



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KALSİYUM KARBONAT (CaCO₃) DOLGULU
POLİETİLEN FİLMLEİN HAZIRLANMASI VE
GEÇİRGENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Koray YURDAKUL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman

Prof.Dr. Ahmet KAŞGÖZ

Haziran, 2011

İSTANBUL


Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 5261 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu çalışma 26 /06/ 2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalı **Kimyasal Teknolojiler** programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



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



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



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



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



Yrd. Doç. Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER
İstanbul Üniversitesi (İ.Ü.)
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü yardım ve destekten dolayı saygıdeğer hocam Sayın Prof.Dr. Ahmet KAŞGÖZ 'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda her zaman ilgili ve yardımcı olan, bilgi ve deneyimlerini paylaşan Sayın Dr. Nevra ERCAN ve Sayın Yrd. Doç.Dr. Ali DURMUŞ 'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca, sabırla cihazların kullanımında yardımcı olan ve her gün dört saatlik yolculuğumda bana eşlik eden değerli arkadaşım Kimya Yüksek Mühendisi Ertan DOĞAN'a ve çalışmalarım boyunca yanımda olan güler yüzlü arkadaşım Eylem YALDIZLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın son yılında çeşitli aksiliklere rağmen destekleriyle her şeyin daha katlanılabilir olmasını sağlayan değerli arkadaşlarım Araş. Gör. Alper KAŞGÖZ'e, Gamze ÇETİN'e, Emine ESEN'e, Zehra ÖZBAŞ'a ve Nazlı SÖKMEN BEDEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan ve desteğini esirgemeyen aileme sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Koray YURDAKUL
Haziran, 2011

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ.....	IV
TABLO LİSTESİ.....	VII
SEMBOL LİSTESİ	VIII
ÖZET.....	X
SUMMARY	XI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	2
2.1. POLİMER KOMPOZİTLER	2
2.1.1. Polimer Kompozitlerin Sınıflandırılması	3
2.1.2. Polimer Kompozitlerin Özellikleri	4
2.1.3. Polimer Kompozitlerin Kullanım Alanları.....	6
2.1.4. Kompozitlerin Hazırlanış Yöntemleri	8
2.2. POLİMER KOMPOZİTLERDE KULLANILAN İNORGANİK DOLGU MADDELERİ	9
2.2.1. Kalsiyum Karbonat	10
2.2.2. Talk.....	10
2.2.3. Mika	11
2.2.4. Cam Elyaf.....	12
2.3. POLİETİLEN	12
2.4. KALSİYUM KARBONAT	15
2.4.1. Kalsiyum Karbonatın Özellikleri	15
2.4.2. Kalsiyum Karbonat Çeşitleri ve Üretimi.....	17
2.4.3. Kullanım Alanları	19
2.4.4. Kalsiyum Karbonatın Kaplanması.....	20
2.5. KALSİYUM KARBONAT DOLGULU POLİETİLEN FİLMLER VE ÖZELLİKLERİ	23
2.5.1. Geçirgenlik Özellikleri	23
2.5.2. Mekanik Ve Reolojik Özellikleri.....	28
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	34

3.1. MALZEME-KİMYASAL	34
3.2. CİHAZLAR VE YÖNTEMLER.....	35
3.2.1. <i>Çift Vidalı Ekstruder</i>	35
3.2.2. <i>Tek Vidalı Ekstruder</i>	38
3.2.3. <i>Gaz Geçirgenliği Ölçümleri.....</i>	39
3.2.4. <i>SEM Fotoğrafları</i>	41
3.2.5. <i>DSC Analizleri</i>	41
3.2.6. <i>Reolojik Ölçümler</i>	42
3.2.7. <i>Sünme (Creep) Testleri</i>	44
3.2.8. <i>Termogravimetri (Tg) Analizleri.....</i>	46
3.2.9. <i>FTIR Analizleri</i>	46
4.BULGULAR.....	47
4.1.FTIR	47
4.2.TGA	54
4.3.SEM.....	56
4.4. REOLOJİ.....	60
4.4.1. <i>Farklı Kalsiyum Karbonat Oranlarında Hazırlanan Kompozit Örneklerinin Uzama Testi Sonuçları</i>	60
4.4.2. <i>Farklı Oranlarda Hazırlanan Kalsiyum Karbonat/Polietilen Örneklerinin Sabit Uzama Altına Frekans Testi Sonuçları.....</i>	68
4.5. SÜNME TESTLERİ	78
4.6. GAZ GEÇİRGENLİK TESTLERİ	82
4.7. DSC ANALİZLERİ.....	83
5.TARTIŞMA VE YORUM	90
6. KAYNAKLAR	96
7. ÖZGEÇMİŞ.....	100

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Kompozit malzemelerin üretildikleri malzeme sınıfları.....	2
Şekil 2.2	: Fiber ve reçin içeren kompozit	3
Şekil 2.3	: Takviye elemanının şekline göre kompozit malzemelerin sınıflandırılması	5
Şekil 2.4	: Oluşan arayüzey bağlarının gösterimi	6
Şekil 2.5	: Polimerlerin tüketim oranları.....	7
Şekil 2.6	: PE çeşitlerinin sınıflandırılması	14
Şekil 2.7	: Kalsiyum karbonat Kristal yapıları.....	16
Şekil 2.8	: Kalsiyum karbonatın genel kristal yapısı	17
Şekil 2.9	: Stearik asit zincirinin açık gösterimi	21
Şekil 2.10	: Stearik asit kaplama oranının Young Modülüne etkisi	22
Şekil 2.11	: Çözünme-Difüzyon mekanizması	24
Şekil 2.12	: Polietilen film yoğunluğunun gaz geçirgenliği üzerine etkisi	25
Şekil 2.13	: Film kalınlığının gaz geçirgenliği üzerine etkisi	26
Şekil 2.14	: AYPE filmin geçirgenliğinin sıcaklığa bağlılığı	26
Şekil 2.15	: Su buharı geçirgenliğinin yoğunluğa göre değişimi.....	27
Şekil 2.16	: Üretim şeklinin su buharı geçirgenliğine etkisi.....	28
Şekil 2.17	: Farklı bağlayıcı ajanların PE/CaCO ₃ kompozitlerinin Young modüllerine etkisi.....	29
Şekil 2.18	: Young Modülünün kalsiyum karbonat miktarı ile değişimi.....	30
Şekil 2.19	: Bağlayıcı ajanların ve CaCO ₃ oranının darbe dayanımına etkisi	32
Şekil 2.20	: Bağlayıcı ajanların ve CaCO ₃ kompozisyonunun eriyik akış indeksine etkisi	33
Şekil 3.1	: Ekstruderin vida parçalarının dizilimi.....	35
Şekil 3.2	: Çift vidalı ekstruder hattı	36
Şekil 3.3	: (a) Vida ve kovan boyutları, (b) Tasarlanabilir vida parçaları.....	36
Şekil 3.4	: Kalsiyum karbonat (a) ve kompozit granülleri (b)	37
Şekil 3.5	: Cast film hattında üretilen filmler	37
Şekil 3.6	: ASTM D1434 yöntemine göre ölçüm yapan Gaz Geçirgenlik Test Sistemi.....	39
Şekil 3.7	: Gaz geçirgenliği test numunesi (maskelenmiş)	40
Şekil 3.8	: SII Exstar6000 DCS6200 marka DSC analiz cihazı.....	41
Şekil 3.9	: Dinamik, salınım rotasyonel reometre (paralel plaka)	42
Şekil 3.10	: SII Exstar6000 DMS6100 Dinamik mekanik analiz cihazı.....	44
Şekil 3.11	: Kuvvet altında sünme ve gevşemenin zamana göre gösterimi	44
Şekil 4.1	: FilmPlus isimli kalsiyum karbonat örneğinin FTIR analizi ile yüzey kaplamasının belirlenmesi	46
Şekil 4.2	: Turkcarb 1C isimli kalsiyum karbonat örneğinin FTIR analizi ile yüzey kaplamasının belirlenmesi	47

Şekil 4.3	: Turkcarb 2KC isimli kalsiyum karbonat örneğinin FTIR analizi ile yüzey kaplamasının belirlenmesi	47
Şekil 4.4	: Turkcarb 1 isimli kalsiyum karbonat örneğinin FTIR analizi ile yüzey kaplamasının belirlenmesi	48
Şekil 4.5	: Precarb 400 isimli kalsiyum karbonat örneğinin FTIR analizi ile yüzey kaplamasının belirlenmesi	48
Şekil 4.6	: FilmPlus isimli kalsiyum karbonat numunesinin kristal yapısının FTIR ile incelenmesi	49
Şekil 4.7	: Turkcarb 1C isimli kalsiyum karbonat numunesinin kristal yapısının FTIR ile incelenmesi	49
Şekil 4.8	: Turkcarb 2KC isimli kalsiyum karbonat numunesinin kristal yapısının FTIR ile incelenmesi	50
Şekil 4.9	: Turkcarb 1 isimli kalsiyum karbonat numunesinin kristal yapısının FTIR ile incelenmesi	50
Şekil 4.10	: Precarb 400 isimli kalsiyum karbonat numunesinin kristal yapısının FTIR ile incelenmesi	51
Şekil 4.11	: Filmplus örneğinin yüzey kaplama miktarının TGA ile belirlenmesi	52
Şekil 4.12	: Turkcarb 1C örneğinin yüzey kaplama miktarının TGA ile belirlenmesi	53
Şekil 4.13	: Turkcarb 2KC örneğinin yüzey kaplama miktarının TGA ile belirlenmesi	53
Şekil 4.14	: Precarb 400 örneğinin yüzey kaplama miktarının TGA ile belirlenmesi	54
Şekil 4.15	: kalsiyum karbonatların toz haldeki SEM görüntüleri	55
Şekil 4.16	: F60 film örneğinin kesitinden çekilen SEM görüntüleri	56
Şekil 4.17	: PR40 film örneğinin kesitinden çekilen SEM görüntüleri	57
Şekil 4.18	: T60 film örneğinin kesitinden çekilen SEM görüntüleri	58
Şekil 4.19	: Turkcarb FilmPlus ile farklı oranlarda hazırlanan kompozit malzemelerin uzama testi [modül G' – uzama $\gamma\%$]	59
Şekil 4.20	: Turkcarb FilmPlus ile hazırlanan numunelerin Plato Modüllerinin (G'_p) ve Kritik uzama değerlerinin (γ_c) dolgu oranına bağlılığı	60
Şekil 4.21	: Turkcarb 1 ile farklı oranlarda hazırlanan kompozit malzemelerin uzama testi [modül G' – uzama γ_c]	60
Şekil 4.22	: Turkcarb 1 ile hazırlanan numunelerin Plato Modüllerinin (G'_p) ve Kritik uzama değerlerinin (γ_c) dolgu oranına bağlılığı	61
Şekil 4.23	: Turkcarb 1C ile farklı oranlarda hazırlanan kompozit malzemelerin uzama testi [modül G' – uzama γ_c]	62
Şekil 4.24	: Turkcarb 1C ile hazırlanan numunelerin Plato Modüllerinin (G'_p) ve Kritik uzama değerlerinin (γ_c) dolgu oranına bağlılığı	62
Şekil 4.25	: Turkcarb 2KC ile farklı oranlarda hazırlanan kompozit malzemelerin uzama testi [modül G' – uzama γ_c]	64
Şekil 4.26	: Turkcarb 2KC ile hazırlanan numunelerin Plato Modüllerinin (G'_p) ve Kritik uzama değerlerinin (γ_c) dolgu oranına bağlılığı	64
Şekil 4.27	: Precarb 400 ile farklı oranlarda hazırlanan kompozit malzemelerin uzama testi [modül G' – uzama γ_c]	65
Şekil 4.28	: Precarb 400 ile hazırlanan numunelerin Plato Modüllerinin (G'_p) ve kritik uzama değerlerinin (γ_c) dolgu oranına bağlılığı	66
Şekil 4.29	: Turkcarb FilmPlus ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan örneklerde	

	saklanan modülün (G') frekans (ω) ile değişimi.....	68
Şekil 4.30	: Turkcarb 1 ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') frekans (ω) ile değişimi	69
Şekil 4.31	: Turkcarb 1C ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') frekans (ω) ile değişim	69
Şekil 4.32	: Turkcarb 2KC ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') frekans (ω) ile değişim	70
Şekil 4.33	: Precarb 400 ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') frekans (ω) ile değişim	70
Şekil 4.34	: Farklı özelliklikte %50 (ağ) kalsiyum karbonat içeren numunelerin saklanan modülün (G') frekans (ω) ile değişim	71
Şekil 4.35	: Turkcarb FilmPlus kalsiyum karbonat ile farklı oranlarda hazırlanan örneklerin viskozitelerinin (η) frekans (ω) ile değişimi	74
Şekil 4.36	: Turkcarb 1 kalsiyum karbonat ile farklı oranlarda hazırlanan örneklerin viskozitelerinin (η) frekans (ω) ile değişimi	74
Şekil 4.37	: Turkcarb 1C kalsiyum karbonat ile farklı oranlarda hazırlanan örneklerin viskozitelerinin (η) frekans (ω) ile değişimi	75
Şekil 4.38	: Turkcarb 2KC kalsiyum karbonat ile farklı oranlarda hazırlanan örneklerin viskozitelerinin (η) frekans (ω) ile değişimi	75
Şekil 4.39	: Precarb 400 kalsiyum karbonat ile farklı oranlarda hazırlanan örneklerin viskozitelerinin (η) frekans (ω) ile değişimi	76
Şekil 4.40	: Sünme testlerinde makine yönünde (MY) ve çapraz yönde (ÇY) filmlerin kesimi	78
Şekil 4.41	: F60 numunesinin farklı germe oranlarında sünme testi [uzama %, zaman, dakika]	78
Şekil 4.42	: T60 numunesinin farklı germe oranlarında sünme testi [uzama %, zaman, dakika]	79
Şekil 4.43	: Farklı kalsiyum karbonatların 60% (ağ) dolgu oranında sünme davranışları	80
Şekil 4.44	: F60-G1 numunesinde germe yönünün sünme davranışına etkisi.....	80
Şekil 4.45	: 2KC numunesinin kristallenme ekzotermi	82
Şekil 4.46	: F numunesinin kristallenme ekzotermi	83
Şekil 4.47	: PR numunesinin kristallenme ekzotermi	83
Şekil 4.48	: T numunesinin kristallenme ekzotermi.....	84
Şekil 4.49	: TC numunesinin kristallenme ekzotermi	84
Şekil 4.50	: 2KC numunesinin erime endotermi	85
Şekil 4.51	: F numunesinin erime endotermi.....	85
Şekil 4.52	: PR numunesinin erime endotermi	86
Şekil 4.53	: T numunesinin erime endotermi	86
Şekil 4.54	: TC numunesinin erime endotermi.....	87
Şekil 5.1	: PR30 numunesinin kritik frekans değerinin (ω_c) okunması.....	92
Şekil 5.2	: PR40 numunesinin kritik frekans değerinin (ω_c) okunması.....	93
Şekil 5.3	: PR50 numunesinin kritik frekans değerinin (ω_c) okunması.....	93

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Polimer kompozitlerin sektörlere göre tüketim yüzdeleri.....	7
Tablo 2.2	: Talkın karakteristik özellikleri	11
Tablo 2.3	: Kullanım alanları ve miktarlarına göre PE çeşitleri	13
Tablo 2.4	: Polietilen çeşitlerine göre kullanım alanları	14
Tablo 2.5	: Kalsiyum karbonatın kimyasal kompozisyonu	15
Tablo 2.6	: Doğal (GCC) kalsitin temel özellikleri	16
Tablo 2.7	: Türkiyede kalsit kullanımının sektörlere dağılımı	19
Tablo 2.8	: Kalsiyum karbonat kristal yapılarına göre temel uygulama alanları.....	20
Tablo 2.9	: Yüzey kaplama işleminin kristalizasyona etkisi	22
Tablo 2.10	: Ambalajın geçirgenlik özellikleriyle bağlantılı ürün reaksiyonları.....	23
Tablo 2.11	: Başlıca gıdaların duyarlılık dereceleri.....	24
Tablo 2.12	: Kalsiyum karbonat içeriğinin çekme dayanımının etkisi	30
Tablo 3.1	: AYPE'nin özellikleri.....	34
Tablo 3.2	: Kalsiyum Karbonatların kimyasal içeriği.....	34
Tablo 3.3	: Kalsiyum karbonatların karakteristik özellikleri.....	35
Tablo 3.4	: AYPE/Kalsiyum Karbonat kompozitlerinin ağırlık % oranı	38
Tablo 3.5	: Hazırlanan filmlerin kompozisyonları ve germe oranları	38
Tablo 4.1	: Farklı kalsiyum karbonat türleri ile farklı oranlarda hazırlanan numunelerin plato modülleri ve kritik uzama değerleri	67
Tablo 4.2	: Sabit frekansta ($\omega=0.1$) farklı kalsiyum karbonatların değişen dolgu oranlarının saklanan modüle (G') etkisi	73
Tablo 4.3	: Örneklerin, Cross Modeline göre hesaplanan sıfır kesme hızı viskoziteleri	76
Tablo 4.4	: Hazırlanan filmlerin oksijen gazı geçirgenlikleri.....	81
Tablo 4.5	: Kalsiyum karbonat dolgulu örneklerin kristallenme ve erime sıcaklıkları	88
Tablo 5.1	: Farklı özellikte ve oranlarda hazırlanmış kalsiyum karbonat/polietilen kompozitlerinin çakışma frekansları	94

SEMBOL LİSTESİ

PE	: polietilen
AYPE	: alçak yoğunluklu polietilen
YYPE	: yüksek yoğunluklu polietilen
PP	: polipropilen
PVC	: polivinil klorür
PET	: polietilen teraftalat
PS	: polistiren
TPE	: termoplastik elastomer
DAYPE	: doğrusal alçak yoğunluklu polietilen
UYMAPE	: ultra yüksek yoğunluklu polietilen
EVA	: etilen vinil asetat
KPB	: karboksillenmiş polibütadien
CaCO₃	: kalsiyum karbonat
GCC	: doğal kalsiyum karbonat (ground calcium carbonate)
PCC	: çöktürülmüş kalsiyum karbonat (precipitated calcium carbonate)
CaSt₂	: kalsiyum stearat
C₂H₂	: etilen gazı
O₂	: oksijen gazı
P	: gaz geçirgenliği
P₀	: eksponansiyel sabiti
T	: mutlak sıcaklık
E	: aktivasyon enerjisi
σ_{yc}	: kompozitin akma anındaki gerilimi
σ_{ym}	: matrisin akma anındaki gerilimi
V_f	: dolgu maddesinin hacimce oranı
B_y	: polimer-dolgu arasındaki Pikanszky parametresi
l	: ara faz kalınlığı
ρ_f	: dolgunun yoğunluğu
A_f	: dolgunun spesifik alanı
σ_{yi}	: ara yüzeyin akma anındaki gerilimi
σ_{rm}	: matrisin kopma anındaki gerilimi
σ_{rc}	: kompozitin kopma anındaki gerilimi
α	: taneciklerin dizilişine bağlı sabit
D	: difüzyon katsayısı
S	: çözünürlük parametresi
T_m	: erime sıcaklığı
T_c	: kristallenme sıcaklığı
X_c	: kristalizasyon derecesi

ΔH_m	: erime entalpisi (J/g)
ω	: frekans (rad/s)
γ	: uzama hızı
γ_0	: başlangıç uzaması
δ	: hareket modülü (G''/G')
G'	: saklanan modül
G''	: kayıp modül
G^*	: kompleks modül
Ω	: rotasyon
R	: plaka çapı
h	: örnek kalınlığı
F_z	: dik kuvvet
η^*	: dinamik viskozite
ε	: uzama
E_M	: Maxwell modelinin modülü
E_K	: Kelvin modelinin modülü
η_M	: Maxwell modelinin viskozitesi
η_K	: Kelvin modelinin viskozitesi
t	: zaman
$G' \alpha \gamma^0$: modülün lineer viskoelastik davranış gösterdiği uzama aralığı
$G'_{100} \alpha \phi^0$: yüksek frekanslarda saklanan modülün dolgu oranından bağımsız olması
γ_c	: kritik uzama
G'_{plato}	: plato modülü
$\eta(\omega)$: frekans testinde ölçülen viskozite
$\eta(\gamma)$: uzama testinde ölçülen viskozite
C	: Cross uyumluluk katsayısı
m	: kesme incelmesi sabiti
η_0	: sıfır kesme hızındaki viskozite
η_∞	: sonsuz kesme hızındaki viskozite
MY	: makine yönünde
CY	: çapraz yönde
ω_c	: çakışma frekansı
ϕ	: dolgu oranı

ÖZET

KALSİYUM KARBONAT (CaCO₃) DOLGULU POLİETİLEN FİMLERİN HAZIRLANMASI VE GEÇİRGENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada, farklı tipteki kalsiyum karbonatlar ile değişik oranlarda AYPE (alçak yoğunluklu polietilen) kompozitleri çift vidalı ekstruder kullanılarak hazırlanmış, kompozitlere ait filmler ise tek vidalı ekstrudere bağlı film çekme hattından elde edilmiştir.

Dolgu boyutunun ve yapısının kompozit özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla, farklı ortalama tanecik boyutlarına sahip, yüzey kaplama işlemi uygulanmış veya uygulanmamış ve kristal yapıları farklı ticari kalsiyum karbonatlar (Turkcarb[®] FilmPlus, Turkcarb[®] 2KC, Turkcarb[®] 1C, Turkcarb[®] 1 ve Schaefer Precarb[®] 400) kullanılmıştır.

Toz haldeki ticari kalsiyum karbonatların yüzey kaplama özellikleri kalitatif ve yarı kantitatif olarak Fourier-Infrared Spektroskopi (FTIR) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı ile saptanmıştır. Çift vidalı ekstruder kullanılarak hazırlanan kompozitlerin reolojik ve fiziksel özellikleri salınımlı rotasyonel reometre (AR-G2) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazları ile incelenmiştir. Yüksek dolgu oranında tek vidalı ekstrudere bağlı film hattında farklı germe oranlarında hazırlanan filmlerin sünme davranışları Dinamik Mekanik Analiz (DMA) cihazı ile ölçülmüş ve gaz (O₂) geçirgenlik testleri yapılmıştır.

Kalsiyum karbonatın, elde edilen kompozitin lineer viskoelastik bölgedeki reolojik davranışları üzerine etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Yüzey kaplama işleminin kompozitin modülünü yükselten etkisi belirgin şekilde gözlenmiştir. Yüzey kaplama işlemi görmemiş kalsiyum karbonat kullanılarak hazırlanan yüksek oranda dolgu içeren malzemelerin çok düşük uzama değerlerinde lineer viskoelastik davranıştan saptığı görülmüştür. Kalsiyum karbonatın kompozit içerisindeki oranının artmasıyla malzemelerin dinamik viskozitelerinin ve saklanan modül değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

Eriyik reometresinde elde edilen sonuçlar sünme ve gaz geçirgenlik testlerinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak, kompozit içerisindeki uyumluluğun ya da uyumsuzluğun sonuçlar üzerindeki etkisi tartışılmıştır.

SUMMARY

PREPARATION OF CALCIUM CARBONATE (CaCO₃) FILLED POLYETHYLENE FILMS AND INVESTIGATION OF THEIR PERMEABILITY PROPERTIES

In this study, LDPE composites with different calcium carbonate types and compositions are prepared by using a twin-screw extruder, and films of these composites are obtained by using a cast film line which is connected to a single-screw extruder.

To investigate the effect of filler size and structure on properties of composites, calcium carbonate (Turkcarb[®] FilmPlus, Turkcarb[®] 2KC, Turkcarb[®] 1C, Turkcarb[®] 1 and Schaefer Precarb[®] 400) with different crystal shapes, mean particle size and surface modification ratio have been used.

Surface modification properties of powdered commercial calcium carbonate samples were determined qualitatively and semi-quantitatively by using Fourier-Infrared Spectroscopy (FTIR) and Thermogravimetric Analysis (TGA). Rheological and physical properties of composites, prepared using a twin-screw extruder, were investigated by oscillating rotational rheometer (AR-G2) and Differential Scanning Calorimeter (DSC). Creep behavior of highly filled films which were obtained from a cast film line (connected to a single-screw extruder) were pointed out with Dynamic mechanical Analysis (DMA) and gas (O₂) permeability test were done.

Effect of calcium carbonate on rheological behavior was investigated particularly in linear viscoelastic region. Increase in modulus of composites, caused by surface modification process, is observed clearly. Materials with high filler content exhibit deviation from linear viscoelastic behavior even in very low strain values. Increase in dynamic viscosity and storage modulus with increasing calcium carbonate ratio was seen.

Compatibility or incompatibility of composites were discussed by comparing the results obtained from melt rheometer and gas permeability tests.

1. GİRİŞ

Endüstride kullanılan geleneksel kompozit malzemelere (metal, seramik vb.) kıyasla daha ucuz ve kolay işlenebilir malzemelere olan ilgi son yıllarda artış göstermiştir. Bu amaçla polimer kompozit malzemeler üzerinde daha fazla araştırma yapılmaktadır. İstenilen şekil ve özelliklerde ürünlerin daha kolay üretilebiliyor olması, hafif ve ucuz olmaları bu malzemelerin metal kompozitlere kıyasla bir adım öne çıkmalarını sağlamaktadır.

Mikro boyutlu kalsiyum karbonat (CaCO_3) dolgulu malzemeler otomotiv, tekstil, çatı membranları ve film uygulamalarında en çok tercih edilen malzemeler arasındadır. Kalsiyum karbonatın inert, kolay bulunabilir ve ucuz olması bu ilginin temel sebebidir. Bunun yanı sıra kalsiyum karbonat dolgusu malzemenin kopma anındaki gerilimi ve Young modülünü arttırmaktadır.

Bu tez çalışmasında son yıllarda endüstride yaygın olarak kullanılan kalsiyum karbonat dolgulu polietilen kompozitlerinin reolojik davranışları incelenmiştir. Özellikle yüksek dolgu (50-60%) içeren kompozitlerin eritik davranışlarının incelenmesi endüstriyel üretim şartlarının belirlenebilmesi ve optimizasyonunun yapılabilmesi için önem arz etmektedir.

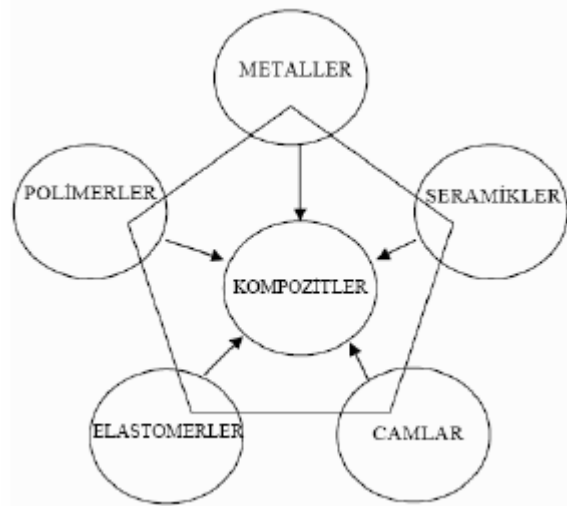
Bu çalışma kapsamında farklı tipteki ticari kalsiyum karbonatlar kullanılarak özellikle yüksek dolgulu CaCO_3 /AYPE (*alçak yoğunluklu polietilen*) kompozitlerinin eriyik reolojilerinin yanı sıra erime ve kristallenme davranışları incelenmiştir. Yüksek dolgu içeriğindeki (60%) örneklerden değişik germe oranlarında filmler hazırlanarak gaz (O_2) geçirgenlik testleri yapılmıştır. Ayrıca elde edilen filmlerin sabit sıcaklık ve yük altındaki davranışları sünme testleri ile incelenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİMER KOMPOZİTLER

Kompozit malzemeler, ürüne farklı ve özgün özellikler kazandırmak amacıyla sabit bir faz içerisine çeşitli dolguların katılmasıyla elde edilen çok fazlı sistemlerdir. Bu sayede bileşenlerin ayrı ayrı sahip olmadıkları bazı özellikler sisteme kazandırılabilir.

Malzemeler cinsine göre; seramik, metalik, polimerik, elastomer ve cam malzemeler olarak sınıflandırılabilirler. Kompozit malzemeler son yıllardaki gelişmelerle birlikte ayrı bir sınıf olarak değerlendirilebilecekleri gibi, diğer türlerin alt sınıfı olarak görülebilmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Kompozit malzemelerin üretildikleri malzeme sınıfları

Kompozit malzemeler bir matris içinde katkı/dolgu malzemesinin dağılımı ile oluşmaktadır. Polimer kompozit tanımı ise genel olarak organik veya inorganik katkılarla elde edilen polimer karışımlarını kapsamaktadır. Dolgu malzemeleri elyaflar, tanecikler veya tabakalı yapılar olabilmektedir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Fiber ve reçine içeren kompozit

Polimer kompozitler, düşük yoğunlukları, sertlikleri, yüksek mukavemetleri, iyi sünme dirençleri, düşük sürtünme katsayıları, iyi aşınma dirençleri, darbe dayanımları ve kimyasal dayanım gösterme gibi özellikleri sayesinde ön plana çıkmıştır. Pek çok alanda uzun yıllardır kullanılmalarına rağmen, polimer kompozitler özellikle 1960'lerden itibaren sanayide de yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

2.1.1. Polimer Kompozitlerin Sınıflandırılması

Kompozit malzemeler kullanılan takviye elemanının şekline göre beş sınıfa ayrılırlar. Bunlar partikül takviyeli, fiber takviyeli, levhasal, tabakalı ve doldurulmuş kompozit malzemelerdir. Şekil 2.3'de bu yapılar görülmektedir.

Partikül takviyeli kompozitler

Partikül takviyeli kompozitler, makroskobik veya mikroskobik partiküllerin matris ile oluşturdukları malzemelerdir. Ortalama görülen parçacık boyutu 1 mm'den büyük ve takviye hacim oranı genelde %50'den fazladır.

Fiber takviyeli kompozitler

Fiber takviyeli malzemelerde matris kompozite gelen yükü fibere iletir, yükün çoğu fiber tarafından taşınır ve özellikleri anizotropiktir. Fiber formları; örgülü, şerit fitil (kısa veya uzun) veya tabakalar halinde yönlü olarak kullanılır.

Levhasal kompozitler

Matris fazı içindeki levha şekilli takviye elemanlarından oluşur. Al-grafit sistemi levhalar; pullar, cam, mika ve metal olabilir. En çok bilineni AlB₂ levhalardır.

Tabakalı kompozitler

Tabakalı kompozitler farklı bileşenli plakaların sandviç (üst üste) şeklinde birleştirilmesiyle elde edilir. Bu kompozitleri matris içerisine rastgele yönlenmiş, tek yönlü veya çift yönlü fiber takviyeli tabakalardan oluşmaktadır.

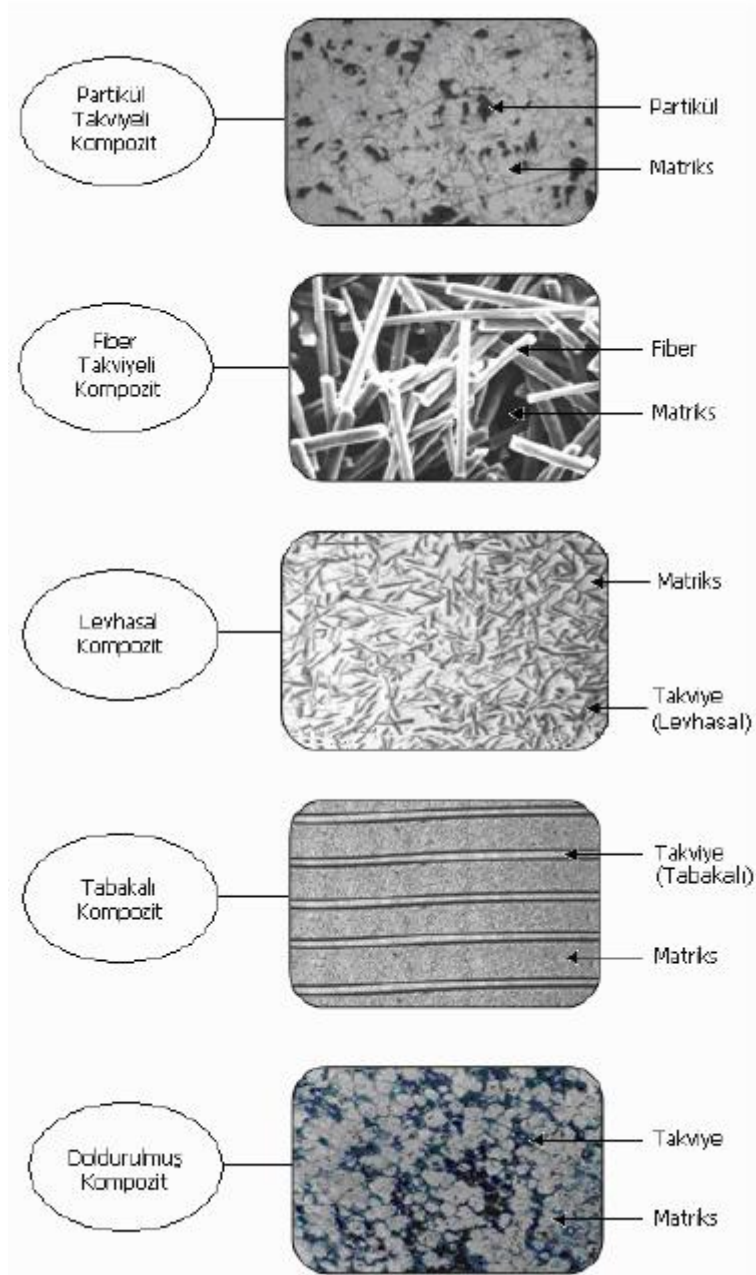
Doldurulmuş kompozitler

Sürekli bir iskelet yapıya sahip takviye malzemesi formunun matris bir malzeme ile doldurulmasından üretilir. Matris malzemesinin daha önceden hazırlanmış preform (köpük) yapıya basınçlı, basınçsız ya da döküm yoluyla emdirilmesinden elde edilir.

2.1.2. Polimer Kompozitlerin Özellikleri

Polimer kompozitleri kolay işlenebilirlikleri, hafif olmaları, darbe dayanımları ve sert yapıları gibi özellikleri sayesinde metal ve seramik kompozitlere göre ön plana çıkmışlardır. Polimer kompozitlerin çalışma alanlarını kısıtlayan en önemli faktör kompoziti oluşturan polimer malzemenin yapısına bağlı olarak sıcaklıktır.

Kimyasal direnç ve çevresel stres çatlaması da yine polimerin özelliklerine bağlı bir durumdur. Benzer şekilde nem de çalışmaları kısıtlayan bir diğer unsurdur. Özellikle hidrofilik gruplar içeren dolgular kompozitin daha fazla nem absorblamasına neden olmaktadır. Bu durum ürünün su absorplayarak şişmesine ve boyutsal kararlılığın bozulmasına yol açmaktadır..



Şekil 2.3: Takviye elemanının şekline göre kompozit malzemelerin sınıflandırılması

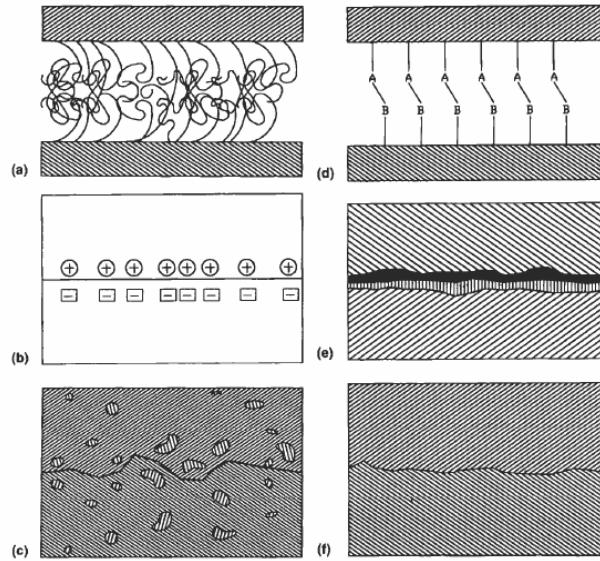
Eklenen dolgu malzemesinin boyutu ve şekli, yüzdesi, ara yüzlerdeki etkileşimi (Şekil 2.4) ve üretim şartları, polimer kompozitlerin nihai özelliklerinde etkili olmaktadır. Kompozit malzemelerin davranışları incelendiğinde polimer matrisin ve dolgu maddesinin yapı içerisinde farklı görevler aldıkları görülmektedir. Bir kompozit içinde katkı maddesinin esas görevleri;

- Yükü taşımak (Yapısal kompozitlerde malzemeye uygulanan yükün % 70-90 ını taşıyan katkının kendisidir)

- Sertlik, mekanik dayanım, ısıl kararlılık ve diğer yapısal özellikler kazandırmak
- Kullanılan katkının çeşidine göre malzemeye elektrik iletkenliği ya da yalıtkanlığı sağlamaktır.

Kompozit matrisini oluşturan polimerin esas görevleri ise;

- Matris malzemesi katkı maddesini birbirlerine bağlayarak, oluşan yükün de aktarılmasını sağlamak
- İzolasyon görevi yaparak çatlakların oluşmasını önlemek
- Yüzey kalitesini arttırmak ve istenen şeklin oluşumuna imkan sağlamak
- Katkı maddesine kimyasal saldırılara ve mekanik hasara karşı koruma sağlamak
- Seçilen matris malzemenin türüne göre kırılma ya da esneklik özellikleri sağlamaktır.



