4.3 Morfolojik Analizler

Polimer-kil nanokompozitlerin karakterizasyonundaki morfolojik analizleri taramalı ve geçirimli elektron mikroskopları (SEM ve TEM) ile yüzeysel ve yapısal görüntü analizleri, X-ışınları kırınımı (XRD) analizi ve FT-IR analizi oluşturmaktadır.

XRD ve taramalı/geçirimli elektron mikroskobu (TEM ve SEM), matriks içinde kil katkının dağılmasını inceleyen iki tamamlayıcı tekniktir. XRD analizinde tabakalar arasındaki uzaklık Bragg eşitliği ile hesaplanır ve sıralı dağılmış yapıları tanımlamak için kullanılır. Polimer zincirleri sıralı dağıldığında genellikle tabakalar arası uzaklık arttığından kırılan ışınların

değerleri azalır. Nanokompozitin belirli bir atomlar arası (atomistik) düzen göstermediği rastgele dağılmış yapılarda, tabakalar arasında çok büyük boşluklar olduğundan (örn, 8 nm'yi aşan sıralı dağılmış yapılarda bile), XRD diagramlarında hiçbir kırınım piki gözlenmez. XRD ve SEM tekniklerinden başka dar-açılı X-ışınları saçılması (SAXS) ve geniş-açılı X-ışınları saçılması (WAXS) teknikleri vardır. Dar-açılı X-ışınları saçılması tekniğinde, kil tabakaları arasındaki ortalama uzaklık, kil tabakalarının ortalama kalınlığı ve matrikste meydana gelen tabaka yığılmaları belirlenebilir [29]. WAXS, nanokompozit yapılarının karakterizasyonunda ve bazen de sıralı dağılmış polimer eriyiklerinin kinetik çalışmalarında büyük kolaylık sağlamaktadır. Bu yöntemde, dağılmış silikat tabakalarından elde edilen yansımaların şiddeti, konumu ve biçimi gözlemlenir. Elde edilen veriler nanokompozit yapının aydınlatılmasında kullanılır.

Nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonunda kullanılan FT-IR; organik bileşenlerin moleküler yapısının belirlenmesinde, organik tabakaların veya tanecik varlığının tespitinde kullanılabilmektedir. FT-IR spektrumu ile nanokompozit matris bileşiminde bulunan kil tabakalarının varlığının belirlenmesinde kullanılır [29]. FT-IR, montmorillonit hidratasyonu ve platelerler arasındaki elektriksel çift katmanlı yapıların düzenlenmesi çerçevesinde kullanılmıştır. Kil-polimerik nanokompozitlerde FT-IR'ın kullanımı daha yaygındır. Avantaj olarak X-ışınlarının yetersiz olduğu araya giren sistemlere uygulanabilirliği ve dökümlü sistemlere karşı olan esnekliği gösterilebilir. Kil plateletlerinde araya giren partikülü ve polimer arasındaki ilişkileri incelerken FT-IR önemli olanaklar sağlar. Deneysel ve hesaplanan spektrumu karşılaştırarak içyapının cinsini ve yoğunluğunu tanımlayabilir [30]. Bunun dışında kil polimerik nanokompozitlerde kullanılan bir metod olan eriyik birleştirme süresince amonyum araya giren maddelerin ısıl bozunmalarını analiz ederken de kullanılabilir.

3.4.4 Termal Analizler

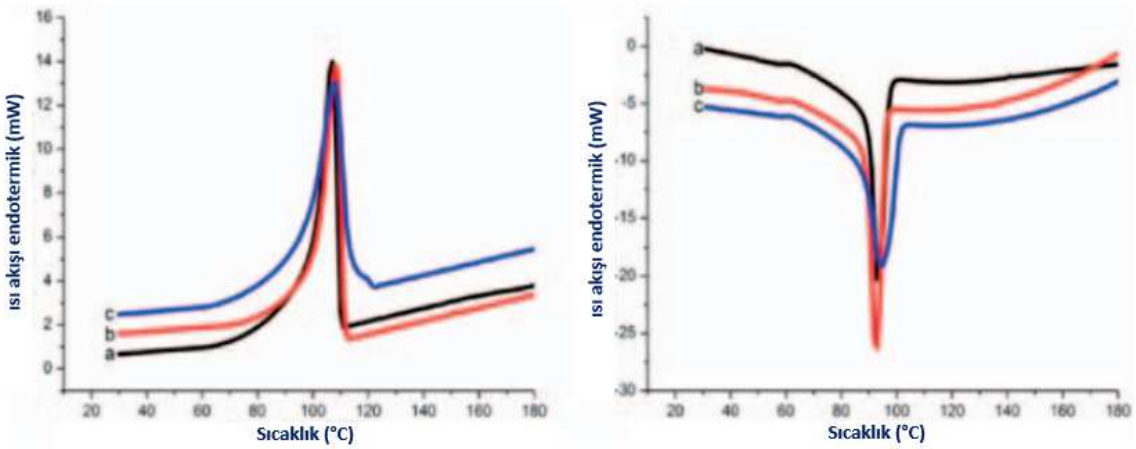
Polimer nanokompozitlerin karakterizasyonundaki termal analizler genellikle termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizlerinden oluşmaktadır.

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizinde; kullanılan polimer ve uyumlaştırıcılar ile hazırlanan nanokompozit örneklerinin erime ve kristallenme sıcaklığı gibi bazı faz geçiş sıcaklıkları ve entalpilerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır [31]. Polimeri ısıttığımız zaman ne gibi fiziksel değişimlere uğrayacağını gösteren bir yöntemdir.

TGA analizinde ise polimer nanokompozitlerin ısıl davranış bozukluklarının tespiti amacıyla belli bir süre belli bir sıcaklık altında ısıtılarak termal-oksidatif bozunma davranışları tespit edilebilmektedir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kil hidratasyonu ile polimer nanokompozitlerinin karakterizasyonlarında kullanılan bir yöntemdir.

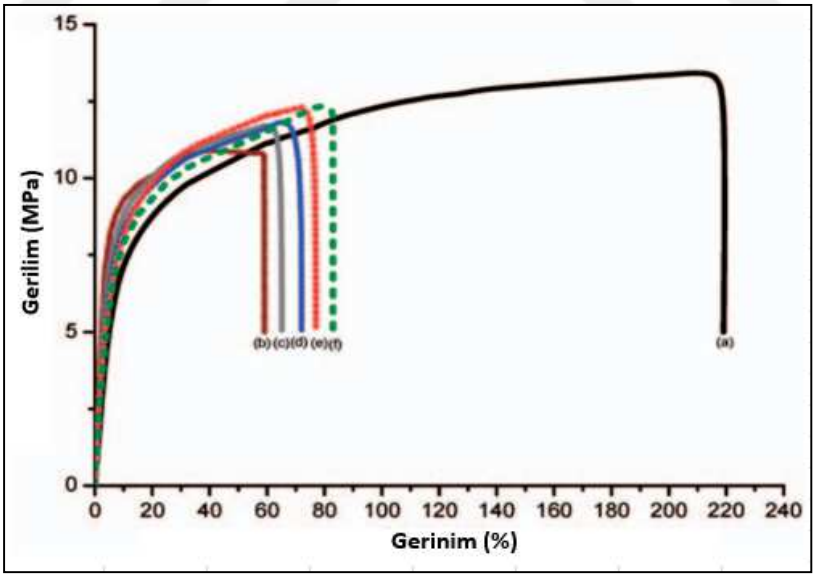
3.5 Nanokompozit Ambalaj Materyalleri ile İlgili Çalışmalar

Polimerlerin kullanım alanlarının artmasıyla birlikte özelliklerinin geliştirilmesi çalışmaları artmış ve nano ölçekli dolgu maddelerinin polimer özelliklerini geliştirdiğinin bulunmasıyla hangi katkı malzemelerinin daha etkili olduğu yönünde çalışmalar başlamıştır. Tabakalı yapıya sahip olan kil minerallerinin polimer matriks içerisinde dağılabilmeleri nedeniyle çok iyi katkı malzemesi olabilecekleri anlaşılmıştır. Böylece polimer/kil nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar başlamıştır. Bu çalışmalarda genel olarak kil miktarının, kompozit içerisindeki dağılımının kompozitlerin mekanik, termal ve bariyer özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu konuyla ilgili yapılan çalışmalardan bir kısmı aşağıda özetlenmiştir. Majeed vd. tarafından yapılan bir çalışmada [32], alçak yoğunluklu polietilene (LDPE), farklı oranlarda maleik anhidrit aşılı polietilen (PE-g-MA), organokil (MMT) ve pirinç çeltiği katılarak ekstrüzyon şişirme tekniği ile nanokompozit filmler hazırlanmış, SEM, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve mekanik testler analiz edilmiştir. Nanokompozit filmler saf LDPE film ile karşılaştırıldığında Şekil 3.5'te görüldüğü gibi kristallenme sıcaklığı ve erime sıcaklığında belirgin bir değişikliğe sebep olmamıştır.



