



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**POLİOLEFİN NANOKOMPOZİTLERİN
HAZIRLANMASI**

**Kimya Yük. Müh. Ali DURMUŞ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman
Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ**

Kasım, 2006

İSTANBUL

sevgili eşim Zehra
ve
oğlum Ahmet Burak'a

Bu çalışma 18/12/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **Kimya Mühendisliğı** Anabilim Dalı, **Kimyasal Teknolojiler** programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

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

Prof.Dr. Saadet PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof.Dr. Hüseyin YILDIRIM
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

Prof.Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç.Dr. Yusuf Ziya MENCELOĞLU
Sabancı Üniversitesi
Doğa ve Mühendislik Bilimleri Fakültesi

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması boyunca her türlü destek ve katkılarından dolayı danışman hocam **Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ** başta olmak üzere, birlikte çalıştığım ve yardımlarını esirgemeyen tüm Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı üyelerine teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmamın bazı deneysel kısımlarının gerçekleştirmek üzere araştırmacı olarak bulunduğum Minnesota Üniversitesi, Kimya Mühendisliği ve Malzeme Bilimi Bölümü Öğretim Üyesi **Prof. Dr. Christopher W. Macosko**'ya şükranlarımı sunarım. Minnesota Üniversitesi'ndeki bu araştırma çalışmalarının gerçekleşmesindeki katkılarından ve cesaretlendirici desteklerinden dolayı Marmara Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi **Prof. Dr. Zikri Altun**'a teşekkür ederim. Minnesota Üniversitesi, "*Polymer Processing and Rheology*" laboratuvarlarındaki çalışmalarım boyunca, bilgilerinden yararlandığım ve bilimsel tartışma/veri analizi konusunda çok şeyler paylaştığım **Mickael Dolgosvkij** ve **Dr. David Giles**'e, özellikle unutulmaz dostlukları nedeniyle **Dr. Michael Castro** ve **Kwanho Chang**'a teşekkürlerimi sunarım. Bazı örneklerin gaz geçirgenlik testlerinin gerçekleştirilmesiyle çalışmaya çok önemli katkıları olan **Maybelle Woo**'ya teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca, her türlü sıkıntımı paylaşan ve çalışmalarına büyük bir özveriyle destek olan sevgili eşim, Kimya Mühendisi **Zehra Durmuş**'a şükranlarımı sunar, çalışmanın bilim dünyasına faydalı olmasını temenni ederim.

Kasım 2006

Ali DURMUŞ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ.....	xiii
SEMBOL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN BİLEŞENLERİ.....	4
2.1.1 Polimer	5
2.1.2 Nano dolgu	6
2.1.3 Uyumlaştırıcı (<i>compatibilizer</i>)	6
2.2 POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ	11
2.2.1 Organo-kil eldesi	11
2.2.2 Eş-anlı (<i>In-situ</i>) polimerizasyon.....	12
2.2.3 Çözeltide harmanlama.....	13
2.2.4 Eriyikte harmanlama	13
2.3 POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİ	14
2.3.1 Mikro yapı (Morfoloji).....	14
2.3.1.1 Mikrokompozit yapısı	15
2.3.1.2 Tabakalar arası yada aralanmış tabakalı nanokompozit yapı (<i>intercalated</i>)	16
2.3.1.3 Dağılmış yada dağıtılmış nanokompozit yapı (<i>exfoliated</i>)	16
2.3.1.4 Dağılmış-aralanmış karma nanokompozit yapı	17
2.3.2 Mekanik özellikleri	17
2.3.3 Bariyer özellikleri.....	18
2.3.4 Reolojik özellikleri.....	19