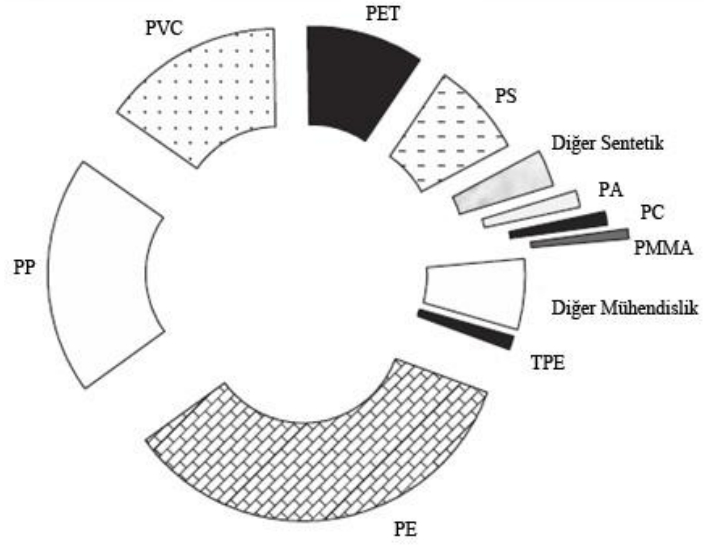
Şekil 2.4: Oluşan arayüzey bağlarının gösterimi

(a) moleküler karmaşıklık, (b) elektrostatik çekim, (c) elementlerin birbirleri içine difüzyonu, (d) A ve B gruplarının birbirlerine ve diğer yüzeylere kimyasal reaksiyonla bağlanması, (e) yeni bir bileşik yada bileşiklerin eldesi ile sonuçlanan kimyasal reaksiyon, (f) mekanik kenetlenme. [1]

2.1.3. Polimer Kompozitlerin Kullanım Alanları

Polimer kompozit malzemelerin kullanımı otomotiv bileşenleri, spor malzemeleri, uzay araçları, tüketim ürünleri, deniz ve petrol endüstrisi dahil olmak üzere pek çok alanda hızla artmaktadır.

Ambalaj edüstrisinde başlıca metal, cam ve plastik malzemeler kullanılmaktadır. Bunun içerisinde en önemli payı %30'dan fazla kullanım ile termoplastikler oluşturmaktadır. Bu oran Avrupa'daki tüketim miktarları dikkate alındığında %37'ye yükselmekte ve termoplastiklerin en yoğun kullanım alanını oluşturmaktadır [2]. Şekil 2.5'de gösterildiği gibi plastik kompozit alanında PE ve onu takiben PP en çok kullanılan polimerler arasında yer almaktadırlar.



Şekil 2.5: Polimerlerin tüketim oranları

Avrupada plastikler için ikinci büyük pazarı bina ve inşaat sektörü oluşturmaktadır (Tablo 2.1). Ambalaj endüstrisinin ardından gelen inşaat alanında, tüm plastiklerin %25'i kullanılmaktadır.

Tablo 2.1: Polimer kompozitlerin sektörlere göre tüketim yüzdeleri

Market	%
Ambalaj	37-39
İnşaat ve Sivil Mühendislik	18-24
Otomotiv ve Ulaşım	8-13
Elektrik ve Elektronik	7-9
Spor ve Günlük	2-5
Mobilya	2-4
Tarım	2
Medikal	1
Diğer	7-11
TOPLAM	100

Otomotiv sektöründe polimer kompozitlerin kullanılmaya başlanması ile birlikte daha hafif araçların üretilmesi mümkün olmuştur. Ayrıca kompozit malzemeler elektrik-elektronik uygulamalarında, uzay araç gereçlerinde, medikal alanlarda, suni deri, ayakkabı tabanı, eldiven, tente, esnek hortum, spor malzemeleri, laboratuvar ekipmanları, duvar kağıtları, iç ve bahçe mobilyaları, bahçe uygulamaları, ev ürünleri, denizcilik alanı, tren ve oyuncaklar gibi geniş bir yelpazede kullanılmaktadırlar.

2.1.4. Kompozitlerin Hazırlanış Yöntemleri

1. Eş-anlı (In-situ) Polimerizasyon Yöntemi: Bu yöntemde birinci aşamada monomer/monomerler uygun ortamda (eriyikte ya da çözeltide) ve şartlarda dolgu ile karıştırılarak iyi bir dağılım sağlanır. Takiben bu dispersiyon şartlarında polimerizasyon gerçekleştirilir. Dolgu yüzeyinde büyüyen polimer zincirleri nedeniyle dolgu tabakaları açılır ve polimer matris içinde dağılır. Polimerizasyon reaksiyonu katılma, kondenzasyon ve halka açılması şeklinde olabileceğinden, polistiren, poliakrilatlar gibi vinil polimerlerin nanokompozitlerinin veya poliester, poliamid gibi polimerlerin kompozitlerinin hazırlanmasında kullanılır. Literatürde, özellikle poliolefin-kil kompozitlerinin in-situ polimerizasyon yöntemi ile eldesine ilişkin çalışmalar bulunmakla birlikte, genellikle karmaşık “dolgu-reaksiyon sistemi-katalizör-proses” ilişkileri ve yöntemin zorluğu nedeniyle tercih edilmemektedir.
2. Eriyikte Harmanlama Yöntemi: Sanayide en çok tercih edilen kompozit hazırlama yöntemidir. Endüstriyel polimer işleme yöntemlerinden birisi olarak plastik ve kompozit malzemelerin şekillendirilmesi için oldukça pratiktir. Bu yöntemde kullanılan sistemler çeşitli tipteki ekstruderlerdir. Ancak ekstruderde dolgunun kalma süresi genellikle şekillendirme proseslerinde kısa olduğundan, bu sürede dolgunun etkin olarak dağılmaması sonucu homojen bir polimer kompozit karışımı elde edilemeyebilir. Bunun yanı sıra PET gibi yüksek erime sıcaklığına sahip polimerler kullanıldığında, katkı tabakaları arasında bazı organik grupların bozunması sonucunda katkı tabakalarının daralması ve polimer matrisinin difüzyonunun güçleşmesi gibi sorunlar gözlenebilir.

3. Çözeltide Harmanlama Yöntemi: Bu yöntemde polimerin uygun bir çözeltisi hazırlanır. Uyumlaştırıcı kullanılıyor ise önce polimer-uyumlaştırıcı çözeltisi hazırlanır. Takiben kullanılacak olan katkı ilave edilerek karıştırılır ve çözücü uzaklaştırıldığında polimer kompoziti elde edilir. Bu yöntemde etkin parametreler, polimer çözeltisinin konsantrasyonu, viskozitesi ve karıştırma şartlarıdır. Bu yöntem dağılmanın maksimum olduğu en ideal yöntem olmasına karşın fazla miktarda çözücü kullanımı olduğundan ekonomik değildir. Ancak kil katkılı lateks ve boya dispersiyonlarının hazırlanması için tercih edilmektedir.

2.2. POLİMER KOMPOZİTLERDE KULLANILAN İNORGANİK DOLGU MADDELERİ

Dolgu malzemeleri plastik sanayinde özellikle maliyetlerin düşürülebilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Polietilen ürünlerde kullanılan 20 % (ağ.) kalsiyum karbonat yaklaşık olarak % 5-7 oranında maliyeti düşürebilmektedir. Ancak kalsiyum karbonat ve diğer bazı ucuz dolgu malzemelerinin dışındaki dolgular maliyet açısından önemli bir etki gösterememektedir. Bunun nedeni dolguların kullanımı sonucu genel olarak ortaya çıkan viskozite artışı, dispersiyon problemi ve buna bağlı olarak zorlaşan proses koşullarıdır. Bu zorlukların giderilebilmesi için gerekli olan proseslerin sağlanması, yüzey kaplama işlemlerinin uygulanması ve yardımcı ajanların eklemesi maliyeti arttırmaktadır.

Polimer kompozitlerde kullanılan dolgu malzemelerinin seçimindeki bir diğer faktör de ürünün kullanım alanı ve koşullarıdır. Bunun nedeni maliyeti azaltmanın yanında kullanılan dolgunun son ürünün mekanik ve reolojik özelliklerini değiştirmesidir. Bu amaçla polimer kompozitlerle yaygın olarak kullanılan inorganik dolgu malzemeleri kalsiyum karbonat, talk [3,4], mika [5,6], cam elyaf [7,8] ve killerdir [9,10].

2.2.1. Kalsiyum Karbonat

Ağırlıkça kullanım baz alındığında, kalsiyum karbonat kullanımı dünya çapında %65'lik bir oranla dolgu maddeleri arasında baskın konumdadır. Kullanım alanları incelendiğinde de en yaygın kullanıma sahip dolgu maddesidir. En önemli kullanım sebepleri ucuz olması, kolay bulunabilmesi, beyazlığı ve inertliğidir.

Toplam kalsiyum karbonat kullanımının %60'ı polivinil klorür (PVC) ürünlerindedir. Bu ürünler geleneksel PVC yer döşemelerinden, kablolar, borulardan, duvar kağıtlarına kadar pek çok uygulamada yer almaktadır. Poliesterlerle kullanılan kalsiyum karbonat ise toplam tüketimin %20'sini oluşturmaktadır. İyi yüzey işlemi istenen durumlarda küçük tanecik boyutuna sahip olan dolgular tercih edilmektedir. Poliolefin filmlerde ise başta polietilen (PE) ve polipropilen (PP) olmak üzere toplam kalsiyum karbonat tüketiminin %10'u gerçekleşmektedir. Özellikle film uygulamalarında kullanılmak üzere polietilen masterbatchler kalsiyum karbonat ile hazırlanmaktadır.

2.2.2. Talk

Talk dünya çapında doğal olarak bulunan ve sabuntaşı olarak bilinen kayaçların ana bileşenidir. Birleşik Devletler'de, Montana madenlerinde % 85-95 oranında talk bulunurken; NewYork, Vermont ve Kanada madenlerinde % 35-60 oranında talk bulunmaktadır. Geri kalan kısmı ise magnezyum karbonat oluşturmaktadır. En saf talk Montana madenlerinde bulunurken, en beyaz talk ise California'daki madenlerden alınabilmektedir .

Talk doğada gri, yeşil, mavi, pembe ve hatta siyah renkte bulunabilir. Saf talk $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ formülü ile gösterilen hidratlı magnezyum silikattır (Şekil 2.6). Yapısında bulunan plakalar zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlı olduğundan düşük kesme kuvveti uygulandığında kolaylıkla bağları kopar ve dolgunun yapı içerisinde daha kolay dağılmasına neden olur. Bu özelliği ile kaydırıcı olarak kullanılabilir. Hidrofobik yüzeyi polimer ile daha iyi dağılmasını sağlamaktadır. Daha yüksek hidrofobiklik istendiği durumlarda çinko stearat ile kaplanabilmektedir. Plaka şeklindeki dokusu ile düşük geçirgenlik özelliğine sahiptir. Talka ait karakteristik özellikler Tablo 2.2 de verilmiştir.

Tablo 2.2: Talkın karakteristik özellikleri [11]

Özellik	Değer
Kristal Yapısı	Monoklinik
Genel Kimyasal Kompozisyonu, %	
MgO	24.33-31.9
SiO₂	46.4-63.5
CaO	0.4-13
Al₂O₃	0.3-0.8
Fe₂O₃	0.1-1.8
Yoğunluk, kg.m⁻³	2.58-2.83x10 ³
pH	9.3-9.6

Talk özellikle PP başta olmak üzere otomotiv sektöründe yaygın olarak tercih edilmektedir. Talkın tercih edilmesindeki en önemli neden mekanik özellikleri iyileştirmesidir.

2.2.3. Mika

Mika, kolaylıkla esnek yapraklara ayrılabilen katmanlı alumina silikatlarıdır. Genel olarak açık maden ocaklarından elde edilir. Ancak yüksek sıcaklık uygulamaları ve elektronik kullanımlarda gereken geniş mika tabakaları için yeraltı madenciliği daha elverişli olabilmektedir. İki üretim yönteminde de “ikincil minareller” denilen safsızlıklar (demir vb...) arındırıldıktan sonra istenilen tane boyutuna kuru öğütme ya da ıslak öğütme ile küçültür. Kuru temelde yapılan öğütme pek çok uygulamada kullanılmakla birlikte, 100 µm’den daha küçük boyutlu taneciklerde yüksek en-boy oranı istendiğinde ıslak öğütme yapılmalıdır.

Kompozit yapısındaki uyumun arttırılabilmesi için genellikle mika üzerine kaplama işlemi uygulanır. Bu işlem için silanlar yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bunun nedeni mika üzerindeki hidroksil grupların hidrolizlenmiş silanların silanol grupları ile kolayca reaksiyona girebilmesidir [12]. Bu işlem organik bir çözücü varlığında etkili bir şekilde yapılabilmeyle beraber, pahalı bir yöntemdir. En genel yöntem ise yüksek karıştırma hızında uygulanan kuru karıştırma yöntemidir.

2.2.4. Cam Elyaf

Cam elyaf; silika, kolemanit, alüminyum oksit, soda, magnezyum oksit gibi geleneksel cam üretim ham maddelerinin ergitme fırınında 1500-1750°C sıcaklıklarında eritilerek iplik şeklinde çekilmesiyle elde edilen malzemelerdir. Saniyede 50-70 m çekme gücüne sahip olan sarma sistemi ile çapı 5-20 µm olan cam lifler elde edilebilmektedir.

Cam elyaf sarılıp, demet haline getirilmeden önce “bağlayıcı” adı verilen bir kimyasal bileşim ile kaplanır. Bağlayıcı malzeme, film oluşturucu, bağlama grupları, antistatik katkı, plastifiyan ve kaydırıcı adı verilen malzemelerin karışımından oluşmaktadır. Bu kaplama işlemi genellikle püskürtme ile yapılır ve kompozit malzeme içinde cam elyafın performansını belirleyen en önemli parametrelerden biridir. Bunun nedeni reçine ve cam arasındaki etkileşimin kompozitin mukavemeti üzerinde etkili olmasıdır. “Kek” adı verilen bobin üzerine sarılan cam lifleri kurutulduktan sonra istenen şekillerde hazırlanırlar.

2.3. POLİETİLEN

Polietilen termoplastikler arasında en çok ve en geniş kullanıma sahip polimerdir. Mekanik dayanıklılığı, kolay işlenebilmesi, kimyasal dayanımı, aşınma direnci, elektriksel özellikleri, darbe dayanımı, düşük sürtünme katsayısı, sıfıra yakın nem absorpsiyonu ve düşük maliyeti en önemli avantajlarıdır. Genel olarak Alçak Yoğunluklu PoliEtilen (AYPE) ve Yüksek Yoğunluklu PoliEtilen (YYPE) gibi iki farklı yoğunlukta üretilen PE bu sayede çok farklı uygulamalarda başarı ile kullanılmaktadır.

Polietilenin laboratuvarındaki ilk keşfi 1898 yılında Hans von Pechmann tarafından diazometan bileşiğine ısıl işlem uygularken yanlışlıkla gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde, 35 yıl sonra PE endüstriyel uygulaması da yanlışlıkla yüksek ısı ve basınç işlemi uygularken gerçekleşmiştir. 1950’li yıllarda kimyacı K. Ziegler’in düşük basınç altında polimerleşme tepkimesini gerçekleştirebilmesiyle, bu yöntem 1970’li yıllarda polietilenin bütün çeşitlerinde kullanılabilir hale getirilmiş ve kullanımı yaygınlaşmıştır.

Poliyeten farklı basınç ve sıcaklıklarda farklı son ürün özelliklerine imkan sağlayacak şekilde polimerleştirildiğinden oldukça geniş bir çeşitlilikte üretilmektedir. Üretilen PE çeşitlerinin mekanik özellikleri ve kimyasal dayanımı gibi faktörler bu malzemelerin daha çok alanda kullanımını sağlamıştır [13,14,15].

Tablo 2.3 en çok tercih edilen poliyeten türlerinin ve bazı başlıca polimerlerin film ve plastik sektöründeki kullanım miktarlarını göstermektedir. Tablo 2.4 ise poliyeten çeşitlerinin kullanım alanları hakkında detaylı bilgi vermektedir.

Tablo 2.3: Kullanım alanları ve miktarlarına göre PE çeşitleri [16]

Polimer	Film ve Levha Üretimi (1,000 ton)	Toplam Plastik Sektöründeki tüketim (1,000 ton)
DAYPE	1962	2384
AYPE	3437	4636
(DAYPE+AYPE)	(5399)	(7020)
YYPE	894	4775
PP	1539	7360
PVC	1058	5875
Naylon	96	680
PET	86	1932
TOPLAM	9072	27642

DAYPE: Doğrusal alçak yoğunluklu poliyeten, AYPE: Alçak yoğunluklu poliyeten, YYPE: Yüksek yoğunluklu poliyeten, PP: Polipropilen, PVC: Polivinil klorür, PET: Poliyeten tereftalat

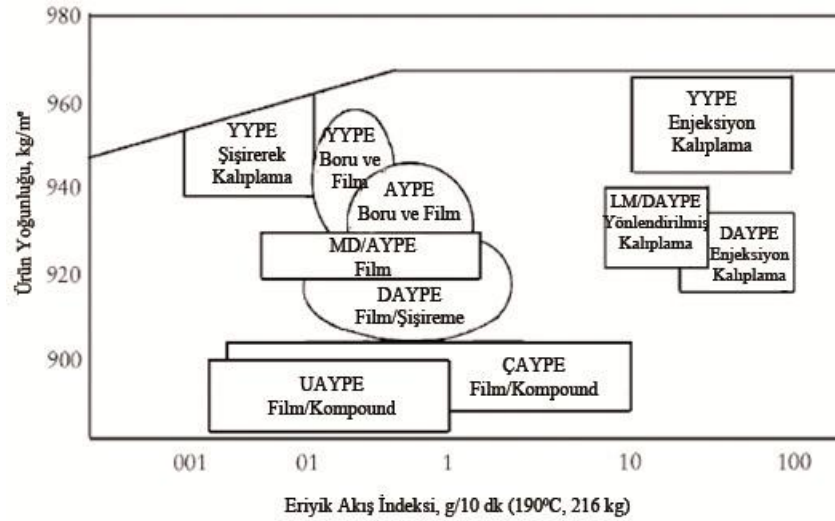
Poliyeten düşük maliyetli ve farklı formlarda şekillendirilebilen bir termoplastiktir. Ekstruder de kullanımı ile pellet haline getirilebilir ya da elyaf, lif şeklinde elde edilebilir. PE ürünlerdeki çeşitlilik yoğunluk farkından kaynaklanmaktadır. Şekil 2.6 PE çeşitlerinin yoğunluk ve eriyik akış indislerine göre sınıflandırılmasını göstermektedir.

AYPE poliyeten, ailesinde ilk üretilen yarı sert ve saydam olan bir malzemedir. En önemli özellikleri dayanıklı olması, esnekliği, kimyasallara ve hava koşullarına direnci ve düşük su absorpsiyonudur. Bunun yanı sıra fiyatı ve kolay işlenebilir olması da yüksek miktarda kullanımında önemli bir sebeptir. Ancak yüksek sıcaklık gerektiren durumlarda kullanılamamaktadır. Diğer bir özelliği de oda sıcaklığında organik çözücülere karşı dayanıklı olmasıdır.

Tablo 2.4: Polietilen çeşitlerine göre kullanım alanları

PE çeşidi	Kullanım Alanları
YYPE	Su için boru ve boru tesisatları, petrol tankları, oyuncaklar, kaseler, kovalar, süt şişeleri, sepetler, konteynırlar, ambalaj filmleri, gıda amaçlı şişirilmiş şişeler, korozyona dayanıklı duvar kaplamaları, boru kenarlıkları, radyasyon kalkanlarında, ev ve mutfak ürünlerinde, kablo izolasyonu ve taşıyıcı poşetlerde
AYPE	Kimyasal dayanımı yüksek tesisatlar, kimyasal bidonlarında ve tanklarında, sıvı gübre ve su depolama tanklarında, gıda depolama konteynırlarında, laboratuvar ekipmanlarında, kablo izolasyonlarında, tek kullanımlık ürünlerde, genel ambalajlamada, oyunaklarda, ekstrüzyon ürünlerinde, medikal ve hijyen alanlarında
DAYPE	Ambalaj, kablolarda, oyuncak ve kapaklarda
UYMAPE	Filtreleme proseslerinde, kurşun-asit batarya ayırmalarında, diz, omuz ve kalça protezlerinde, besleme silolarında
EVA malzemeler	Derin dondurucu poşetlerinde, tarımsal filmlerde, ayakkabı tabanlarında, elektrikli süpürge hortumlarında

UYMAPE: Ultra yüksek yoğunluklu polietilen, EVA: Etilen vinil asetat



Şekil 2.6: PE çeşitlerinin sınıflandırılması

YYPE; yüksek yoğunluklu polietilen, AYPE; alçak yoğunluklu polietilen, DAYPE; doğrusal alçak yoğunluklu polietilen, UAYPE; ultra alçak yoğunluklu polietilen, ÇAYPE; çok alçak yoğunluklu polietilen [17]

Mekanik ve optik özellikleri arasında iyi bir denge vardır. Bunun yanı sıra oksitleyicilere karşı, polar sıvılara, klorlanmış çözücülere karşı düşük direnç gösterir. Yüksek sıcaklıklarda termal bozunmaya uğramaktadır.

En geniş kullanımı şişirme yöntemi ile hazırlanan ambalaj ve filmlerdir. Diğer bir işleme yöntemi olan enjeksiyon ile oyuncak, kutu kapakları ve kova üretiminde kullanılır. Kağıt, cam ve metal için ekstrüzyon kaplaması da önemli kullanım alanlarından birini oluşturmaktadır.

2.4. KALSİYUM KARBONAT

Kalsiyum karbonat doğada bol miktarda bulunan, yüksek oranda inert, düşük maliyetli, kübik ya da düzensiz şekiller de bulunabilen bir dolgu maddesidir. Dünya çapında 6 milyon ton yıllık tüketim ile poliolefinlerde en çok kullanılan dolgu maddesidir.

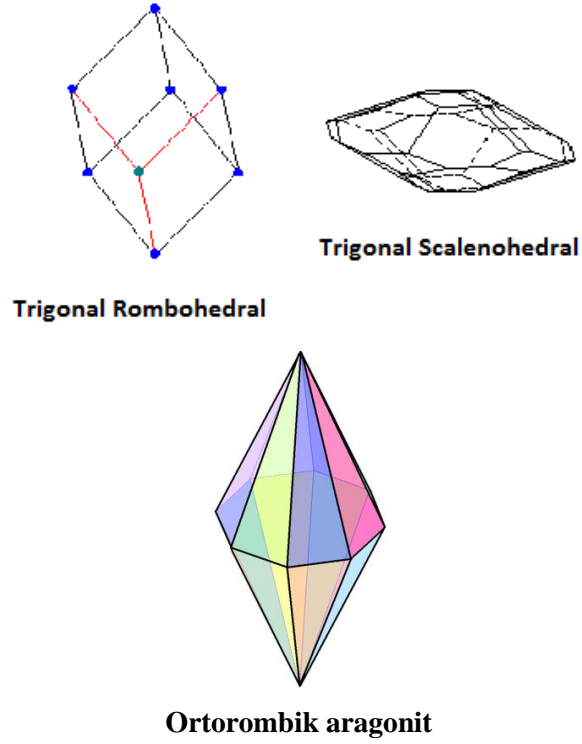
Ticari kalsiyum karbonat ürünleri çeşitli metal oksitleri safsızlık olarak bulundurmamakla birlikte % 95-98 oranında CaCO_3 (Tablo 2.5) içerirler. Genel olarak kaynağı kireç taşı, mermer, tebeşir olabileceği gibi sentetik olarak da elde edilebilir [18].

Tablo 2.5: Kalsiyum karbonatın kimyasal kompozisyonu

Kimyasal Özellikler	
CaCO_3	% 96-98
Fe_2O_3	% 0.2
SiO_2	% 0.2
MgO	% 2 maks.

2.4.1. Kalsiyum Karbonatın Özellikleri

Kalsiyum karbonat farklı kristal şekillerinde bulunabilen inorganik bir dolgudur. En yaygın olarak bulunan şekli trigonal-rhombohedral ve trigonal-scalenohedral yapısı (Şekil 2.7) gösterebilen kalsittir (Tablo 2.6). Bir diğer kristal yapısı ise daha az kararlı olan ve ısı ile kalsite dönüştürülebilen orthorombi aragonittir (Şekil 2.7). Üçüncü kristal yapı olan vaterit ise kararsızdır ve zamanla diğer iki forma dönüşmekte, bu nedenle doğada bulabilmesi ve ya saklanabilmesi daha zor olmaktadır. Kalsiyum karbonatın genel kristal yapısı Şekil 2.8'de verilmiştir.

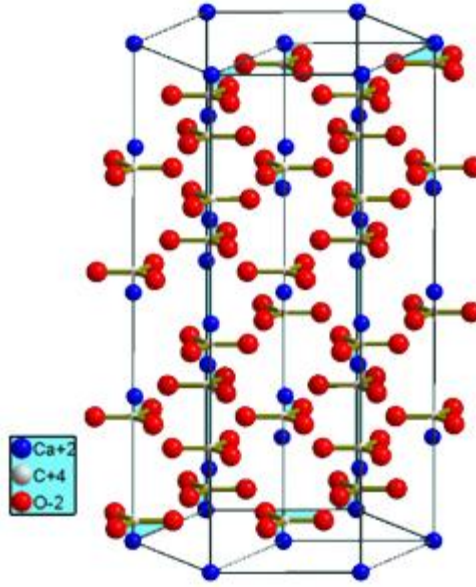


Şekil 2.7: Kalsiyum karbonat kristal yapısı

Tablo 2.6: Doğal (GCC) kalsitin temel özellikleri

Özellik	Değer
Tutuşma anına kayıp, 950°C	43.5
Yoğunluk, g cm ⁻³	2.7
Sertlik, Mohs	3
Suda Çözünürlüğü, g/100 mL	0.0013
Asitte Çözünürlüğü,	Yüksek
Young Modülü, MPa	35000
Termal İletkenlik, W m ⁻¹ K ⁻¹	2.5
Termal Genleşme Katsayısı, K ⁻¹	10 ⁻⁵
Dielektrik Sabiti, at 10 ⁴ Hz	8-8.5
Refraktiv İndis	1.48, 1.65
pH, %5 su çözeltisinde	9.0-9.5

Kalsiyum karbonat polietilen ile oluşturduğu kompozit malzemelerin kopma anındaki gerilimini, Young Modülünü ve çekme dayanımını arttırmaktadır [19].



Şekil 2.8: Kalsiyum karbonatın genel kristal yapısı

2.4.2. Kalsiyum Karbonat Çeşitleri ve Üretimi

Kalsiyum karbonat, çoğunlukla kalsit içeren tortulu kayalardan klasik maden yöntemleri ile işlenir; öğütme ve sınıflandırma işlemlerine tabi tutulurlar. Bu şekilde elde edilen ürün doğal kalsiyum karbonat (Ground Calcium Carbonate, GCC) olarak adlandırılır. Bunun yanı sıra kimyasal olarak üretilen çöktürülmüş kalsiyum karbonat (Precipitated Calcium Carbonate, PCC) da bulunmaktadır.

Doğal Kalsiyum Karbonat

Plastik sektöründe kullanılan CaCO_3 'ün %90'ından fazlası geleneksel öğütme yöntemleri ile hazırlanmaktadır. Doğal kalsiyum karbonatın işlenmesi için uygulanan prosesler şöyle sıralanabilir [20].

1. Kuru öğütme ve sonrasında hava ile ayırma işlemi:

Elde edilen ürün nispeten iri taneli toz şeklinde olmaktadır. Yaklaşık 12 μm gibi ortalama bir çapa sahiptir. Boya, kağıt ve plastik gibi sektörlerde kullanılır.

2. Taneciklerin santrifüj ile ayrıldığı ıslak öğütme:

Sulu öğütme işlemi %75 su ve %25 katı madde içeren ortamda, genel olarak zirkon veya seramik bilyaların kullanıldığı değirmenlerde yapılır. Ürünün tanecik çapı kuru öğütmeye göre daha ufaktır.

3. Saflaştırma ve öğütme:

Kırma, parçalara ayırma, yüzdürme veya manyetik alan kullanma gibi yöntemlerle demir yada silikanın uzaklaştırılması ve uygun öğütme ile 1-10 µm arasında tane boyutuna sahip ürün elde edilir. Plastiklerde en çok kullanılan gruptur.

Bu uygulamalarda boyut küçüldükçe öğütme maliyeti artmaktadır. Çok daha küçük tane boyutları arandığında ıslak öğütme, kurutma masraflarına rağmen daha ekonomik olabilmektedir. Eğer ıslak öğütme işlemi uygulanıyorsa ürün müşteriye daha çok ıslak karışım halinde teslim edilir.

Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat

Çöktürülmüş kalsiyum karbonata sentetik CaCO_3 de denilir. Yüksek saflık ve daha küçük tanecik çapı sayesinde bazı uygulamalarda doğal kalsiyum karbonata göre tercih edilmektedir.

Kalsit oluşumu her ülkede istenilen saflıkta ve beyazlıkta mümkün olmamaktadır. Bu yüzden özellikle Amerika Birleşik Devletleri (ABD) 'de uygulanan yöntemle göre silis oranı düşük kireçtaşları yakılarak kalsine edilir (CaO elde edilmiş olur), sonra suyla karıştırılarak elde edilen kireç sütünden bir reaktör içerisinde CO_2 gazı basınç altında sisteme verilir. Bu sayede 1-3 mikron boyutlarında ve kristal şekli kontrol edilebilen suni ve saf kalsit taneleri elde edilir.

Çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC) in elde edilebilmesi için en çok tercih edilen yöntem kalsinasyon ile yapılan işlemdir ancak farklı şekillerde üretim sağlanabilmektedir [21,22,23]. Bu yöntemde kalsiyum klorür (CaCl_2), sodyum bi karbonat (Na_2CO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılır. pH ayarı HCl ilavesi ile

sağlanarak arzu edilen kristal yapı elde edilebilir. Elde edilen kalsiyum karbonat, poliakrilik asit (PAA) ve polivinil alkol (PVA) ile hidrofilik yüzey özelliği kazandırılmış PE filmin üzerine doğrudan çöktürülebileceği gibi, polietilen glikol (PEG) çözeltisine istenilen kristal yapıyı (kalsit, valerit veya aragonit) elde etmek amacıyla daldırılabilir.

2.4.3. Kullanım Alanları

PVC yer döşemelerinde genellikle ağırlığı arttırmak için ucuz kaplanmamış CaCO_3 kullanılırken kablo, profil, panel gibi uygulamalarda kaplanmış çöktürülmüş kalsiyum karbonat yüksek aşınma direnci için kazandırmak kullanılır, ancak asıl amaç rengin ayarlanabilmesi için reolojik özellikleri ayarlamaktır.

CaCO_3 'ün yaygın olarak kullanıldığı bir diğer sektörde kağıt ve boya sektörüdür. Yazı kağıtları, duvar kağıtları ve kartonların üretiminde selüloza % 25-35 oranında katılarak özellikle son 10 yıl da kaolinin yerine kullanılmaktadır [24]. Boya sektöründe kullanılan kalsitin tanecik boyu 1-40 μm arasında kuru öğütülmüş kalsittir. Genellikle su bazlı sistemlerde % 25-30 civarında kullanılır. Bunun yanı sıra yapıştırıcılarda, seramikte, gıda ve yem sektöründe de kullanılmaktadır. Tablo 2.7 2006 yılında Türkiye'deki kalsit tüketimini göstermektedir.

Tablo 2.7: Türkiyede kalsit kullanımının sektörlere dağılımı (2006)

Tüketim Sektörü	Tüketim Miktarı (ton/yıl)
Kağıt Sektörü	50,000
Boya Sektörü	80,000
Plastik, Kablo Sektörü	65,000
İnşaat Sektörü	30,000
Yapıştırıcılar Sektörü	5,000
Gıda Sektörü	10,000
Seramik Sektörü	20,000
Halı, Muşamba Sektörü	20,000
Toplam	300,000

Kalsiyum karbonatın tanecik boyutu ve yüzey kaplamasının yanı sıra kristal şekli de kullanım alanlarının belirlenmesinde etkilidir. Tablo 2.8 de kalsiyum karbonatların kristal şekillerine göre sahip oldukları karakteristik özellikleri ve kullanım alanları belirtilmiştir.

Tablo 2.8: Kalsiyum karbonat kristal yapılarına göre temel uygulama alanları [25]

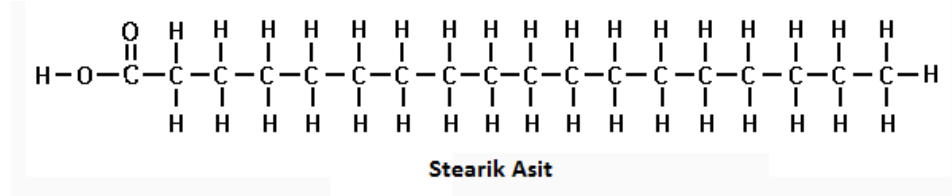
Kristal Yapı	Yoğunluk g cm ⁻³	Tanecik Şekli	Tanecik Boyutu (µm)	CaCO ₃ ürün Özelliği	Esas Uygulama alanları
Kalsit	2.71	Kübik	0.2-3.5	Gelişmiş yüzey	Kağıt endüstrisi
		İplik/iğne şeklinde	0.2-3.5	Yüksek mekanik dayanım	Plastik üretimi
		Kovan şeklinde	0.2-3.5	Düşük kalıplaşma	Kauçuk üretimi
Vaterit	2.64	Prizmatik	2-5	Yüksek saflık ve düşük kalıplaşma	İlaç/Ecza
		Küresel	0.5-0.1	Gelişmiş yüzey	Kağıt Endüstrisi
		Tabakalı	2-5	Yüksek örtme gücü	Boya ve cila malzemeleri
Aragonit	2.94	İğne görünümlü	2-7x0.5	Yüksek saflık ve beyazlık	İlaç/Ecza

2.4.4. Kalsiyum Karbonatın Kaplanması

Plastiklerde kullanılacak olan kalsiyum karbonatların büyük bir kısmı daha iyi reolojik ve mekanik özelliklere sahip hidrofobik dolgu elde edebilmek için genellikle yağ asitleri ile kaplama işlemine tabi tutulurlar.

Kaplama işlemi genellikle stearik asit (Şekil 2.9) ile yapılmaktadır. %0,5-1,5 miktarındaki yüzey kaplama işlemi, stearik asidin erime sıcaklığının üzerinde güçlü karıştırmada kuru metotla veya çözücü ortamında yapılabilir. Çöktürülmüş CaCO₃ hazırlarken, Ca(OH)₂ elde edildikten sonra çamura eklenebilir. Kaplama işleminde titanat [26], zirkonatlar ve karboksillenmiş polibütadien (KPB) de kullanılmaktadır. KPB çift bağ yaptığından dolayı elastomerlerle kullanımda tercih edilir.

Stearik asit miktarının olması gereken orandan daha az olması istenilen etkinin gerçekleşmesini engelleyecek, fazla olması ise prosesin zorlaşmasına, mekanik özelliklerinin istenmeyecek düzeyde gerilemesine sebep olacak, ayrıca maliyeti arttıracaktır. Optimum miktardaki sürfaktan madde miktarı “çözdürme tekniği”yle belirlenmektedir. Bu yöntemle göre kalsiyum karbonat fazla miktarda stearik asit ile muamele edilir, sonrasında yıkanarak (birkaç kez) bağlanmamış olan kısım uzaklaştırılır.



Şekil 2.9: Stearik asit zincirinin açık gösterimi

Kalsiyum karbonatın kompozit matris içerisindeki dağılımını iyileştirmek amacıyla uygulanan kaplama işlemi sayesinde daha yüksek dolgu oranlarında çalışılabilmektedir.. Nano boyutlu kalsiyum karbonat tanecikleri kullanıldığında artan yüzey alanı ile birlikte aglomerasyon artacağından kaplama işlemi ticari proseslerde çok daha önemli hale gelmektedir [27,28]. Stearik asidin yapısında bulunan karboksilat grupları dolgu maddesi ile bağlanırlar. Bu bağlanma, maleik anhidrit graflanmış polimer ya da silan bazlı bağlayıcılar kadar kuvvetli değildir. Ayrıca ticari olarak alınan doğal veya sentetik kalsiyum karbonat ürünlerinde yüzeyin yapısını bozan bir miktar karbon bulunabilmektedir.

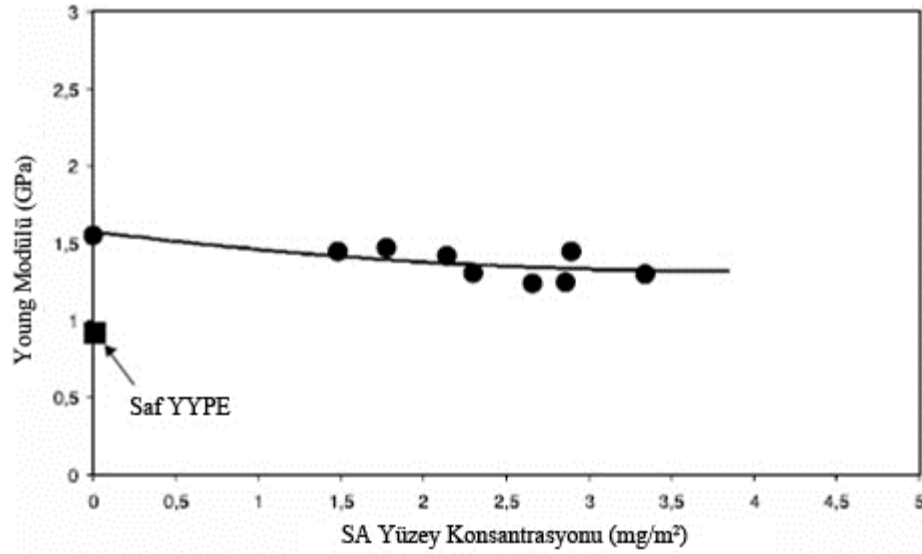
Polietilene kalsiyum karbonat eklenmesi malzemenin kristallenme sıcaklığını önemli miktarda değiştirmezken, yüzey kaplanması işlemi uygulanan örneklerde kristallenme miktarında (X_c) %1 oranında azalma gözlenmiştir (Tablo 2.9). Kristallenmedeki bu azalmanın temel nedeni farklı zincir uzunluklarındaki karboksilik asitlerden kaynaklanan sterik etki olarak görülmektedir [29].

Genel olarak kaplama işleminde kabul edilen görüş; hem kuru yöntemde hem de çözelti yönteminde, stearik asidin kalsiyum karbonatın yüzeyinde kalsiyum stearat (CaSt_2) oluşturduğu yönündedir. Diğer görüş ise; yalnızca bir stearik asit molekülünün her Ca^{2+} ile reaksiyon verdiği ve kalsiyum stearat bikarbonat, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)\text{OOC}_{17}\text{H}_{35}$, oluşturduğu şeklindedir [30]. Stearat tuzları kalsiyum karbonat yüzeyine stearat tek katmanı olarak ya da fiziksel olarak absorblanarak iki farklı şekilde tutunabilir. Yapılan FTIR çalışmalarında kalsiyum stearat (COO^-) piklerine rastlanmıştır, ancak bu pikin kimyasal ya da fiziksel olarak absorblanmadan hangisinin ait olduğu açıklığa kavuşmamıştır [31]. Günümüzde bu ayrımı kesin olarak yapabilecek bir teknik henüz geliştirilememiştir.