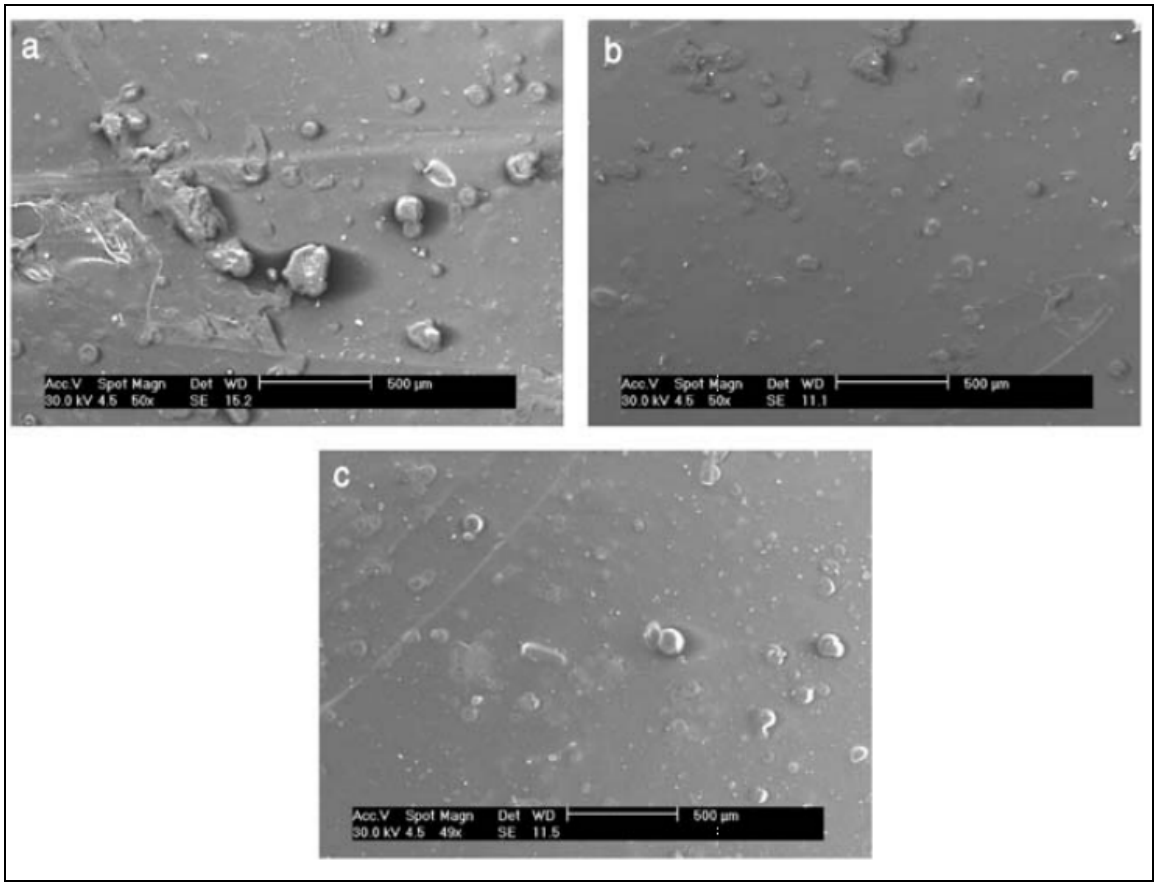
Şekil 3.5 LDPE (a) , %5 phr pirinç çeltiği ile %3 phr montmorillonit dolgulu polietilen kompozit film (b) ve bu kompozite ilave edilen %6 phr PE-g-MA (c) filmlerinin DSC diyagramları

Şekil 3.6'da görülen çekme test sonucuna göre nanokompozitlerin saf LDPE film ile karşılaştırıldığında %5 pirinç çeltiği ve %3 MMT eklendiğinde filmlerin çekme gerinimi ihmal edilebilir oranda düşerken, % uzama değerleri fazlasıyla düşmüştür. İlave edilen PE-g-MA oranı arttıkça çekme gerinimi değerleri ve % uzama değerlerinde tekrar artış gözlenmiştir.



Şekil 3.6 Saf LDPE (a); %5 phr pirinç çeltiği ile %3 phr montmorillonit dolgulu polietilen kompozit film (b), %2 phr (c), %4 phr (d), %6 phr (e) ve %8 phr (f) PE-g-MA ilavesiyle oluşan kompozit filmlerin gerilim-gerinim grafiği

Şekil 3.7'deki SEM görüntülerinde görüldüğü gibi eklenen uyumlaştırıcı (PE-g-MA) sayesinde nanokompozit film içerisindeki dispersiyon iyi bir şekilde sağlanmıştır.



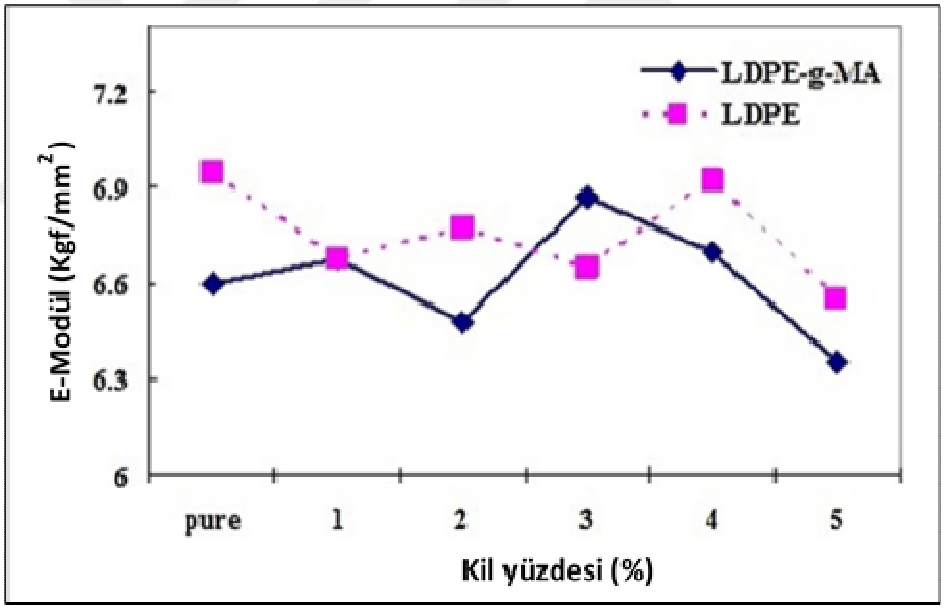
Şekil 3.7 %3 MMT ve % 5 Pirinç çeltiği ilavesiyle oluşturulan nanokompozit polietilen filme (a) 0, (b) %4 phr, (c) %6 phr oranlarında katılan uyumlaştırıcının (PE-g-MA) SEM görüntüsü

Perez vd. [33] tarafından yapılan çalışmada, uyumlaştırıcı olarak Maleik anhidrit aşılı Polietilen (PE-g-MA) ve Carvacrol (Cv), nanokil olarak organo-modife edilmiş bir organo-montmorillonit olan Nanoclay I.44P katkılarının farklı oranların kullanımıyla oluşturulan LDPE / PE-g-MA / Cv / OMMT karışımından nanokompozit filmler elde edilmiş ve daha sonra film üzerindeki etkileri incelenmiştir. Carvacrol katkı malzemesi nanokompozit filme antibakteriyel özelliği kazandırırken, %3 OMMT ilave edilmesiyle oksijen geçirgenlik değerlerinde Çizelge 3.5'te görüldüğü gibi %27 oranında iyileşme görülmüştür.

Çizelge 3.5 Saf LDPE (%2 Cv'li) ve %10 PE-g-MA ile %3 phr - %5 phr OMMT ilavesiyle oluşan nanokompozit filmlerin oksijen geçirgenliği verileri

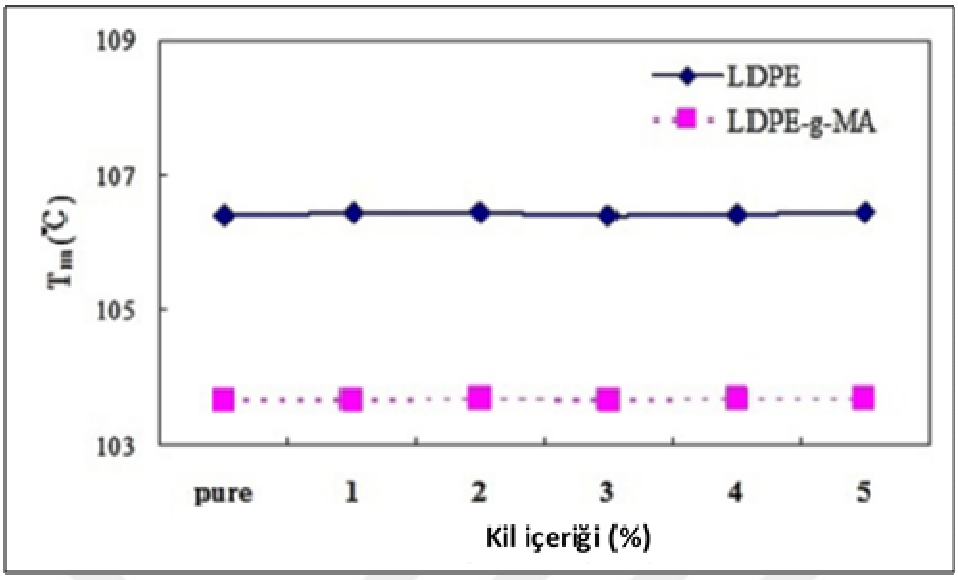
LDPE/PE-g-MA/OMMT	O_2 Geçirgenliği [$cm^3/(m^2.gün)$ atm]
98/0/0	260 ± 6
85/10/3	189 ± 24
83/10/5	210 ± 5

Chang [34] tarafından yapılan çalışmada çeşitli oranlarda LDPE-g-MA/OMMT ve LDPE/OMMT nanokompozitleri oluşturulmuştur. Elde edilen nanokompozitlerin mekanik özellikleri ve termal stabiliteleri saf LDPE ve LDPE-g-MA filmleri ile karşılaştırılmıştır. %5 kil ilave edildiğinde her iki kompozit yapıda da malzemenin elastikliğini kaybettiği Şekil 3.8'de görülmektedir.



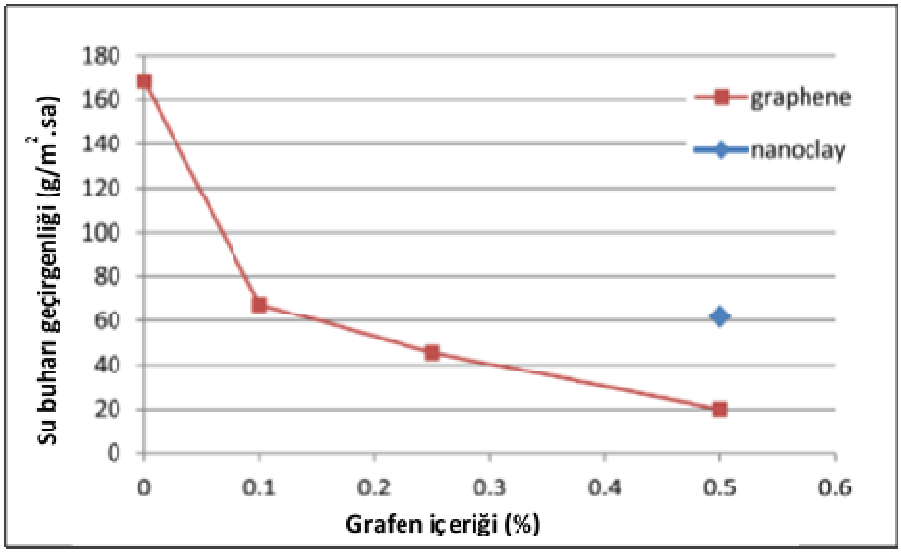
Şekil 3.8 LDPE-g-MA ve LDPE kompozitlerinin % kil artışı ile elastikiyet modülünün değişimi

Şekil 3.9'daki DSC grafiğine bakıldığında LDPE-g-MA ve LDPE filmlerine ilave edilen % kil oranının nanokompozit filmlerin termal davranışını etkilemediği görülmektedir.