2.3.5 Termal özellikleri	20
2.3.6 Elektriksel özellikleri	21
2.3.7 Optik özellikleri	21
2.3.8 Boyutsal kararlılık	21
2.4 POLİMER NANOKOMPOZİTLERDE ÖNEMLİ KAVRAMLAR.....	22
2.4.1 Dağılım oranı (<i>Aspect ratio, A_f</i>)	22
2.4.2 Perkolasyon noktası (<i>Percolation threshold</i>)	23
2.5 POLİMER NANOKOMPOZİTLERDE YENİ TEKNOLOJİLER.....	25
2.5.1 Polimer harmanları ve dolgu karışımları.....	25
2.5.2 Organo-kil ve uyumlaştırıcı çalışmaları	25
2.5.3 Yeni proses teknikleri.....	26
2.6 POLİOLEFİN NANOKOMPOZİT ÇALIŞMALARI.....	26
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	30
3.1 MALZEME - KİMYASAL	30
3.2 CİHAZLAR ve YÖNTEMLER.....	31
3.2.1 Çift vidalı ekstruder.....	31
3.2.1.1 Örnek Hazırlama.....	32
3.2.1.1.1 Uyumlaştırıcı/kil oranının (α) değişimi.....	32
3.2.1.1.2 Sabit uyumlaştırıcı/kil oranında (α) bileşimin değişimi.....	33
3.2.1.1.3 Eriyik harmanlama şartlarının değişimi.....	34
3.2.2 Sıcak Pres	36
3.2.3 Reometre	36
3.2.3.1 Uzama değişim testi (<i>Strain Sweep Test</i>)	39
3.2.3.2 Frekans değişim testi (<i>Frequency Sweep Test</i>)	39
3.2.4 X-ray Kırınım Difraktometresi (XRD).....	39
3.2.5 Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR).....	40
3.2.6 Elektron Mikroskobu (TEM)	40
3.2.7 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	40
3.2.8 Termogravimetri (TG).....	41
3.2.9 Mekanik Test Cihazı	41
3.2.10 Gaz Geçirgenlik Test Cihazı	42

4. BULGULAR.....	44
4.1 ERİYİK HARMANLAMA	44
4.1.1 Farklı uyumlaştırıcı/kil oranları ile hazırlanan örneklerin tork-zaman değişimi.....	44
4.1.2 Sabit uyumlaştırıcı/kil oranı ($\alpha=3$) ile hazırlanan örneklerin tork-zaman değişimi..	46
4.1.3 Sabit uyumlaştırıcı/kil oranı ($\alpha=2.5$) ve farklı harmanlama şartlarında hazırlanan örneklerin tork-zaman değişimi	52
4.2 REOLOJİ	55
4.2.1 Farklı uyumlaştırıcı/kil oranları ile hazırlanan örneklerin uzama testi sonuçları.....	55
4.2.2 Farklı uyumlaştırıcı/kil oranları ile hazırlanan örneklerin frekans testi sonuçları.....	61
4.2.3 Sabit uyumlaştırıcı/kil oranı ($\alpha=3$) ile hazırlanan örneklerin uzama testi sonuçları .	66
4.2.4 Sabit uyumlaştırıcı/kil oranı ($\alpha=3$) ile hazırlanan örneklerin frekans testi sonuçları	75
4.2.5 Sabit uyumlaştırıcı/kil oranı ($\alpha=3$) ve farklı tip ve yapıda uyumlaştırıcılar ile hazırlanan örneklerin mikro-yapı özelliklerinin, reolojik verilere dayanarak modellenmesi.....	99
4.2.6 Sabit uyumlaştırıcı/kil oranı ($\alpha=2.5$) ve farklı harmanlama şartlarında hazırlanan örneklerin uzama testi sonuçları.....	112
4.2.7 Sabit uyumlaştırıcı/kil oranı ($\alpha=2.5$) ve farklı harmanlama şartlarında hazırlanan örneklerin frekans testi sonuçları	115
4.3 MİKRO YAPI.....	120
4.3.1 FT-IR.....	120
4.3.2 XRD	124
4.3.2.1 <i>Farklı uyumlaştırıcı/kil oranlarında (α) hazırlanan örneklerin XRD analizi sonuçları.....</i>	126
4.3.2.2 <i>Sabit uyumlaştırıcı/kil oranı ($\alpha=3$) ile hazırlanan örneklerin XRD analizi sonuçları</i>	129
4.3.3 TEM	132
4.4 TERMAL ÖZELLİKLER	135
4.4.1 DSC	135
4.4.2 TGA.....	139
4.5 MEKANİK ÖZELLİKLER	146
4.6 OPTİK ÖZELLİKLER	163
4.7 O ₂ GEÇİRGENLİĞİ	164
4.7.1 Gaz geçirgenliği teorisi	164
4.7.2 Nanokompozit örneklerinin O ₂ geçirgenliği	167