Tablo 2.9: Yüzey kaplama işleminin kristalizasyona etkisi:
C₂: asetik, C₄: bütirik ,C₁₈: stearik

Dolgu	T _m , onset (°C)	T _m , (°C)	ΔH _m (J.(g polimer) ⁻¹)	Kristallik X _c	T _c , onset (°C)
Saf AYPE	103	111	105	0.358	96
İşlem	103	110	105	0.358	100
Görmemiş					
C2	103	110	101	0.345	99
C4	102	111	102	0.348	99
C18	103	110	99	0.338	98

Farklı kaplama oranlarında hazırlanmış kalsiyum karbonat dolgulu polietilen kompozitlerin Young modülleri Şekil 2.10'da gösterilmiştir [32]. Artan kaplama miktarı Young modülü üzerinde önemli bir etki yapmamaktadır. Kaplama miktarının 2 mg/m²'nin üzerine çıktığı durumlarda modül 0.1-0.2 GPa civarında azalmaktadır.



Şekil 2.10: Stearik asit kaplama oranının Young Modülüne etkisi

2.5. KALSİYUM KARBONAT DOLGULU POLİETİLEN FİLMER VE ÖZELLİKLERİ

2.5.1. Geçirgenlik Özellikleri

Geçirgenlik özelliklerinin incelenmesi polimerik filmlerin uygulamalarında önemli yer tutmaktadır. Gıdaların saklanması üretilen gıda ambalajlarının gaz geçirgenliğinin kontrol edilebilmesi ürünün görüntüsünün ve kalitesinin muhafaza edilebilmesinde oldukça önemlidir (Tablo 2.10). Bu sayede saklanan ürün daha uzun raf ömrüne sahip olmakta ve tazeliğini koruyabilmektedir.

Gaz ve su buharı geçirgenliklerinin hızı ve miktarı saklanması istenen ürünün çeşidine göre farklılaştırılabilir. Her ürün farklı nem, ışık ve oksijen ortamlarına ihtiyaç duymaktadır. Tablo 2.11 bazı gıda ürünlerinin farklı gaz ve su buharına karşı gösterdikleri duyarlılıkları içermektedir.

Tablo 2.10: Ambalajın geçirgenlik özellikleriyle bağlantılı ürün reaksiyonları

Ambalaja Alınması		Ambalajdan Verilmesi
- Yumuşama veya gevreklik kaybı	Su Buharı	- Kuruma
- Topaklanma		- Sertleşme
- Kristallenme		- Yağ emülsiyonlarında su kaybı
- Kimyasal reaksiyonlar		- Derin dondurulmuş ürünlerde don yanığı
- Enzimatik reaksiyonlar		
- Mikrobiyolojik reaksiyonlar		
- Oksidasyon	Oksijen	- Aerobik mikroorganizmaların gelişiminin durması sonucu kusurlu olgunlaşma
- Aerobik mikroorganizma gelişiminin hızlanması		- Ürün dayanıklılığının uzması
- Kimyasal reaksiyonları ve yap oksidasyonu		- Renk kusurları
- Mikroorganizma gelişiminin baskılanması	Karbondioksit	- Ambalajda gaz kısmi basınçlarının değişmesi sonu gevşek paketlerde vakum etkisi
- Ürün dayanıklılığının uzaması		
- Oksidatif tepkimelerin başlamasını ve hızlanmasını teşvik etmek	Işık	
- Yabancı kokuları çekme	Aroma/Koku	- Tipik aromanın kaybı
- Ürüne özgü aromayı olumsuz etkileme		

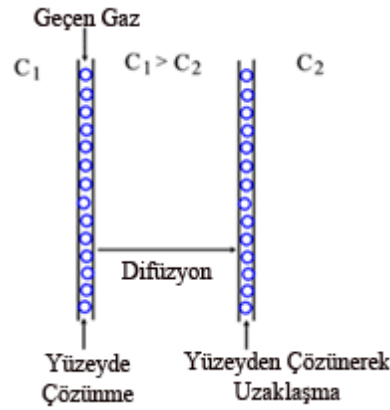
Tablo 2.11: Başlıca gıdaların duyarlılık dereceleri

Gıda	Nem	Işık	Oksijen	Koku
Taze Et	2	3	1	4
Peynir	2	3	1	4
Tahıl	1	-	-	2
Pasta	1	-	-	2
Şekerleme	2	-	-	1
Baharat	3	3	1	2
Kuru Gıda	1	-	-	2
Kahve	2	2	1	3
Ekmek	1	-	-	2

1:Cok duyarlı; 4:Az duyarlı

Gaz Geçirgenliği

Bir film kesiti boyunca gerçekleşen gaz geçirgenliği; filmin yapısına, kalınlığının, alanına, kesit boyunca oluşan yoğunluk farkına, sıcaklığa ve basınç farkına bağlıdır [33,34]. Çatlaklar, iğne delikleri ve diğer kusurların yokluğunda, gaz ve su buharı için temel mekanizma çözünme-difüzyon mekanizmasıdır. Bu mekanizmada; gaz, daha yüksek yoğunluğa sahip yüzeyde çözünerek, yoğunluk farkının etkisiyle film boyunca ilerler ve diğer yüzeyden buharlaşarak uzaklaşır (Şekil 2.11). Farklı gazların çözünabilirlikleri arasındaki farklılıklar hangi gazın film boyunca daha fazla geçebileceğini belirleyebilmektedir.

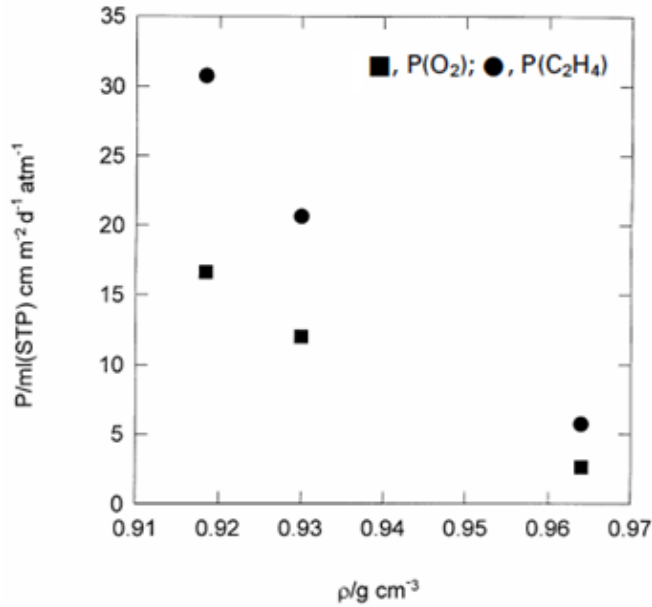


Şekil 2.11: Çözünme-Difüzyon mekanizması

Gaz geçirgenlik prosesinin ikinci aşaması ise gaz molekülünün şekli, büyüklüğü ve polaritesine, polimerin kristalitesine, çapraz bağlanma miktarına ve polimer matrisi içinde polimer zincirlerinin kısmi hareketlerine bağlıdır. Moleküllerin oryantasyonu da etkin olan parametreler arasındadır. Tamamen camsı polimerde, geçirgenliğin

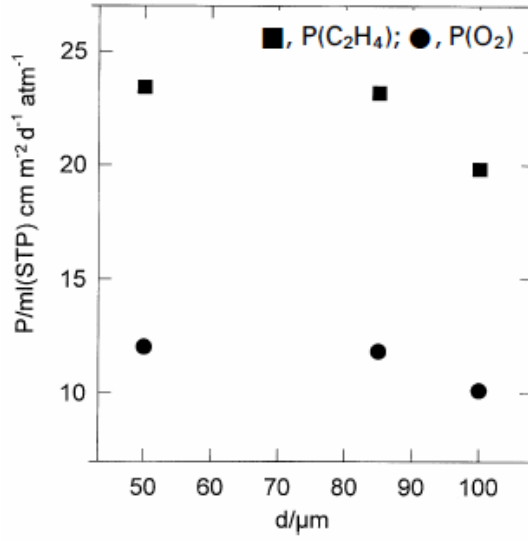
yönlenmeye bağlılığı kısmen daha azdır ve difüzyondaki bu azalma oryantasyondan daha fazla çözünebilirlikteki değişmeye bağlı olarak yorumlanmaktadır.

Polimerin yoğunluğu filmlerin gaz geçirgenliği üzerinde etkilidir. Şekil 2.12’de görüldüğü gibi polietilen filmlerin artan molekül ağırlıklarına bağlı olarak oksijen ve etilen geçirgenlikleri azalmaktadır. Bu etkinin nedenlerinden biri gaz geçirgenliği mekanizmasının serbest hacim ile ilişkili olması, bir diğer nedeni ise molekül ağırlığı ile artan kristalliğin çapraz bağlanmaya benzer etki ile zincir hareketlerini azaltmasıdır. Kısıtlanan zincir hareketleri gazın difüzyonu için daha fazla mesafe katetmesine neden olmaktadır.



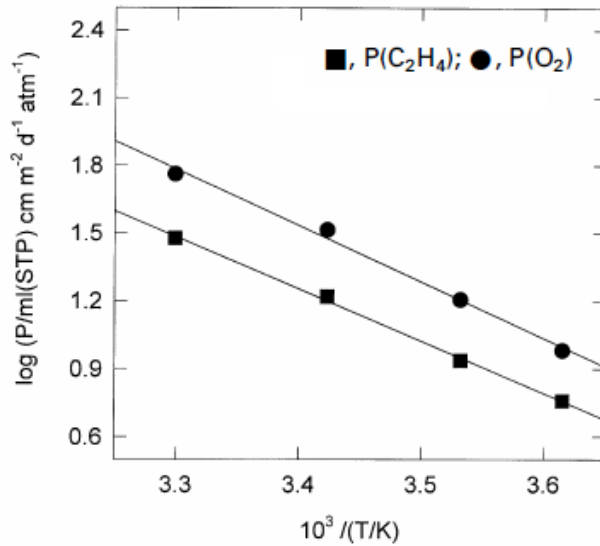
Şekil 2.12: Polietilen film yoğunluğunun gaz geçirgenliği üzerine etkisi [35]

Uygun paketleme sistemlerin seçilebilmesi ve tasarlanabilmesi için önemli bir değişkende ambalaj filminin kalınlığıdır. Üretici firmaların amaçlarından biri iyi mekanik ve taşıma özellikleri gösterebilecek mümkün olan en ince filmleri üretmektir. Şekil 2.13’de alçak yoğunluklu polietilende film kalınlığının oksijen ve etilen gazlarının geçirgenliklerine etkisi gösterilmiştir. Polietilen film üzerinde kalınlığın etkisi düşük seviyede kalmıştır.



Şekil 2.13: Film kalınlığının gaz geçirgenliği üzerine etkisi

Film kalınlığı ve yoğunluğunun yanında test atmosferinin sıcaklığı gaz geçirgenliği mekanizması üzerinde etkili olmaktadır. Şekil 2.14'de görüldüğü gibi artan sıcaklık ile geçirgenlik değerleri artmaktadır. Bunun nedeni gazların çözünürlük katsayılarının etkisinden çok sıcaklığın polimer zincirlerini hareketlendirmesi ile boşlukların oluşmasıdır. Oluşan bu boşluklar daha fazla gazın difüzyonu için uygun ortam oluşturmaktadır



Şekil 2.14: AYPE filmin geçirgenliğinin sıcaklığa bağlılığı

Filmlerin belirli bir sıcaklıktaki gaz geçirgenlik değeri çoğunlukla malzemenin bilgi formlarında sunulmakla beraber özellikle 4-15°C gibi sıcaklık aralıkları için bu bilgi yer

almayabilir. Bunun için gerekli kıyaslamalar Arrhenius bağıntısına uyarlanarak tahmin edilebilmektedir.

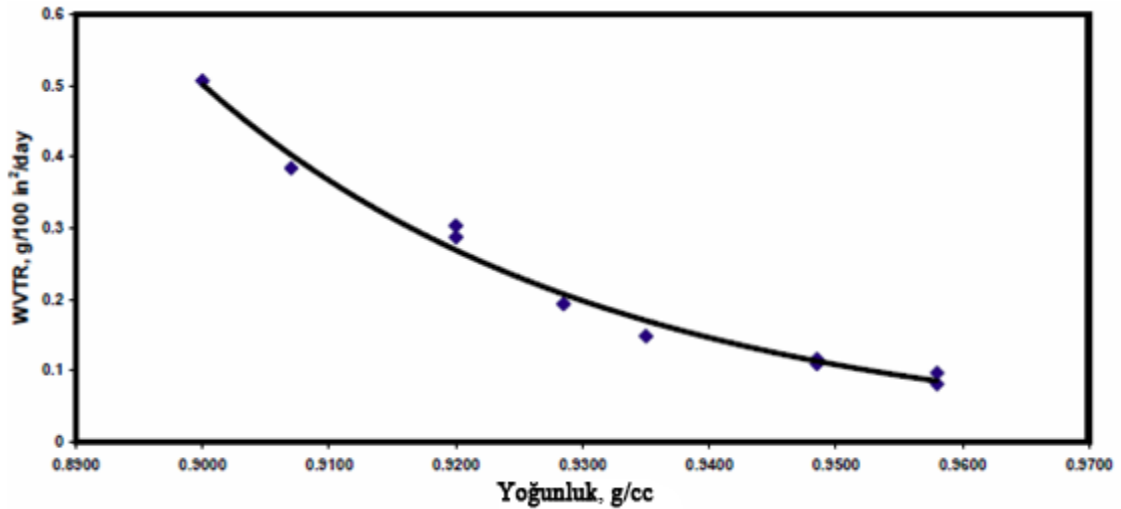
$$P = P_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (2.1)$$

Eşitlikte; P gaz geçirgenliği, P₀ eksponansiyel sabiti, T mutlak sıcaklık ve E aktivasyon enerjisini temsil etmektedir.

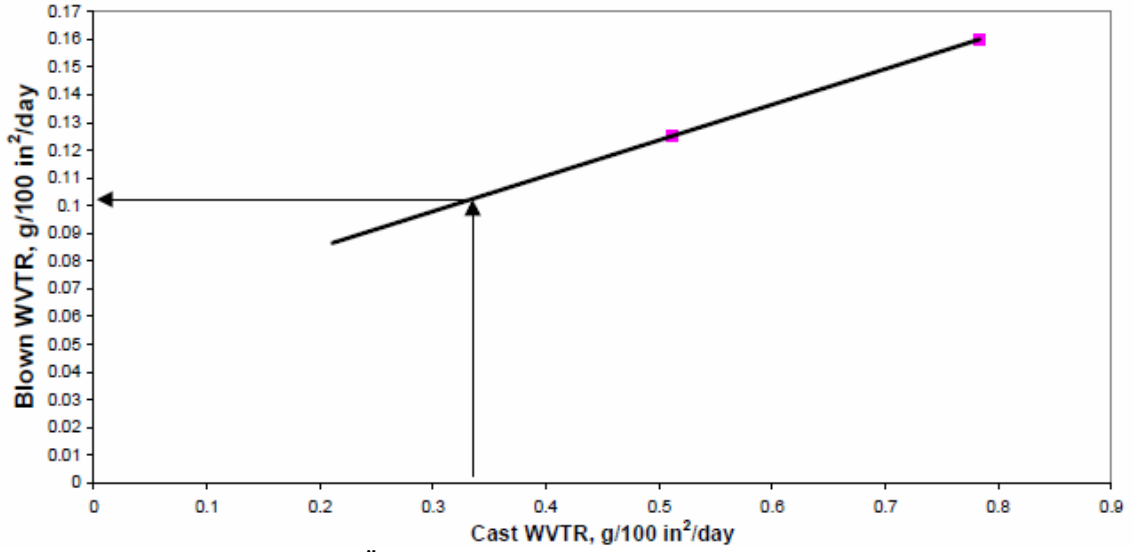
Su Buharı Geçirgenliği

Su buharı geçirgenliği Tablo 2.11 ve Tablo 2.12’de gösterildiği gibi özellikle gıda ürünlerinin uygun koşullarda saklanabilmesi için önemli bir parametredir. Ortamda bulunan nemin ambalaj içerisinde istenmediği ya da solunum ile zamanla ambalajın içinde ortaya çıkan nemin dışarı atılmak istendiği durumlarda su buharı geçirgenliği kontrollü olarak yapılmalı veya engellenmelidir [36].

Gaz geçirgenliğinde olduğu gibi su buharı geçirgenliği de polimerin fiziksel özellikleriyle ilişkilidir. Şekil 2.15’de YYPE’de su buharı geçirgenliğinin artan yoğunlukla azaldığı görülmektedir [37].



Şekil 2.15: Su buharı geçirgenliğinin yoğunluğa göre değişimi



Şekil 2.16: Üretim şeklinin su buharı geçirgenliğine etkisi

Benzer şekilde filmlerin üretim şekli de geçirgenliği etkilemektedir (Şekil 2.16). Bu etkinin temel sebebi çalışma sıcaklığı, soğutma hızı, tavlama yapılması ve film hazırlama tekniğine göre oryantasyon oluşmasına bağlı olarak malzemenin kristal yapısındaki değişikliklerdir.

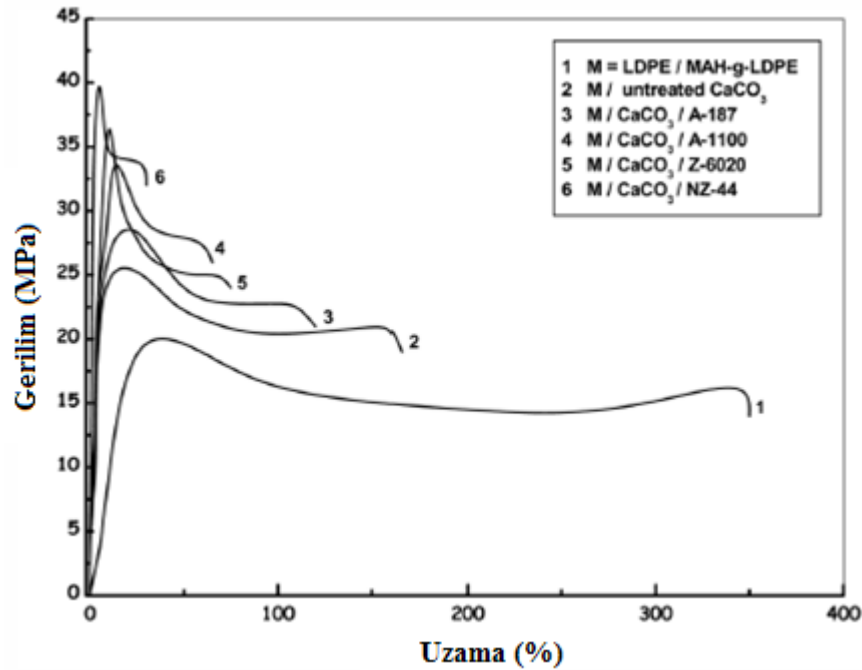
Günlük kullanımda gıda uygulamalarının dışında da su buharı geçirgenliğinin ölçümü sıklıkla yapılmaktadır. Özellikle montlarda, ayakkabılarda, spor ve günlük giyim ürünlerinde, çatı membranlarında, bebek bezlerinde, yetişkin hijyen ürünlerinde ve bazı tek kullanımlık hastane önlüklerinde aktif rol oynamaktadır. Bazı gıda ambalajlarındaki uygulamaların aksine tekstil alanında yüksek su buharı geçirgenliği olan nefes alabilen filmler kullanılmaktadır. Bu filmlerin en önemli özelliği suyun geçişini engellerken su buharı geçişine izin vermeleridir. Nefes alabilen filmler [38,39,40] kullanım alanlarına göre farklı yöntemlerle ve farklı su buharı geçirgenlik değerleri ile ($5000-20.000 \text{ g/m}^2 \cdot \text{gün}^{-1}$) üretilmektedir.

2.5.2. Mekanik ve Reolojik Özellikleri

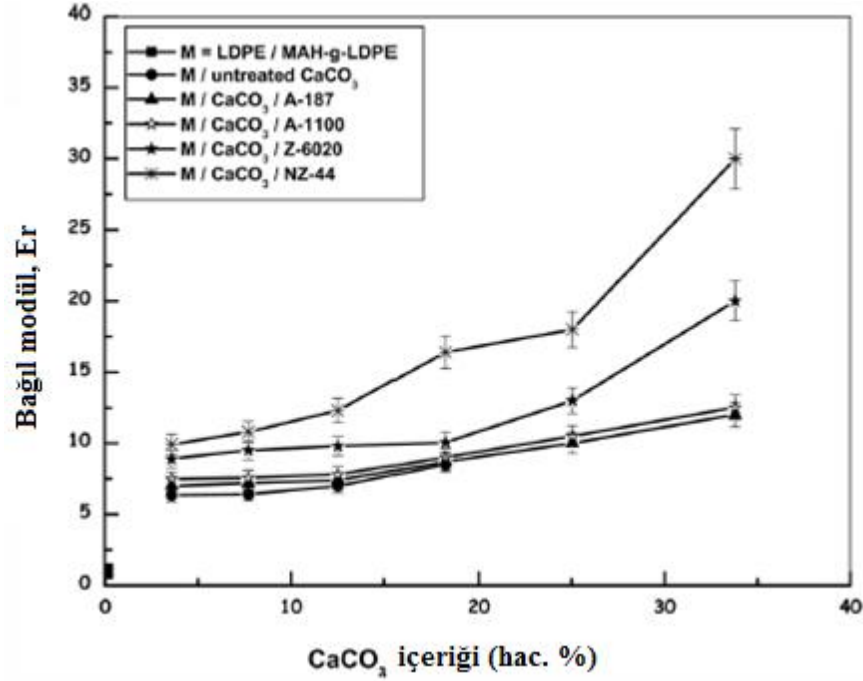
Maliyetin azaltılması için kullanılan pek çok dolgu maddesi gibi kalsiyum karbonatta kompozitin mekanik özellikleri üzerinde etkili olmaktadır. Bu etki; kalsiyum karbonat taneciklerinin boyutuna, kompozit içerisindeki miktarına, kristal yapısına, polimer içerisindeki dağılımına bağlıdır.

Kalsiyum karbonat dolgulu polietilen filmlerin özellikleri üzerinde en büyük etkiyi dolgunun kompozit içerisindeki dağılımı belirlemektedir. Polietilenin apolar yapısı nedeniyle kalsiyum karbonat tanecikleri ile ara yüzeylerde yapışmamakta ve dolgu taneciklerinin topaklanmasına neden olmaktadır. Bağlanmanın iyileştirilebilmesi için kalsiyum karbonat karboksilik yağ asitleri ile kaplanarak yüzey enerjisi azaltılabilmektedir. Diğer bir yöntem ise; bağlayıcı ajanların ilave edilmesidir.

Polietilen matris içinde kalsiyum karbonatın varlığı kompozitin Young Modülünü ve akma anındaki gerilimi arttırmaktadır [41,42]. Şekil 2.17'de saf polietilen ve %40 (ağ.) CaCO_3 içeren örnekler kıyaslandığında bu etki gözlenmektedir. Kalsiyum karbonatın kompozit içindeki miktarı Young modülünü arttıran etki yapmaktadır (Şekil 2.18).



Şekil 2.17: Farklı bağlayıcı ajanların PE/ CaCO_3 kompozitlerinin Young modüllerine etkisi (A-187, A-1100 Silquest; Z-6020 Dow Corning; NZ-44 Ken-Reactdan alınan silanlar)



Şekil 2.18: Young Modülünün kalsiyum karbonat miktarı ile değişimi

Kalsiyum karbonat ilavesi polietilen kompozitlerinde çekme dayanımını ve Young modülünü arttırırken, kopma anındaki uzamayı azaltmaktadır (Tablo 2.12).

Tablo 2.12: Kalsiyum karbonat içeriğinin çekme dayanımının etkisi [43]

CaCO ₃ içeriği (%ağ)	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Kopma anındaki uzama (%)
0	9.7	7.35	132.6
7	9.69	7.62	132.0
14	9.80	8.27	132.4
21	9.87	8.34	139.6
35	9.76	9.13	123.6
49	10.34	10.34	12.6

Akma tanımı iki ideal model ile sınırlanarak yapılmıştır. İlk model ara yüzeylerde kusursuz yapışmanın olduğu, ikinci model ise matris ve dolgu maddesi arasında bağlanmanın hiç olmadığı durum için tanımlanmaktadır. Bağlanmanın olmadığı durumda, deformasyon, dolgulu polimerin içerisinde uygun bulunan matris tarafından desteklenir. Kompozitin ve matrisin akma anındaki gerilimi (σ_{yc} ve σ_{ym}) arasındaki ilişki;

$$\sigma_{yc} = (1 - 1,21V_f^{2/3})\sigma_{ym} \quad (2.1)$$

olarak önerilmiştir. Formülde V_f , dolgu maddesinin hacimce oranı olarak alınmıştır. Pikanszky, polimer ve dolgu arasındaki bağlanmayı yansıtan bir B_y parametresi tanımlayarak yarı deneysel formülleri (Eşitlik 2.2. ve Eşitlik 2.3) önermiştir.

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} \cdot \frac{1 - V_f}{1 + 2,5V_f} \cdot \exp(B_y \cdot V_f) \quad (2.2)$$

$$B_y = (1 + \ell \cdot \rho_f \cdot A_f) \ln \frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{ym}} \quad (2.3)$$

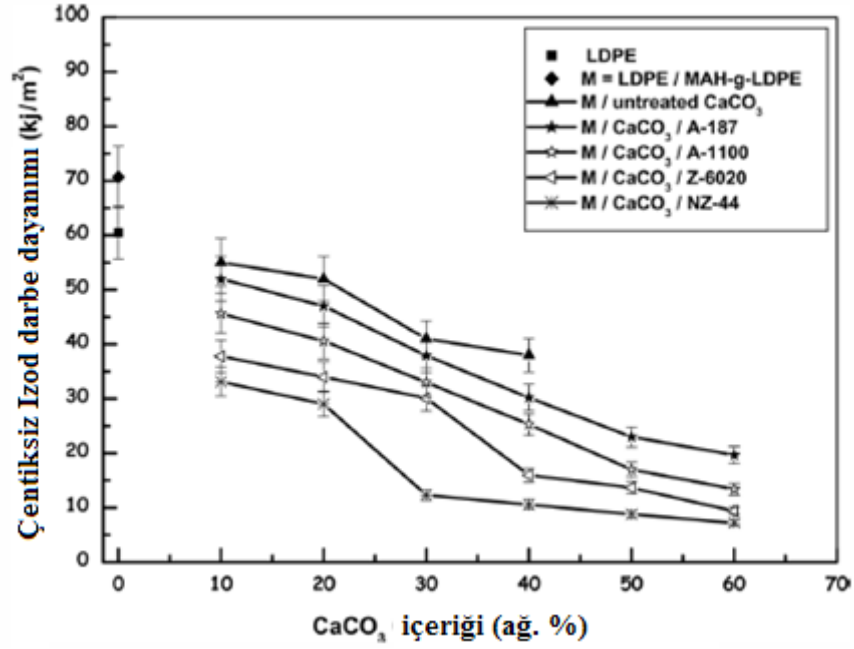
ℓ ara faz kalınlığı, ρ_f dolgunun kendi yoğunluğu, A_f dolgunun spesifik alanı ve σ_{yi} arayüzeyin akma anındaki gerilimi olarak belirtilmiştir.

Dolgulu polimerlerin nihai özellikleri Nielsen ve Landel tarafından tanımlanmıştır. Zayıf bağlanma için, Eşitlik 2.4 'ü önermişlerdir.

$$\sigma_{rc} = (1 - \alpha \cdot V_f^{2/3}) \cdot \sigma_{rm} \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4'te gösterilen σ_{rm} ve σ_{rc} sırasıyla matrisin ve kompozitin kopma anındaki gerilimlerini ifade etmektedir. α ise taneciklerin dizilişi, paketlenmesine dayanan geometrik sabittir. Bağlanma olmaması durumunda α 'nın 1.21 alınması öngörülmektedir.

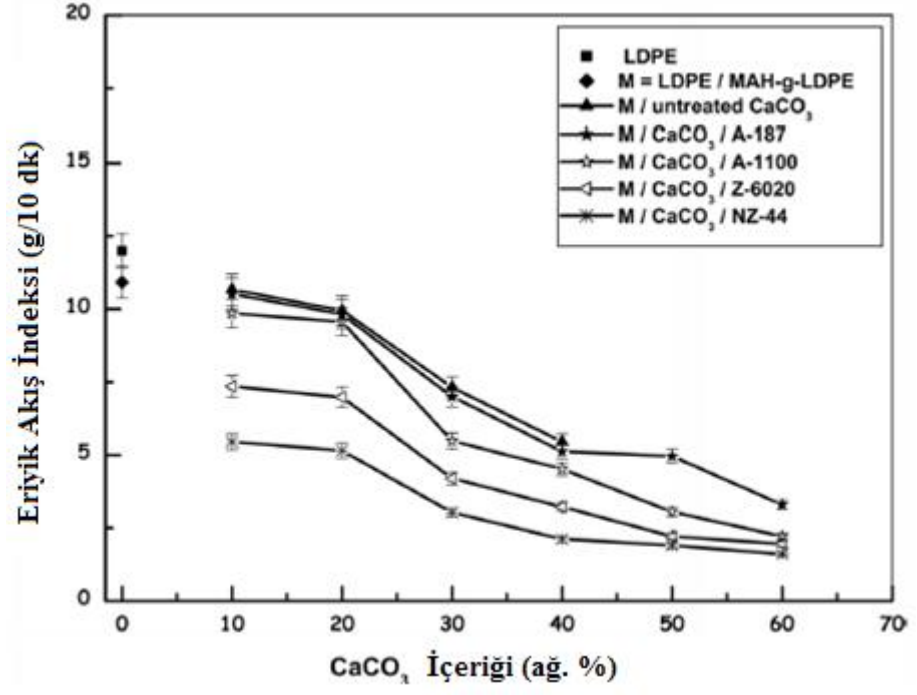
Şekil 2.19'daki çentiksiz Izod darbe dayanımı test sonuçlarından görüldüğü gibi bağlayıcı ajanın eklenmesi darbe dayanımı değerinin %10 artmasına neden olmaktadır. Ancak kaplanma işleminin uygulanması sterik etkinin artmasına ve pendant anhidrit grupların zincir hareketlerini engellenmesine sebep olduğu için enerji absorplama kapasitesini azaltmaktadır. Bununla birlikte kalsiyum karbonat miktarının artışı malzemenin yumuşak davranıştan, kırılğan davranışa geçmesine neden olduğundan belirgin bir şekilde darbe dayanımını azaltmaktadır.



Şekil 2.19: Bağlayıcı ajanların ve CaCO₃ oranının darbe dayanımına etkisi [44]

Şekil 2.20 farklı bağlayıcı ajanların ve dolgu kompozisyonunun eriyik akış indeksi üzerindeki etkisini göstermektedir. Grafikte, % 10-20 CaCO₃ içeren örneklerde eriyik akış indeksinde hafif bir azalma gözlenirken, bu oranın üzerinde belirgin bir düşüş oluşmaktadır. Bunun en önemli nedeni artan dolgu oranı ile birlikte kötüleşen dağılım özellikleridir. Düşük dolgu yüklemelerinde polimerin, dolgunun tanecik yüzeyini ıslatabilirliği yüksek seviyede iken, belirli bir oranın üzerinde bu sağlanamamaktadır. Dağılımın zayıflığından kaynaklanan topaklanmalar polimer akışını yavaşlatmaktadır.

Darbe dayanımı testinde olduğu gibi eriyik akış indeksinde de kalsiyum karbonat ve bağlayıcı ajanların arasındaki etkileşimler zincir hareketlerini kısıtlamakta, bu durum viskozitenin artmasına ve eriyik akış indeksinin düşmesine neden olmaktadır.



Şekil 2.20: Bağlayıcı ajanların ve CaCO₃ kompozisyonunun eriyik akış indeksine etkisi

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME-KİMYASAL

Bu tez çalışmasında alçak yoğunluklu polietilen (AYPE, Basell Lupolen 2426H, MFI: 1,9 g/10 dk, ASTM D1238, ISO 1133), kalsiyum karbonat (CaCO₃, MIKRON'S TURKCARB[®] FilmPlus, TURKCARB[®] 1C, TURKCARB[®] 1, TURKCARB[®] 2KC, SCHAEFER PRECARB[®] 400) kullanılmıştır. AYPE'nin özellikleri Tablo 3.1'de, kalsiyum karbonatın özellikleri ve kimyasal bileşimi Tablo 3.2'de ve Tablo 3.3'de, verilmiştir.

Tablo 3.1: AYPE'nin özellikleri

ÜRÜN	ρ (g/cm ³)	T _m (°C)	MFI (g/10dk) (190°C/ 2,16kg)	Vicat Yumuşama Sıcaklığı (°C)
AYPE	0,925	111	1,9	94

Tablo 3.2: Kalsiyum Karbonatların kimyasal içeriği

Kimyasal İçerik (%)	Kalsiyum Karbonat	
	TURKCARB1 TURKCARB2KC TURKCARB1C FILMPLUS	PRECARB 400
CaCO ₃	>99,5	99
MgCO ₃	<0,20	0,8
Fe ₂ O ₃	<0,01	0,02
SiO ₂	<0,01	0,04
Al ₂ O ₃	<0,02	0,04
HCl' de çözünmeyen	<0,01	-
SO ₃	-	0,03

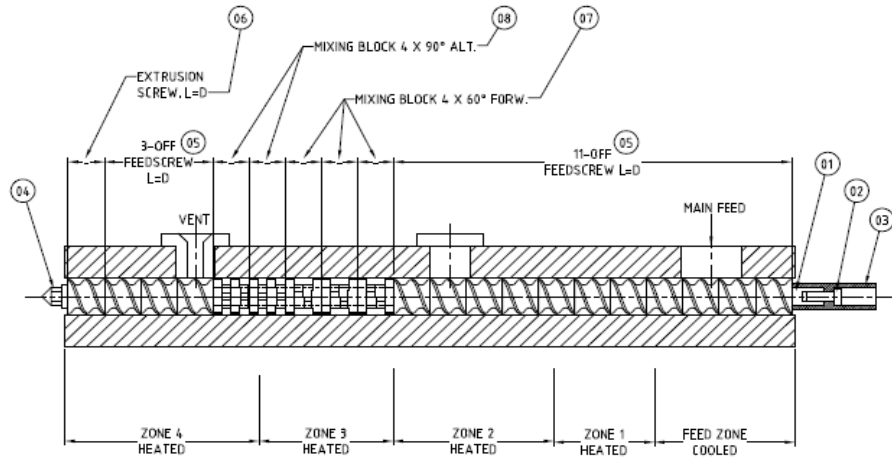
Tablo 3.3: Kalsiyum karbonatların karakteristik özellikleri

	FILMPLUS	TURKCARB 1C	ÜRÜN PRECARB 400	TURKCARB 1	TURKCARB 2KC
Yoğunluk (g/cm ³)	2,7	2,7	-	2,7	2,7
Paketleme Yoğunluğu (g/ml)	1	1	0,4	1	-
pH Değeri	9	9	-	9	9
Yağ Emme (g/100 g)	18	18	35	18	14
Ortalama boyut (µm)	1,8	1,8	0,8	1,8	2,7
Stearik asit kaplaması	Var	Var	Yok	Yok	Var

3.2. CİHAZLAR VE YÖNTEMLER

3.2.1. Çift Vidalı Ekstruder

AYPE ve kalsiyum karbonat içeren örnekler, eriyik harmanlama yöntemine göre Şekil 3.1'de vida parçalarının dizilimi görülen Rondol marka, 10 mm vida çaplı, 200 mm vida uzunluğunda ($L/D=20$), vida konfigürasyonu ayarlanabilir (*segmented screw*) eş yönlü (*co-rotating*) çift vidalı ekstruderde hazırlanmıştır.

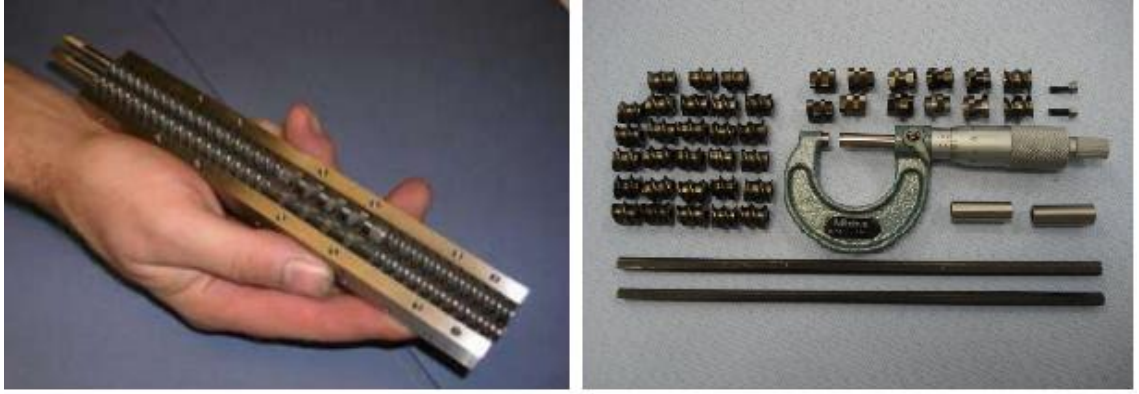


Şekil 3.1: Ekstruderin vida parçalarının dizilimi

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



Şekil 3.2: Çift vidalı ekstruder hattı



(a) (b)

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

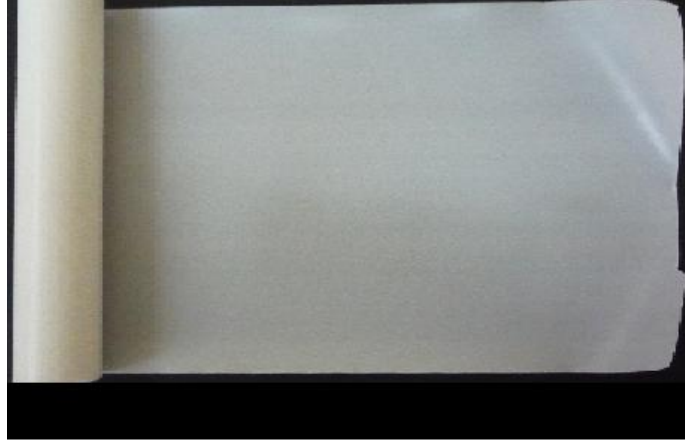
Örnekler hazırlanmadan önce; FİLMPLUS, TURKCARB 1C ve TURKCARB 2KC isimli kaplı kalsiyum karbonat ürünleri 24 saat süreyle 70 °C'lik etüvde; TURKCARB 1, PRECARB 400 isimli kapsız kalsiyum karbonat örnekleri ise 105 °C'de kurutulmuşlardır. Farklı içerik ve oranlarda hazırlanan karışımlar ekstruderde granül haline getirilmiştir. Bu işlem için ayarlanan ekstruder sıcaklıkları girişten kafaya (die) doğru 90-120-130-140-145°C ve vida hızı 80 devir/dakikadır. Kafadan çıkan örnekler su banyosunda soğutulmuş ve kırıcıya beslenerek granül şeklinde elde edilmiştir. Hazırlanan AYPE/kalsiyum karbonat kompozitlerinin (Şekil 3.4) oranları Tablo 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4: Kalsiyum karbonat (a) ve kompozit granülleri (b)

3.2.2. Tek Vidalı Ekstruder

AYPE/CaCO₃ kompozit filmleri tek vidalı ekstruderde cast film (Şekil 3.5) hattında hazırlanarak, soğutulmadan tek yönde (makina yönünde, MY) germe işlemine tabi tutulmuşlardır. Eksturuder sıcaklıkları 130-150-180-180-180 °C olarak ayarlanmış, 90 rpm’de çalışılmıştır. Tablo 3.5’de filmlerin germe oranları gösterilmektedir.