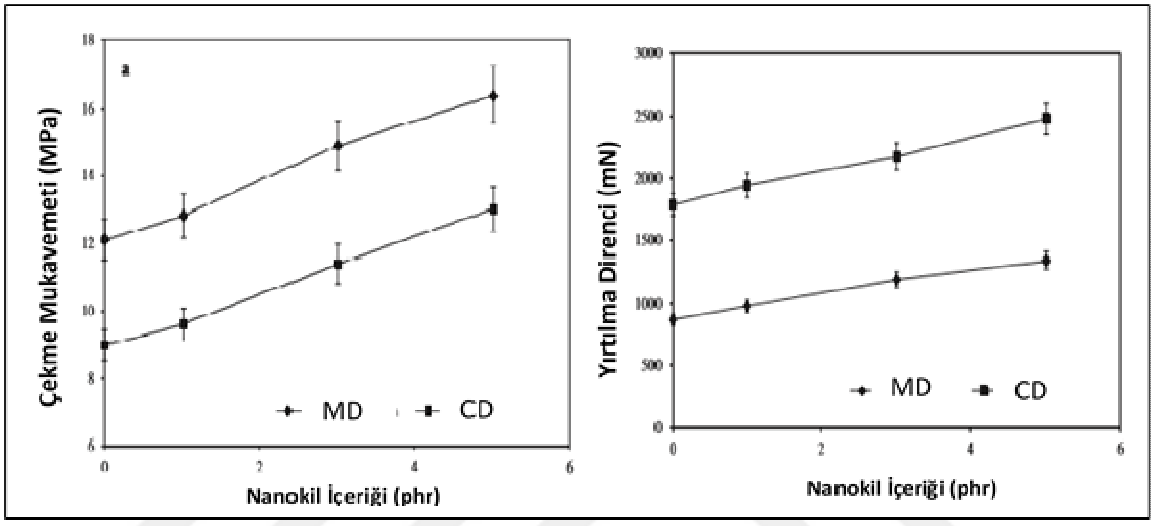
Şekil 3.9 LDPE-g-MA ve LDPE kompozitlerin erime sıcaklığının % kil artışı ile değişimi

Thomas vd. [35] tarafından yapılan çalışmada çeşitli polimerlere montmorillonit nanokil ve grafen eklenerek filmlerin nem bariyer özelliklerine olan etkisi araştırılmıştır. Kompozit film içeriğindeki dolgu miktarının artışıyla beraber filmin nem bariyer özelliklerinde gelişme gözlenmiştir. Polimer/kil katkılı nanokompozit filmlerin polimer/grafen katkılı nanokompozit filmlere göre çok daha iyi nem bariyer özelliği sağladığı Şekil 3.10'da gösterilmiştir.

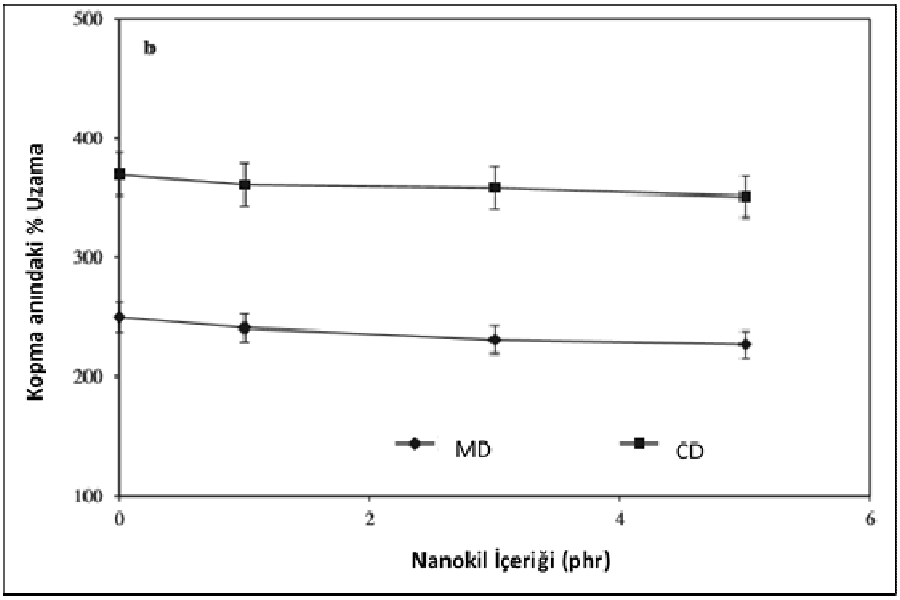


Şekil 3.10 Grafen ve nanokilin % artışına karşı su buharı geçirgenliğine ait değişim

Sabetzadeh vd. [36] tarafından yapılan çalışmada, LDPE/LLDPE/nişasta karışımına farklı oranlarda(%1-3-5 phr) ilave edilen CLOISITE 15A organokilinin, film üzerindeki mekanik ve morfolojik özellikleri uyumlaştırıcı (PE-g-MA) kullanılarak incelenmiştir. Yapılan mekanik test sonucuna göre kil oranı arttıkça filmin mekanik yırtılma direnci ve mukavemetinin arttığı (Şekil 3.11), % uzamalarının ise çok az düştüğü belirlenmiştir (Şekil 3.12).



Şekil 3.11 Nanokilin % değişimine karşı çekme mukavemeti ve yırtılma direnci



Şekil 3.12 % Nanokilin değişimine karşı % uzama değişimi

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde polietilen/kil nanokompozit malzemelerin hazırlanması sırasında kullanılan malzeme ve ekipmanlar hakkında bilgi verilecek, deneysel aşamalar ve karakterizasyon yöntemleri açıklanacaktır.

4.1 Kullanılan Kimyasallar

Nanokompozit film üretiminde polimer matriksi olarak alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) ve lineer alçak yoğunluklu polietilen (LLDPE) kullanılmıştır. Nanokompozitlerde takviye malzemesi olarak ticari montmorillonit (MMT) kil çeşitleri kullanılmıştır. Uyumlaştırma için ise maleik anhidrit aşılanmış polietilen (PE-g-MA) kullanılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasalların içerikleri, özellikleri ve tedarik edilen firmalar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasalların özellikleri ve tedarikçi firmaları

Malzemenin Adı	**Malzemenin Kodu**	**Malzemenin özellikleri**	**Tedarik Edilen Firma**
LDPE	158BW®	Yoğunluk: 0.925 g/cm^3 Erime noktası(T_m): 111 °C Eriyik Akış İndisi(MFI) : 2 g/10dk (2.16 kg/190^{o}C)	EXXON MOBIL
LLDPE	118N®	Yoğunluk: 0.918 g/cm^3 Erime noktası(T_m): 121 °C Eriyik Akış İndisi(MFI) : 1 g/10dk (2.16 kg/190^{o}C)	SABIC
PE-g-MA	Fusabond® E226	Yoğunluk: 0.930 g/cm^3 Erime noktası(T_m): 120 °C Eriyik Akış İndisi(MFI) : 1.75 g/10dk (2.16 kg/190^{o}C)	DUPONT
Modifiye Montmorillonit (MMT)	CLOISITE® 20 A (di-hidrojen, di-metil kuarterner tallow amin modifiye)	Yüzey Modifiye Konsantrasyonu: - d001: 31.5 Á Katyon Değişim Kapasitesi (CEC): 95 meq/100 g kil	SOUTHERN CLAY PRODUCTS INC.
	NANOCOR® I.30P (di-hidrojen, di-metil kuarterner tallow amin modifiye)	Yüzey Modifiye Konsantrasyonu: 28-32 % d001: 22 Á Katyon Değişim Kapasitesi (CEC): 95 meq/100 g kil	NANOCOR INC.
	NANOCOR® I.44P (di-hidrojen, di-metil kuarterner tallow amin modifiye)	Yüzey Modifiye Konsantrasyonu: 34-36 % d001: 26 Á Katyon Değişim Kapasitesi (CEC): 105 meq/100 g kil	NANOCOR INC.
	EsanNANO® 1-140 (yüzey modifiye bilgileri gizlidir.)	Yüzey Modifiye Konsantrasyonu: - d001: 38 Á Katyon Değişim Kapasitesi (CEC): -	ECZACIBAŞI ESAN
	ESAN E-BNTA® (Na ile aktivite edilmiş Bentonit)	Yüzey Modifiye Konsantrasyonu: - d001 (Á): - Katyon Değişim Kapasitesi (CEC): 90	ECZACIBAŞI ESAN

Film üretiminde kullanılacak malzemeler karıştırılarak Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümünde bulunan çift vidalı ekstrüderde (Gülnar Makine 16 mm, TR) peletler haline getirilmiş ve üretilen peletler daha sonra çift vidalı ekstrüdere entegre edilmiş film ünitesi kullanılarak Cast film üretim yapılmıştır.

Elde edilen nanokompozit filmlerin mekanik testleri (çekme mukavemeti, elastikiyet modulü ve % uzama), optik (parlaklık ve pusluluk) ve termal özellikleri Elif Plastik Ambalaj firmasında belirlenmiş olup, XRD çekimleri Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde gerçekleştirildi. Nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik testleri (Oksijen ve su buharı) ise Polinas firmasında yaptırılmıştır.

4.2 Yöntem

4.2.1 Polimer/Uyumlaştırıcı/Kil Üçlü Karışımlarının Hazırlanması

Polietilen/kil arasında genellikle uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit aşılanmış polietilen kullanılmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda, polietilen/uyumlaştırıcı/kil karışımlarında %5-20 arasında PE-g-MA kullanılmıştır. Bu çalışmada da uyumlaştırıcı olarak %10 oranında PE-g-MA denenmiştir.