5. TARTIŞMA VE SONUÇ	175
5.1 Tez çalışmalarının devamı için öngörülenler/planlar	186
6. KAYNAKLAR	187

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Simektik grubu, 2:1 yapıli killerin atomik ve kristal yapılarının gösterimi.....	7
Şekil 2.2	: Org-kil tabakalarının yığışımı ile oluşun kil partiküllerinin SEM fotoğrafları.....	8
Şekil 2.3	: Karbon nanotüp ve grafit yapısı.....	9
Şekil 2.4	: Polihedral oligomerik silsesquioxane (POSS) molekülü.....	10
Şekil 2.5	: Polimer/kil nanokompozitlerde, kil dağılımına bağılı olarak gözlenen mikro-yapı farklılıkları.....	15
Şekil 2.6	: Nanokompozitlerde yanma gecikmesi.....	20
Şekil 2.7	: Kil tabaka yada tabaka yığışımının dağılım oranı.....	22
Şekil 2.8	: Kil tabakalarının perkolasyon noktasındaki dağılımı (kart-ev yapısı).....	24
Şekil 3.1	: Eriyik harmanlama prosesinin gerçekleştirildiğı dikey, eş yönlü, geri döngü kanallı, çift vidalı ekstruder.....	31
Şekil 3.2	: Dinamik, salınımlı rotasyonel reometre.....	37
Şekil 3.3	: Viskoelastik malzemelerin reolojik davranışı.....	38
Şekil 3.4	: Mekanik test numunesinin boyutları.....	42
Şekil 3.5	: Gaz geçirgenlik test sisteminin şematik gösterimi.....	43
Şekil 4.1	: PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile farklı uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin tork-zaman grafiğı.....	45
Şekil 4.2	: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile farklı uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin tork-zaman grafiğı.....	45
Şekil 4.3	: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile farklı uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin tork-zaman grafiğı.....	46
Şekil 4.4	: PE-g-MA 1 uyumlaştırıcısı ile hazırlanmış farklı miktarlarda org-kil içeren örneklerin tork-zaman grafiğı.....	47
Şekil 4.5	: PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile hazırlanmış farklı miktarlarda org-kil içeren örneklerin tork-zaman grafiğı.....	47
Şekil 4.6	: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile hazırlanmış farklı miktarlarda org-kil içeren örneklerin tork-zaman grafiğı.....	48
Şekil 4.7	: OxPE 2 uyumlaştırıcısı ile hazırlanmış farklı miktarlarda org-kil içeren örneklerin tork-zaman grafiğı.....	48
Şekil 4.8	: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile hazırlanmış farklı miktarlarda org-kil içeren örneklerin tork-zaman grafiğı.....	49
Şekil 4.9	: 5 phr org-kil içeren ve PE-g-MA uyumlaştırıcıları ile hazırlanmış örneklerin tork-zaman grafiğı.....	49
Şekil 4.10	: 10 phr org-kil içeren ve PE-g-MA uyumlaştırıcıları ile hazırlanmış örneklerin tork-zaman grafiğı.....	50
Şekil 4.11	: 5 phr org-kil içeren ve OxPE uyumlaştırıcıları ile hazırlanmış örneklerin tork-zaman grafiğı.....	50
Şekil 4.12	: 10 phr org-kil içeren ve OxPE uyumlaştırıcıları ile hazırlanmış örneklerin tork-zaman grafiğı.....	51
Şekil 4.13	: 5 phr org-kil içeren ve PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile farklı harmanlama şartlarında hazırlanmış örneklerin tork-zaman grafiğı.....	53
Şekil 4.14	: 5 phr org-kil içeren ve OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile farklı	