Şekil 3.5: Cast film hattında üretilen filmler

Tablo 3.4: AYPE/Kalsiyum Karbonat kompozitlerinin ağırlık % oranı

Kalsiyum Karbonat	Malzeme Kodu	AYPE	CaCO ₃
	F30	70	30
Turkcarb	F40	60	40
FilmPlus	F50	50	50
	F60	40	60
	TC30	70	30
Turkcarb 1C	TC40	60	40
	TC50	50	50
	TC60	40	60
Precarb 400	PR30	70	30
	PR40	60	40
	PR50	50	50
	PR60	40	60
	2KC30	70	30
Turkcarb 2KC	2KC40	60	40
	2KC50	50	50
	2KC60	40	60

Turkcarb 1	T30	70	30
	T40	60	40
	T50	50	50
	T60	40	60

Tablo 3.5: Hazırlanan filmlerin kompozisyonları ve germe oranları

Numune Kodu	Germe Oranı
F40-G1	1:1
F40-G2	1:2
F40-G3	1:3
F60-G1	1:1
F60-G2	1:2
F60-G3	1:3
T60-G1	1:1
T60-G2	1:2
T60-G3	1:3
PR60-G1	1:1

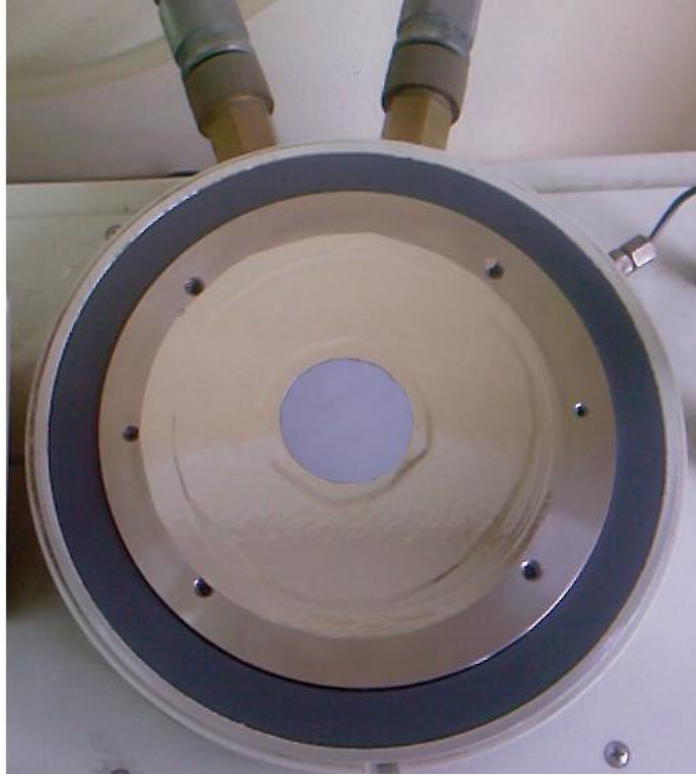
3.2.3. Gaz Geçirgenliği Ölçümleri

Film çekme hattında farklı germe oranlarında hazırlanan filmlerin oksijen gazı (O_2) geçirgenlikleri Şekil 3.6’da görülen Brugger GDP C-2000 cihazı ile ölçülmüştür. Cihaz “sabit hacim – değişken basınç” prensibine göre (ASTM D1434) çalışmakta ve farklı ölçüm metotlarına göre membranların gaz geçirgenlik (P), difüzyon (D) ve test gazının membrandaki çözünürlük (S) değerini hesaplayabilmektedir.



Şekil 3.6: ASTM D1434 yöntemine göre ölçüm yapan Gaz Geçirgenlik Test Sistemi

Tüm gaz geçirgenlik ölçümleri %99,8 saflıkta oksijen kullanılarak, oda şartlarındaki nem ortamında ve test hücresi etrafındaki ısıtma-soğutma ceketinden devrettirmeli banyo ile su dolaştırılarak sabit sıcaklıkta (25 ± 2 °C) yapılmıştır. Her örnek için 3 filmden ölçüm yapılmış ve gaz geçirgenlik değeri (P) ortalama değer alınarak verilmiştir. Test numunelerinin kalınlıkları, numune üzerindeki oniki farklı noktada ölçülerek ortalama değer alınmıştır. Testlerde kalınlık farklanmasının $\pm 5\%$ sınırı içinde olduğu numuneler kullanılmıştır. Ayrıca tek bir numunedeki kalınlık farklanmasını en aza indirmek için test örneğinin yüzey alanı bir yüzü yapışkanlı alüminyum ($P=0$) folyo ile maskelenerek $9,73 \text{ cm}^2$ 'ye küçültülmüştür. Şekil 3.7'de maskelenen bir test örneğinin test hücresi üzerindeki görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 3.7: Gaz geçirgenliği test numunesi (maskelenmiş)

3.2.4. SEM Fotoğrafları

SEM analizlerinde Jeol marka JSM 5600 model cihaz ile çalışılmıştır. Örnekler 5 kV ile görüntülenmiştir. Film örnekleri sıvı azot kullanılarak kırılmış, daha sonra elektrostatik yüklemeyi önlemek ve iletkenliği arttırmak için altın ile kaplanarak analiz yapılmıştır.

3.2.5. DSC Analizleri

Hazırlanan granüllere ait DSC analizleri Şekil 3.8'de görülen SII Exstar6000: DSC6200 marka cihaz ile yapılmıştır. Tüm testlerde alüminyum krozelere 8-9.5 mg arası numuneler tartılarak konulmuş ve azot gazı atmosferinde (75 ml/dk) testler yapılmıştır. Malzemelerin ısıl geçmişleri oda sıcaklığından 200 °C'ye ısıtılarak (10 °C/dak.) silinmiştir. Kristallenme davranışlarının incelenmesi için numuneler 200 °C'den 0 °C'ye kadar 5 °C/dak. hızla soğutulmuştur. Erime özelliklerinin incelenmesi için; numuneler 0 °C'den 200 °C'ye kadar 10 °C/dak. hızla ısıtılmışlardır. Örneklerin erime sıcaklıkları (T_m) ve entalpileri (ΔH_m) ikinci ısıtma endotermi kullanılarak tesbit edilmiş ve kristalizasyon yüzdeleri (X_c), polietilenin %100 kristalin erime entalpisi (ΔH_m°) 279 J/g [45] alınarak, aşağıdaki 3.1 no.lu eşitlikten hesaplanmıştır. Kompozit

örnekleri için; kristalizasyon yüzdesi hesabı, bileşimdeki polimer fazın oranı dikkate alınarak düzenlenmiştir.

$$X_c \% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^s (1-\phi)} \times 100 \quad (3.1)$$



Şekil 3.8: SII Exstar6000 DCS6200 marka DSC analiz cihazı

3.2.6. Reolojik Ölçümler

Kompozit granüllerinin viskoelastik özellikleri, uzama kontrollü bir döner/rotasyonel reometre (strain controlled rotational rheometer) cihazında (ARES, AR-G2, Advanced Rheometric Expansion System, TA Instruments) dinamik şartlarda reolojik davranışları incelenerek test edilmiştir. Testler 150 °C’de, 25 mm çapında paralel plakalar arasında gerçekleştirilmiştir. Paralel plaka geometrisindeki rotasyonel reometrenin şematik çizimi Şekil 3.9’da verilmiştir.

Cihazda, plakalar arasındaki malzemeye alttaki motor vasıtasıyla belirli frekansta, $(\omega/2\pi)$ 3.2 no.lu denklemde belirtilen sınımlı bir deformasyon/uzama (γ) uygulandığında, malzemenin bu deformasyona yanıtı 3.3 no.lu denklemle verilmiştir.

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (3.2)$$

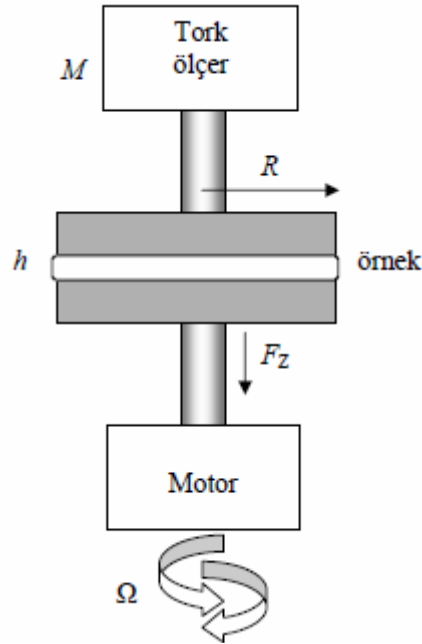
$$\tau = \tau_0 \sin (\omega t + \delta) \quad (3.3)$$

Cihaz tork ölçer sayesinde uygulanan uzamaya karşı, oluşan torku (M) ölçerek tanımlanan geometri için gerilimi hesaplar [46]. Rotasyonel reometrelerde uzama 3.4 no.lu denklemle, gerilim Newtonian bölgede 3.5 no.lu denklemle, non-Newtonian bölgede 3.6 no.lu denklemle hesaplanır.

$$\gamma = \frac{\Omega R}{h} \quad (3.4)$$

$$\tau = \frac{2M}{\pi R^3} \quad (3.5)$$

$$\tau = \frac{M}{2\pi R^3} \left(3 + \frac{\partial \log M}{\partial \log \gamma R} \right) \quad (3.6)$$



Şekil 3.9: Dinamik, salınım rotasyonel reometre (paralel plaka)
(Ω : rotasyon, M : tork, R : plaka yarıçapı, h : örnek kalınlığı, F_z : dik kuvvet)

Ölçülen gerilim, viskoelastik malzemeler için, malzemenin elastik ve viskoz modül değerleri cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilir. Denklemden G' , elastik modül (storage

modulus, saklanan modül), G'' viskoz modülü (loss modulus, kayıp modül), ifade etmektedir.

$$\tau(t) = \gamma_0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \quad (3.7)$$

$$G' = \omega \int_0^{\infty} G(t) \sin \omega t dt = \frac{\tau'_0}{\gamma_0} \quad (3.8)$$

$$G'' = \omega \int_0^{\infty} G(t) \cos \omega t dt = \frac{\tau''_0}{\gamma_0} \quad (3.9)$$

Uzama değişim testi (Strain Sweep Test)

Reolojik ölçümlerde, plakalar arası mesafe (gap distance) yaklaşık 1 mm olacak şekilde doğrudan plakalar arasında kalıplanan kompozit granüllerine öncelikle uzama testi uygulanmış ve malzemenin newtonian davranış sergiledikleri uzama aralığı tesbit edilmiştir. Bu testde, plakalar arasındaki eriyiğe %0.1-%100 uzama değerleri arasında 1 Hz frekansta uygulanan deformasyona karşı örneklerin saklanan modül (storage modulus, G') ve kayıp modül (loss modulus, G'') değerlerinin değişimi kaydedilmiştir.

Frekans değişim testi (Frequency Sweep Test)

Uzama değişim testinde kullanılan aynı örnek üzerine lineer uzama bölgesinde, frekans değişim testi uygulanmıştır. Örneklerin frekans testinde, eriyik haldeki örneğe uygulanan açısız deformasyon, 0.1 rad/sn-100 rad/sn frekans aralığında ve yüksek frekanstan düşük frekansa doğru uygulanarak malzemenin gösterdiği tork cevabı ölçülmüş, buna bağlı olarak stress fonksiyonu ve saklanan modül (G'), kayıp modül (G'') ve dinamik viskozite (η^*) elde edilmiştir.

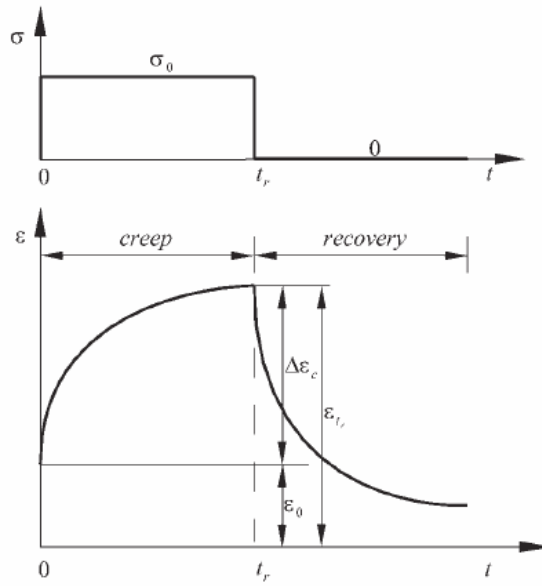
3.2.7. Sünme (Creep) Testleri

Kalsiyum karbonat kompozitlerinin sünme testleri Şekil 3.10'da görülen SII Exstar 6000: DMS 6100 model dinamik mekanik analiz (DMA) cihazında oda sıcaklığında 25 ± 1 °C gerçekleştirilmiştir. Test numunesi olarak hazırlanan filmlerden 20 mm x 10 mm uzunluklarında örnekler hazırlanmıştır. Filmler 1 dakika süreyle 50 mN kuvvet altında tutularak istenilen gerginliğe getirilmiş, daha sonra 30 dakika boyunca 5 N

kuvvet sabit olarak uygulanmıştır. Sürenin sonunda kuvvet 50 mN'a düşürülerek malzemenin gevşemesi (*relaxation*) incelenmiştir (Şekil 3.11).



Şekil 3.10: SII Exstar6000 DMS6100 Dinamik mekanik analiz cihazı



Şekil 3.11: Kuvvet altında sünme ve gevşemenin zamana göre gösterimi [47]

Cihaz kuvvet altında malzemenin uzama miktarını (ϵ) ve ilk konumuna göre % uzama miktarını (% ϵ) ölçmektedir. Bu sonuçlardan elastik ve viskoz modülleri aşağıdaki Burger eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. Literatürde [48,49], bu eşitlik kullanılarak malzemenin viskoelastik davranışı tanımlanmıştır.

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E_M} + \frac{\sigma}{E_K} \left(1 - \exp\left(-\frac{E_K}{\eta_K} t\right) \right) + \frac{\sigma}{\eta_M} t \quad (3.10)$$

Burger modeli esas alınarak viskoelastik bir malzemenin sünme hızı Eşitlik 3.11 e göre hesaplanmaktadır. Eşitlikte ϵ t anındaki uzamayı, σ uygulanan gerilimi, η_K ve E_K sırasıyla malzemenin Kelvin Modelinin vizkozitesini ve modülünü, η_M ve η_M ise Maxwell Modelinin viskozite ve modülünü ifade etmektedir.

$$\frac{d\epsilon(t)}{dt} = \frac{\sigma}{\eta_K} \exp\left(-\frac{E_K}{\eta_K} t\right) + \frac{\sigma}{\eta_M} \quad (3.11)$$

3.2.8. Termogravimetri (TG) Analizleri

Örneklerin ısı bozunma davranışları, SII Exstar6000: TG/DTA 6300 cihazında analiz edilmiştir. 12-15 mg arası tartılan örnekler, platin kroze içinde oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar 10 °C/dak. Isıtma hızıyla hava akımı altında (50 ml/dak.) ısıtılarak termal-oksitatif bozunma davranışları ve ağırlık kayıplarına bağlı olarak kalsiyum karbonat ve kaplama kompozisyonları belirlenmiştir.

3.2.9. FTIR Analizleri

Çalışmada kullanılan kalsiyum karbonat örneklerinin yüzey kaplamaları ve kristal yapısına ilişkin bazı özellikleri Perkin Elmer Preciesly Spectrum One FTIR cihazı ile incelenmiştir. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi mikro dalga bölgesi arasında yer almaktadır. Bu bölge 4000-450 cm^{-1} dalga boyu arasındadır. Böylece organik maddenin kimyasal yapısı ile ilgili doğrudan bilgiler elde edilmektedir.

Tüm örneklerin FTIR spektrumları ATR metodu ile 4000-650 cm^{-1} dalga boylarında incelenmiştir.

4.BULGULAR

4.1.FTIR

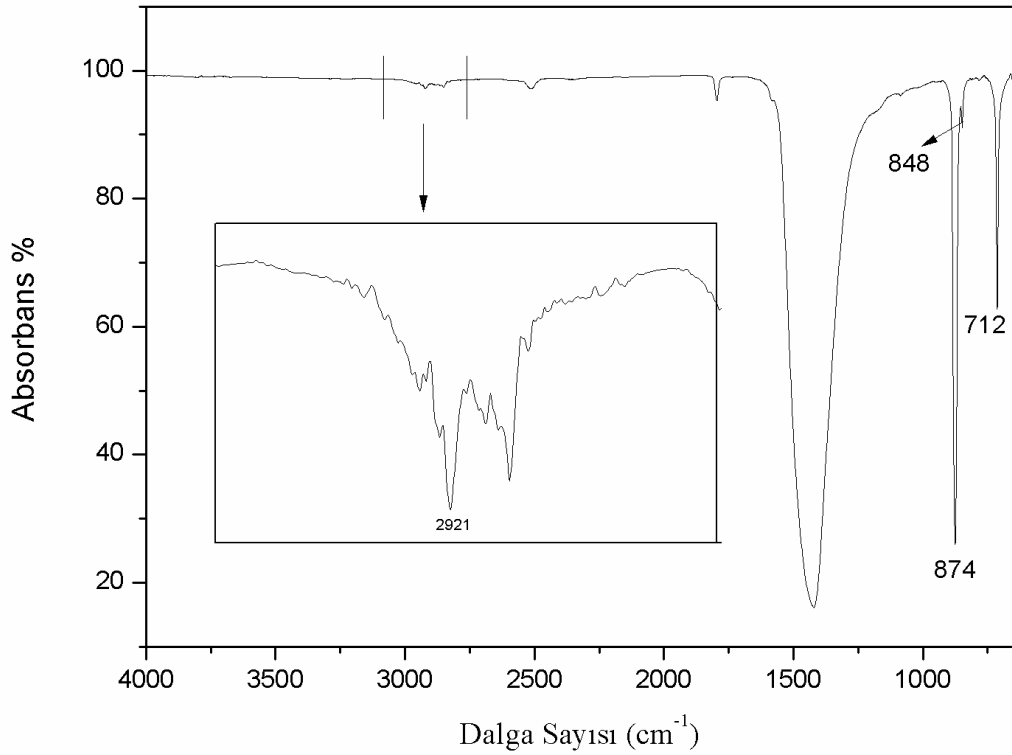
Toz haldeki kalsiyum karbonat örneklerin FTIR spektrumları Şekil 4.1-Şekil 4.5 arasında verilmiştir.

Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 de sırasıyla Turkcarb FilmPlus, Turkcarb 1C ve Turkcarb 2KC'nin FTIR spektrumları görülmektedir. Bu örneklerde; kalsiyum karbonatın yapısında bulunan serbest karbonat anyonlarına ait bozunma ve bükülme pikleri 713 (ν_4) ve 874 (ν_3) cm^{-1} absorbanlarında görülmektedir. Temel bozunma gerilmeleri (1350-1650 (ν_3) cm^{-1} geniş titreşim bandında) 1419 cm^{-1} 'de tüm örneklerde rastlanmıştır. Karbonat anyonlarının temel gerilme titreşimlerinden (ν_3) gelen 2980, 2960 ve 2870 cm^{-1} ilk overtone ($2\nu_3$) bandlarıdır. Tüm numunelerde görülen 2520 cm^{-1} piki (ν_1 (1083 cm^{-1})+ ν_3) kombinasyon bandlarından, 1790 cm^{-1} piki ise ($\nu_1+\nu_2$) kombinasyon banlarından kaynaklanmaktadır.

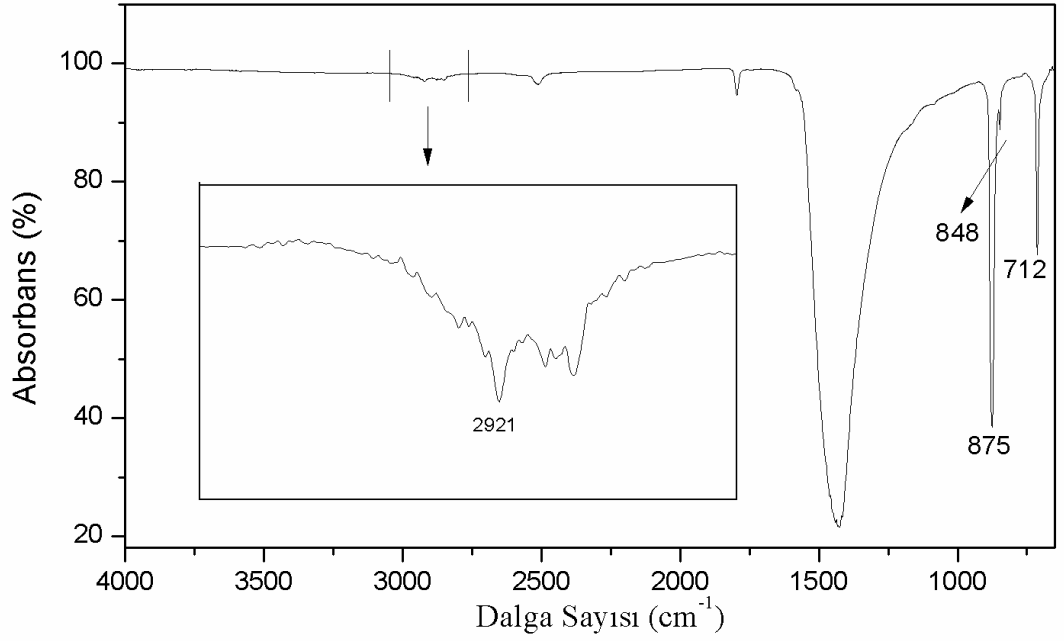
Bu örneklerin yüzey kaplama işlemi içerip içermedikleri 2600-3000 cm^{-1} aralığındaki spektrumları daha detaylı olarak incelenerek tespit edilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda [50,51,52] olduğu gibi metilen grubuna ($-\text{CH}_3$) ait pikler incelenerek organik grupların ve ticari örneklerde olduğu belirtilen stearik asit kaplamasının varlığı belirlenmiştir. Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de (sırasıyla Turkcarb Filmplus, Turkcarb 1C ve Turkcarb 2KC) 2918-2921 cm^{-1} dalga boyları arasındaki asimetric metilen gerilmeleri

($\nu_{as}CH_2$) üretici firma tarafından yapıda olduğu belirtilen stearik asit kaplamasının varlığına işaret etmektedir. Ancak 2920 cm^{-1} piki, overtone bandının üzerine gelerek çakıştığı için ölçüm, şiddeti temel alınarak yapılamamaktadır. Benzer şekilde organik gruplarla yapılan kaplama işlemini belirten $-RCOO^-$ (karboksilat) grubuna ait 1490 cm^{-1} deki güçlü absorbands değerleri bu gruba ait pikleri maskeleymektedir. Stearik asit kaplamasının bir diğer karakteristik piki 1701 cm^{-1} dalga boyunda $C=O$ bağlarından kaynaklanan çift bağ gerilmeleridir [53]. Bu piklerin varlığı yapıdan kalsiyum karbonat yüzeyine tutunmamış ve yapıdan uzaklaştırılmamış serbest asit anlamına gelmektedir. Kaplı numunelerin hiç birinde serbest aside rastlanmamıştır.

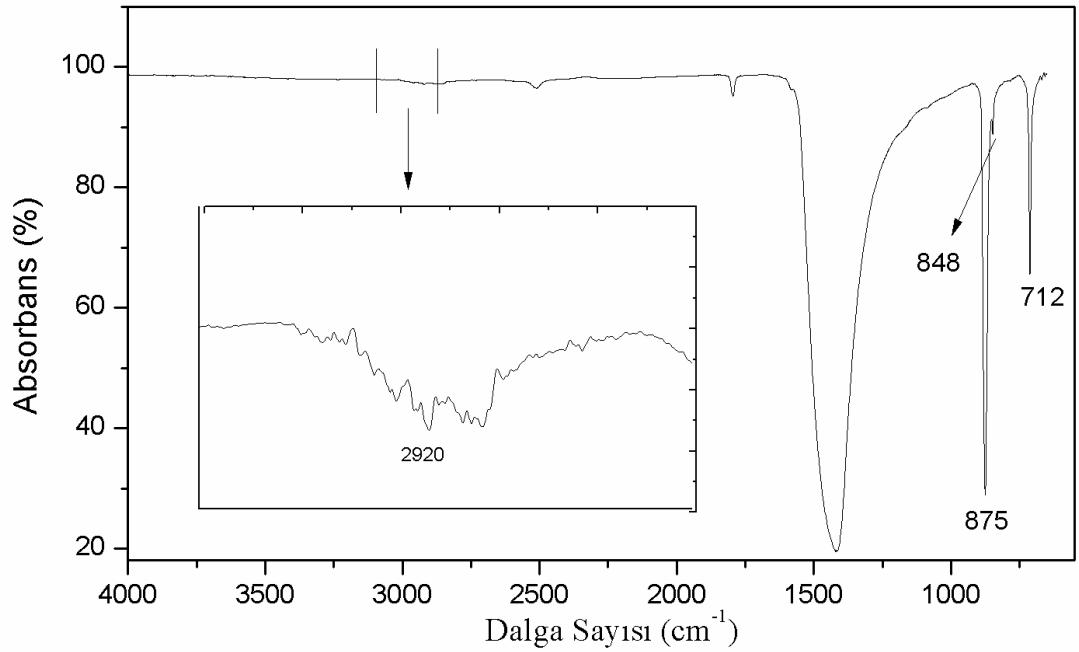
Ayrıca kullanılan kalsiyum karbonatların kristal yapı farklılıklarını incelemek için $700-1000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki FTIR spektrumları da Şekil 4.6-4.10'da verilmiştir.



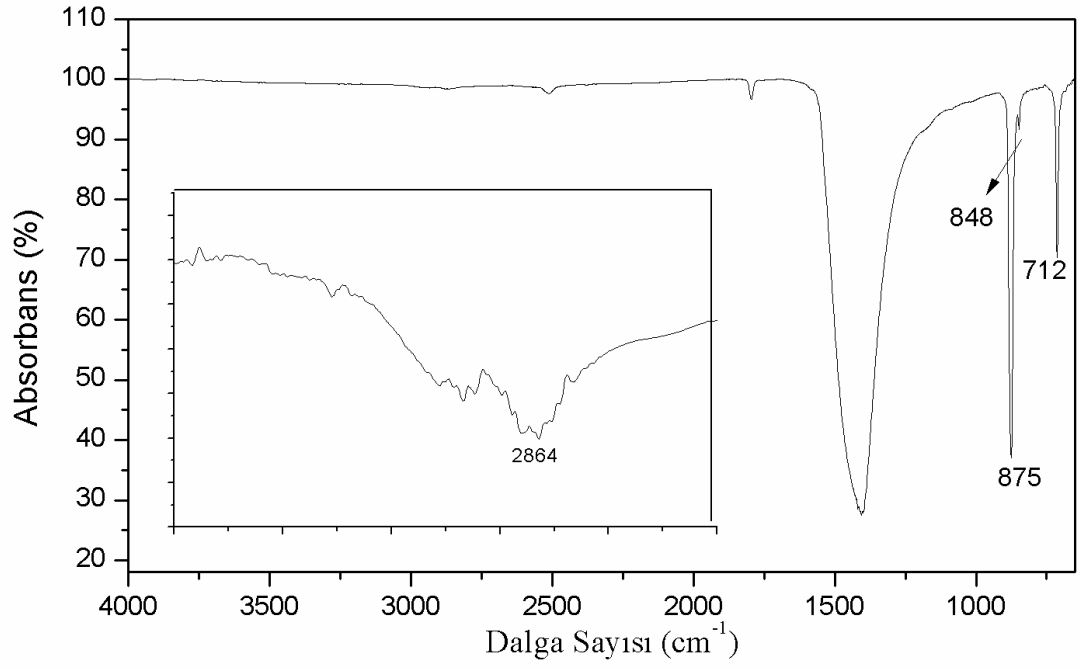
Şekil 4.1: FilmPlus isimli kalsiyum karbonat örneğinin FTIR analizi ile yüzey kaplamasının belirlenmesi



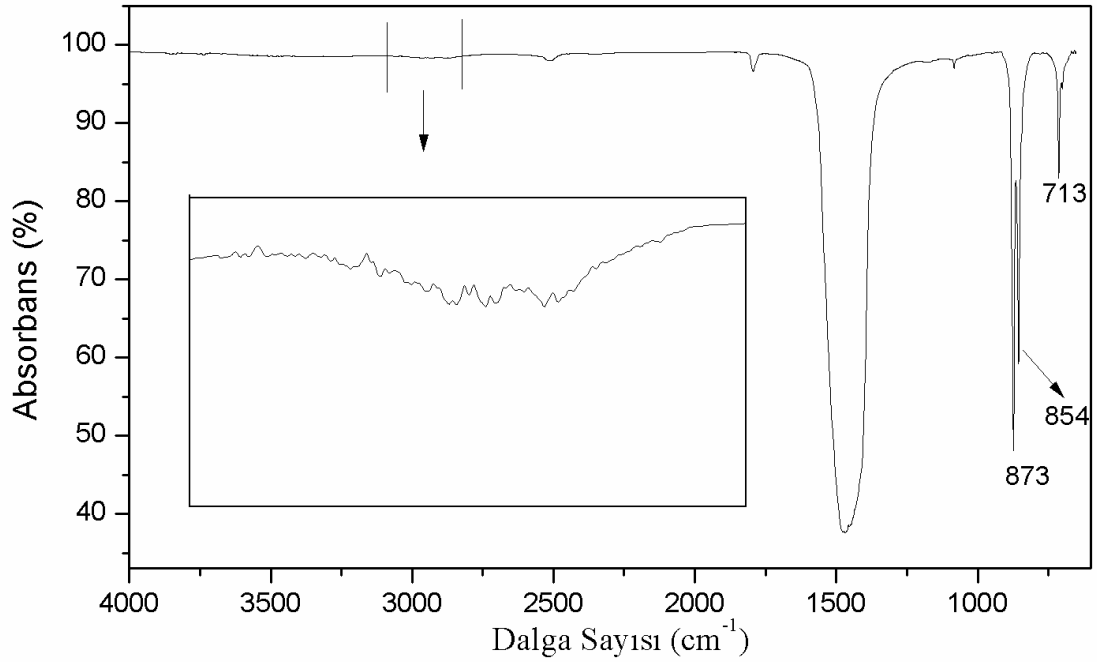
Şekil 4.2: Turkcarb 1C isimli kalsiyum karbonat örneğinin FTIR analizi ile yüzey kaplamasının belirlenmesi



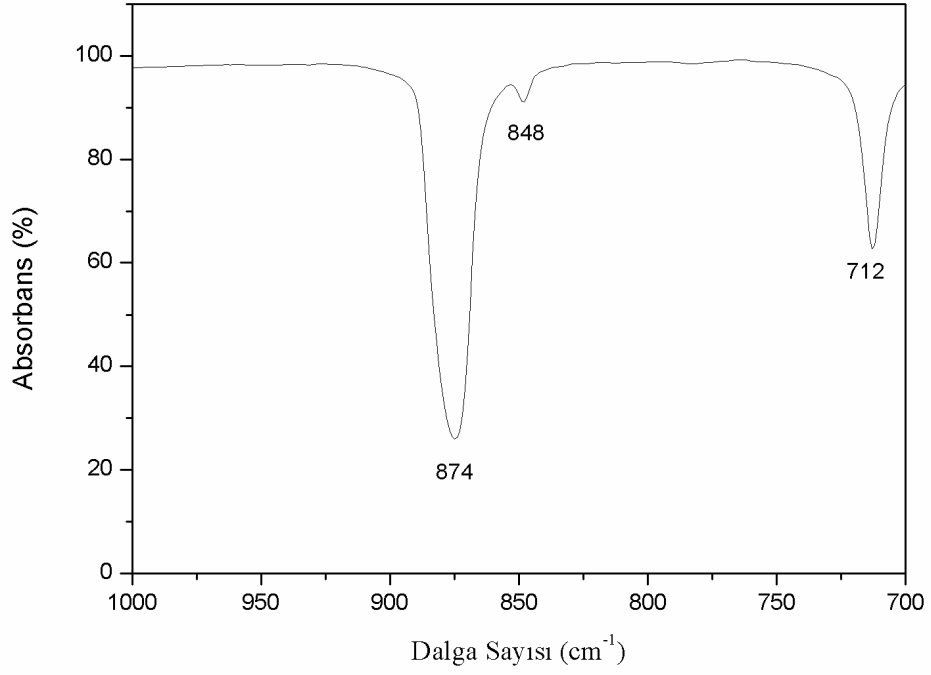
Şekil 4.3: Turkcarb 2KC isimli kalsiyum karbonat örneğinin FTIR analizi ile yüzey kaplamasının belirlenmesi



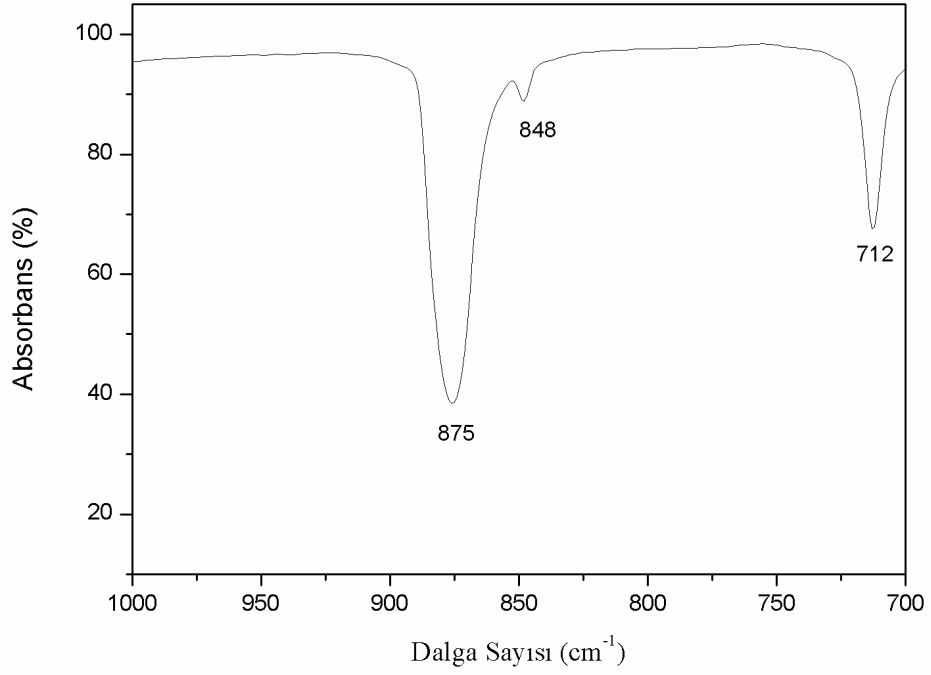
Şekil 4.4: Turkcarb 1 isimli kalsiyum karbonat örneğinin FTIR analizi ile yüzey kaplamasının belirlenmesi



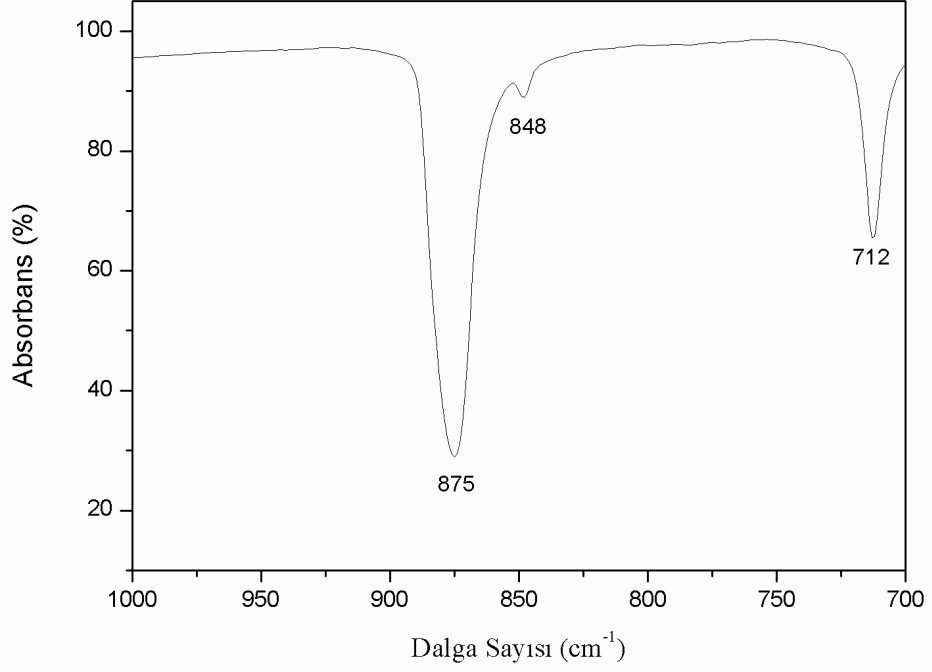
Şekil 4.5: Precarb 400 isimli kalsiyum karbonat örneğinin FTIR analizi ile yüzey kaplamasının belirlenmesi