Nanokompozit peletler Gülnar marka laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüderde (co-rotating, D: 16 mm, L/D: 24) hazırlanmıştır. Pelet örneklerinin hazırlanmasında, ekstrüder sıcaklıkları girişten kafa çıkışına doğru 40-180-180-180-170°C olarak uygulanmış ve 150 devir/dakika vida hızında çalışılmıştır. Çift vidalı ekstrüderde oluşturulan bileşim, granülatörden geçirilerek küçük boyutlar haline getirilmiş ve peletler elde edilmiştir. Kullanılan ekstrüder ve granülatöre ait fotoğraf Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Çift vidalı ekstrüder ve entegre granülatör

Üretilen peletler çift vidalı ekstrüdere entegre edilmiş laboratuvar ölçekli film ünitesi kullanılarak cast nanokompozit film üretimi yapılmıştır. Nanokompozit film örneklerinin hazırlanması aşamasında kullanılan ekstrüder ve film ünitesine ait fotoğraf Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Film örneklerin hazırlanmasında, ekstrüder sıcaklıkları girişten kafa çıkışına doğru 40-180-190-195-200°C olarak uygulanmış ve 200 devir/dakika vida hızında optimum şartlarda çalışılmıştır(Şekil 4.3). Filmin kalınlık değişkenliğinin kontrolü, çekme hızı 3.85 metre/dakika olarak çalışıldığında sağlanmıştır.



Şekil 4.2 Çift vidalı ekstrüder ve entegre film ünitesi



Şekil 4.3 Film örneklerinin proses koşulları

Sanayide kullanılan en yaygın ve en basit polietilen film formülasyonu %70 LDPE ve %30 LLDPE'den oluşmaktadır. Bu sebeple endüstriyel polietilen film üretim koşullarını simüle edebilmek için bu çalışmada, referans filmin formülasyonu %70 LDPE/%30 LLDPE olarak

belirlenmiştir. Hazırlanan tüm nanokompozit filmlerin bileşimleri ve kodlandırılması Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Hazırlanan nanokompozit filmlerin bileşimleri ve kodları

Numune Kodu	LDPE/LLDPE/ PE-g-MA (% ağırlıkça)	Cloisite 20 A (phr)	Nanocor I.30P (phr)	Nanocor I.44P (phr)	Esan I-140 (phr)	E-BNTA (phr)
Ref	70/30/0	-	-	-	-	-
C-1	65/25/10	1	-	-	-	-
C-3	65/25/10	3	-	-	-	-
C-5	65/25/10	5	-	-	-	-
N30-1	65/25/10	-	1	-	-	-
N30-3	65/25/10	-	3	-	-	-
N30-5	65/25/10	-	5	-	-	-
N44-1	65/25/10	-	-	1	-	-
N44-3	65/25/10	-	-	3	-	-
N44-5	65/25/10	-	-	5	-	-
E140-1	65/25/10	-	-	-	1	-
E140-3	65/25/10	-	-	-	3	-
E140-5	65/25/10	-	-	-	5	-
BNT-1	65/25/10	-	-	-	-	1
BNT-3	65/25/10	-	-	-	-	3
BNT-5	65/25/10	-	-	-	-	5

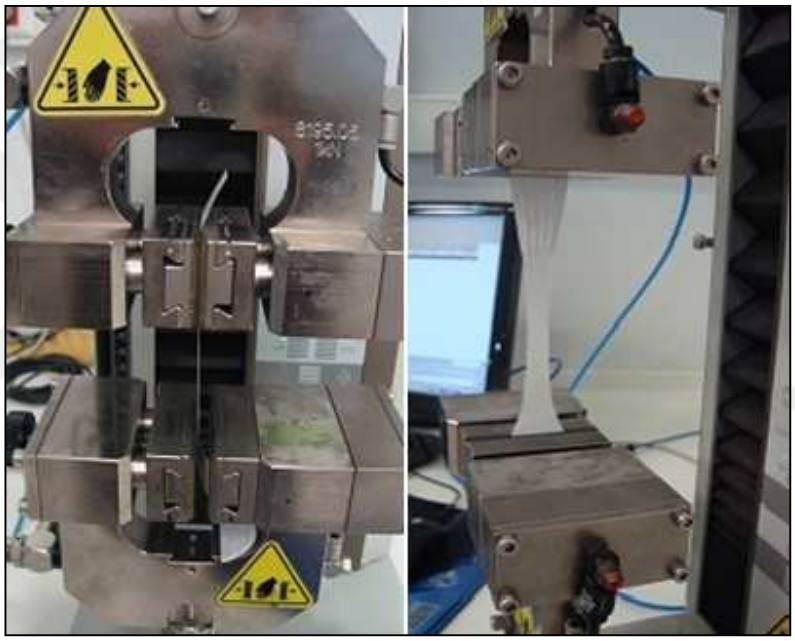
4.2.2 Nanokompozit Ambalaj Filmine Yapılan Analizler

4.2.2.1 Film Kalınlığının Ölçümü

Nanokompozit filmlerinin kalınlığı mekanik ve bariyer özellikleri doğrudan etkilemesi nedeniyle çalışmanın tüm aşamaları boyunca mikrometre cihazı ile kalınlık dağılımı ölçülmüştür. Nanokompozit filmlerin çekimi sırasında kalınlık dağılımı 150µm ±%10 tolerans içerisinde çalışılmıştır. Elde edilen filmlerin ölçümleri 0.001 mm hassasiyetindeki dijital mikrometre (Digimatic Micrometer QuantuMike-IP65, Mitutoyo, Japonya) cihazı ile yapılmıştır. 5 x 5 cm boyutlarında kesilen film örneklerinde rastgele seçilen 10 bölgede ölçüm yapılmıştır.

4.2.2.2 Nanokompozit Filmlerin Çekme Mukavemetlerinin, Elastikiyet Modüllerinin ve % Uzama Miktarlarının Belirlenmesi

Üretilen filmlerin çekme mukavemetleri, elastikiyet modülleri ve % uzama miktarları ASTM-D882 standart metodu kullanılarak Şekil 4.4'te görülen Zwick Z0500 Üniversal Mekanik Test Cihazı (Germany) ile oda sıcaklığında belirlenmiştir. Her bir film örneği 1in boyutlarında kesildikten sonra 100 mm/dakika çekme kuvveti altında ölçülmüştür. Her bir film numunesinden enine (TD) ve boyuna (MD) kesimler yapılarak 10'ar ölçüm gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.4 Zwick Z0500 Üniversal mekanik test cihazı

4.2.2.3 Gaz Geçirgenlik Analizleri

Oksijen Geçirgenlik Testi (OTR): Hazırlanan filmlerin oksijen (O_2) geçirgenlikleri, ASTM D3985 standardına göre % 0 nem ve 23 ^oC sıcaklıkta Şekil 4.5'te görülen Mocon marka, Oxtran 2/20 modeli ile ölçümler belirlenmiştir.



Şekil 4.5 Mocon Oxtran 2/20 Oksijen geçirgenliği test cihazı

Su Buharı Geçirgenlik Testi (WVTR): Filmlerin su buharı geçirgenlik analizleri ASTM F1249 test standardına göre yapılmıştır. Ölçümler % 90 bağıl nem ve 38 ^oC sıcaklık şartlarında Şekil 4.6'da gösterilen Mocon Permetran W-3/31 test cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6 Mocon Permetran W-3/31 Su buharı geçirgenliği cihazı

4.2.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Üretilen nanokompozit filmlerin erime ve kristallenme davranışları diferansiyel taramalı kalorimetre cihazında analiz edilmiştir. Analizlerde kullanılan cihaz Şekil 4.7'de görülen Perkin Elmer marka, Pyris 6 model, ısı akışı (heat flux) kontrollü DSC cihazıdır. Cihazda, 100 µl hacimli alüminyum kaplara konulan 5-6 mg ağırlığındaki numunelere, kontrollü ısıtma-soğutma programı uygulanmıştır. Film numuneleri önce 50 ^{o}C'den 200 ^{o}C'ye 10 ^{o}C/dk. hızla ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta 1 dk. tutulan eriyikler 10 ^{o}C/dk. hızla 50 ^{o}C'ye soğutularak kristallenme davranışları gözlenmiştir.

Örneklerin ısıl analizlerinden bileşime ve kil dağılımına bağlı olarak malzemelerin erime ve kristallenme davranışlarındaki değişimler incelenmiştir. Tüm örneklerin DSC analizi azot akımı (20 ml/dk) altında oluşturulan inert ortamda gerçekleştirilerek, analiz boyunca ısıl bozunma gerçekleşmemesi sağlanmıştır.



Şekil 4.7 Perkin Elmer DSC test cihazı

4.2.2.5 Optik Testler

Parlaklık: Üretilen nanokompozit filmlerin parlaklık ölçümleri Şekil 4.8'de görülen BYK Gardner (USA) markasının micro-TRI-gloss modelinde gerçekleştirilmiştir. Ölçümler ASTM D2457'e göre 60^{o}'lik yansıtma açısında, her bir film numunesinden 20 ölçüm alınarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.8 BYK Gardner micro-TRI-gloss test cihazı

Pusluluk: Üretilen nanokompozit filmlerin pusluluk ölçümleri ASTM D1003 standardında Şekil 4.9'da görülen BYK Gardner (USA) markasının Haze Gard Plus modelinde gerçekleştirilmiştir. Ölçümler her bir film numunesinden 5 ölçüm alınarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.9 BYK Gardner - Haze Gard Plus test cihazı

4.2.2.6 X-Ray Kırınım Difraktometresi (XRD)

Nanokompozit film örneklerin yapısal karakterizasyonunda, kil tabakalarının polimer içindeki dağılımlarının belirlenmesi ve organo-kil tabakaları arasındaki mesafenin hesaplanması için XRD çekimleri yapılmıştır. Çalışmada, Cu Kα (λ:1,5404 Å) radyasyon kaynaklı Rigaku XtaLAB mini difraktometre kullanılmıştır. Ölçüm değerleri 2θ:2-15° tarama alanında ve 2°/dakika'lık tarama hızında elde edilmiştir.