	harmanlama şartlarında hazırlanmış örneklerin tork-zaman grafiği.....	53
Şekil 4.15	: 5 phr org-kil içeren ve OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile farklı harmanlama şartlarında hazırlanmış örneklerin tork-zaman grafiği.....	54
Şekil 4.16	: LL-5 örneğinin uzama testi grafiği.....	56
Şekil 4.17	: MA2-5-5 örneğinin uzama testi grafiği.....	56
Şekil 4.18	: MA2-10-5 örneğinin uzama testi grafiği.....	57
Şekil 4.19	: MA2-15-5 örneğinin uzama testi grafiği.....	57
Şekil 4.20	: 5 phr org-kil ve farklı oranlarda PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile Hazırlanan örneklerde saklanan modülün uzama ile değişimi.....	58
Şekil 4.21	: 5 phr org-kil ve farklı oranlarda OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde saklanan modülün uzama ile değişimi.....	58
Şekil 4.22	: 5 phr org-kil ve farklı oranlarda OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde saklanan modülün uzama ile değişimi.....	59
Şekil 4.23	: 5 phr org-kil ve farklı oranlarda PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde saklanan modülün frekans ile değişimi.....	61
Şekil 4.24	: 5 phr org-kil ve farklı oranlarda OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde saklanan modülün frekans ile değişimi.....	62
Şekil 4.25	: 5 phr org-kil ve farklı oranlarda OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde saklanan modülün frekans ile değişimi.....	62
Şekil 4.26	: 5 phr org-kil ve farklı oranlarda PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde dinamik viskozitenin frekans ile değişimi.....	63
Şekil 4.27	: 5 phr org-kil ve farklı oranlarda OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde dinamik viskozitenin frekans ile değişimi.....	63
Şekil 4.28	: 5 phr org-kil ve farklı oranlarda OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde dinamik viskozitenin frekans ile değişimi.....	64
Şekil 4.29	: PE-g-MA 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün uzama ile değişimi.....	66
Şekil 4.30	: PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün uzama ile değişimi.....	67
Şekil 4.31	: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün uzama ile değişimi.....	67
Şekil 4.32	: OxPE 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün uzama ile değişimi.....	68
Şekil 4.33	: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün uzama ile değişimi.....	68
Şekil 4.34	: PE-g-MA 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde indirgenmiş modülün uzama ile değişimi.....	69
Şekil 4.35	: PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde indirgenmiş modülün uzama ile değişimi.....	69
Şekil 4.36	: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde indirgenmiş modülün uzama ile değişimi.....	70
Şekil 4.37	: OxPE 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde indirgenmiş modülün uzama ile değişimi.....	70
Şekil 4.38	: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde indirgenmiş modülün uzama ile değişimi.....	71
Şekil 4.39	: Kritik uzama (γ_c , %) değerinin gösterimi.....	72
Şekil 4.40	: PE-g-MA 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde kritik uzamanın kil miktarı ile değişimi.....	72

Şekil 4.41	: PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde kritik uzamanın kil miktarı ile değişimi.....	73
Şekil 4.42	: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde kritik uzamanın kil miktarı ile değişimi.....	73
Şekil 4.43	: OxPE 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde kritik uzamanın kil miktarı ile değişimi.....	74
Şekil 4.44	: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde kritik uzamanın kil miktarı ile değişimi.....	74
Şekil 4.45	: MA-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün frekansla değişimi.....	75
Şekil 4.46	: MA-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde kayıp modülün frekansla değişimi.....	76
Şekil 4.47	: MA-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin modifiye Cole-Cole eğrileri.....	77
Şekil 4.48	: Frekans testi sonuçlarından gevşeme zamanının tesbiti.....	78
Şekil 4.49	: MA-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde terminal bölgede modül (G' , G'') eğimleri.....	79
Şekil 4.50	: MA-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde relatif modülün (G'_r) kil hacim fraksiyonu ile değişimi.....	79
Şekil 4.51	: MA-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde dinamik viskozitenin frekansla değişimi.....	80
Şekil 4.52	: MA-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde faz farkının ($\tan \delta$) frekansla değişimi.....	81
Şekil 4.53	: MA-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin Winter-Chambon eğrileri.....	81
Şekil 4.54	: MA-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün frekansla değişimi.....	82
Şekil 4.55	: MA-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde kayıp modülün frekansla değişimi.....	83
Şekil 4.56	: MA-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin modifiye Cole-Cole eğrileri.....	83
Şekil 4.57	: MA-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde terminal bölgede modül (G' , G'') eğimleri.....	84
Şekil 4.58	: MA-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde relatif modülün (G'_r) kil hacim fraksiyonu ile değişimi.....	84
Şekil 4.59	: MA-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde dinamik viskozitenin frekansla değişimi.....	85
Şekil 4.60	: MA-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde faz farkının ($\tan \delta$) frekansla değişimi.....	85
Şekil 4.61	: MA-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin Winter-Chambon eğrileri.....	86
Şekil 4.62	: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün frekansla değişimi.....	86
Şekil 4.63	: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde kayıp modülün frekansla değişimi.....	87
Şekil 4.64	: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin modifiye Cole-Cole eğrileri.....	87