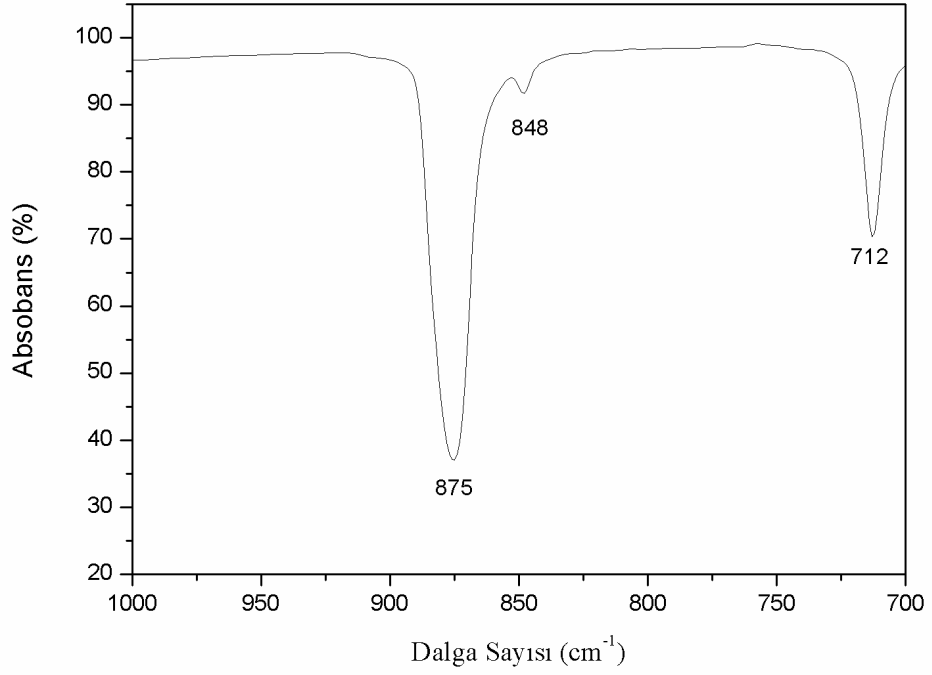
Şekil 4.6: FilmPlus isimli kalsiyum karbonat numunesinin kristal yapısının FTIR ile incelenmesi



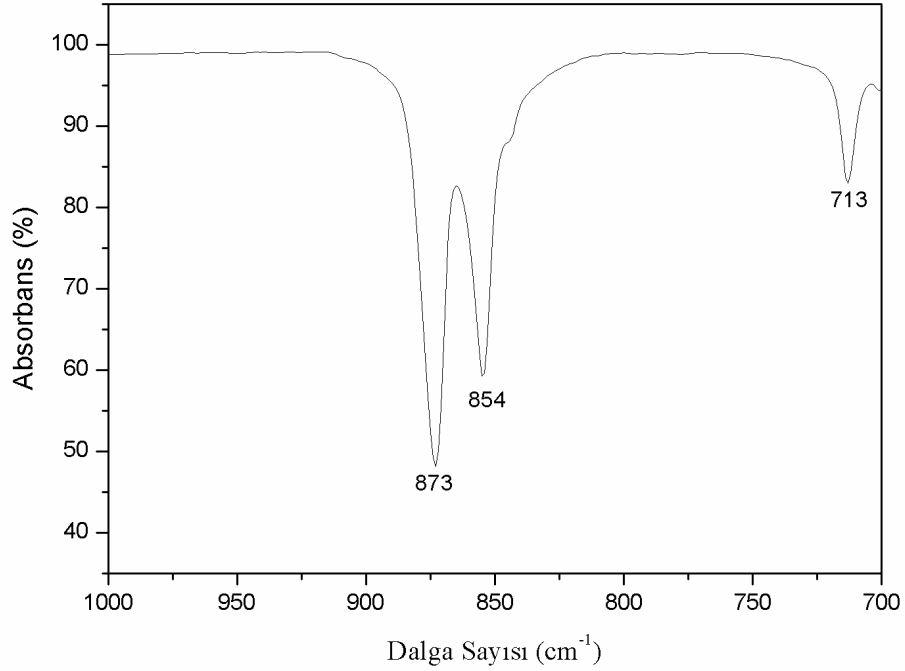
Şekil 4.7: Turcarb 1C isimli kalsiyum karbonat numunesinin kristal yapısının FTIR ile incelenmesi



Şekil 4.8: Turkcarb 2KC isimli kalsiyum karbonat numunesinin kristal yapısının FTIR ile incelenmesi



Şekil 4.9: Turkcarb 1 isimli kalsiyum karbonat numunesinin kristal yapısının FTIR ile incelenmesi

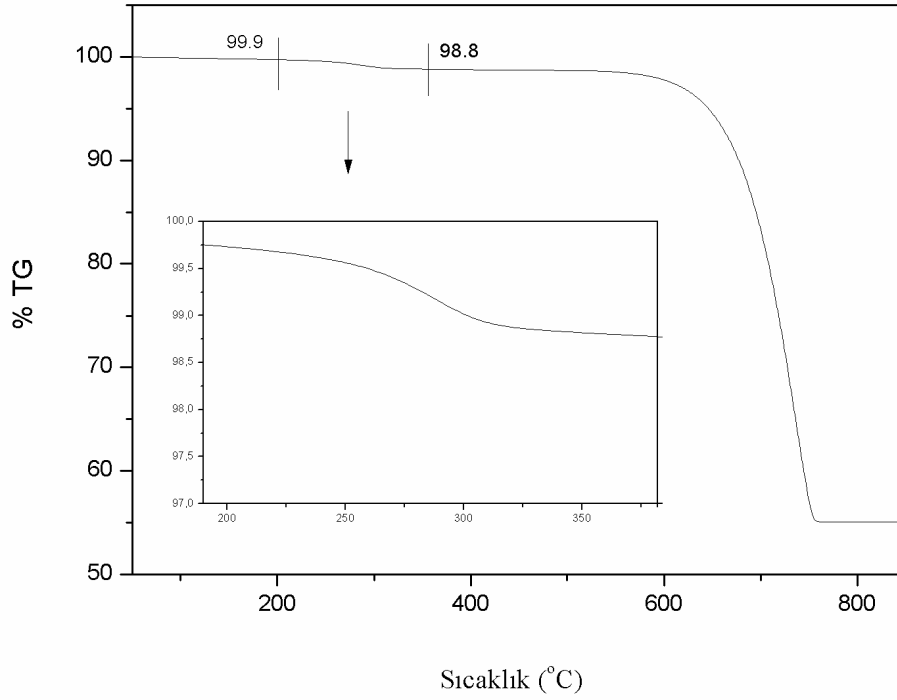


Şekil 4.10: Precarb 400 isimli kalsiyum karbonat numunesinin kristal yapısının FTIR ile incelenmesi

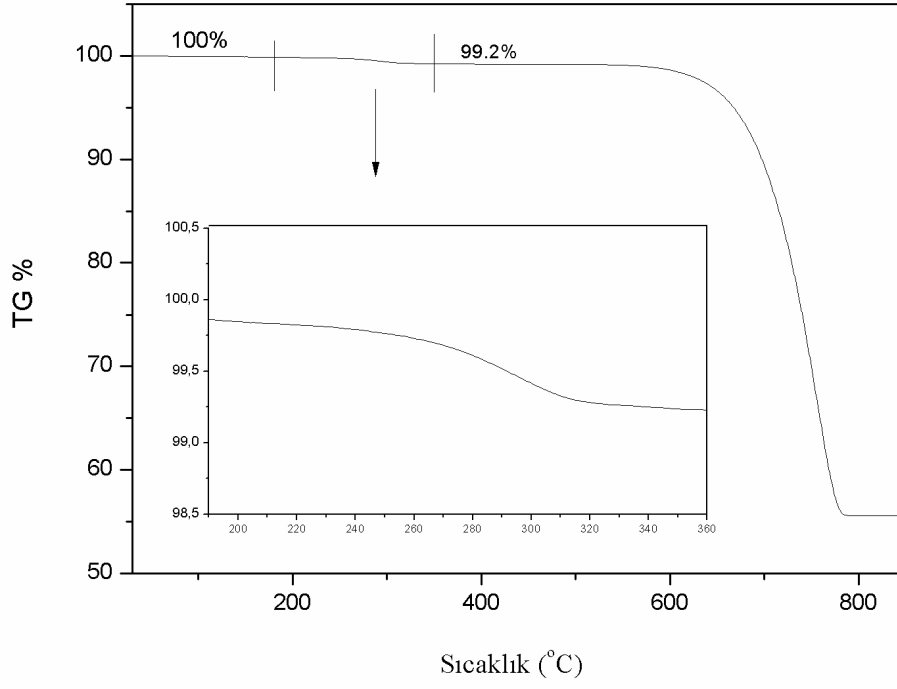
Kalsiyum karbonat örneklerinin FTIR spektrumları ile numunelerindeki, kalsit, aragonit ve/veya vaterit varlığı incelenmiştir. Literatürdeki çalışmalar [54,55] incelendiğinde; kalsite ait karakteristik pikler 712 ve 874 cm^{-1} , aragonitinkiler 713 ve 858 cm^{-1} de, vateritin karakteristik pikleri ise 874 ve 744 cm^{-1} de absorbans vermektedir. Çalışılan ticari örneklerde kalsit ve aragonit kristal yapıları beraber bulunmakla birlikte örneklerin hiçbirinde vaterit kristal yapısına rastlanmamıştır,. Turkcarb Filmplus, Turkcarb 1, Turkcarb 1C ve Turkcarb 2KC örnekleri, 874 cm^{-1} de güçlü, 848 cm^{-1} dalga boyunda zayıf pikler verirken, Precarb 400 örneğinin ise 854 cm^{-1} dalga sayısında doğal-öğütülmüş kalsiyum karbonat örneklerine oranla görece şiddetli absorbans gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum Precarb 400 numunesinde aragonit yapısının diğer numunelere göre daha fazla olduğunu belirtmektedir.

4.2.TGA

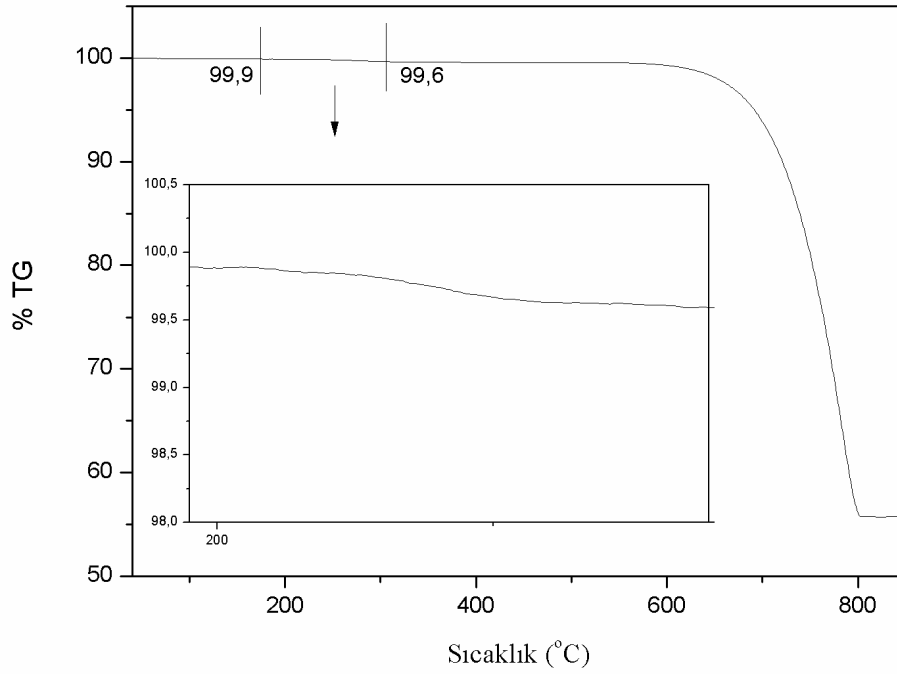
Tez çalışması kapsamında kullanılan kalsiyum karbonatların yüzey kaplama miktarlarının belirlenebilmesi için toz halindeki örneklerin TGA'ları da incelenmiştir. FilmPlus, Turcarb 1C, Turcarb 2KC ve Precarb 400 kodlu ticari kalsiyum karbonatlara ait TGA eğrileri (sıcaklık - %ağırlık) sırasıyla Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te verilmiştir.



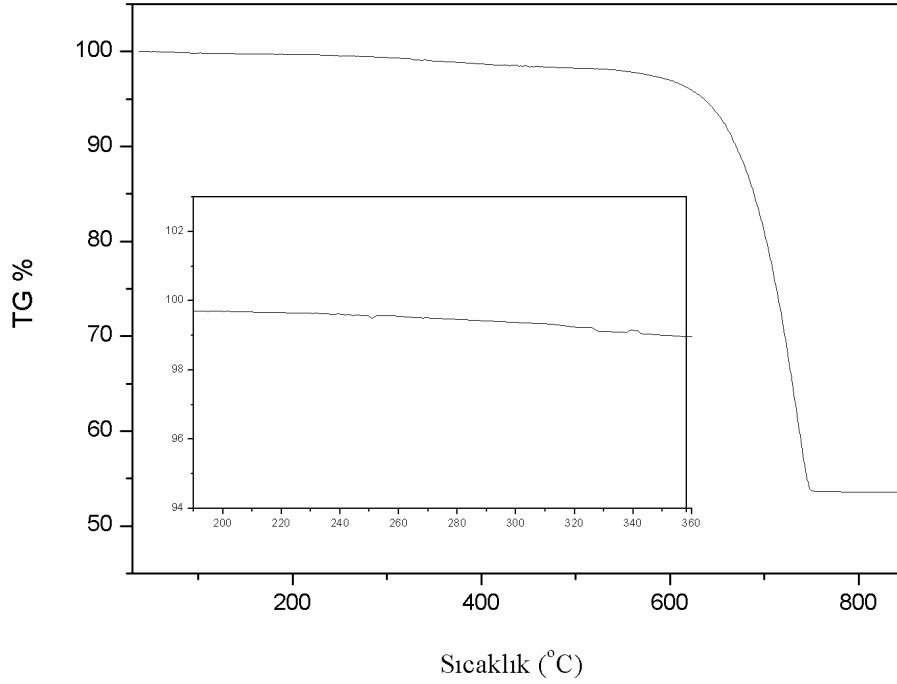
Şekil 4.11: Filmplus örneğinin yüzey kaplama miktarının TGA ile belirlenmesi



Şekil 4.12: Turkcarb 1C örneğinin yüzey kaplama miktarının TGA ile belirlenmesi



Şekil 4.13: Turkcarb 2KC örneğinin yüzey kaplama miktarının TGA ile belirlenmesi



Şekil 4.14: Precarb 400 örneğinin yüzey kaplama miktarının TGA ile belirlenmesi

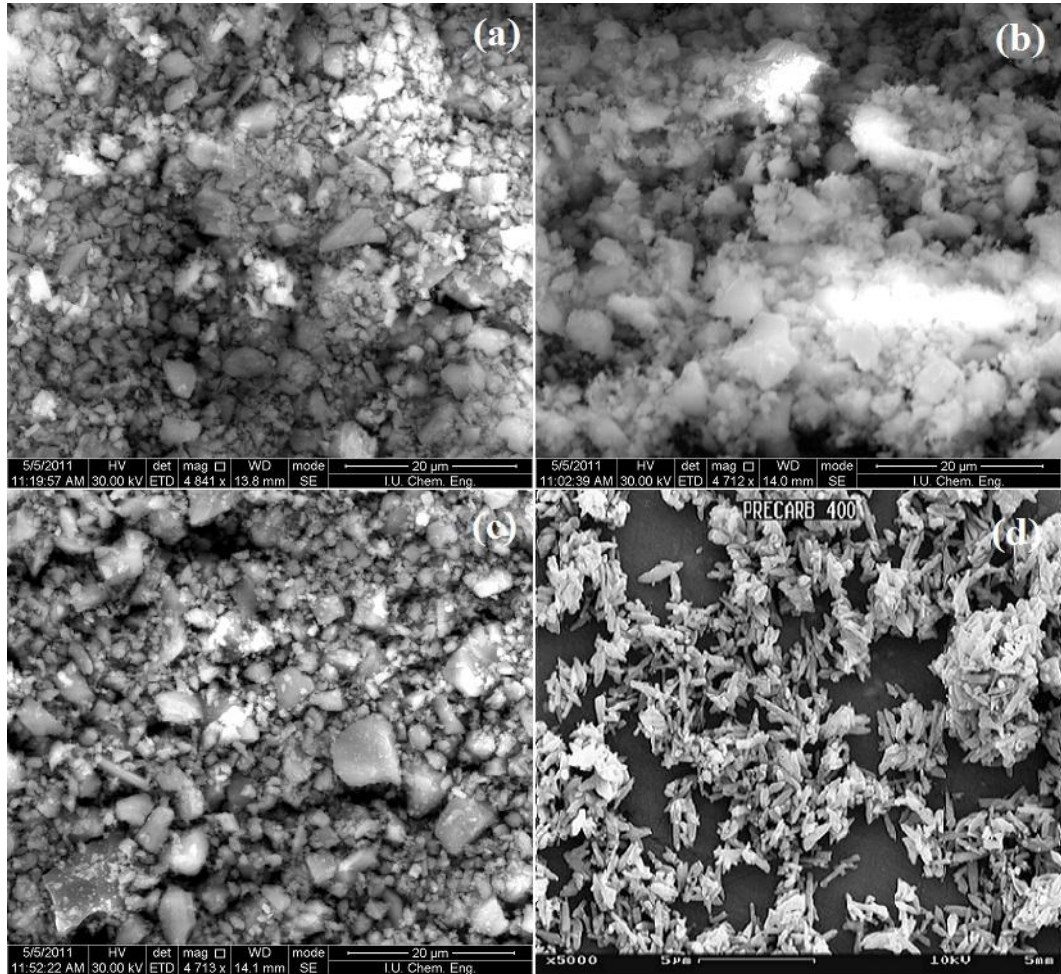
Numunelerin TGA testlerinde yaklaşık 200-350 °C'ler arasındaki ağırlık kayıplarının yüzey kaplama kimyasalına ait olduğu düşünülmektedir. Bu sıcaklık değerleri arasındaki ağırlık kayıplarının, Turckarb Filmplus, Turckarb 1C, Turckarb 2KC kodlu örnekler için sırasıyla, %1.2, %0.8 ve %0.4 olduğu bulunmuştur. Precarb 400 kodlu örnekte ise yüzey kaplama kimyasalı olmadığı TGA analiziyle de görülmüştür.

4.3.SEM

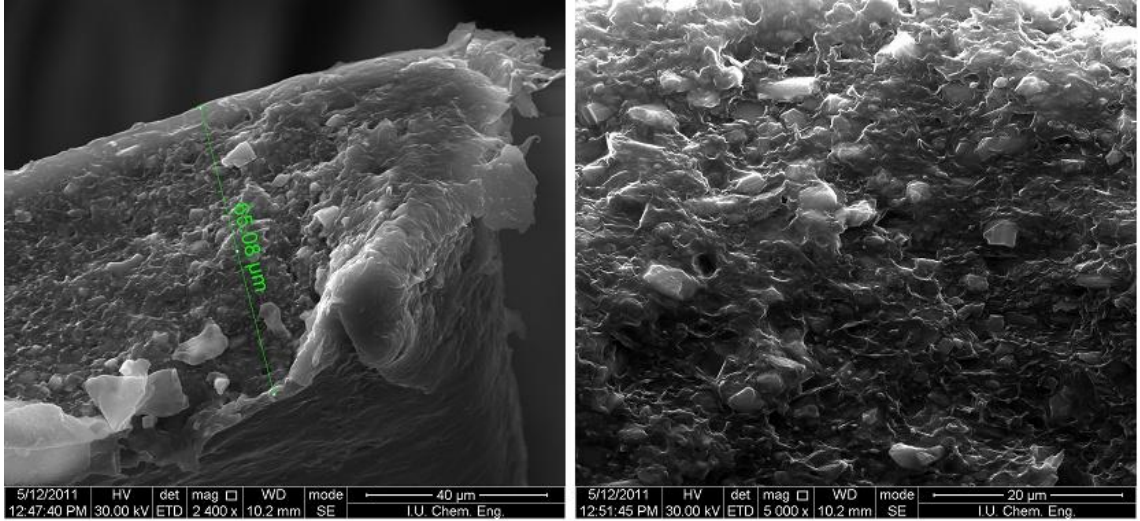
FilmPlus, Turckarb 1C, Turckarb 1 ve Precarb 400 kodlu, toz haldeki ticari kalsiyum karbonat örneklerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.15(a-d) de verilmiştir. Precarb 400 örneğinin FTIR analizi (Şekil 4.10) ile tespit edilen aragonit kristal yapısı Şekil 4.15(d)'de ayrıca görülmektedir. Doğal, öğütülmüş kalsiyum karbonat örneklerinin tanecik büyüklüğü dağılımının geniş olduğu (1-15 µm) SEM fotoğraflarında görülmektedir. Diğer yandan, çöktürülmüş ve aragonit kristal yapısındaki kalsiyum karbonatların tanecik büyüklüğü dağılımının ise daha dar (0.5-2.0 µm) ve tanecik geometrisinin daha düzenli olduğu gözlenmiştir.

Hazırlanan film örneklerin morfolojileri de, SEM cihazında incelenmiştir. FilmPlus, Turcarb 1 ve Precarb 400 ile hazırlanan filmlerin sıvı azot içinde kırılan kesitlerinden çekilen SEM görüntüleri Şekil 4.16-4.18’de verilmiştir.

Şekil 4.16’da verilen F60 (%40 AYPE - %60 Turcarb Filmplus) kodlu kompozit film örneğinin görüntülerinden, kalsiyum karbonatın polimer matris içerisinde homojen dağıldığı ve dolgu taneciklerinin yüzeylerinin –diğer numunelerin kesit görüntülerine oranla- polimer ile daha iyi kaplanmış olduğu görülmektedir. Bu durum, polimer ve kalsiyum karbonat taneciklerinin ara yüzeylerinde iyi yapışma olduğuna işaret etmektedir. FilmPlus ticari kodlu kalsiyum karbonat ile hazırlanmış filmlerde, yüksek dolgu oranlarında dahi dağılmış dolgu taneciklerinin büyüklüklerinin birbirine yakın olduğu ve büyük topaklanmaların olmadığı gözlenmiştir.



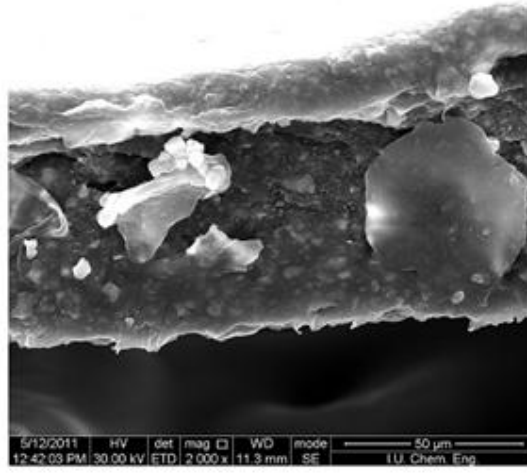
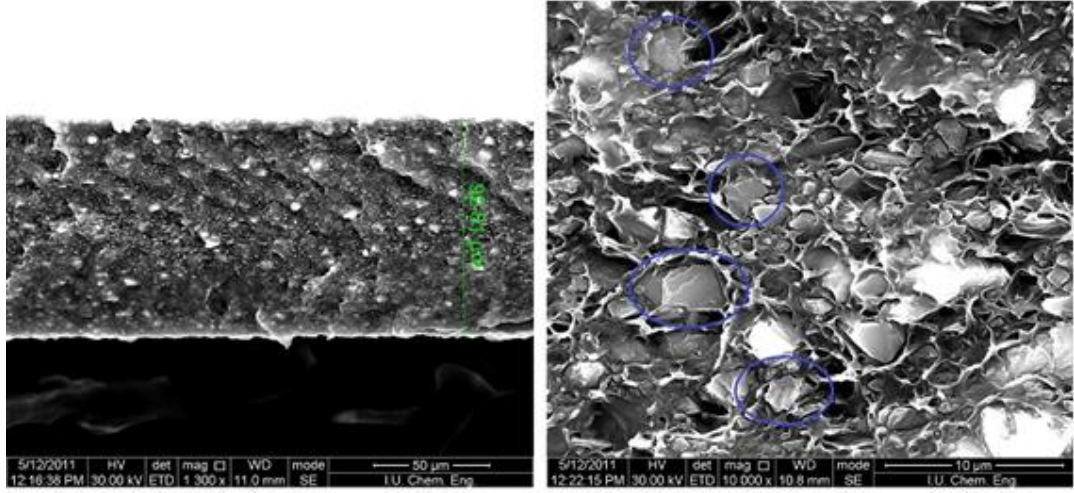
Şekil 4.15: Ticari kalsiyum karbonatların toz haldeki SEM görüntüleri
(a) FilmPlus, (b) Turcarb 1C, (c) Turcarb 1, (d) Precarb 400



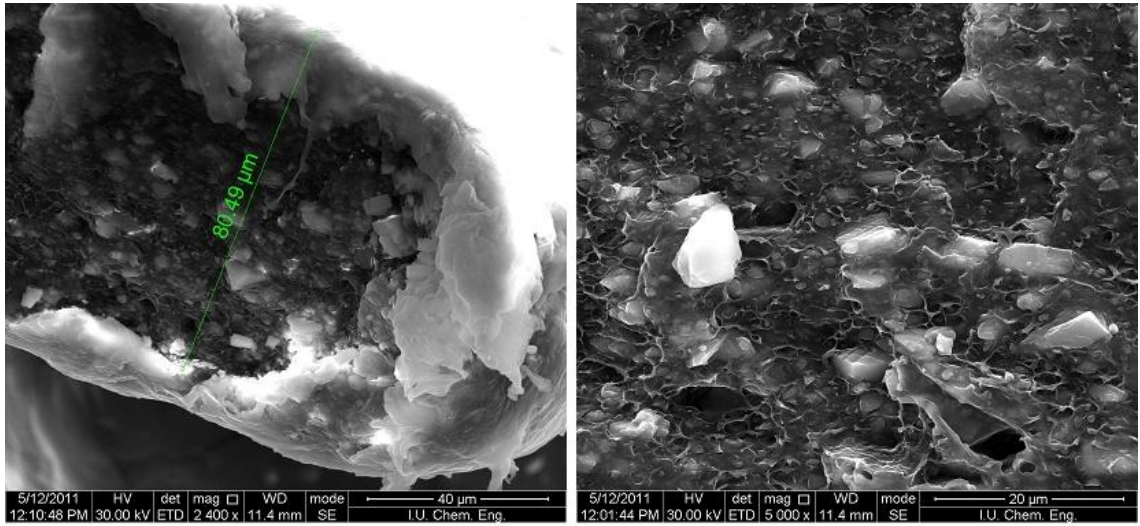
Şekil 4.16: F60 film örneğinin kesitinden çekilen SEM görüntüleri

Şekil 4.17’de gösterilen ve PR60 (Precarb 400 ticari kodlu kalsiyum karbonat ile hazırlanan) filmin kesitinde, dolgu tanecikleri ile polimer arasında arayüzey yapışmalarının zayıf olduğu ve kırılma yüzeyinde dolguların kenar ve uçlarının açık olarak seçilebildiği görülmektedir. Ayrıca, dolgu tanecikleri arasında birleşmelerin olduğu da görülmüştür. Hatta Şekil 4.17(c)’de verilen film kesiti görüntüsünde, 30-50 µm büyüklüğünde dağıtılamamış kalsiyum karbonat tanecikleri gözlenmektedir.

Şekil 4.18’de T60 (Turkcarb 1) kodlu kalsiyum karbonat ile hazırlanan film örneğinin kesit görüntüleri verilmiştir. Bu filmde ise F60 örneğindeki gibi görece homojen bir dağılım sağlanmış olmasına rağmen, yapı içinde birçok boşluk olduğu görülmektedir. Gözlenen bu boşlukların, şekil ve dağılımları dikkate alındığında, bu numunede polimer-dolgu arayüzey etkileşimlerinin oldukça zayıf olması nedeniyle kırılma yüzeyindeki polimer-dolgu ayrılımları sonucu oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 4.17: PR40 film örneğinin kesitinden çekilen SEM görüntüleri



Şekil 4.18: T60 film örneğinin kesitinden çekilen SEM görüntüleri

4.4. REOLOJİ

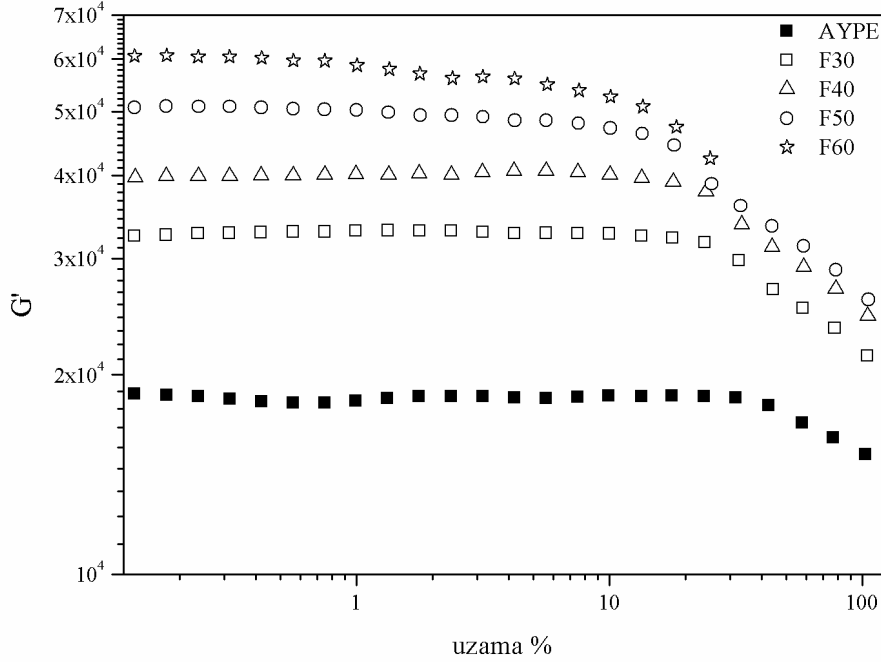
4.4.1. Farklı kalsiyum karbonat oranlarında hazırlanan kompozit örneklerinin uzama testi sonuçları

Hazırlanan numunelerin eriyik fazındaki viskoelastik davranışlarının incelendiği reoloji testlerinde öncelikle uzama testi sonuçları verilmiştir. Bu grafiklerden, malzemelerin Newtonian davranış gösterdikleri uzama aralıkları belirlenmiş, bu sayede frekans testlerinin ölçüm aralıkları saptanmıştır. Şekil 4.19'da farklı oranlarda Turcarb FilmPlus kullanılarak hazırlanan kompozitlerin % uzamaya ($\% \gamma$) karşılık saklanan modülleri (G') verilmiştir. Saklanan modülün lineer olduğu bölge malzemenin Newtonian davranış gösterdiği bölge olarak tanımlanır. Bu lineer bölgede ölçülen saklanan modül, plato modülü olarak adlandırılır. Malzemenin saklanan modülünün lineer viskoelastik davranış ($G' \propto \gamma^0$) gösterdiği uzama aralığının bileşimdeki kalsiyum karbonat oranının artmasıyla daraldığı tespit edilmiştir. Uygulanan testte, uzama değerlerinin artmasıyla, viskoelastik malzeme Newtonian davranıştan saparak non-Newtonian davranış gösterir. Bu geçiş bölgesi kritik uzama (γ_c) olarak tanımlanır.

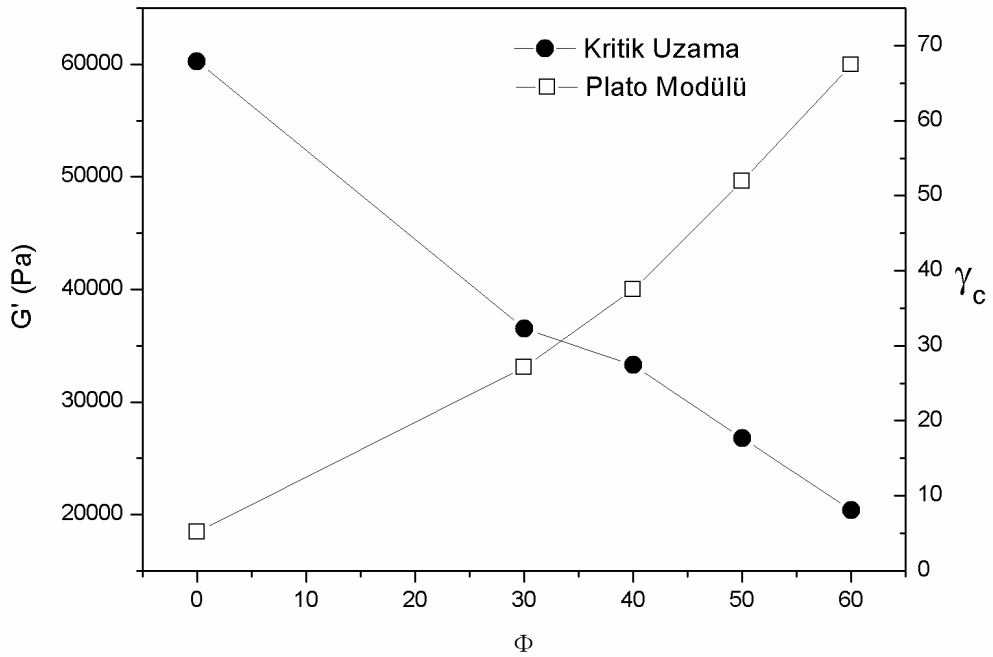
Şekil 4.20'de Filmplus isimli kalsiyum karbonat ile hazırlanan kompozitlerin plato modülleri (G'_{plato}) ve kritik uzama ($\% \gamma_c$) değerlerinin dolgu oranıyla (ϕ) değişimi verilmiştir. Malzeme içerisindeki CaCO_3 oranının artmasıyla G'_{plato} artmıştır. Buna karşılık γ_c % değerleri azalmıştır. Artan dolgu oranı malzemenin daha düşük uzama değerlerinde non-Newtonian bölgeye geçmesine neden olmuştur. Saklanan modülün lineer viskoelastik davranış gösterdiği uzama aralığı da daralmıştır. AYPE/kalsiyum karbonat kompozitleri için, plato modülündeki artışla kritik uzamadaki azalmanın dolgu oranının artmasıyla doğrusal olarak değiştiği görülmektedir. Literatürdeki çalışmalarda, nanokompozit yapıları malzemeler içinse kritik uzama ile dolgunun hacimsel oranı arasında logaritmik bir ilişki olduğu belirtilmiştir [56].

Şekil 4.21'de Turcarb 1 kullanılarak hazırlanmış örneklerin uzama testi sonuçları verilmiştir. Bu kompozit serisi için de, saklanan modül ve kritik uzama değerlerinin dolgu oranıyla benzer şekilde değiştiği gözlenmiştir. Şekil 4.22, G'_{plato} ve γ_c 'nin dolgu oranına bağlılığını göstermektedir. Yüzey kaplama işlemi uygulanmamış kalsiyum karbonat kullanıldığında kritik uzama değerlerinin, yüzey kaplaması yapılan

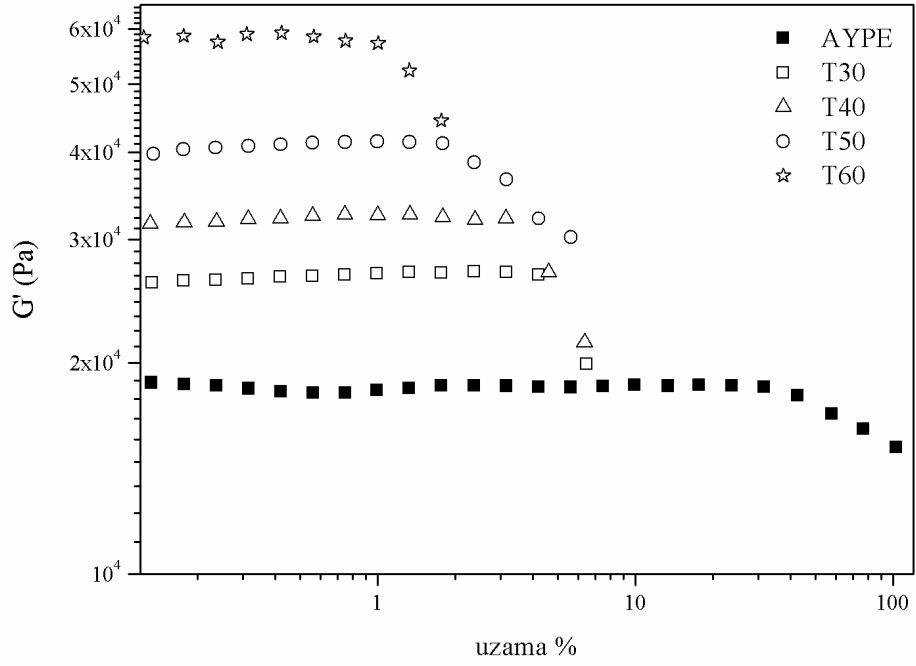
numunelere göre daha düşük olduğu ve reolojik parametrelerin dolgu oranıyla lineer değişmediği gözlenmiştir.