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 Polimer Filmlere Yapılan Analiz Bulguları

5.1.1 Nanokompozit Filmlerin Çekme Mukavemetlerinin, Elastikiyet Modüllerin ve % Uzama Miktarların Belirlenmesi

Nanokompozit filmlerin enine (TD) ve boyuna (MD) çekme mukavemetleri, elastikiyet modülleri ve % uzama miktarları Çizelge 5.1'de verilmiştir. Cloisite 20A, Nanocor I.30P, Nanocor I.44P, EsanNANO 1-140 killerine ait test sonuçlarına bakıldığında; Çekme mukavemetleri ve % uzama miktarlarının nanokil eklenmesiyle birlikte TD yönünde çok önemli değişikliğe uğramadığı, MD yönünde ise kil oranı arttıkça % uzama ve çekme mukavemetlerinin düştüğü belirlenmiştir. Na ile aktive edilmiş Esan E-BNTA kili incelendiğinde; çok düşük çekme mukavemetleri ve % uzama değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Nanokompozit filme eklenen kil oranı arttıkça filmlerin elastikiyet modüllerinin her iki yönde de arttığı belirlenmiş olup, referans ile karşılaştırıldığında çok daha sert filmler elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 5.1 Polimer filmlerin çekme mukavemeti, E-modülü ve % uzama değerleri

Kil çeşidi ve yüzdesi / TD-MD mekanik mukavemet ölçümleri	Çekme Mukavemetleri (MPa)		Elastikiyet Modülü (N/mm^2)		% Uzama	
	TD	MD	TD	MD	TD	MD
Ref LDPE/LLDPE	20.78	35.07	262	224	908	849
C-1	22.20	32.52	667	578	927	818
C-3	21.32	29.63	672	585	829	770
C-5	20.12	28.14	676	593	814	603
N30-1	21.20	34.11	273	230	865	835
N30-3	19.20	32.32	278	243	825	818
N30-5	18.13	29.93	330	272	812	798
N44-1	23.12	35.09	323	279	938	865
N44-3	21.12	34.70	349	280	935	863
N44-5	20.57	33.07	366	293	928	759
E140-1	20.80	35.04	295	248	841	820
E140-3	19.82	31.08	311	254	848	769
E140-5	18.71	29.17	525	415	855	697
BNT-1	18.79	27.39	322	259	761	668
BNT-3	16.27	20.12	470	394	687	405
BNT-5	14.36	17.75	498	476	644	339

5.1.2 Polimer Filmlerin Geçirgenlik Sonuçları

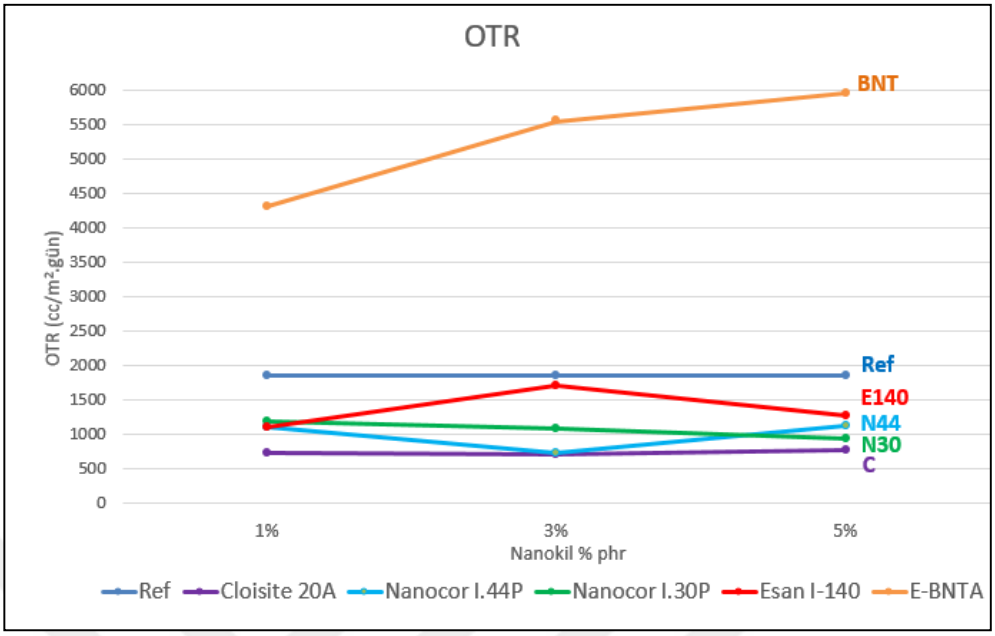
Eklenen kil ile birlikte filmlerin oksijen ve su buharı geçirgenlik değerlerinde önemli derecede azalmalar tespit edilmiştir. Polimer filmlerin oksijen geçirgenlik değerleri Çizelge 5.2'de görülmektedir. Referans filmin (%70 LDPE / %30 LLDPE) oksijen geçirgenliği 1852 cc/m^2.gün, su buharı geçirgenlik değeri ise 6.4 g/m^2.gün olarak ölçülmüştür. Kullanılan 5 farklı kil çeşidi incelendiğinde; oksijen ve su buharı geçirgenlik değerleri en düşük Cloisite

20A %3 ve Nanocor I.44P %3 phr kullanımlarında elde edildiği görülmüştür. Cloisite 20A ile Nanocor I.44P killerinin %1'lik kullanımları kıyaslandığında C-1 filmi %60 OTR, %48 WVTR oranlarında iyileşme gösterirken, N30-1 filmi ise %35 OTR, %44 WVTR oranında iyileştirme göstermiştir.

Çizelge 5.2 Polimer filmlerin geçirgenlik değerleri

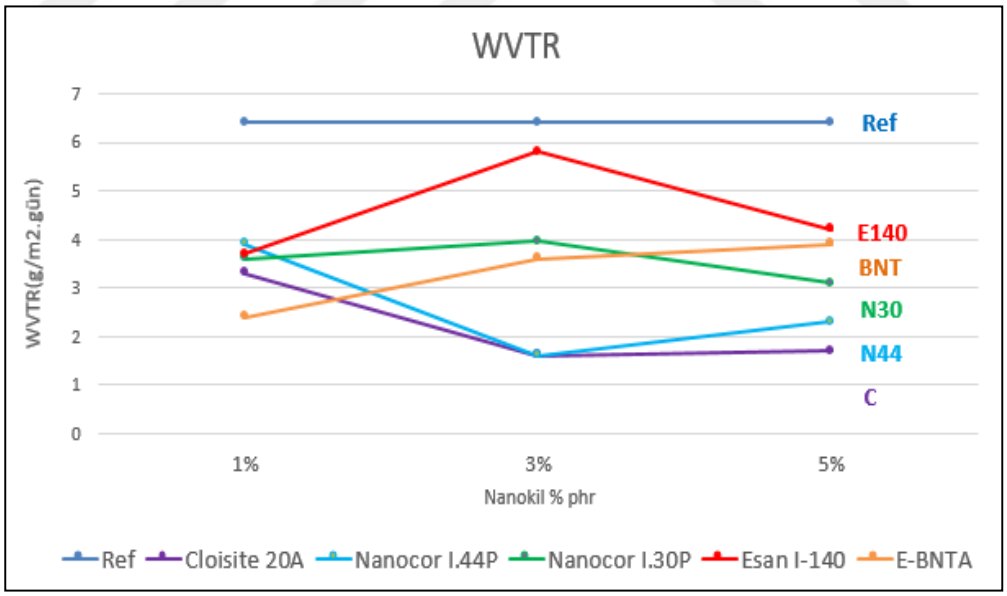
Nanokompozit Film Örnekleri/ Geçirgenlik Test	OTR (cc/m².gün) ASTM D3985	iyileşme (%)	WVTR (g/m².gün) ASTM F1249	iyileşme (%)
Ref LDPE/LLDPE	1852		6.4	
C-1	740	60.04	3.3	48.44
C-3	720	61.12	1.6	75.00
C-5	775	58.15	1.7	73.44
N30-1	1202	35.10	3.6	43.75
N30-3	1081	41.63	3.9	38.28
N30-5	941	49.19	3.1	51.56
N44-1	1109	40.12	3.9	39.06
N44-3	730	60.58	1.6	75.00
N44-5	1133	38.82	2.3	64.06
E140-1	1107	40.23	3.7	42.19
E140-3	1717	7.29	5.8	9.38
E140-5	1271	31.37	4.2	34.38
BNT-1	4310	-132.72	2.4	62.50
BNT-3	5550	-199.68	3.6	43.75
BNT-5	5957	-221.65	3.9	39.06

Şekil 5.1'de nanokil oranının arttırılması ile oksijen geçirgenlik değerlerinin değişimine ait grafik gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Nanokil yüzdesine bağlı OTR değişimi

Şekil 5.2'de nanokil oranının arttırılması ile su buharı geçirgenlik değerlerinin değişimine ait grafik gösterilmiştir.



Şekil 5.2 Nanokil yüzdesine bağlı WVTR değişimi

5.1.3 Optik Test Sonuçları

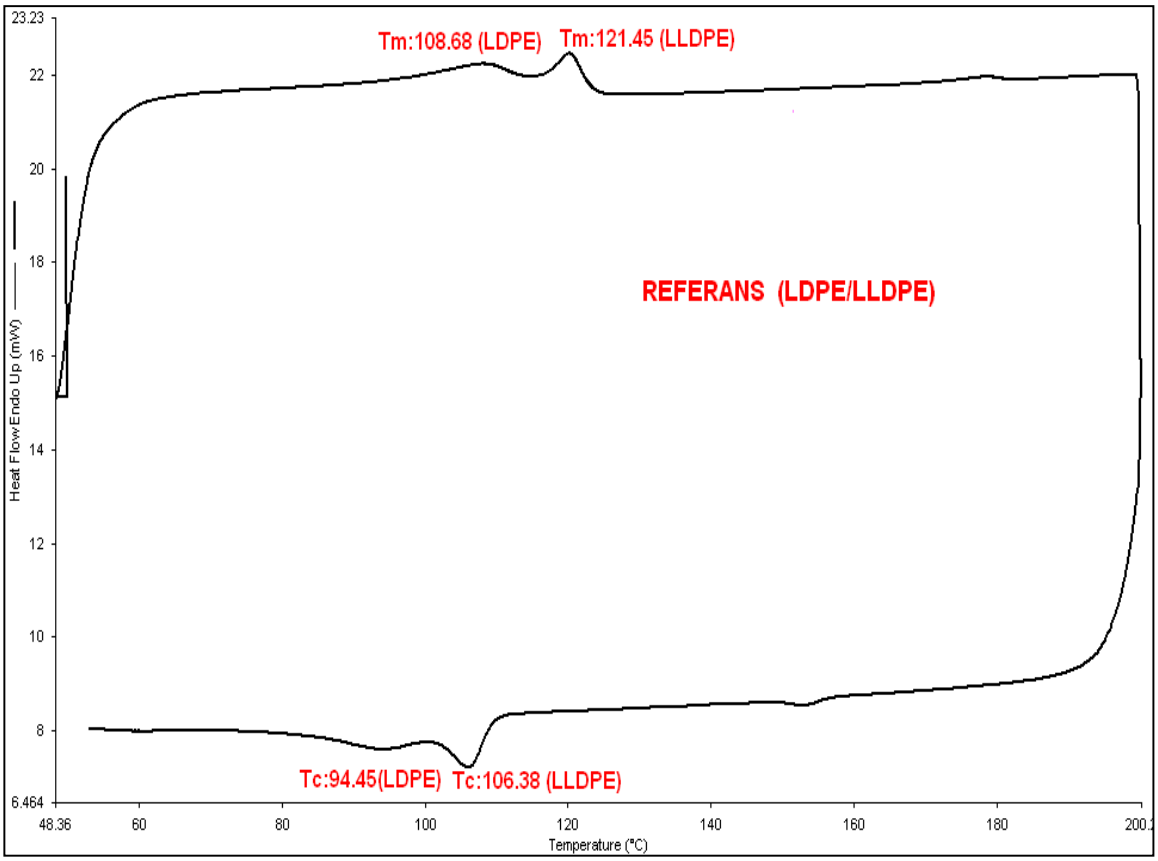
Kil ilavesi ile birlikte nanokompozit filmlerin optik test ölçümlerinde önemli derecede düşüşler tespit edilmiştir. Polimer filmlerin parlaklık (Gloss) ve pusluluk (Haze) ölçüm değerleri Çizelge 5.3'te görülmektedir. Kil oranı arttıkça filmlerin parlaklık değerleri düşmüş olup, pusluluk değerleri artış göstermiştir.