Şekil 4.65	: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde terminal bölgede modül (G' , G'') eğimleri.....	88
Şekil 4.66	: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde relatif modülün (G'_r) kil hacim fraksiyonu ile değişimi.....	88
Şekil 4.67	: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde dinamik viskozitenin frekansla değişimi.....	89
Şekil 4.68	: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde faz farkının ($\tan \delta$) frekansla değişimi.....	89
Şekil 4.69	: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin Winter-Chambon eğrileri.....	90
Şekil 4.70	: OxPE 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün frekansla değişimi.....	90
Şekil 4.71	: OxPE 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde kayıp modülün frekansla değişimi.....	91
Şekil 4.72	: OxPE 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin modifiye Cole-Cole eğrileri.....	91
Şekil 4.73	: OxPE 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde terminal bölgede modül (G' , G'') eğimleri.....	92
Şekil 4.74	: OxPE 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde relatif modülün (G'_r) kil hacim fraksiyonu ile değişimi.....	92
Şekil 4.75	: OxPE 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde dinamik viskozitenin frekansla değişimi.....	93
Şekil 4.76	: OxPE 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde faz farkının ($\tan \delta$) frekansla değişimi.....	93
Şekil 4.77	: OxPE 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin Winter-Chambon eğrileri.....	94
Şekil 4.78	: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün frekansla değişimi.....	94
Şekil 4.79	: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde kayıp modülün frekansla değişimi.....	95
Şekil 4.80	: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin modifiye Cole-Cole eğrileri.....	95
Şekil 4.81	: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde terminal bölgede modül (G' , G'') eğimleri.....	96
Şekil 4.82	: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde relatif modülün (G'_r) kil hacim fraksiyonu ile değişimi.....	96
Şekil 4.83	: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde dinamik viskozitenin frekansla değişimi.....	97
Şekil 4.84	: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerde faz farkının ($\tan \delta$) frekansla değişimi.....	97
Şekil 4.85	: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin Winter-Chambon eğrileri.....	98
Şekil 4.86	: Kil tabaka yığılımlarının oluşturduğu şebeke ve hidrodinamik kürelerin şematik gösterimi.....	100
Şekil 4.87	: Nanokompozit serilerinin kesme incelmesi sabitinin org-kil miktarı ile değişimi.....	105