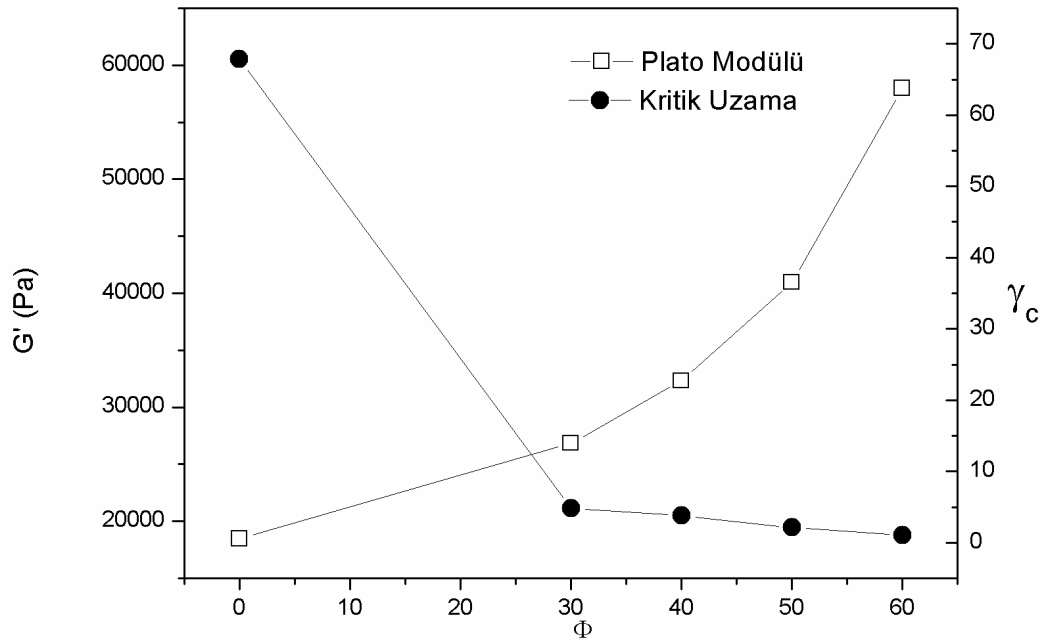
Şekil 4.19: Turcarb FilmPlus ile farklı oranlarda hazırlanan kompozit malzemelerin uzama testi [modül G' – uzama $\gamma\%$]



Şekil 4.20: Turcarb FilmPlus ile hazırlanan numunelerin Plato Modüllerinin (G'_p) ve Kritik uzama değerlerinin (γ_c) dolgu oranına bağlılığı



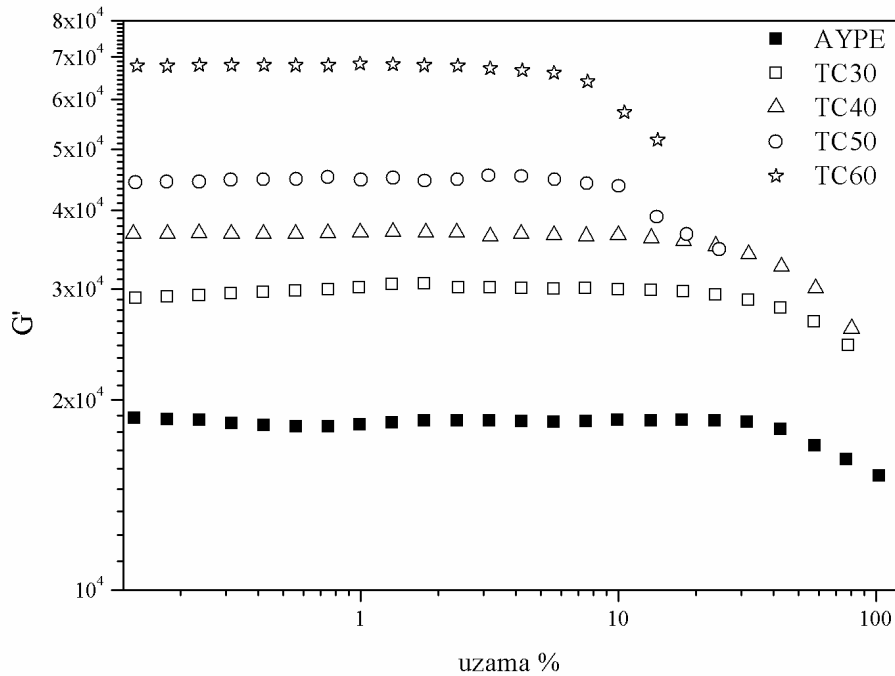
Şekil 4.21: Turkcarb 1 ile farklı oranlarda hazırlanan kompozit malzemelerin uzama testi [modül G' – uzama γ_c]



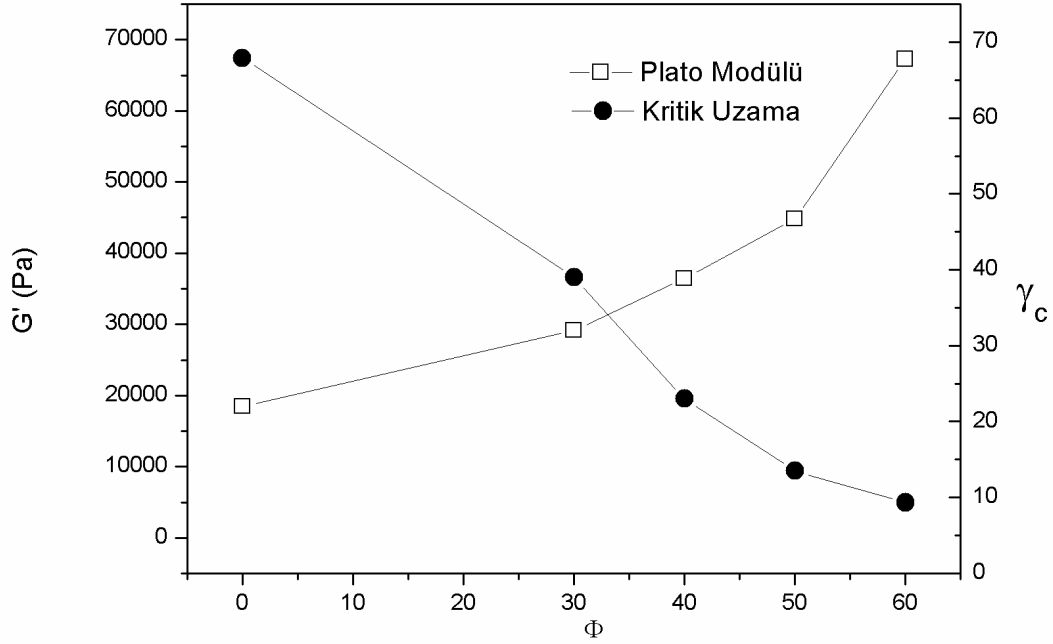
Şekil 4.22: Turkcarb 1 ile hazırlanan numunelerin Plato Modüllerinin (G'_p) ve Kritik uzama değerlerinin (γ_c) dolgu oranına bağlılığı

Turkcarb 1C kullanılarak hazırlanan örneklerin uzama testi sonuçları Şekil 4.23’de verilmiştir. Şekil 4.24’de plato modülleri ve kritik uzama değerlerinin dolgu oranıyla değişimi görülmektedir.

Dolguların yüzey kaplama işlemlerinin hazırlanan kompozitlerin reolojik özelliklerine etkilerinin değerlendirilebilmesi için, farklı oranlarda Turkcarb 1 ve Turkcarb 1C ile hazırlanan örneklerin uzama testi sonuçları karşılaştırılmıştır. Belirli bir dolgu oranı için, yüzeyleri stearik asit ile kaplı kalsiyum karbonat içeren örneğin plato modülünün ve kritik uzama değerinin, kapsız dolgu içeren örneğin değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Dolgunun yüzey kaplama işleminin, düşük uzama oranlarında kompozitin saklanan modül değerini artırması dolgu dispersiyonunun iyileşmesinden ve etkileşim sağlanan polimer-dolgu arayüzeyinin artmasından kaynakladığı düşünülmektedir. Fakat, yüzeyleri kaplı dolguların daha yüksek kritik uzama değerlerine sahip olmasının, dolgu yüzeylerindeki stearik asit moleküllerinin yüksek uzama oranlarında kaydırıcı etki sağlamasından kaynaklanabileceği söylenebilir.



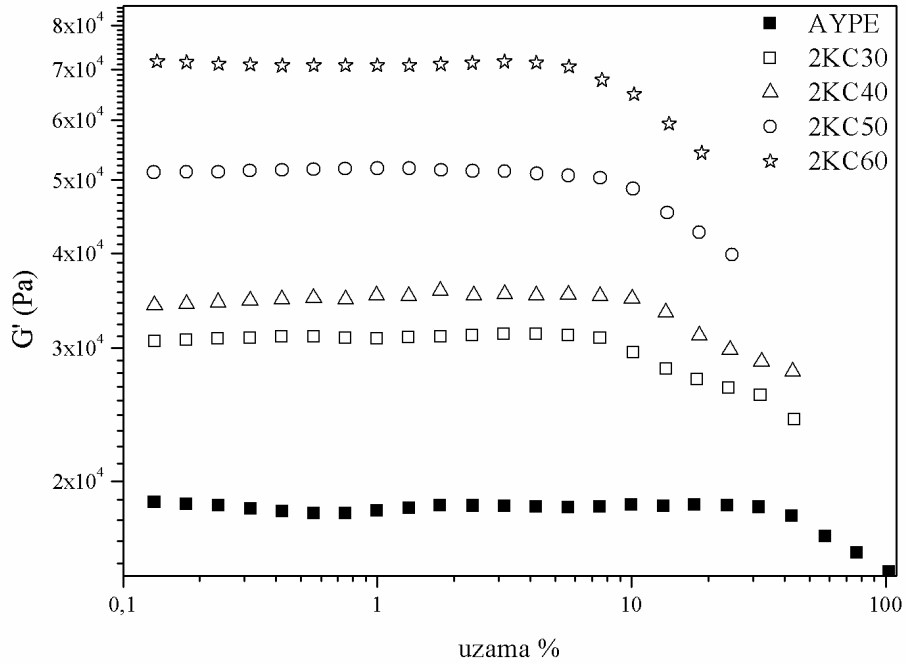
Şekil 4.23: Turkcarb 1C ile farklı oranlarda hazırlanan kompozit malzemelerin uzama testi [modül G' – uzama γ_c]



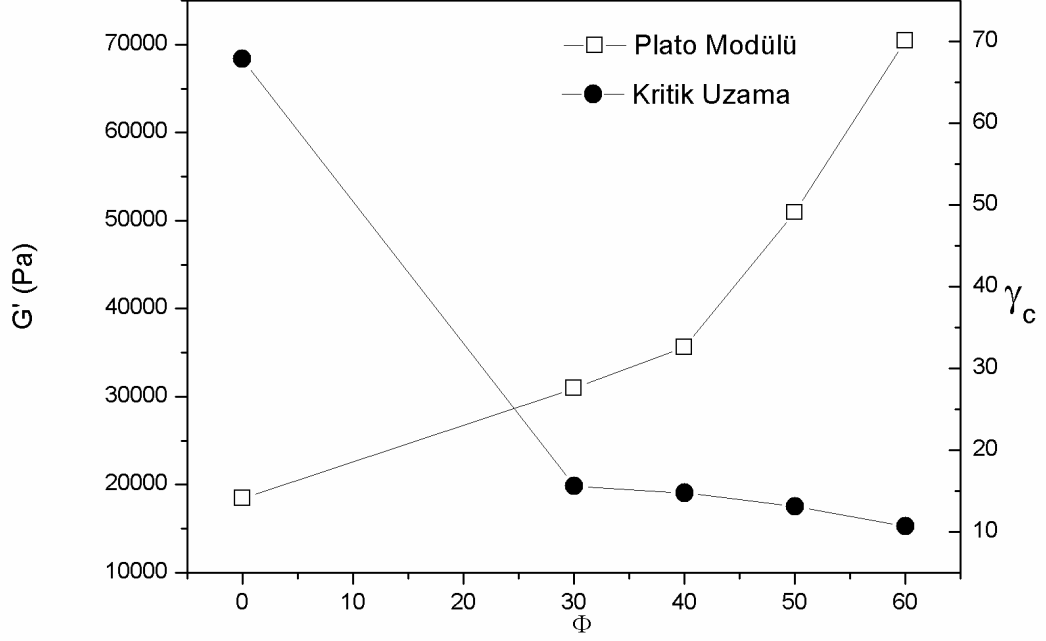
Şekil 4.24: Turkcarb 1C ile hazırlanan numunelerin Plato Modüllerinin (G'_p) ve Kritik uzama değerlerinin (γ_c) dolgu oranına bağlılığı

Kalsiyum karbonatın tanecik boyutunun kompozitin viskoelastik davranışı üzerindeki etkisinin incelenmesi için farklı oranlarda Turkcarb 1C (1.8 μm) ve Turkcarb 2KC (2.7 μm) içeren örneklerin uzama testi sonuçları karşılaştırılmıştır. Farklı oranlarda Turkcarb 2KC içeren örneklerin Şekil 4.25'te, plato modülleri ve kritik uzama değerlerinin dolgu oranıyla değişimi Şekil 4.26'de verilmiştir. Turkcarb 2KC ile hazırlanan örneklerde, dolgu oranıyla plato modülündeki artışın üstel olduğu, kritik uzama değerlerinin ise %10-16 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, her iki seride de aynı dolgu oranı için plato modül değerlerinde önemli bir farklılık olmadığı, fakat kritik uzama değerlerinin dolgu tipine göre değiştiği gözlenmiştir. Fakat bu örneklerin yüzey kaplama miktarlarının da farklı olduğu TGA analizi ile tespit edilmiştir (Turcarb 1C: %0.8, Turkcarb 2KC: %0.4). Bu sebeple kritik uzama değerlerindeki değişimin tanecik büyüklüğünün farklılığından mı, yüzey kaplama oranının farklılığından mı kaynaklandığının tespit edilmesi zordur. Daha küçük tanecik boyutunda dolgu içeren kompozitler, görece düşük dolgu oranlarında (%30-40), daha büyük tanecik içeren kompozitlere oranla daha yüksek kritik uzama değerlerine sahiptir. Fakat dolgu oranı arttıkça (%50-60) her iki tanecik boyutu için de, kompozitlerin kritik uzama değerlerinin birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. Farklı tip dolguların bileşimdeki oranlarının

aynı olması durumunda, kritik uzama değerlerindeki farklılık, arayüzey etkileşimlerinin bir göstergesi olarak değerlendirilebilir. Diğer yandan, Turcarb 1C ile hazırlanan örneklerin daha yüksek kritik uzama değerleri göstermesi, başka bir ifadeyle bu kompozitlerin lineer viskoelastik davranış uzama aralığının daha geniş olması ve malzemenin yüksek uzama değerlerine kadar deformasyon kuvvetlerine karşı koyabilmesinin; dolgu yüzeylerindeki stearik asit gruplarının kaydırıcı etkisinden de kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Dolguların yüzey özellikleri ve tanecik büyüklükleri arasındaki farklılıkların, hazırlanan kompozitlerin reolojik özelliklerine etkisi ve buna bağlı olarak dolgu dağılımı ve polimer-dolgu arayüzey etkileşimlerinin büyüklüğünün malzemelerin viskoelastik davranışları ile daha sağlıklı ilişkilendirilebilmesi için, uygulanan frekans testlerinin bulguları ileriki bölümlerde ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

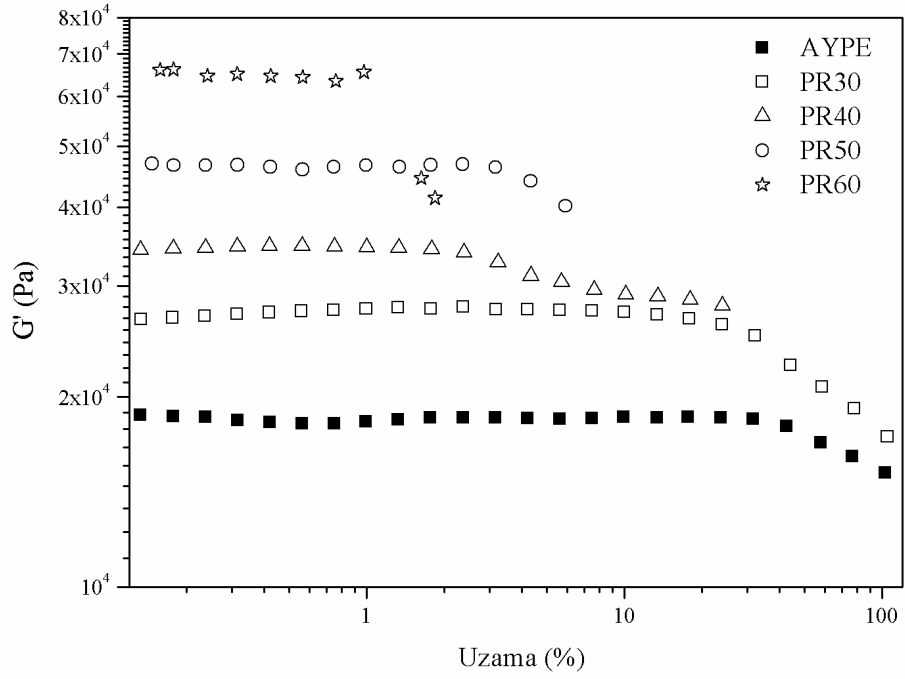


Şekil 4.25: Turcarb 2KC ile farklı oranlarda hazırlanan kompozit malzemelerin uzama testi [modül G' – uzama γ_c]

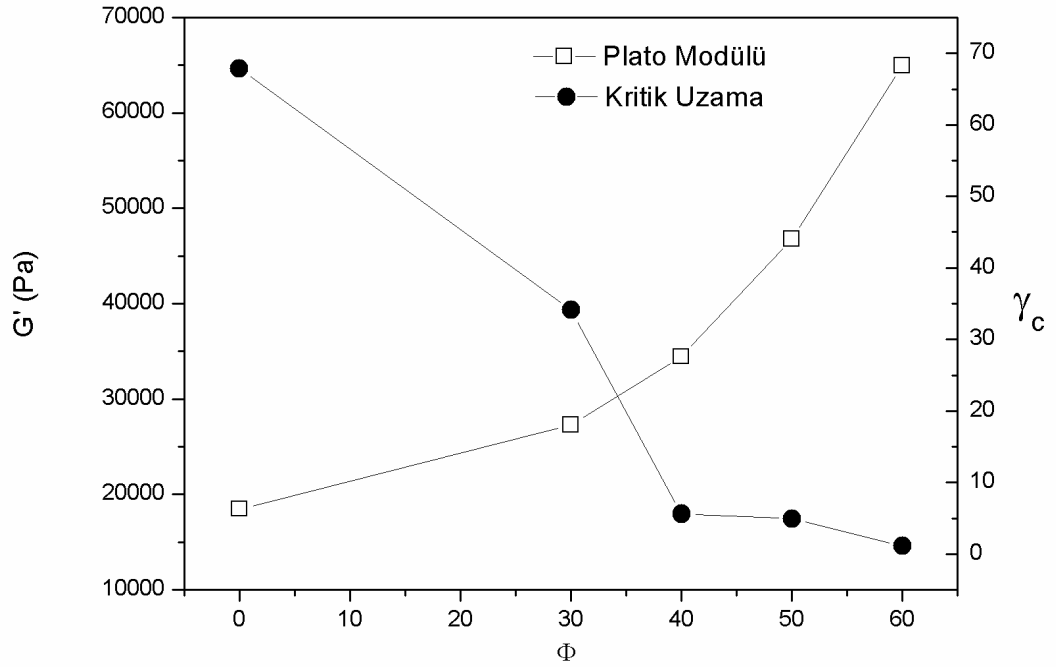


Şekil 4.26: Turcarb 2KC ile hazırlanan numunelerin Plato Modüllerinin (G'_p) ve Kritik uzama değerlerinin (γ_c) dolgu oranına bağlılığı

Çöktürülmüş (sentetik) kalsiyum karbonatın, hazırlanan kompozitlerin saklanan modül değerleri üzerine etkisi Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Kullanılan Precarb 400 isimli kalsiyum karbonatın plato modülü ve kritik uzama değerleri Şekil 4.28'de verilmiştir. Elde edilen saklanan modül (G') ve kritik uzama değerleri Tablo 4.1'de özetlenmiştir. Precarb 400 kodlu kalsiyum karbonat, yüzeyleri kaplı olmadığı halde, hem dolgu oranındaki artma ile kompozitin saklanan modül değerlerini arttırmış, hem de lineer viskoelastik uzama bölgesini daraltmıştır. Bu durum, polimer-dolgu arayüzey etkileşimi ve/veya dolgu dağılımı yüksek olan kompozit malzemelerin reolojik özellikleri için karakteristik bir davranıştır. Yüzeyleri kaplı olmayan Precarb 400 kodlu, PCC içeren kompozitlerde bu durumun gözlenmiş olması, çöktürülmüş kalsiyum karbonatın kristal yapısından kaynaklanan şekil avantajı ve daha dar tanecik dağılımına sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum, yüzeyleri organik gruplarla kaplı olmasa dahi, tekdüze (*uniform*) tanecik büyüklüğünde ve görece yüksek dağılım oranı (*aspect ratio*) veren geometrideki dolguların çift vidalı ve etkin karıştırma ünitelerine sahip eriyik harmanlama cihazlarında homojen olarak dağıtılabildiğini göstermektedir.



Şekil 4.27: Precarb 400 ile farklı oranlarda hazırlanan kompozit malzemelerin uzama testi [modül G' – uzama γ_c]



Şekil 4.28: Precarb 400 ile hazırlanan numunelerin Plato Modüllerinin (G'_p) ve kritik uzama değerlerinin (γ_c) dolgu oranına bağlılığı

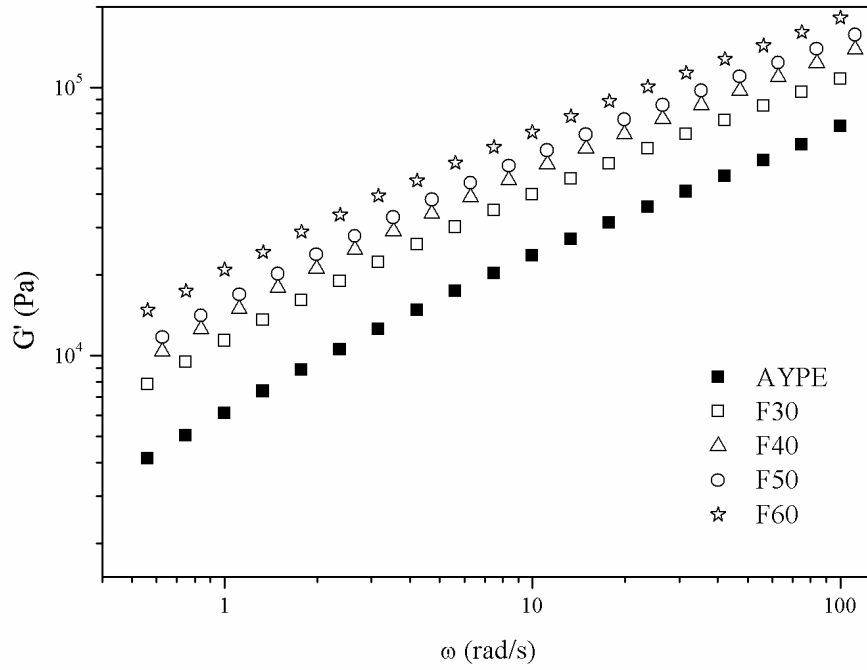
Tablo 4.1: Farklı kalsiyum karbonat türleri ile farklı oranlarda hazırlanan numunelerin plato modülleri ve kritik uzama değerleri

Numune	G' plato (Pa)	γ_c (%)
AYPE	18444	67.9
F30	33095	32.3
F40	39998	27.4
F50	49641	17.7
F60	59963	8.06
T30	26825	4.8
T40	32316	3.8
T50	40962	2.11
T60	57984	1.05
TC30	29153	60.11
TC40	36423	45.8
TC50	44813	13.5
TC60	67246	9.32
2KC30	30972	15.61
2KC40	35631	14.76
2KC50	50928	13.1
2KC60	70446	10.7
PR30	27281	34.1
PR40	34430	5.6
PR50	46759	4.9
PR60	64972	1.1

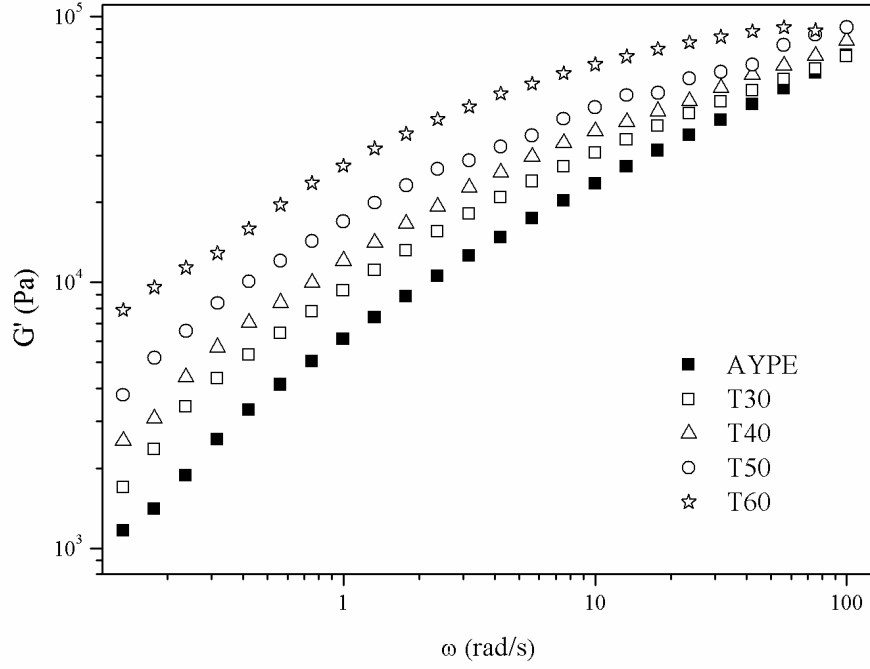
4.4.2. Farklı oranlarda hazırlanan kalsiyum karbonat/Polietilen örneklerinin sabit uzama altına frekans testi sonuçları

Şekil 4.29-4.33'de sırasıyla Turkcarb FilmPlus, Turkcarb 1, Turkcarb 1C, Turkcarb 2KC ve Precarb 400 ile hazırlanmış farklı oranlardaki kalsiyum karbonat/polietilen kompozitlerine ait frekans testi sonuçları görülmektedir. Frekans testleri, uzama testlerinde örneklerin lineer viskoelastik davranış sergiledikleri uzama oranlarında ($\gamma=0,005-0,01$) gerçekleştirilmiştir.

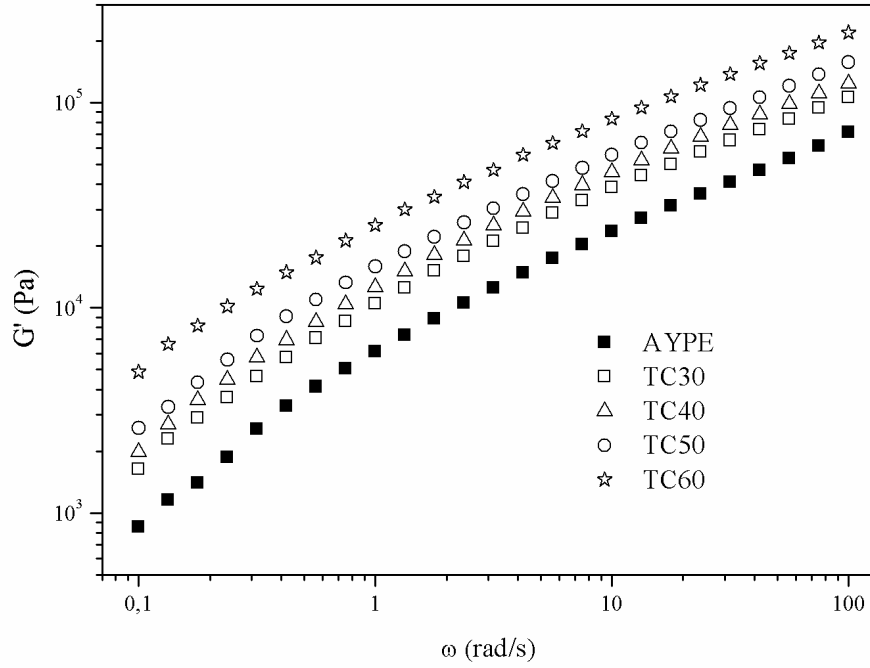
Yapılan frekans testlerinde, dolgu içeriğinden bağımsız olarak tüm örneklerde saklanan modülün frekans ile arttığı gözlenmiştir. Kompozit içerisindeki CaCO_3 oranının artışı, tarama yapılan tüm frekans aralığında saklanan modül değerlerini arttırmaktadır. Bu artış yüzey kaplanma işlemi uygulanmamış kalsiyum karbonatlarda (Turkcarb 1 ve Precarb 400) daha belirgin şekilde gözlenmiştir (Şekil 4.33). Ayrıca, farklı CaCO_3 türlerinin frekans testindeki etkilerinin görülebilmesi için, belirli bir dolgu oranındaki (%50) örneklerin test sonuçları karşılaştırılmıştır (Şekil 4.34).



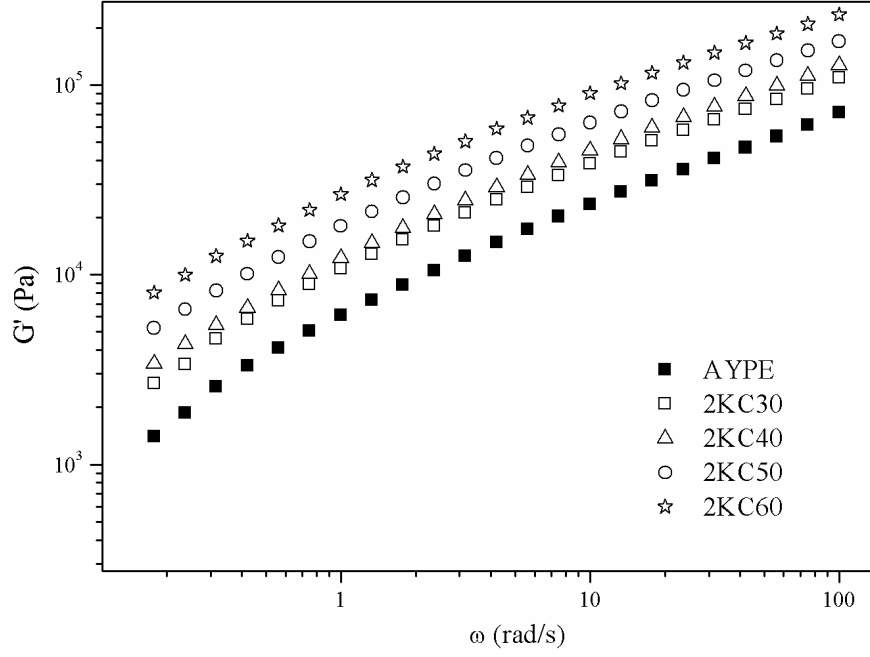
Şekil 4.29: Turkcarb FilmPlus ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') frekans (ω) ile değişimi



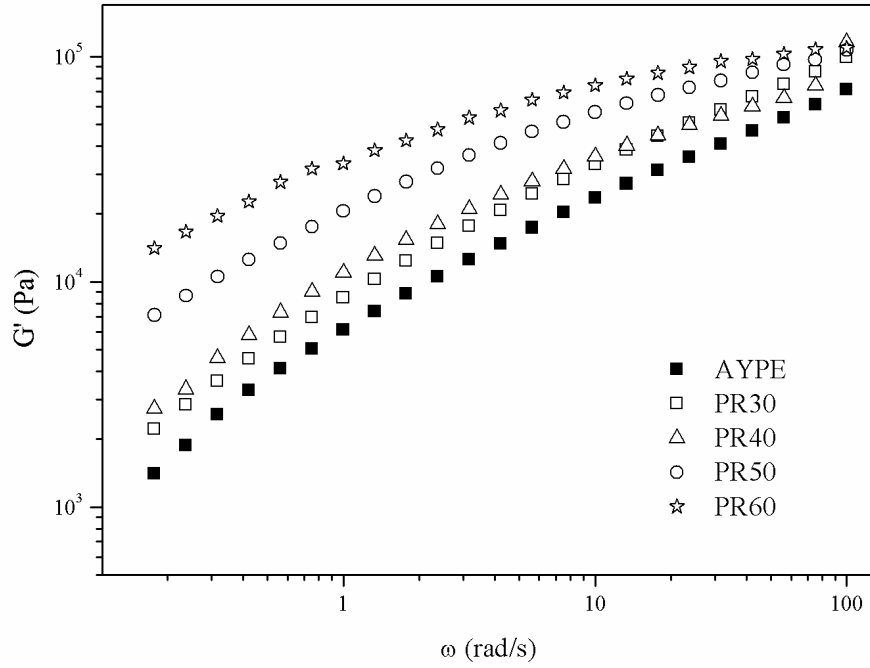
Şekil 4.30: Turkcarb 1 ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') frekans (ω) ile değişimi



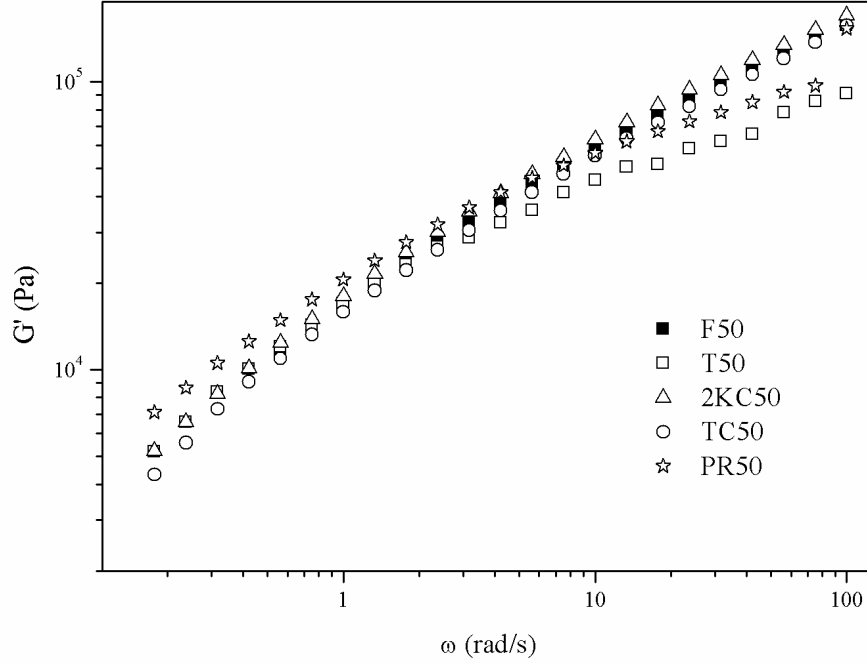
Şekil 4.31: Turkcarb 1C ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') frekans (ω) ile değişimi



Şekil 4.32: Turkcarb 2KC ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') frekans (ω) ile değişimi



Şekil 4.33: Precarb 400 ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') frekans (ω) ile değişimi



Şekil 4.34: Farklı özelliklikte %50 (ağ) kalsiyum karbonat içeren numunelerin saklanan modülün (G') frekans (ω) ile değişimi

Ayrıca, dolguların yüzey kaplama işlemi farklılıklarından kaynaklanan diğer belirgin bir etki, kompozitlerin yüksek frekans modül davranışlarında görülmektedir. Kaplı dolgular ile hazırlanan kompozitlerin yüksek frekanslardaki G' değerleri dolgu oranıyla düzenli olarak artarken, kapsız dolgular ile hazırlanan kompozitlerin, yüksek frekanslardaki G' değerlerinin dolgu oranına bağımlılığının hemen hemen olmadığı ($G'_{100} \propto \phi^0$) ve tüm malzemelerin AYPE davranışına yaklaştığı tespit edilmiştir. Precarb 400 ile hazırlanan örnekler için bu ilişkinin daha zayıf olması ve bu dolgu da kapsız olduğu halde, Precarb 400 serisindeki örneklerin yüksek frekans modül değerlerinin dolgu oranıyla artış göstermesinin dolgunun tanecik büyüklüğü ve geometrisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu artış, Precarb 400 kodlu kalsiyum karbonatın aragonit yüzdesinin yüksek oluşu ve dolgu geometrisinin kübik/küresel değil, daha yüksek dağılım oranı (*aspect ratio*) değerine işaret eden eliptik-çubuksu şekilde olması nedeniyle, etkileşimli dolgu-polimer arayüzeyinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Farklı türdeki kalsiyum karbonatlar ile hazırlanan örneklerin frekans testi sonuçları incelendiğinde; dolgunun tipine bağlı olarak, malzemelerin yüksek frekans bölgesindeki

davranışlarının farklı olduğu daha net olarak görülmektedir. Yüzeyleri organik gruplarla kaplanmış olan; FilmPlus, Turkcarb 2KC ve Turkcarb 1C kodlu ürünler ile hazırlanan kompozitlerde, dolgu oranı arttıkça yüksek frekans bölgesindeki saklanan modül değerlerinin de oransal olarak arttığı görülmektedir. Oysa, yüzeyleri kaplanmamış olan; Turkcarb 1 ve Precarb 400 kodlu ürünler ile hazırlanan kompozitlerin yüksek frekans bölgesindeki modüllerinin dolgu oranının artmasıyla önemli ölçüde değişmediği ve AYPE'nin modül eğrisine benzer davranış gösterdiği gözlenmiştir. Bu etki Turkcarb 1 ile hazırlanan malzemelerde daha belirgin olarak gözlenmektedir. Kompozit malzemelerin yüksek frekanslardaki viskoelastik davranışlarının polimer yapıdan kaynaklandığı ve gerek dolgu dağılımı gerekse polimer-dolgu arayüzey etkileşim kuvvetlerinin değerlendirilebilmesi için düşük frekans bölgesindeki viskoelastik davranışların incelenmesi gerektiği bilinmektedir.

Farklı kalsiyum karbonatların düşük frekanstaki ($\omega=0.1$ rad/s) saklanan modülleri Tablo 4.2'de özetlenmiştir. Sabit frekans değerleri incelendiğinde düşük dolgu oranlarında örneklerin benzer modül verdikleri, ancak artan dolgu oranı ile (50-60 %) malzemenin saklanan modülünde (G') artış olduğu gözlenmiştir. Frekans testleri baz alınarak ve Cox-Merz prensibine göre ($\eta(\omega) \equiv \eta(\dot{\gamma})$) örneklerin kesme hızlarına karşı dinamik vizkoziteleri (η^* , Pa.s) Şekil 4.35-4.39'da verilmiştir. Kalsiyum karbonat oranının artışı örneklerin viskozitelerini arttırmış, buna karşılık artan frekans (rad/s) veya kesme hızı (1/s) ile örneklerin viskozitelerinde azalma olduğu görülmüştür. Örneklerin viskozite-kesme hızı eğrilerine Cross modelinin (Eşitlik 4.1) uygulanması ile elde edilen reolojik parametreler Tablo 4.3'te verilmiştir.