Çizelge 5.3 Polimer filmlerin optik test sonuçları

Optik Testler	Parlaklık (60°)	Pusluluk %
Ref LDPE/LLDPE	**60**	**25**
C-1	33	50
C-3	30	55
C-5	18	66
N30-1	50	29
N30-3	40	41
N30-5	20	67
N44-1	50	29
N44-3	45	33
N44-5	35	39
E140-1	45	32
E140-3	40	35
E140-5	35	48
BNT-1	20	66
BNT-3	18	70
BNT-5	16	74

5.1.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Kil oranının nanokompozit film örneklerinin termal özellikleri üzerine etkisini incelemek için referans ve tüm nanokil filmlerin DSC analizleri yapılmıştır. Şekil 5.3'te referans numuneye ait erime (T_m) ve kristallenme (T_c) piklerinin gösterildiği DSC eğrisi görülmektedir.



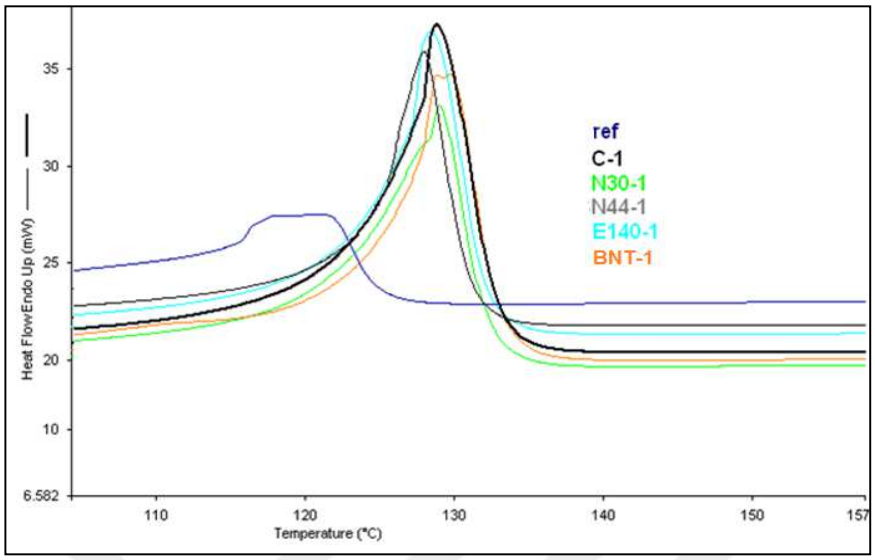
Şekil 5.3 Referans numunenin DSC eğrisi

Saf LDPE/LLDPE ve %1-3-5 phr ilaveli nanokil filmlerin DSC verileri Çizelge 5.4'te verilmiştir.

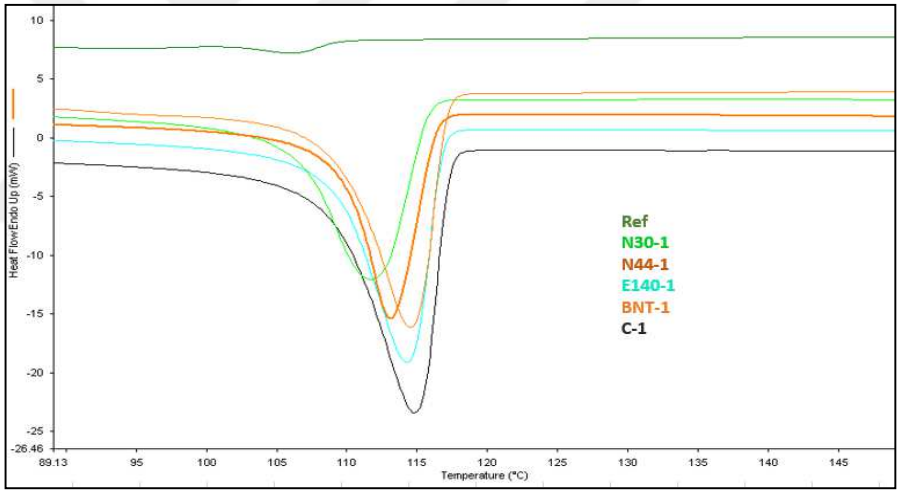
Çizelge 5.4 Saf LDPE/LLDPE ve %1-3-5 phr nanokil filmlerin DSC verileri

Kil Çeşitleri	ΔH_m (j/g)	T_m (°C)	T_c (°C)
Ref	**20.17**	**121.45**	**106.38**
C-1	77.61	128.17	114.82
C-3	80.19	128.4	115.02
C-5	82.14	129.09	115.14
N30-1	45.25	128.75	112.25
N30-3	48.12	128.92	112.36
N30-5	49.15	129.73	113.64
N44-1	49.79	127.36	113.25
N44-3	47.36	127.66	113.69
N44-5	48.88	129.14	114.17
E140-1	79.84	127.95	114.25
E140-3	82.81	128.11	114.79
E140-5	80.69	128.59	114.94
BNT-1	55.16	128.89	114.52
BNT-3	59.79	129.14	115.17
BNT-5	57.19	129.25	115.22

%1 phr kil ilavesi ile oluşan erime eğrileri ise Şekil 5.4'te verilmiştir. Şekil 5.4'te görüldüğü gibi aynı oranda 5 farklı tip org-kil içeren numunelerin erime ve kristallenme davranışları arasında önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Bu sonuca göre, bu 5 tip ticari organokil için dağılımı ve ara-yüzey etkileşim kuvvetlerinin büyüklüğünün birbirine yakın olduğu düşünülmektedir.

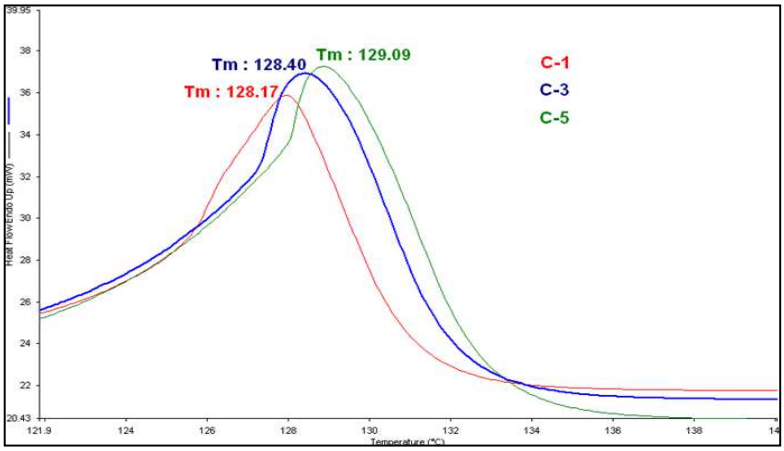


Şekil 5.4 Saf LDPE/LLDPE ve %1 phr nanokil filmlerin erime eğrileri



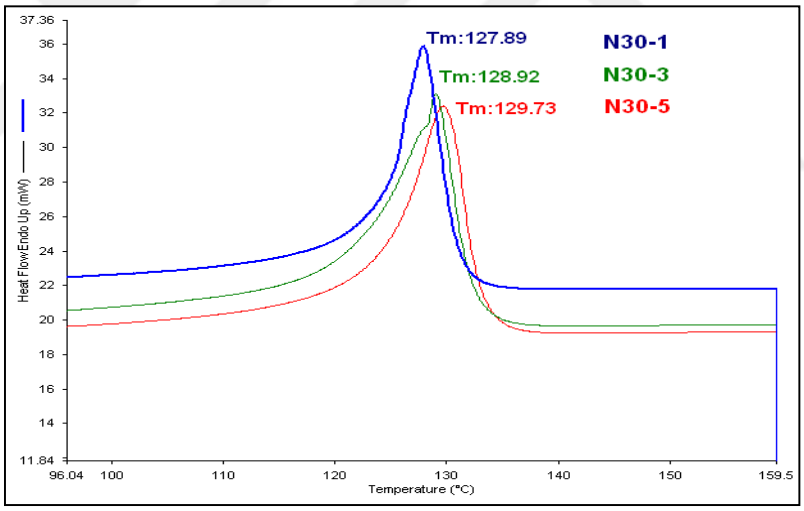
Şekil 5.5 Saf LDPE/LLDPE ve %1 phr nanokil filmlerin kristallenme eğrileri

Şekil 5.6 ve 5.7'de Cloisite 20A ve Nanocor I.30P killeri ile üretimi yapılan %1-3-5 phr filmlerin erime eğrileri ve erime sıcaklıkları verilmiştir. Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de görüldüğü gibi kil ilavesinin polimerin erime başlangıç sıcaklığını yükselttiğini ve dolayısıyla kristallenme başlangıç sıcaklığını düşürdüğü görülmüştür. Bileşimdeki kil oranının %1'den %5'e çıkmasıyla LDPE/LLDPE'nin daha yüksek sıcaklıkta erimeye başladığı ve daha erken (daha yüksek sıcaklıkta) kristallenmeye başladığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.6 Cloisite 20A kili ile üretimi yapılan %1-3-5 phr filmlerin erime eğrileri ve erime sıcaklıkları

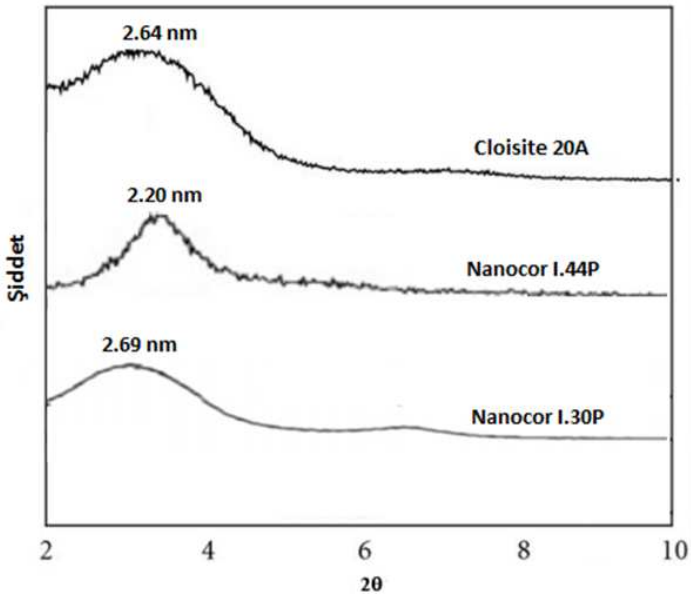
Şekil 5.7'de Nanocor I.30P kili ile üretimi yapılan %1-3-5 phr filmlerin erime eğrileri ve erime sıcaklıkları verilmiştir.



Şekil 5.7 Nanocor I.30P kili ile üretimi yapılan %1-3-5 phr filmlerin erime eğrileri ve erime sıcaklıkları

5.1.5 Nanokompozit Filmlerin XRD Analizi

%3 phr kil içeren nanokompozit filmlerin XRD çekimleri 2θ=2-15° aralığında 2°/ dk tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.8'de Cloisite 20A, Nanocor I.44P ve Nanocor I.30P saf killerin literatürdeki XRD grafikleri ve bazal mesafeleri Şekil 5.8'de gösterilmiştir[21,26,35]. Kil numunelerinin %3 phr örneklerine ait bazal mesafe verileri Çizelge 5.5'te verilmiş.



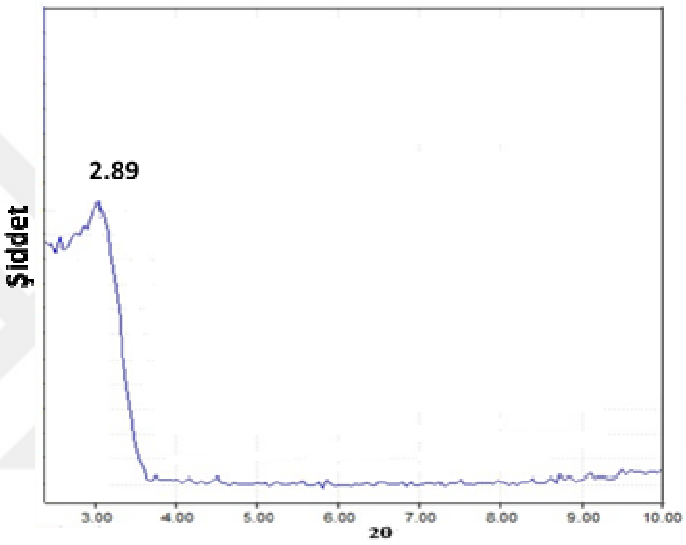
Şekil 5.8 Cloisite 20A, Nanocor I.44P ve I.30P killerinin literatürdeki saf XRD çekimleri

Çizelge 5.5 %3 phr kil içeren nanokompozit film numunelerinin bazal mesafeleri (d001)

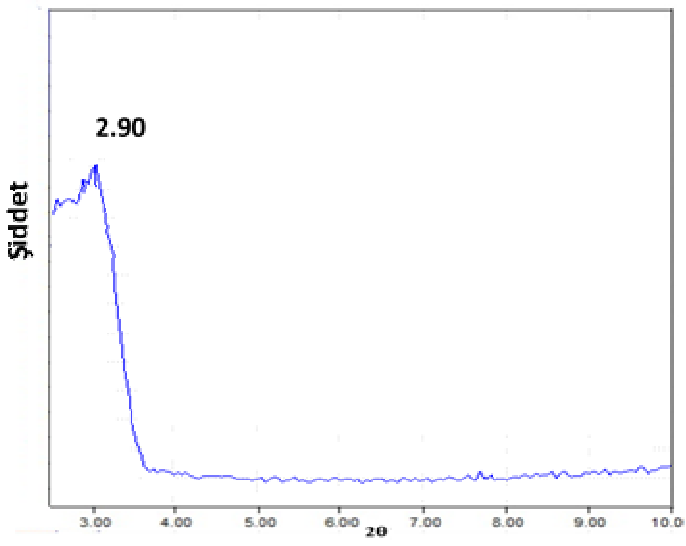
Numune	d001 (nm)
C-3	**2.89**
N30-3	**2.90**
N44-3	**2.88**
E140-3	**2.89**
BNT-3	**2.87**

%3 phr kil içeren nanokompozit filmlerin XRD difraktogramları elde edilmiş ve bazal mesafe (d001) değerleri hesaplanmıştır (Şekil 5.9), (Şekil 5.10), (Şekil 5.11), (Şekil 5.12), (Şekil 5.13).

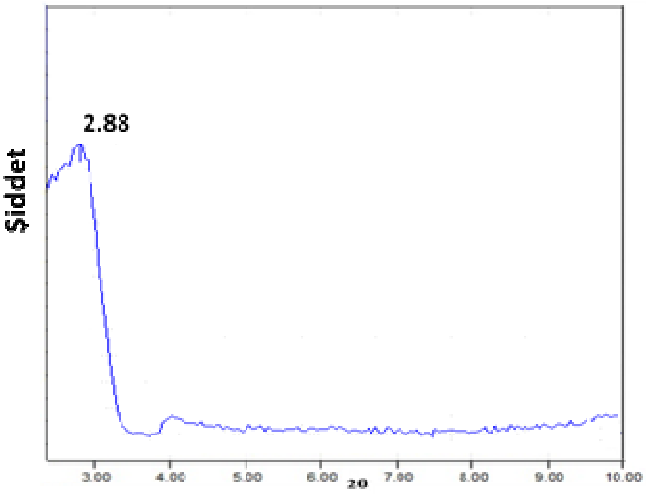
Literatürden elde edilen saf killerin XRD grafiklerine ve bazal mesafe değerlerine bakıldığında montmorillonit killerin 2θ=3-4° kırınım açısında pik verdiği, 2.20-2.69 nm aralığında ise bazal mesafe (d001) değerinin elde edildiği görülmektedir. %3 phr kil içeren nanokompozit filmlerin XRD grafikleri incelendiğinde; 2θ=3-4° kırınım açısında, 2.87-2.89 nm aralığında bazal mesafe (d001) değerleri elde edilmiştir. Bazal mesafe değerlerinin artışı, kompozit içerisindeki killerin aralanmış tabaka (intercaleted) yapısını oluşturduğu, yapraklanmış (exfoliated) yapıyı oluşturmadığını göstermektedir.



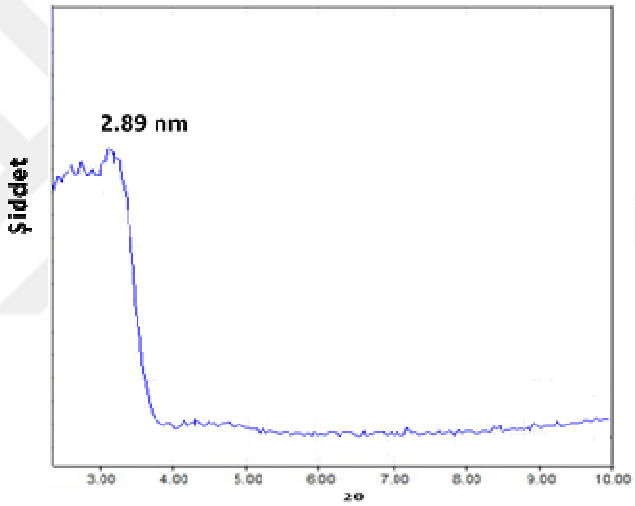
Şekil 5.10 %3 phr Cloisite 20A içeren nanokompozit filmin XRD grafiği



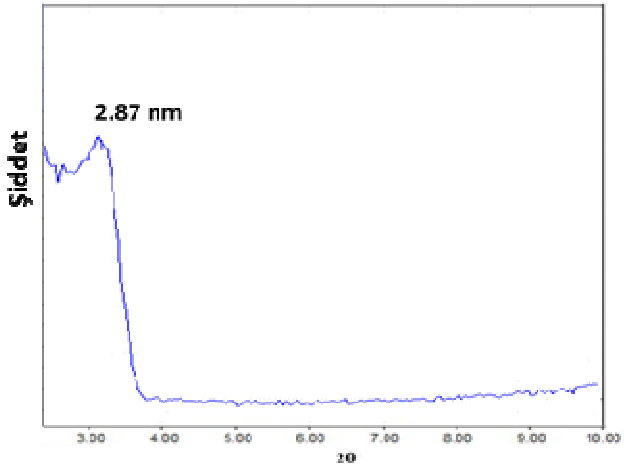
Şekil 5.11 %3 phr Nanocor I.30P içeren nanokompozit filmin XRD grafiği



Şekil 5.12 %3 phr Nanocor I.44P içeren nanokompozit filmin XRD grafiği



Şekil 5.13 %3 phr EsanNANO 1-140 içeren nanokompozit filmin XRD grafiği



Şekil 5.14 %3 phr E-BNTA içeren nanokompozit filmin XRD grafiği

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllarda nanoteknoloji üzerine yapılan çalışmalar hızla artarak devam etmektedir. Yapılan çalışmalar nanokillerin ambalaj filminin termal, fiziksel ve optik özelliklerini hangi düzeyde iyileştirdiği üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu çalışmada; Polietilene kil ve uyumlaştırıcı ilave edilerek yüksek yatırım gerektirmeyen, varolan ekstrüder teknolojileri ile mevcut gıda ambalaj filmlerinin mekanik ve optik özelliklerinden kayıp verilmeden gaz bariyer özelliklerinin önemli derecede iyileştirilebileceği kanıtlanmıştır.