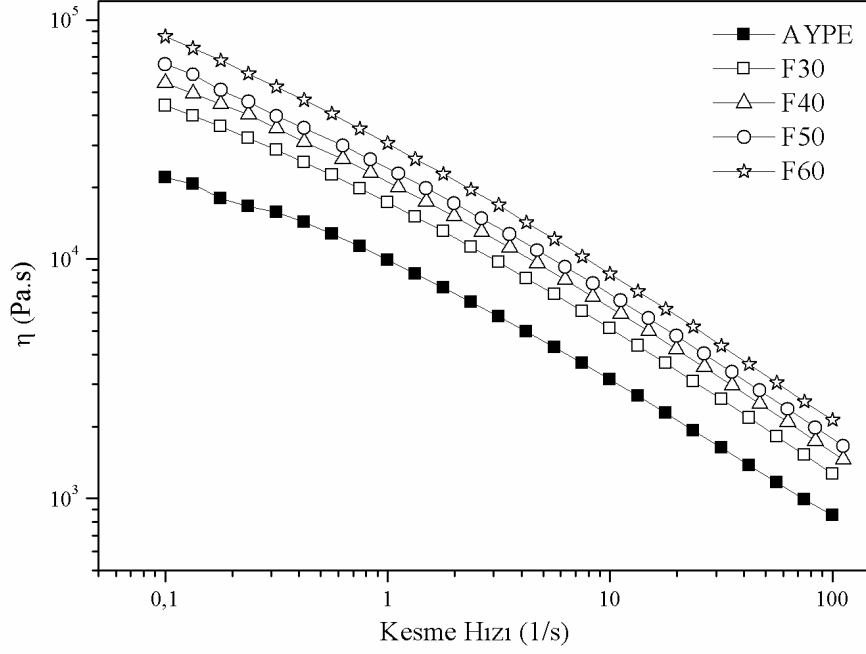
$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (C\dot{\gamma})^m} \quad (4.1)$$

Eşitlikte η_0 ; sıfır kesme hızındaki viskoziteyi (*zero shear-rate viscosity*), η_{∞} sonsuz kesme hızındaki viskoziteyi (*infinite shear-rate viscosity*), C; Cross uyumluluk katsayısını (*consistency*) ve m ; kesme incelmesi sabitini ifade etmektedir. m sabiti viskozitenin kesme hızına bağlılığının ölçüsüdür. Cross uyumluluk katsayısı ise kesme incelmesi davranışının başladığı kesme hızına bağlıdır.

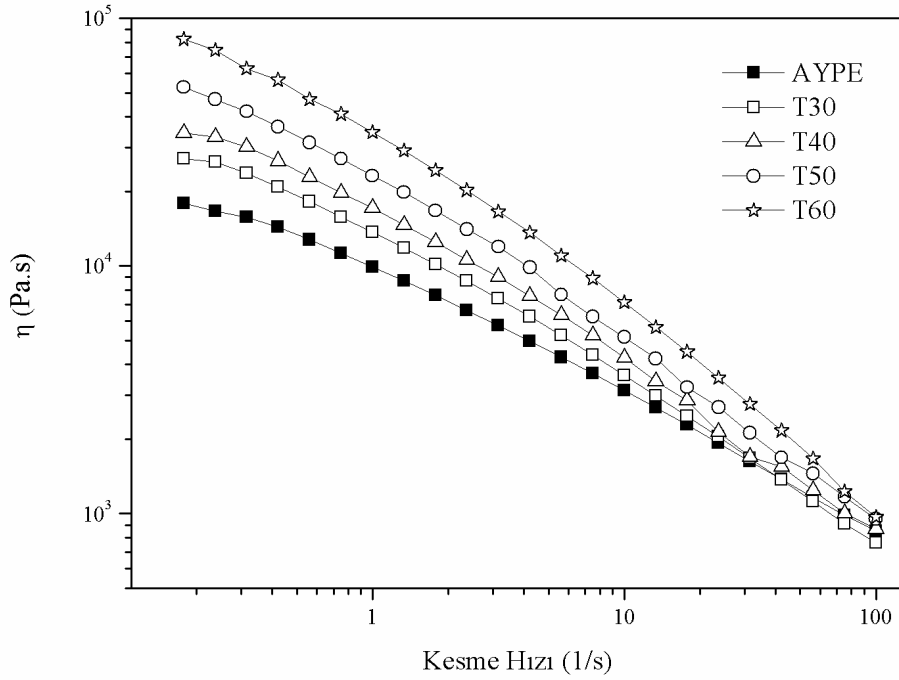
Tablo 4.2: Sabit frekansta ($\omega=0.1$) farklı kalsiyum karbonatların değişen dolgu oranlarının saklanan modüle (G') etkisi

Örnek	$G'_{(\omega=0.1)}$ [Pa]
AYPE	857
F30	2046
F40	2689
F50	3458
F60	4433
T30	895
T40	1601
T50	2183
T60	5394
TC30	1638
TC40	1974
TC50	2589
TC60	4857
2KC30	1632
2KC40	2138
2KC50	3356
2KC60	5123
PR30	1297
PR40	1820
PR50	4682
PR60	9682

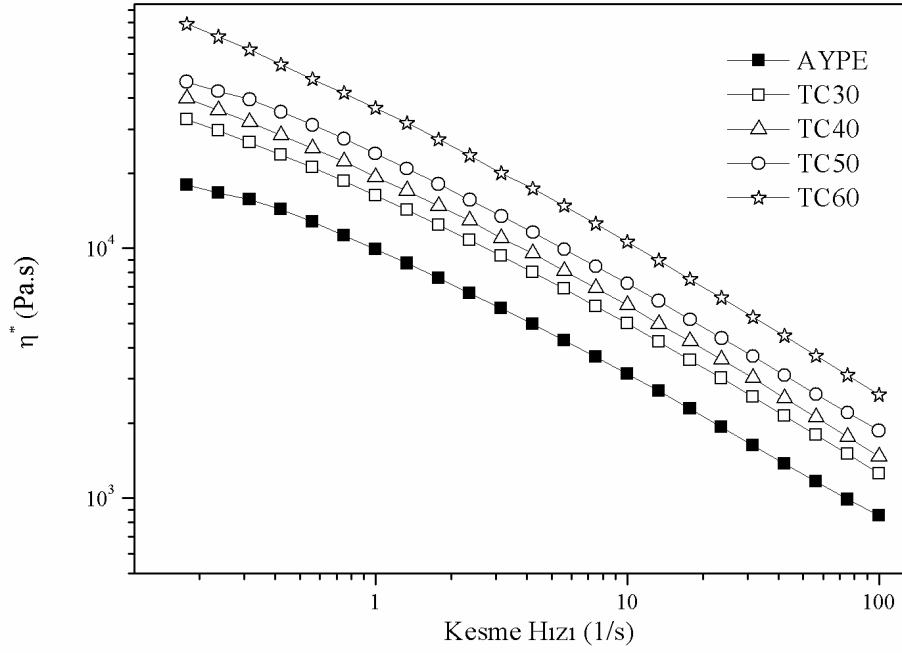
Örneklerin viskozite-kesme hızı eğrilerinde de, saklanan modül-frekans eğrilerine benzer şekilde, dolgu yüzey özelliklerindeki farklılığa bağlı olarak, düşük ve yüksek kesme hızı viskozite davranışlarının değiştii görölmektedir. Kaplı olmayan dolgu kullanılan örneklerin yüksek kesme hızlarında viskozite değerlerinin AYPE'nin davranışına daha fazla yaklaştii tespit edilmiştir.



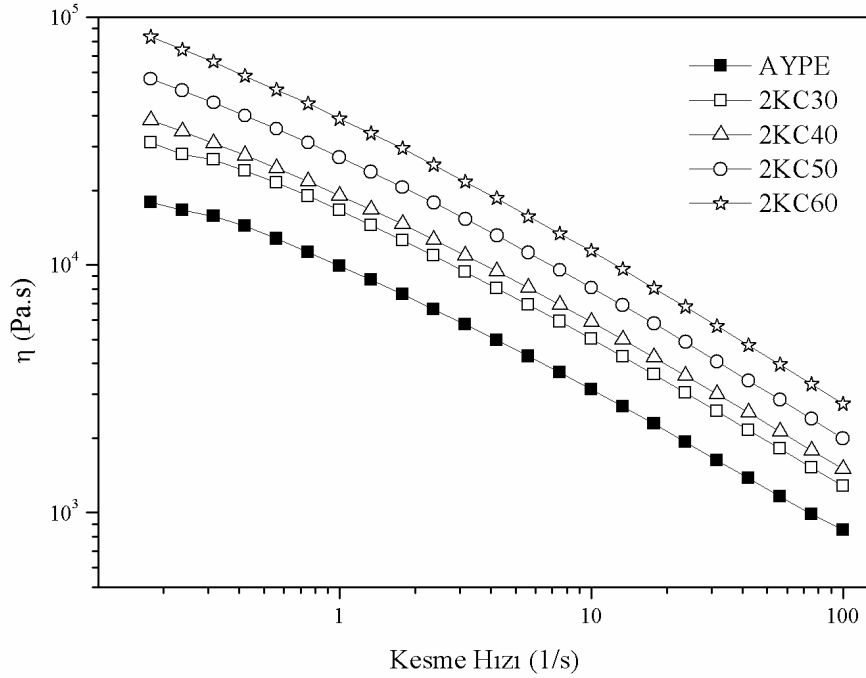
Şekil 4.35: Turcarb FilmPlus kalsiyum karbonat ile farklı oranlarda hazırlanan örneklerin viskozitelerinin (η) frekans (ω) ile değişimi



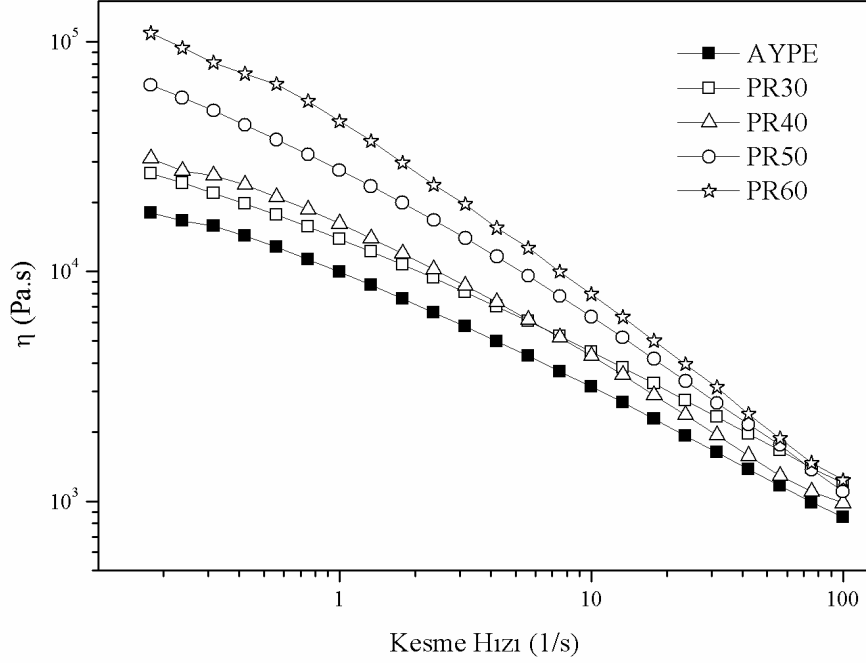
Şekil 4.36: Turcarb 1 kalsiyum karbonat ile farklı oranlarda hazırlanan örneklerin viskozitelerinin (η) frekans (ω) ile değişimi



Şekil 4.37: Turkcarb 1C kalsiyum karbonat ile farklı oranlarda hazırlanan örneklerin viskozitelerinin (η) frekans (ω) ile değişimi



Şekil 4.38: Turkcarb 2KC kalsiyum karbonat ile farklı oranlarda hazırlanan örneklerin viskozitelerinin (η) frekans (ω) ile değişimi



Şekil 4.39: Precarb 400 kalsiyum karbonat ile farklı oranlarda hazırlanan örneklerin viskozitelerinin (η) frekans (ω) ile değişimi

Tablo 4.3: Örneklerin, Cross Modeline göre hesaplanan sıfır kesme hızı viskoziteleri

Numune	η_0 (Pa.s)	Numune	η_0 (Pa.s)
LDPE	35450	TC30	65570
F30	80540	TC40	80560
F40	96024	TC50	95600
F50	125230	TC60	1,93E+05
F60	184400	T30	48810
2KC30	57250	T40	53330
2KC40	77510	T50	87470
2KC50	1,17E+05	T60	1,21E+05
2KC60	1,80E+05	PR30	53690
		PR40	65840
		PR50	1,24E+05
		PR60	1,76E+05

Tüm örneklerin sıfır kesme hızı viskozitelerinin, dolgu oranının artmasıyla ciddi olarak yükseldiği ve malzemelerin tüm kesme hızı aralığında power-law davranışa yaklaştığı belirlenmiştir. Aynı dolgu oranı için, farklı tipte dolgular içeren örneklerin sıfır kesme hızı viskoziteleri karşılaştırıldığında; %30 dolgu oranı durumunda η_0 değerlerinin Turkcarb Filmplus > Turkcarb 1C > Turkcarb 2KC > Precarb 400 > Turkcarb 1 şeklinde olduğu bulunmuştur. Yüksek dolgu oranı içinse bu ilişkinin Turkcarb 1C > Turkcarb Filmplus > Turkcarb 2KC > Precarb 400 > Turkcarb 1 şeklinde olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, düşük kesme hızları ya da frekans bölgesinde –beklenildiği gibi– kaplı kalsiyum karbonatların daha yüksek polimer-arayüzey etkileşimi verdiğini doğrulamaktadır. Yüzeyi kaplı olmayan Precarb 400 kodlu kalsiyum karbonatın kullanılmasının yüksek dolgu dağılımı sağlansa bile (SEM görüntüleri) kompozitlerin ara-yüzey etkileşimini yeterince iyileştirmediği ve viskozite artışında diğer örneklere oranla (Turcarb 1 hariç) daha az etkili olduğu tespit edilmiştir.

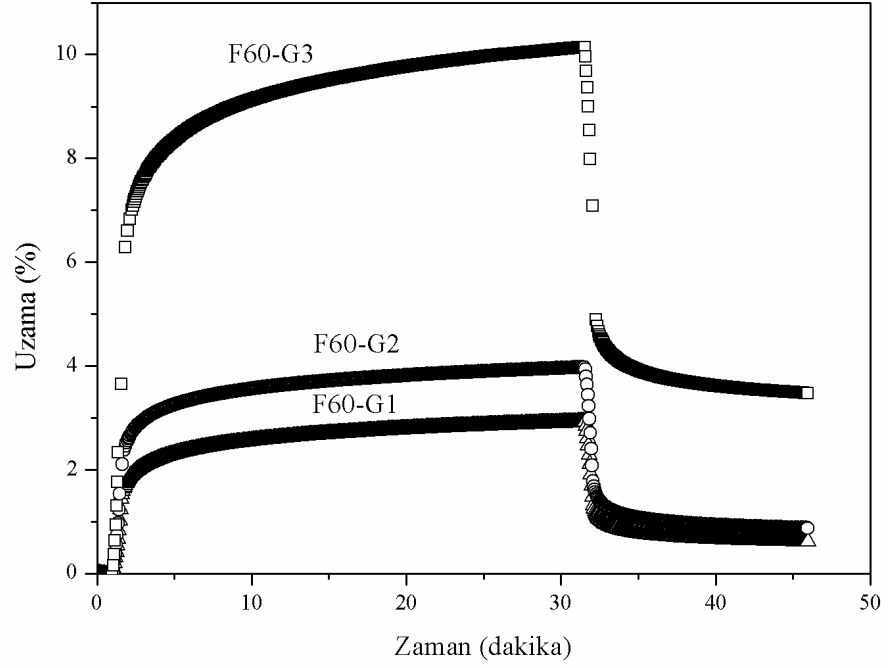
4.5. SÜNME TESTLERİ

Farklı kalsiyum karbonatlar kullanılarak değişik dolgu oranlarında hazırlanan numunelerin oda sıcaklığında (25 °C) sabit kuvvet altındaki sünme davranışları incelenmiştir. Film çekme hattı ile hazırlanan ve farklı germe oranlarında (1:1, 1:2, 1:3) elde edilen filmlerde zamana bağlı olarak kaydedilen %uzama değerler incelenmiştir. Filmler Şekil 4.40'da gösterildiği gibi germe yönünde (makina yönü, MY) ve gerilmemiş yönde (çapraz yön, ÇY) kesilerek test edilmiştir.

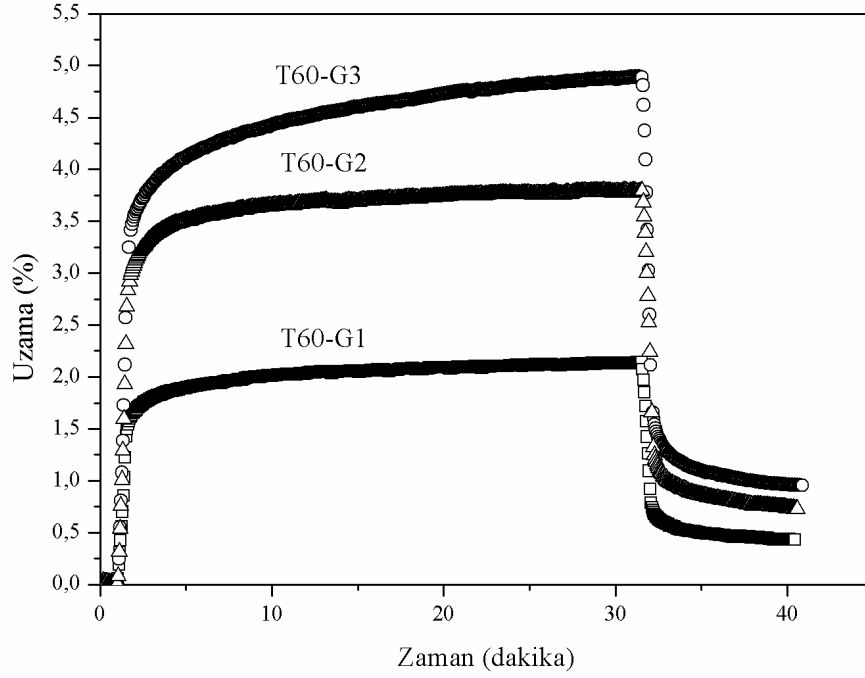
Şekil 4.41, Turkcarb FilmPlus kodlu kalsiyum karbonat ile hazırlanmış ve tek vidalı film çekme ekstruder hattında farklı oranlarda gerilmiş filmlerin sünme değerlerini göstermektedir. Germe oranının artmasıyla filmlerin sabit yük altında zamana göre uzama değerleri artmaktadır. Bu durum, film ekstruderinin kafa çıkışı ve germe/sarma merdanelerinin dönme hızı etkisiyle filmlerdeki yönlendirmelerin artmasının malzemenin bu yönde ikincil akış/uzama davranışını da kolaylaştırdığını göstermektedir.



Şekil 4.40: Sünme testlerinde makine yönünde (MY) ve çapraz yönde (ÇY) filmlerin kesimi

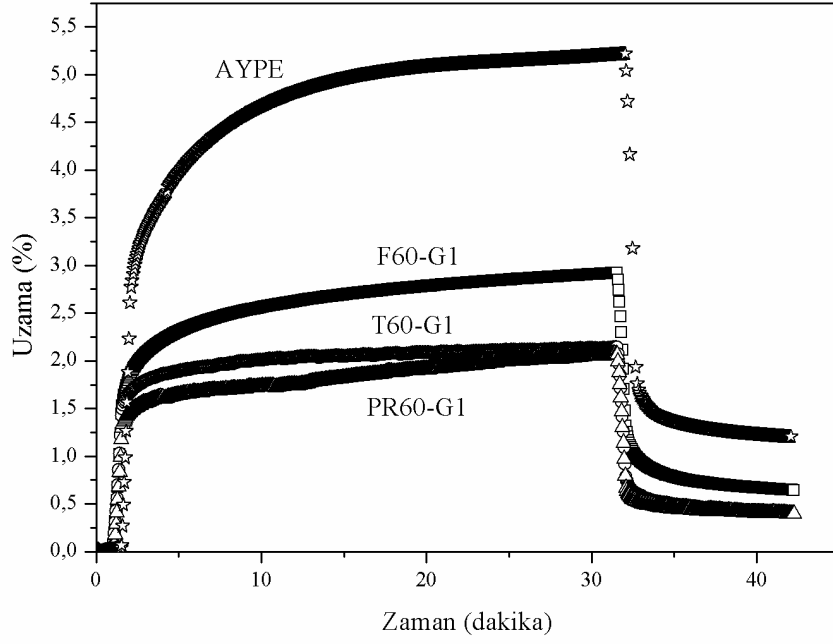


Şekil 4.41: F60 numunesinin farklı germe oranlarında sünme testi [uzama %, zaman, dakika]



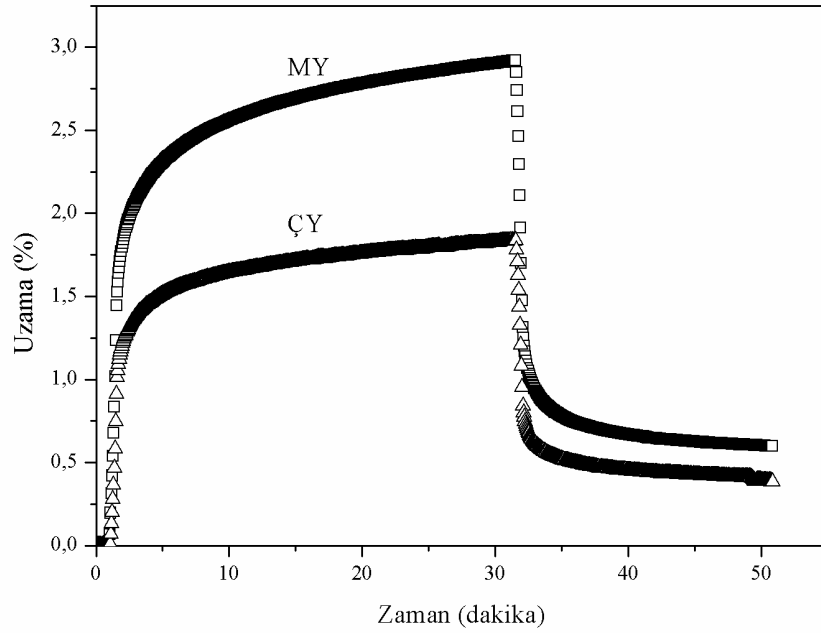
Şekil 4.42: T60 numunesinin farklı germe oranlarında sünme testi [uzama %, zaman, dakika]

Kalsiyum karbonat tipinin filmlerin sünme davranışına etkisi Şekil 4.43’de gösterilmiştir. Dolgu içermeyen alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) film oda sıcaklığında ve sabit kuvvet altında en yüksek uzama değerine (%5) ulaşmış, F60-G1 numunesi ise aynı şartlarda AYPE’ye oranla %50 daha az uzama göstermiştir. Yüzey kaplama işlemi uygulanmaması T60-G1 ve PR60-G1 numuneleri de, benzer fakat AYPE’den ve F60-G1’den daha düşük uzama davranışı göstermişlerdir. Ekstruder çıkışında germe uygulanmayan ve %60 oranında dolgu içeren filmler için, kaplı kalsiyum karbonat (Turkcarb Filmplus) içeren filmin, kapsız kalsiyum karbonat (Turkcarb1 ve Precarb 400) içeren filmlerden daha yüksek uzama göstermesi, dolgu-polimer arayüzey etkileşiminin yeterince sağlanamaması durumunda (polimerik uyumlaştırıcı, örn. PE-g-MA, kullanılmaması) stearik asit moleküllerinin sabit yük etkisi altında uzamayı sınırlayıcı yapışma etkisi göstermemesi olarak yorumlanmaktadır.



Şekil 4.43: Farklı kalsiyum karbonatların 60% (ağ) dolgu oranında sünme davranışları

Şekil 4.44’de germe yönünün F60-G1 numunesinin 5N sabit kuvvet altındaki uzamasına etkisi verilmiştir.



Şekil 4.44: F60-G1 numunesinde germe yönünün sünme davranışına etkisi

Bu filmin germe yönünde daha çok uzayabildiği görülmektedir. Beklenildiği gibi bu etkinin ekstruder kafa çıkışıdaki kesme kuvvetleri etkisiyle gerek polimer zincirlerinin gerekse dolgu taneciklerinin geometrik yönlendirmeler, malzemenin germe yönündeki dayanımını azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolgu dağılımı ve moleküler yönlendirmeler makine yönüne dik yönde daha düzensiz ve anizotropik olduğu söylenebilir.

4.6. GAZ GEÇİRGENLİK TESTLERİ

Hazırlanan film örneklerinin oksijen gazı geçirgenlikleri 25 °C’de ölçülerek, farklı kalsiyum karbonat çeşitlerinin, dolgu miktarlarının ve germe oranlarının etkisi gözlenmiştir. Yapılan gaz geçirgenliği analizlerinin sonuçları Tablo 4.4’te özetlenmiştir.

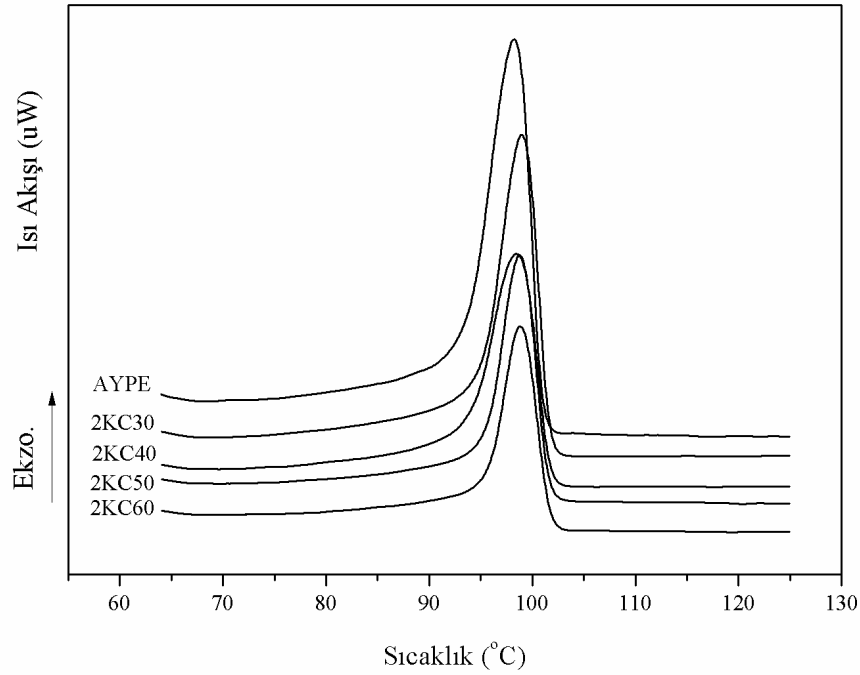
F40 ve F60 eşit germe oranlarında kıyaslandıklarında artan dolgu oranının filmde gaz geçirgenliğini düşürdüğü gözlenmiştir. Sabit dolgu maddesi ilavesinde ve farklı germe oranlarında (F60-G1, F60-G2, F60-G3) gaz geçirgenliği değerleri artan germe oranı ile beraber düşük oranda artış göstermiştir.

Tablo 4.4: Hazırlanan filmlerin oksijen gazı geçirgenlikleri

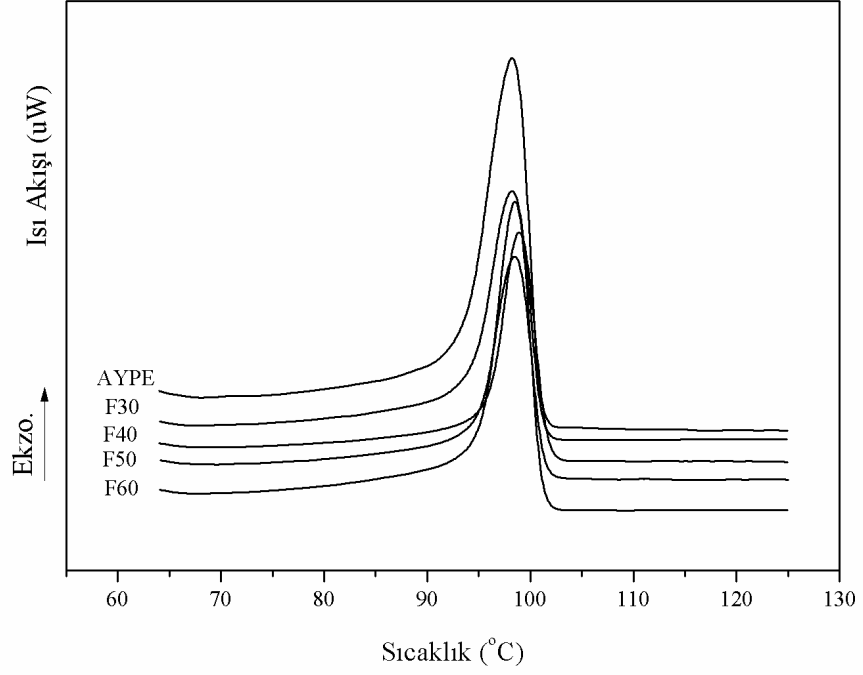
Numune	Kalsiyum Karbonat		O ₂ Geçirgenliği (cm ³ .100µm/m ² . bar.gün)
	oranı (% ağı)	Germe oranı (1:X)	
AYPE	0	1	1665
F40-G1	40	1	1150,6
F40-G2	40	2	1184,4
F40-G3	40	3	1196,5
F60-G1	60	1	787,9
F60-G2	60	2	861,0
F60-G3	60	3	1094,1
T60-G1	60	1	965,9
T60-G2	60	2	1098,3
T60-G3	60	3	1168,4
PR60-G1	60	1	869,1

4.7. DSC ANALİZLERİ

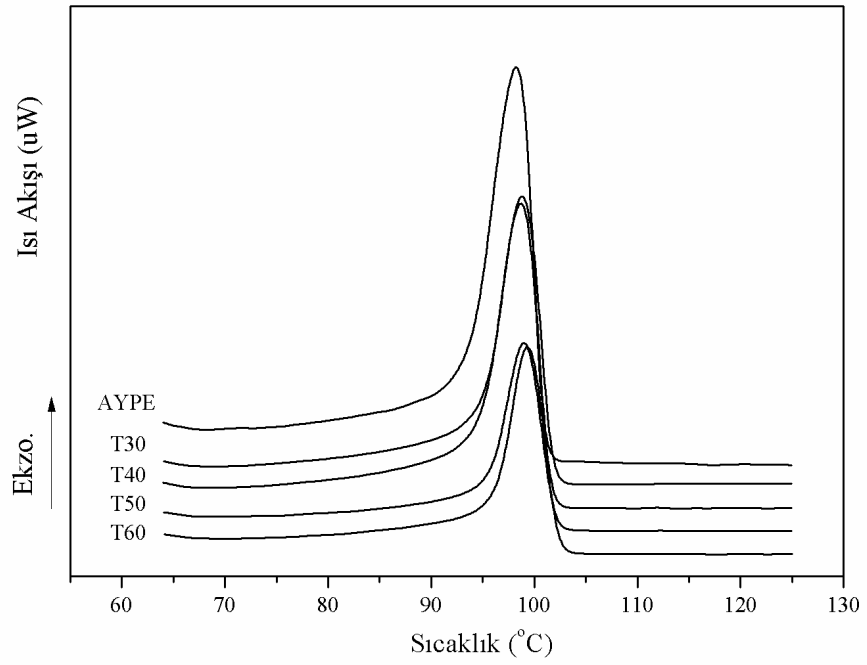
Şekil 4.45-4.49 farklı oran ve özelliklerde kalsiyum karbonat kullanılarak hazırlanmış örneklerin 5 °C/dak. soğutma hızındaki kristallenme piklerini göstermektedir. Endüstriyel şekillendirme süreçlerindeki soğuma hızlarına oranla görece düşük soğutma hızında dahi AYPE'nin kristallenme sıcaklığının ve davranışının kalsiyum karbonat çeşidinden ve dolgu oranından önemli ölçüde etkilenmediği gözlenmiştir. Bu soğutma hızında kristallendirilen örneklerin ikinci erime endotermi Şekil 4.50-4.54'de verilmiştir. Kristallenme davranışına benzer olarak dolgu tipi ve oranının kompozitlerin erime sıcaklığı ve davranışına etki etmediği tespit edilmiştir.



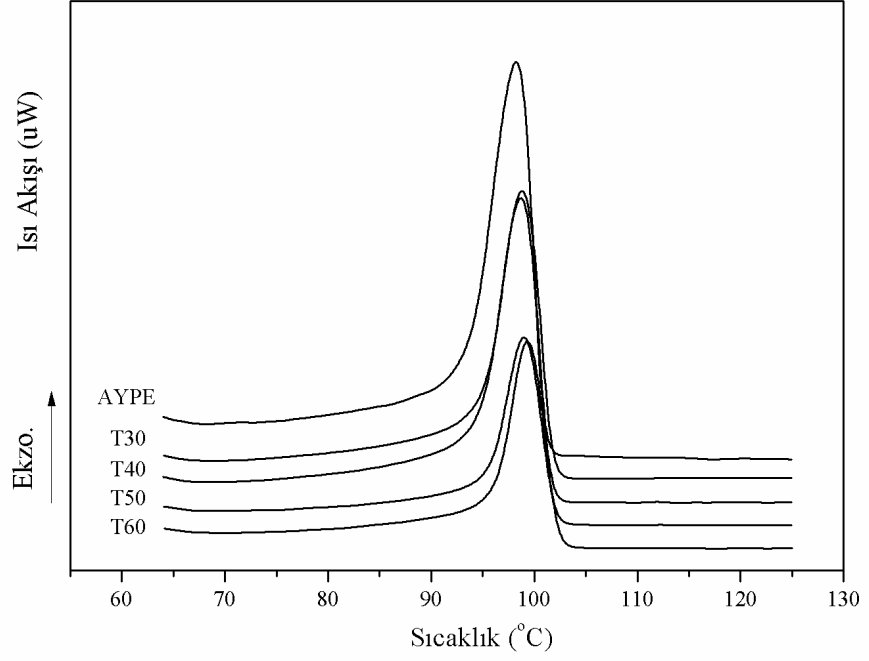
Şekil 4.45: 2KC numunesinin kristallenme ekzotermi (soğutma hızı 5°C/dk)



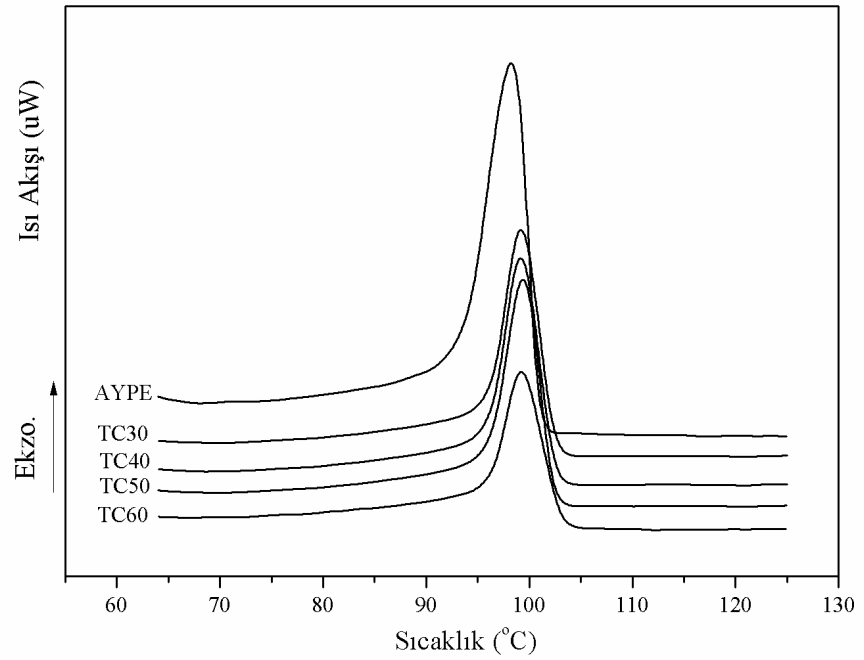
Şekil 4.46: F numunesinin kristallenme ekzotermi (soğutma hızı 5°C/dk)



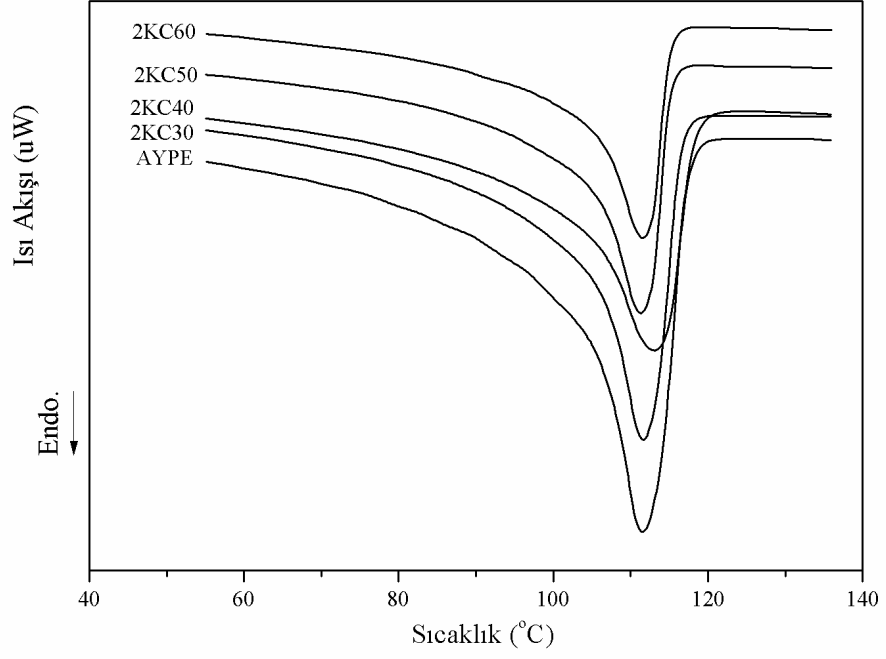
Şekil 4.47: PR numunesinin kristallenme ekzotermi (soğutma hızı 5°C/dk)