Polietilen/kil nanokompozitlerin mekanik analizlerinde, numunelere E-modülü, kopma anındaki % uzama ve çekme mukavemeti testleri yapılmıştır. Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi kil yüzdesi arttırıldığında kopma anındaki % uzama ve çekme mukavemetlerinin düştüğü, elastikiyet modüllerinin artarak filmlerin sertleştiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre BNT-1/3/5 phr kiline ait nanokompozit filmlerin çekme mukavemeti, % uzama ve elastikiyet modüllerinde düşüş görülmüştür. Diğer polietilen/kil nanokompozit filmlerin %3 ve %5 phr kullanımlarında mukavemet ve % uzama özellikleri biraz daha olumsuz etkilenmiştir. Cloisite 20A kili ile bariyer özellikleri iyi olmasına rağmen elastikiyet modülünün ölçüm sonuçları referans numuneye göre oldukça yüksek çıkmıştır. Cloisite 20A kilinin elastikiyet modülünün yüksek olması filmlere tokluk özelliği kazandırdığını göstermektedir.

Polietilen/kil nanokompozitlerinin oksijen ve su buharı geçirgenlikleri ASTM D3985 ve ASTM F1249 test standartlarına uygun olarak test edilmiştir. Çizelge 5.2'de verildiği gibi

nanokompozit örneklerinin saf LDPE/LLDPE'ye oranla O_2 - WVTR geçirgenlik değerlerinde artan organokil miktarına bağlı olarak O_2 değerlerinde maksimum %61 oranında, su buharı geçirgenliği değerlerinde ise maksimum %75 oranında iyileşme gözlenmiştir. Oksijen ve su buharı geçirgenlik değerleri en düşük Cloisite 20A ve Nanocor I.44P killerinin %3 phr kullanımlarında elde edildiği görülmüştür. Cloisite 20A kilinin gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları incelendiğinde %1 phr ile %3 phr arasında belirgin bir farklılık görülmemiştir.

Termal analizler sonucu elde edilen DSC diyagramlarından bariyer özelliğinin değişmesiyle polietilen/kil nanokompozitlerin erime sıcaklığı ve kristalizasyon sıcaklığı gibi özelliklerinin de belirli ölçüde değiştiği gözlenmiştir. Polietilen/kil nanokompozitlerinin erime sıcaklıkları ve kristallenme sıcaklıkları saf LDPE/LLDPE karışımına kıyasla daha yüksek değerler göstermiştir.

Polietilen/kil nanokompozit filmlerin optik özellikleri incelendiğinde, Çizelge 5.3'te gösterildiği gibi referans filme en yakın parlaklık ve pusluluk değerleri Nanocor I.44P ve Nanocor I.30P killerinin %1 phr kullanımlarında elde edilmiştir. Ayrıca kil oranı arttıkça tüm nanokompozit filmlerin parlaklık değerlerinde düşüş, pusluluk değerlerinde artış olduğu tespit edilmiştir.

XRD analizleri incelendiğinde; kile ait olan karakteristik pik, grafiklerde gözlendiği için killerin tamamen yapraklanmış (exfoliated) hale geçemediği, sadece aralanmış tabakanın (intercalated) oluştuğu görülmektedir. Bunun sebebi; kompozit filmin içerisinde %65 oranında bulunan alçak yoğunluklu polietilenin dallanmış yapısından dolayı, killerin tabakaları tam olarak aralayamaması olabilir. Bu çalışmanın devamında; vida deviri, sıcaklık gibi ekstrüzyon parametreleri değiştirilerek, killerin daha iyi dağılımı ile yapraklanmış yapıya geçilebileceği düşünülmektedir.

Nanokil kullanımının ambalaj özelliklerini iyileştirdiği birçok çalışmada kanıtlanmıştır. Gıdanın raf ömrünün belirleyen en önemli özellik olan ambalajın, bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi sayesinde gıdaların raf ömrü artarken, tüketilmeden bozulan ürün miktarı da önemli miktarda azalış gösterecektir. Ayrıca oluşturulan nanokil filmler, çevre dostu ürün olduğu için gıda ambalaj malzemesi olarak kullanılabilmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Okada, A., Kawasumi, M., Karauchi, T. ve Kamigaito, O., (1987). "Nylon 6–Clay Hybrid", O. Poly. Prep., ACS Div. Poly.Chem., 28 (2): 447-450.

[2] Wei'an, Z., Dazhu, C., Quanbao, Z. ve Yue'e, F., (2003). "Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites", Polymer, 44: 7953–7961.

[3] Ray, S.S. ve Okamoto, M., (2003). "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", Progress in Polymer Science, 28: 1539-1641.

[4] Atayev, P., (2013). Poliolefinlerde Oksijen Gaz Geçirgenliğine Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.

[5] Autar, K. Kaw, (2006). Mechanics of Composite Materials, Second. Edition, Taylor & Francis.

[6] Chrissafis, K. ve Bikiaris, D., (2011). "Can Nanoparticles Really Enhance Thermal Stability of Polymers? Part I: An Overview on Thermal Decomposition of Addition Polymers", Thermochimica Acta 523: 1– 24.

[7] Celep, Ş., (2007). "Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ç.Ü.

[8] Alexandre, M. ve Dubois, P., (2000). "Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials", Material Science Engineering, 28: 1-63.

[9] Chen, B. ve Evans, J.R.G. (2005). "Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics", Carbohydrate Polymers, 61: 455-463.

[10] Zengin, F., (2010). Polipropilen/montmorillonit esaslı polimer/kil nanokompozitlerinde dolgu-matriks etkileşiminin iyileştirilmesi, Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 22-23.

[11] Akçay, D., (2009). "Poli(metil metakrilat)/bentonit nanokompozitin kütle polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmesi ve karakterizasyonu", Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 30-31.

[12] Cengiz, F., (2008). Preparation and Characterization of Recycled Polypropylene Based Nanocomposites, O.D.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

[13] Moad, G., (1999). "The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion", Progress Polymer Science, 24: 81-142.

[14] Vaia, R.A., Teukolsky, R.K. ve Giannelis E.P., (1994). "Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates", Chemical Materials, 6: 1017-1022.

[15] Yayla, S., (2007). Productıon and Characterızatıon of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[16] Deveci, S., (2005). Plastik Boru Üretimine Değişik Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 5-16.

[17] Brown, S.B., (1992). In: Reactive Extrusion: Principles and practice: "A survey of chemical reactions of monomers and polymers during extrusion processing", Hensen Publications, New York, USA.

[18] 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.

[19] Qian, G. ve Lan T., (2003). "Handbook of polypropylene and polypropylene composites", Edited by Harutun G. Karian, Second edition, Marcel Dekker, New york, pp.20.

[20] Garces, J.M., Moll, D.J., Bicerano, J., Fibiger, R. ve McLead, D.G., (2000). "Polymeric nanocomposites for automotive applications", Advanced Materials, 12: 1835-1839.

[21] Uçar, E., (2007). Ternary Nanocomposites of High Density, Linear Low Density and Low Density Polyethylenes, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[22] Üçüncü, M., (2007). Gıda Ambalajlama Teknolojisi, Meta Basım, Bornova-İzmir. 896s.

[23] Azeez, A.A., Rhee, K.Y., Park, S.J. ve Hui, D., (2013). "Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review, Composites: Part B", 45:308– 320.

[24] Murray, H.H., (1991). Overview-clay mineral applications, Applied Clay Science, 5: 379395.

[25] Utracki, L.A., (2004). “Clay-Containing Polymeric Nanocomposites”, Volume 1. Rapra Technology Limited, 530.

[26] Söylemez, A.E., (2007). Kopolimer/organosilikat hibrit nanokompozitlerin lamellararası kopolimerizasyon yöntemiyle sentez ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[27] Eczacıbaşı Esan, (2013). Nanokil Teknik Veri Kartı Raporu, Yayın No: 1, İstanbul.

[28] Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S. ve Rosa, M.D., (2008). “Biodegradable polymers for food packaging: a review,” Trends in Food Science & Technology, 19: 634 – 643.

[29] Jokela K., Vaananen A., Torkkeli M., Starck P., Serimaa R., Lofgren B. ve Seppala J., (2001). J. Polymer Science B., Polymer Physics, 39: 1860.

[30] Aranda, P. ve Ruiz-Hitzky, E., (1992). “Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials”. Chemical Materials, 4: 1395-1403.

[31] Durmuş, A., (2006). Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[32] Majeedi, K., Hassan, A. ve Bakar, A., (2013). “Influence of maleic anhydride-grafted polyethylene compatibiliser on the tensile, oxygen barrier and thermal properties of rice husk and nanoclay-filled low-density polyethylene composite films”, Journal of Plastic Film and Sheeting, 30(2): 120-140.

[33] Perez, M., Rivas, B., Miranda, K. ve Maldonado, A., (2014). “Low Density Polyethylene Nanocomposites with Passive and Active Barrier Properties”, Journal of the Chilean Chemical Society, 59(2): 2442-2446.

[34] Chang, M.K., (2015). “Mechanical properties and thermal stability of low-density polyethylene grafted maleic anhydride/montmorillonite nanocomposites”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 27: 96-101.

[35] Thomas, N.L. ve Tan, B., (2016). “A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites”, Journal of Membrane Science, 54: 595-612.

[36] Sabetzadeh, M., Bagheri, R. ve Masoomi, M., (2016). “Effect of nanoclay on the properties of low density polyethylene/linear low density polyethylene/thermoplastic starch blend films”, Carbohydrate Polymers, 141: 75-81.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ceren Alpaslan

Doğum Tarihi ve Yeri : 12.10.1991 – Eskişehir

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : cerenalpaslan@elifplastik.com.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lise	Matematik-Fen	Çatalca Anadolu Lisesi	2009

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2013-devam	Elif Plastik Ambalaj San.Tic. A.Ş.	Ar-Ge Mühendisi

YAYINLAR

Bildiri

1- Alpaslan, C. ve Deniz, S., (2016). “Preparation and Characterization of Polyethylene/Organoclay Nanocomposite Films for Food Packagings”, 46th IUPAC World Polymer Congress-Macro2016, 17-21 July, İstanbul.