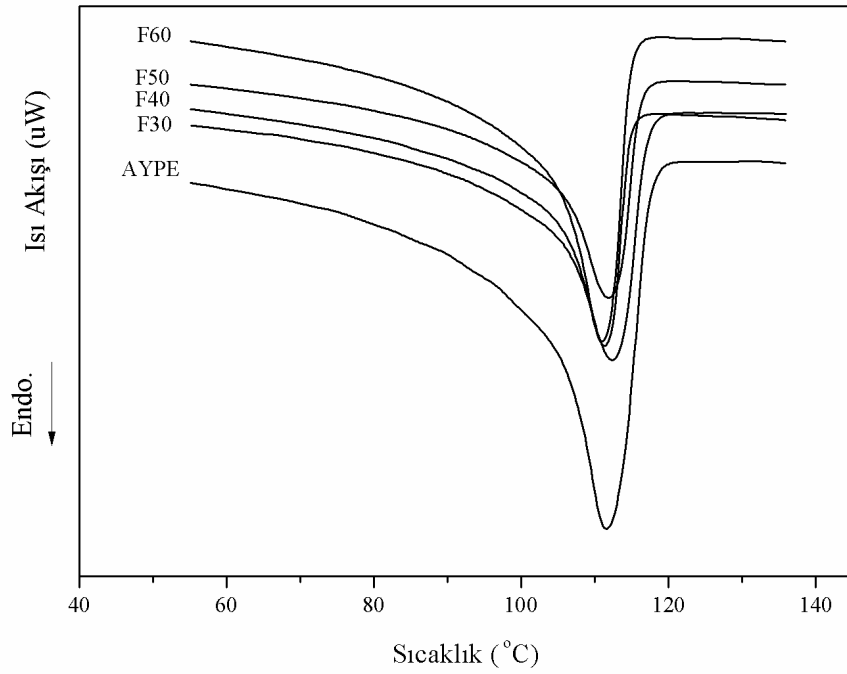
Şekil 4.48: T numunesinin kristallenme ekzotermeleri (soğutma hızı 5°C/dk)



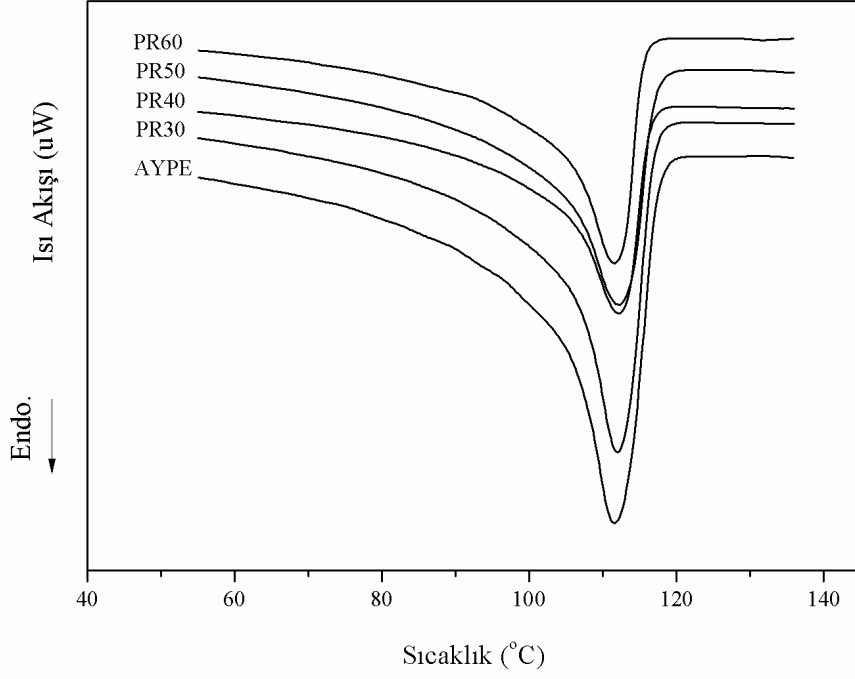
Şekil 4.49: TC numunesinin kristallenme ekzotermeleri (soğutma hızı 5°C/dk)



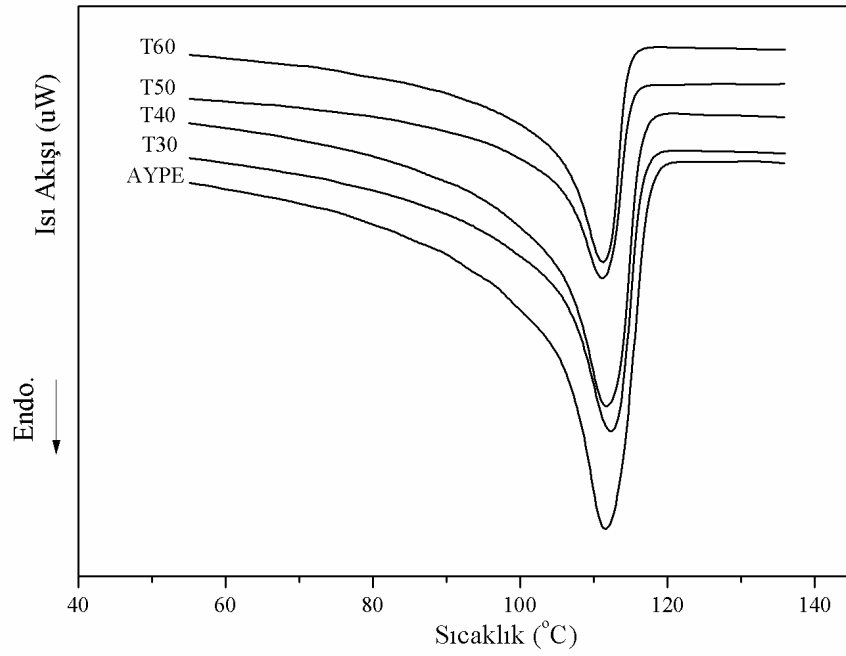
Şekil 4.50: 2KC numunesinin erime endotermleri (ısıtma hızı: 10°C/dk)



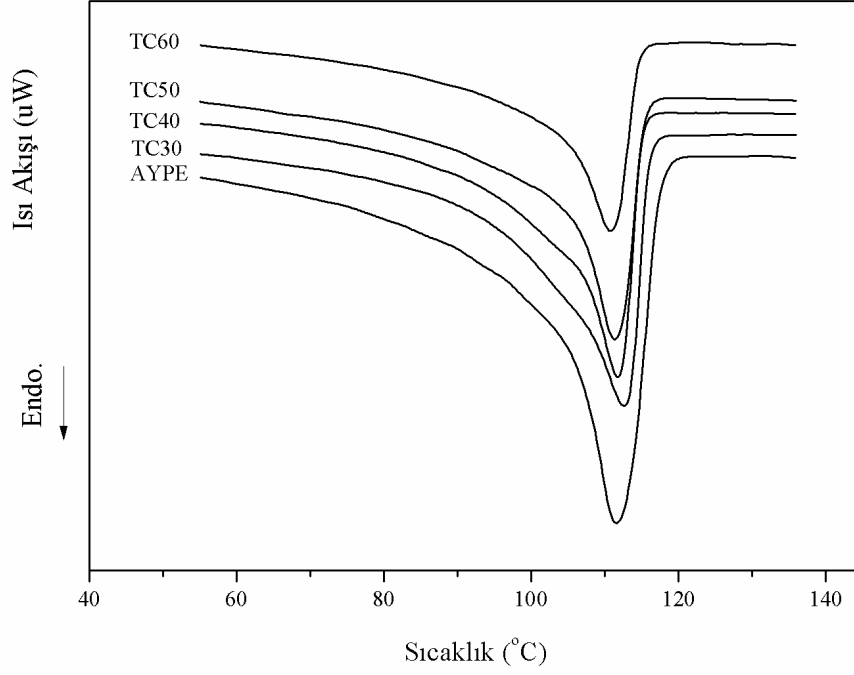
Şekil 4.51: F numunesinin erime endotermleri (ısıtma hızı: 10°C/dk)



Şekil 4.52: PR numunesinin erime endotermleri (ısıtma hızı: 10°C/dk)



Şekil 4.53: T numunesinin erime endotermleri (ısıtma hızı: 10°C/dk)



Şekil 4.54: TC numunesinin erime endotermleri (ısıtma hızı: 10°C/dk)

Örneklerin kristallenme ve ikinci erime sıcaklıkları Tablo 4.5'te listelenmiştir. Bu sonuçlara göre, kalsiyum karbonat dolgusunun alçak yoğunluklu polietilenin kristallenme (T°_c) ve erime sıcaklıklarını (T°_m) etkilemediği görülmektedir.

Tablo 4.5: Kalsiyum karbonat dolgulu örneklerin kristallenme ve erime sıcaklıkları

Numune Adı	T _c (°C)	T _m (°C)
AYPE	98,3	111,6
F30	98,3	112,3
F40	99,1	111,2
F50	98,6	111,8
F60	98,6	113
TC30	99,4	112,4
TC40	99,2	111,8
TC50	99,4	111,4
TC60	99,1	110,7
2KC30	99,1	111,5
2KC40	98,5	112,8
2KC50	98,8	111,5
2KC60	98,7	111,6
PR30	98,8	111,9
PR40	98,6	112,2
PR50	98,4	112,1
PR60	98,6	111,6
T30	98,8	112,4
T40	98,7	111,6
T50	98,9	111,1
T60	99,2	111,3

5.TARTIŞMA VE YORUM

Bu tez çalışması kapsamında farklı özellikteki ticari kalsiyum karbonatlar kullanılarak değişik oranlarda AYPE/CaCO₃ kompozitleri hazırlanmış, granül haldeki kompozitlerin yapısal ve bazı fiziksel özellikleri (eriyik reolojisi, kristallenme ve erime davranışları) incelenmiştir. Ayrıca seçilen bazı bileşimlerden, tek vidalı ekstrudere bağlı çekme film (*cast film*) hattında hazırlanan filmlerin morfolojik, gaz geçirgenlik özellikleri ve sabit sıcaklık ve kuvvet etkisinde sünme davranışları belirlenmiştir. Bu çalışmalarla, yüksek dolgulu film üretimi için kullanılacak polietilen/kalsit kompozitlerinin üretim süreçlerine ilişkin bileşim değişkenleri incelenmiştir.

Kullanılan ticari kalsiyum karbonatların yüzeylerinin kaplanmış olup olmadıkları, organik grupların varlığı ve miktarları FTIR ve TGA analizleri ile belirlenmiştir.

Tez çalışmasında kullanılan kalsiyum karbonat örneklerine ait SEM görüntüleri (Şekil 4.11-Şekil 4.14) ve FTIR spektrumları (Şekil 4.1-Şekil 4.10) incelenmiştir. Toz haldeki örneklerin SEM görüntülerinden Precarb 400 numunesinde aragonit kristal yapısının varlığı gözlenmiştir. Bu sonuç, FTIR analizi (Şekil 4.10) ile de desteklenmiştir. Benzer şekilde Turkcarb Filmplus, Turkcarb 1, Turkcarb 1C ve Turkcarb 2KC numunelerinde aragonit karakteristik pikleri olan 712 cm⁻¹ ve 848-854 cm⁻¹ absorbanlarına rastlanmış ancak 848 cm⁻¹ deki absorban değerlerine göre daha zayıf şiddette gözlenmiştir. Hiçbir kalsiyum karbonat örneğinde, kalsit ve aragonite oranla daha kararsız olan ve doğada nadiren özel koşullarda oluşabilen vaterit kristal yapısına ise rastlanmamıştır.

Kullanılan kalsiyum karbonat örneklerinden, Turkcarb Filmplus, Turkcarb 1C ve Turkcarb 2KC'de stearik asit ile yüzey kaplamasının varlığı Şekil 4.1-Şekil 4.5'te verilen FTIR spektrumlarında tespit edilmiştir. 2890-3200 cm⁻¹ dalga sayılarında gözlenen asimetric metilen ($\nu_{as}CH_2$) gerilmeleri yapıdaki organik grupların varlığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, bu aralıktaki absorbanların şiddetlerindeki farklılıkların

kaplama miktarı ile oransal değiştiği ve FTIR yönteminin farklı numunelerin kaplama oranlarının yarı kantitatif karşılaştırılması için kullanılabilceği söylenebilir. Yüzeğe tutunan stearik asidin dışında serbest asit varlığının tespiti için $1700-1710\text{ cm}^{-1}$ civarındaki C=O gerilmelerinin varlığı incelenmiştir. Numunelerin hiçbirinde serbest asit tespit edilmemiştir.

Hazırlanan AYPE/CaCO₃ kompozit granülleri ile tek vidalı ekstrudere bağlı çekme film hattı ile hazırlanan filmlerinin kesit görüntüleri SEM ile incelenmiştir. Granül örneklerin tümü yüksek karıştırma etkinliğine sahip vida konfigürasyonu ile çift vidalı eş yönlü ekstruderde hazırlandığından, filmlerde yüksek dolgu oranlarında bile iyi dağılım sağlandığı gözlenmiştir. Precarb 400 (şekil 4.17) örneğinde kalsiyum karbonat taneciklerinin birleşmesinin diğer örneklere göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeninin düşük tanecik boyutu nedeniyle oluşan topaklanmalardan kaynaklandığı düşünölmektedir.

Hazırlanan örneklerin eriyik fazında salınımlı rotasyonel reometrede yapılan uzama testleri incelendiğinde yüzeğe kaplama işlemi uygulanan kalsiyum karbonatların (F30, F40, F50, F60, TC30, TC40, TC50, TC60, 2KC30, 2KC40, 2KC50, 2KC60) Newtonian davranış gösterdiği uzama bölgesinin kapsız olan kalsiyum karbonatlarla hazırlanan örneklere göre daha geniş olduğu tespit edilmiştir. Kalsiyum karbonatın yüzeğe enerjisinin kaplama yolu ile azaltılması sonucu elde edilen uyumlu yapının lineer davranış aralığını uzattığı literatürde belirtilmiştir [57]. Kalsiyum karbonat miktarının artışı non-Newtonian davranışın daha düşük kesme uzamalarında başlamasına neden olmaktadır. Tablo 4.1'deki uzama testi uygulanan örneklerin plato modülleri (G'_{plato}) ve kritik uzama (γ_c) miktarları karşılaştırıldığında; yüzeğe kaplanmamış kalsiyum karbonat içeren (Precarb 400 ve Turcarb 1) örneklerin %40 dolgu oranında oldukça düşük kesme uzaması miktarlarında ($\gamma=3.8-4.8$) non-Newtonian davranışa geçtikleri görölmektedir.

Düşük dolgu oranlarında (%30), kaplanmış kalsiyum karbonat içeren örneklerin saklanan modüllerinin (G'), kaplanmamış kalsiyum karbonatlar ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu görölmektedir. Bu durumun, daha iyi bir dağılımın sağlandığı düşük

dolgu oranlarında malzemenin elastik özelliklerini (G') iyileştirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

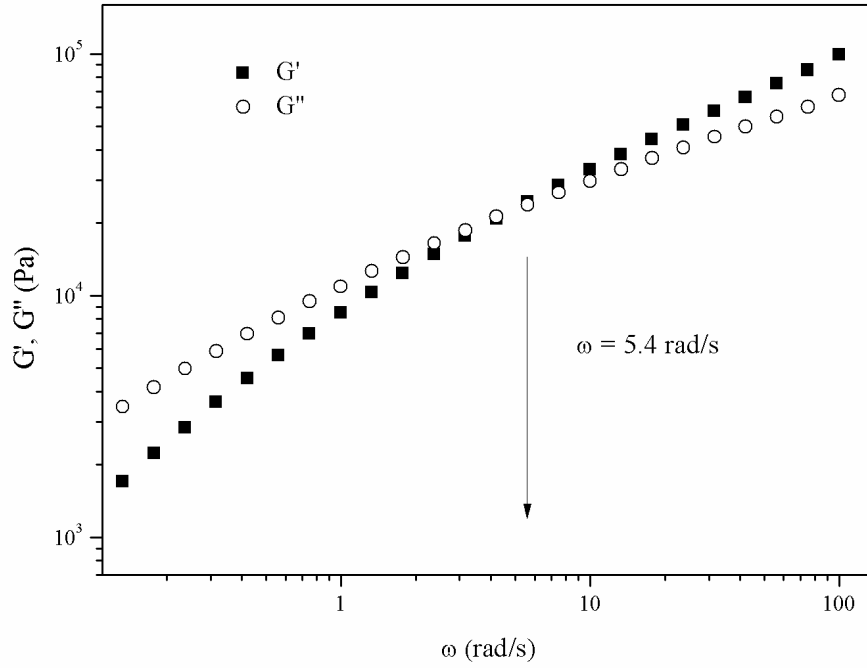
Frekans testlerinden elde edilen saklanan modül (G') ve dinamik viskozite (η^*) değerlerinin kalsiyum karbonat tipi ve miktarına göre değişimi incelenmiştir. Örneklerin düşük ($\omega=0.1$ rad/s) frekanstaki saklanan modül değerleri, bileşimdeki kalsiyum karbonat miktarı ile artmaktadır (Tablo 4.2). Bunun nedeni klasik kompozit özelliği olarak; düşük frekanslarda malzemenin yalancı-plastik (ya da yalancı katı) davranış göstermesidir.

Hazırlanan örneklerin frekans testlerinden viskozite-kesme hızı değişimleri türetilmiştir. F, 2KC ve TC kodlu tüm numunelerin viskozitelerinin kesme hızıyla değişimi dolgu oranıyla oransal artmakta ve tüm frekans aralığında power-law davranışa benzer davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Diğer yandan, kaplı olmayan T ve PR kodlu tüm numuneler kaplı dolgularla karşılaştırıldığında, kesme incilmesi davranışlarının daha belirgin olduğu görülmektedir [58].

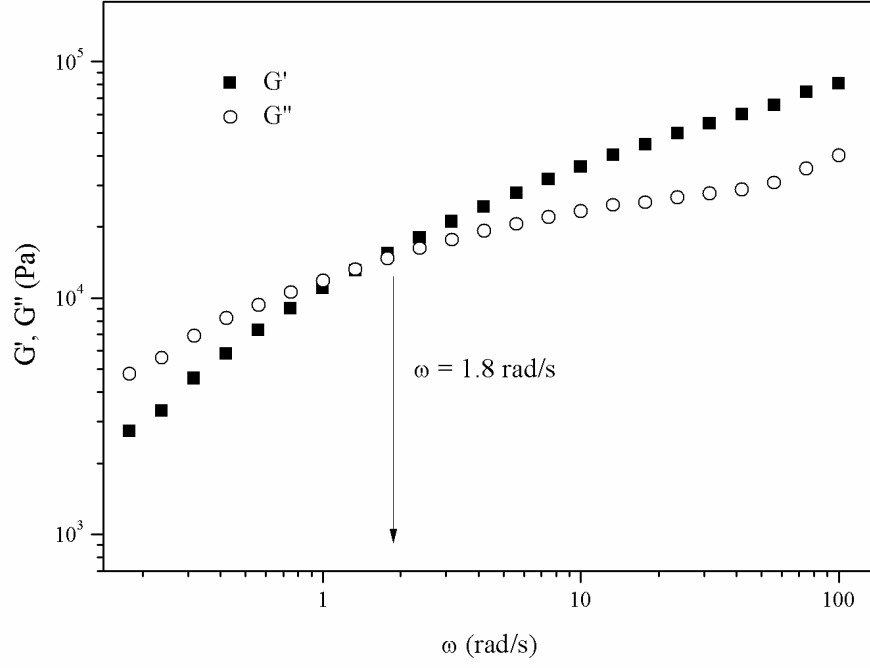
Tez çalışmasında, hazırlanan filmlerin oda sıcaklığında sabit kuvvet altındaki sünme davranışları incelenmiştir. F60, T60 ve PR60 numunelerinden hazırlanan filmlerde (Şekil 4.43) en yüksek uzama F60 da görülmüştür. Bu durum film hazırlama aşamasında uygulanan germe işleminin polimer matris ile dolgu maddesinin ara yüzeylerinde yırtılmaya sebep olmadığını göstermektedir. Kapsız olan kalsiyum karbonat ile polietilenin uyumsuz yapısı bu şekildeki bir germe işleminde mikro çatlaklara neden olarak, sünme testinde filmin daha fazla deforme olmasına neden olacaktır. Oysa T60 ve PR60 daha az deformasyon göstermiştir. Bunun nedeni filmlerin 60% gibi yüksek dolgu içermeleri nedeniyle sahip oldukları yüksek modül değerleridir.

Düşük frekanslarda malzemelerin kayıp modülü daha yüksek yani elastik özellikleri daha belirgindir. Ancak frekans artışı ile birlikte saklanan modül, kayıp modüle oranla daha yüksek bir eğimle artış göstermektedir. Malzemelerin G' ve G'' modülleri belirli bir frekans değerinde çakışır. Bu çakışma frekans değeri (ω_c) dolgu oranının artmasıyla azalmaktadır. Pratik olarak; çakışma frekansının tersi, malzemenin gevşeme süresi (*relaxation time*) olarak değerlendirildiğinde, dolgu oranı arttıkça polimer zincirlerinin

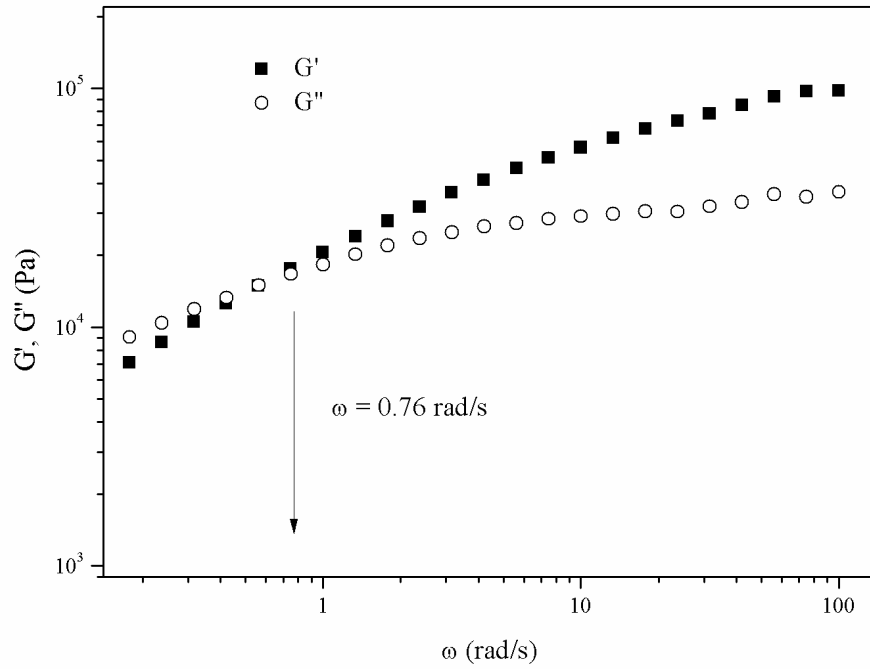
hareketliliğinin sınırlandığı ve gevşeme süresinin uzadığı söylenebilir. Bu bulgu, dolgu oranının artması ile katı davranışa yaklaşıldığının göstergesidir. Şekil 5.3’de %50 dolgu içeren örnekte olduğu gibi yüksek dolgu oranlarında çakışma frekansı değeri %30’luk dolgu miktarına kıyasla oldukça düşüktür. Tablo 5.1’de tüm numunelerin çakışma frekans değerleri verilmiştir. PR60 numunesinin 0.1-100 rad/s frekans aralığında çakışma frekans değeri okunamamıştır. Bu durum malzemenin yalancı katı davranış gösterdiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 5.1: PR30 numunesinin kritik frekans değerinin (ω_c) okunması



Şekil 5.2: PR40 numunesinin kritik frekans değerinin (ω_c) okunması



Şekil 5.3: PR50 numunesinin kritik frekans değerinin (ω_c) okunması

Tablo 5.1: Farklı özellikte ve oranlarda hazırlanmış kalsiyum karbonat/polietilen kompozitlerinin çakışma frekansları

Dolgu Oran	FilmPlus	Turkcarb 1	Turkcarb 1C	Turkcarb 2KC	Precarb 400
0	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
30	3.4	1.79	4.47	4.37	5.4
40	3.4	1.34	3.2	4	1.8
50	3.3	0.99	3.3	3.1	0.76
60	3.15	0.56	2.34	2.5	-

Sünme testlerinde yüksek dolgulu filmlerin kullanılmış olması deformasyon miktarlarının düşük seviyelerde kalmasına neden olmuştur. PR60 numunesi, gösterdiği viskoelastik katı davranış nedeniyle sünme testlerinde de düşük uzama göstermiştir. Okunan çakışma frekans değerleri F, TC ve 2KC serisi numunelerinde daha yüksektir.

Gaz geçirgenliği analiz sonuçlarında (Tablo 4.4) dolgu miktarının artması geçirgenlik değerlerini azaltmıştır. Bunun nedeni oksijen gazının yapı içerisindeki difüzyonun kalsiyum karbonat taneciklerinin varlığı nedeniyle zorlaşmasıdır. Filmlerin gaz geçirgenlik değerlerinin düşmesi, polimer-dolgu ara yüzeylerinde yırtılma ve boşluk oluşmadığına da işaret etmektedir. Artan germe oranı ile birlikte filmlerin gaz geçirgenlik değerleri artmaktadır. Gaz geçirgenlik değerindeki artışın sebebinin mikroçatlaklar değil, germe oranı ile birlikte film kalınlıklarındaki azalmaya bağlı olabileceği öngörülmektedir.. Film kalınlığının azalması, dolgu maddesi ve polimer arasındaki kusurların ortaya çıkmasına (azalan kalınlıkla birlikte daha belirgin olarak ortaya çıkması) neden olduğu düşünülmektedir.

Hazırlanan kompozitlerin kristallenme ve erime davranışları da incelenmiştir. Kalsiyum karbonat tipi ve miktarının kristallenme sıcaklığı (T_c) ve erime sıcaklığı (T_m) üzerinde önemli bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

1. KIM, Jang Kyo, MAI, Yiu-Wing, 1998, Engineered interfaces in fiber reinforced composites, *Elsevier Science LTD, Oxford, ISBN: 0-08-042695-6*
2. PRITCHARD, G., Prof, 2005, Plastic Additives, *Rapra Technology Limited, ISBN: 1-85957-499-8*
3. SINGH, S., MOHANTY, A.K., MISRA, M., 2010, Hybrid bio-composite from talc, wood fiber and bioplastic fabrication and characterization, *Composites: Part A*, Vol. 41, s 304-312
4. SAQ'AN, S., ZIHLIF, A.M., RAGOSTA, G., 2008, Thermal, elastic, and electrical properties of talc-polypropylene composites, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 21, s 457-467
5. ZHAO, R., HUANG, J., SUN, B., DAI, G., 2001, Study of the mechanical properties of mica-filled polypropylene-based gmt composite, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82, s 2719-2728
6. SURYASARATHI, B., MAHANWAR, P.A., 2005, Influence of particle size and particle size distribution on mica filled nylon 6 composite, *Journal of Material Science*, Vol 40, s 6423-6428
7. MATHIEU, R., RENE; R., BRAHIM, B., 2010, Environmental effects on glass fiber reinforced polypropylene thermoplastic composite laminate for structural applications, *Polymer Composites 2010*, s 604-611
8. JOSHI, H., PURNIMA, J., 2010, Development of glass fiber, wollastonite reinforced polypropylene hybrid composite: Mechanical properties and morphology, *Material Science and Engineering A*, 557, s 1946-1951
9. DURMUS, A., KASGOZ, A., WACOSKO, C.W., 2008, Mechanical properties of linear low density polyethylene (lldpe)/clay nanocomposites: estimation of aspect ratio and interfacial strength by composite models, *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, Vol 47, s608-619,
10. KAMPEERAPPAPPUN, P., DUANGDAO, A., PENTRAKON, D., KAWEE, S., 2007, Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film, *Carbohydrate Polymers*, Vol 67, s 155-163
11. XANTHOS, M., 2005, Functional Fillers for Plastics, ISBN: 3-527-31054-1
12. PRITCHARD, G., 1998, Plastic Additives An A-Z reference, *Chapman and Hall*, ISBN: 0-412-72720-X,
13. KAUR, I., GUPTA, A., MISRA, B.N., CHAUHAN, Ghanshyam S., 1997, Functionalization of polyethylene film by radiochemical grafting for use as membranes in seawater desalination, *ELSEVIER, Desalination*, Vol 110, 115-128

14. SILVA, R., MUNIZ, Edvani C., RUBIRA, Adley F., 2008, Multiple hydrophilic polymer ultra-thin layers covalently anchored to polyethylene, *ELSEVIER, Polymer*, Vol. 49, 4066-4075
15. GU, H., WU, J., DOAN, H., 2009, Hydrophilicity enhancement of high density polyethylene film by ozonation, *Chemical Engineering Technology*, Vol. 32, No. 5, 726-731
16. Ambalaj Polimer Filmleri Sever, *Fleksibil Ambalaj Sanayicileri Derneği FASD, Ambalaj Bülteni, Mayıs-Haziran 2007*, s 32
17. VASILE, C., PASCU, M., 2005, Practical Guide to Polyethylene, *Rapra Technology Limited, UK, ISBN: 1-85957-493-9*
18. TOLINSKI, M., 2009, Additives for Polyolefins, *PDL Handbook Series, Plastic Design Library, ELSEVIER, ISBN: 978-0-81-552051-1*
19. TEIXEIRA, Sylvia C.S., MOREIRA, Maria M., LIMA, Aline P., SANTOS, Luciene S., ROCHA, Biaca M. Da, LIMA, Edson, S. De, COSTA, Rapheal A. A., 2006, Composites of high density polyethylene and different grades of calcium carbonate: mechanical, rheological, thermal and morphological properties, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 101, s 2559-2564
20. AZIZ, A. R., EZZAT, Chan A., LEONG, Y. C., 2005, Effect of nanoparticles to stearic acid ratio for coating, <http://eprints.um.edu.my/516/1/PTS1-4-8.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 8 Kasım 2010]
21. KOGA, N., NAKAGOE, Y., TANAKA, H., 1998, Crystallization of amorphous calcium carbonate, *ELSEVIER, Thermochimica Acta*, Vol. 318, s 239-244
22. SILVA, R., PEREIRA, Guilherme M., MUNIZ, Edvani C., RUBIRA, Adley F., 2009, Calcium carbonate crystallization on a polyethylene surface containing ultrathin layers of hydrophilic polymers, *Crystal Growth & Design*, Vol. 9, No. 7, 3307-3312
23. XIE, An-Jian, ZHANG, C-Yan, SHEN, Yu-Hua, QIU, Ling-Guang, XIAO p. P., HU, Zhao-Yang, 2006, Morphologies of calcium carbonate crystallites grown from aqueous solutions containing polyethylene glycol, *Cryst. Res. Technol.*, Vol. 41, No. 10, 967-971
24. OFLASLI, Can, Dr., 2007 Kasım, Kalsit Üretimi Yatırımı Ön Fizibilite Raporu, www.madenruhsatlari.com/images/field_files/100_151.doc, [Ziyaret Tarihi: 25 Mayıs 2011]
25. KOBELEVA, A.R., POILOV, V.Z., 2007, Technology for production of calcium carbonate with prescribed properties, *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol 80, No 9, 1447-1452
26. LIANG, Ji-Zhao, 2007, Tensile, flow and thermal properties of CaCO_3 -filled ldpe/lldpe composites, *Journal of Applied Science*, Vol. 104, 1692-1696
27. KOW, K. W., ABDULLAH, E. C., AZIZ, A. R., 2009, Effect of Ultrasound in coating nano-precipitated CaCO_3 with stearic acid, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, Vol. 4, 807-813
28. GONG, G., WU, J., LIN, Y., CHAN, C., YANG, M., 2009, Dynamic rheological behavior of isotactic polypropylene filled with nano-calcium carbonate modified by stearic acid coating, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, Vol. 48, 329-343
29. OSMAN, Maged A., ATALLAH, A., 2007, Surfactant chain length and tensile properties of calcium carbonate-polyethylene composites, *Wiley, Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 208, s 87-93

30. OSMAN, Maged A., SUTER, Ulrich W., 2002, Surface treatment of calcite with fatty acids: structure and properties of the organic monolayer, *Chem. Mater.*, Vol. 14, 4408-4415
31. SHI, X., ROSA, R., LAZZERI, A., 2010, On the coating of precipitated calcium carbonate with stearic acid in aqueous medium, *Langmuir Article, American Chemical Society*
32. LAZZERI, A., ZEBARAJ, S. M., PRACELLA, M., CAVALIER, K., ROSA, R., 2005, "Filler toughening of plastics. part 1 – the effect of surface interaction on physico-mechanical properties and rheological behaviour of ultrafine CaCO₃/HDPE nanocomposites", *Polymer*, Vol. 46, s 827-844
33. GHOLIZADEH, M., RAZAVI, J., MOUSAVI, S.A., 2007, Gas permeability measurement in polyethylene and its copolymer films", *Elsevier, Materials and Design*, Vol. 28, 2528-2532
34. FELDMAN, D., 2001, Polymer barrier films, *Journal of Polymer and the Environment*, Vol 9, No 2, 49-55
35. WANG, Y., EASTEAL, A. J., CHEN, X. D., 1998, Ethylene and oxygen permeability through polyethylene packaging films, *Packaging Technology and Science*, Vol. 11, 169-178
36. DIRIM, N. S., ÖZDEN, Ö. H., BAYINDIRLI, A., ESİN, A., 2004, Modification of water vapour transfer rate of low density polyethylene films for food packaging, *Journal of Food Engineering*, Vol. 63, s 9-13
37. TODD, W.G., 2003, Variables that affect/control High density polyethylene film oxygen/moisture barrier, ANTEC 2003, Equistar Chemicals, <http://www.lyondellbasell.com/techlit/techlit/Tech%20Topics/Equistar%20Industry%20Papers/Film%20Oxygen%20Moisture%20Barrier.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 20 Nisan 2011]
38. HU, Y., TOPOLKARAEV, V., HILTNER, A., BAER, E., 2000, Measurement of water vapor transmission rate in highly permeable films, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 81, 1624-1633
39. KUNDU, P.P, CHOE, S., 2003, Transport of moist through microporous polyolefin films, *Journal of Macromoleculer Science Part C: Polymer Reviews*, Vol C43, No 2, 143-186
40. HORROCKS, A. R., ANAND, S. C., 2000, Handbook of Technical Textiles, *WoodHead Publishing*, ISBN: 1 85573 385 4
41. DOUFNOUNE, R., HADDAOUI, N., RIAHI, F., 2008, Effects of coupling agents on the tensile properties of calcium carbonate filled ldpe compatibilize with maleic anhydride-g-ldpe (Part I), *International Journal of Polymeric Materials*, Vol. 57, 295-318
42. MISRA, R.D.K., NERIKAR, P., BERTRAND, K., MURPHY, D., 2004, Some aspects of surface deformation and fracture of 5-20% calcium carbonate-reinforced polyethylene composites, *Materials Science and Enginnering A*, 284-298
43. WANG, Wen-Yi, ZENG, X.F., WANG, Guo-Q., CHEN, Jian-F., 2007, Preparation and characterization of calcium carbonate/low-density-polyethylene nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, 1932-1938
44. DOUFNOUNE, R., HADDAOUI, N., RIAHI, F., 2008, Effect of coupling agents on the mechanical, rheological and thermal properties of calcium carbonate-filled ldpe compatibilized with maleic anhydride-g-ldpe Part II, *International Journal of Polymeric Materials*, Vol 57, 690-708

45. ALAMO, R.G., GRAESSLEY, W.W., KRISHNAMOORTI, R., LOSHE, D.J., LONDONO, J.D., MANDELKERN, L., STEHYLING, F.C., WIGNALL, G.D., 1997, Small angle neutron scattering investigation of melt miscibility and phase segregation in blends of linear and branched polyethylenes as a function of the branch content, *Macromolecules*, Vol. 30, 561-566
46. BAERNES, H.A., HUTTON, J.F., WALTERS, K., 1996, An Introduction to Rheology, 4th Ed., *Elsevier, Amsterdam*, ISBN:0-444-87140-3
47. DASAPPA, P., SULLIVAN, P.L., XIAO, X., FOSS, P. H., 2009, Tensile creep of a long-fiber glass mat thermoplastic composite. I. Short-Term Test, *Polymer Composites*, 1146-1157
48. XU, Y., 2009, Creep behavior of natural fiber reinforced polymer composites, Doktora Tezi, *The School of Renewable Natural Resources*
49. LEE, S.Y., YANG, H.S., KIM, H.J., JEONG, C.S., LIM, B.S., LEE, J.N., 2004, Creep behavior and manufacturing parameters of wood flour filled polypropylene composites, *Composite Structures*, Vol. 65, 459-469
50. MAGED, O. A., SUTER, U. W., 2002, Surface treatment of calcite with fatty acids: Structure and properties of the organic monolayer, *Chem. Mater.*, Vol. 14, 4408-4415
51. GILBERT, M., SUTHERLAND, I., GUEST, A., 2000, Characterization coated particulate fillers, *Journal of Material Science*, Vol. 35, 391-397
52. PLAV, B., KABE, S., OREL, B, 1999, Identification of crystallization forms of CaCO₃ with FTIR spectroscopy, *KZLTET*, Vol 33, 6, 517
53. HUANG, H., TIAN, M., YANG, J., LI, H., LIANG, W., ZHANG, L., LI, X., 2008, Stearic acid surface modifying Mg(OH)₂: Mechanism and its effect on properties of ethylene vinyl acetate/Mg(OH)₂ composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107, 3325-3331
54. VAGENAS, N. V., GATSOULI, A., KONTOYANNIS, C. G., 2003, Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy, *Talanta*, 59, 831-836
55. MING, N., BUDDY, D. R., 2008, Differentiating calcium carbonate polymorphs by surface analysis techniques – an XPS and TOF-SIMS study, *Surf. Interface Anal.*, 40, 1356-1361
56. DURMUŞ, A., 2006, Poliiolefin nanokompozitlerin hazırlaması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
57. MAGED, O., ATALLAH, A., 2006, Effect of particle size on viscoelastic properties of filled polyethylene, *Polymer*, Vol. 47, 2357-2368
58. BOMAL, Y., GODARD, P., 1996, Melt viscosity of calcium-carbonate-filled low density polyethylene: Influence of matrix-filler and particle-particle interactions, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, No 2, 237-243

7. ÖZGEÇMİŞ

Koray YURDAKUL 1986 yılında İstanbul'da doğdu. 2004 yılında Kadıköy Kenan Evren Anadolu Lisesi'nden, 2008 yılında Gazi Üniversitesi, Çorum Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun olarak, aynı yıl İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimyasal Teknolojiler Anabilim dalında yüksek lisans çalışmasına başlamıştır.