Şekil 4.88	: PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile sabit org-kil (5 phr) ve oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') uzama ile değişimi.....	112
Şekil 4.89	: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile sabit org-kil (5 phr) ve oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') uzama ile değişimi.....	113
Şekil 4.90	: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile sabit org-kil (5 phr) ve oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') uzama ile değişimi.....	113
Şekil 4.91	: PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile sabit org-kil (5 phr) ve oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerin saklanan modül (G'') frekans eğrileri.....	115
Şekil 4.92	: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile sabit org-kil (5 phr) ve oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerin saklanan modül (G'') frekans eğrileri.....	116
Şekil 4.93	: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile sabit org-kil (5 phr) ve oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerin saklanan modül (G'') frekans eğrileri.....	116
Şekil 4.94	: PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile sabit org-kil (5 phr) ve oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerin viskozite (η^*) frekans eğrileri.....	117
Şekil 4.95	: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile sabit org-kil (5 phr) ve oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerin viskozite (η^*) frekans eğrileri.....	117
Şekil 4.96	: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile sabit org-kil (5 phr) ve oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerin viskozite (η^*) frekans eğrileri.....	118
Şekil 4.97	: Kullanılan uyumlaştırıcıların FTIR spektrumları.....	120
Şekil 4.98	: Kullanılan uyumlaştırıcıların kimyasal yapıları.....	121
Şekil 4.99	: Polimer, uyumlaştırıcı ve MA 2 serisi nanokompozitlerin FTIR spektrumları.....	122
Şekil 4.100	: Polimer, uyumlaştırıcı ve OxPE 2 serisi nanokompozitlerin FTIR spektrumları.....	122
Şekil 4.101	: Doğal kil (Cloisite Na ⁺) ve org-kil'in (Cloisite 20A) XRD fotoğrafları.....	125
Şekil 4.102	: LLDPE ve 95 LLDPE/5 Cloisite Na ⁺ örneğinin XRD fotoğrafları.....	125
Şekil 4.103	: MA2-5 ve OxPE2-5 örneklerinin XRD fotoğrafları.....	125
Şekil 4.104	: Cloisite 20A, Cloisite Na ⁺ ve 95 LLDPE/5 Cloisite Na ⁺ örneklerinin XRD pikleri.....	126
Şekil 4.105	: PE-g-MA2 uyumlaştırıcısı ile farklı uyumlaştırıcı/kil oranlarında hazırlanmış örneklerin XRD pikleri.....	127
Şekil 4.106	: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile farklı uyumlaştırıcı/kil oranlarında hazırlanmış örneklerin XRD pikleri.....	127
Şekil 4.107	: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile farklı uyumlaştırıcı/kil oranlarında hazırlanmış örneklerin XRD pikleri.....	128
Şekil 4.108	: PE-g-MA uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerin XRD grafikleri.....	129
Şekil 4.109	: OxPE uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerin XRD grafikleri.....	130
Şekil 4.110	: PE-g-MA2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranında hazırlanan, farklı kil miktarları içeren örneklerin XRD grafikleri.....	131

Şekil 4.111	: OxPE 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranında hazırlanan, farklı kil miktarları içeren örneklerin XRD grafikleri.....	131
Şekil 4.112	: MA2-5 örneğinin farklı büyütme oranlarındaki TEM fotoğrafları.....	133
Şekil 4.113	: OxPE2-5 örneğinin farklı büyütme oranlarındaki TEM fotoğrafları..	134
Şekil 4.114	: LLDPE ve PE-g-MA 2' nin erime endotermi.....	135
Şekil 4.115	: LLDPE ve OxPE uyumlaştırıcıların erime endotermi.....	136
Şekil 4.116	: LLDPE ve farklı uyumlaştırıcılarla, sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranında hazırlanan ve 5 phr org-kil içeren nanokompozit örneklerinin kristalizasyon ekzotermi.....	136
Şekil 4.117	: LLDPE ve farklı uyumlaştırıcılarla, sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranında hazırlanan ve 5 phr org-kil içeren nanokompozit örneklerinin ikinci erime endotermi.....	137
Şekil 4.118	: LLDPE, MA1-5, MA2-5 ve OxPE2-5 örneklerinin TGA eğrileri.....	139
Şekil 4.119	: LLDPE, MA1-5, MA2-5 ve OxPE2-5 örneklerinin DTG eğrileri.....	141
Şekil 4.120	: LLDPE, MA2-2, MA2-5 ve MA2-10 örneklerinin TGA eğrileri.....	141
Şekil 4.121	: LLDPE, MA2-2, MA2-5 ve MA2-10 örneklerinin DTG eğrileri.....	142
Şekil 4.122	: LLDPE, OxPE2-2, OxPE2-5 ve OxPE2-10 örneklerinin TGA eğrileri.....	142
Şekil 4.123	: LLDPE, OxPE2-2, OxPE2-5 ve OxPE2-10 örneklerinin DTG eğrileri.....	143
Şekil 4.124	: Örneklerin mekanik özelliklerinin gerilim-uzama testi grafiği üzerinde tanımlanması.....	146
Şekil 4.125	: LLDPE örneklerinin gerilim-uzama grafikleri.....	147
Şekil 4.126	: LLDPE örneklerinin elastik bölgedeki gerilim-uzama grafikleri.....	147
Şekil 4.127	: MA1-5 örneklerinin gerilim-uzama grafikleri.....	148
Şekil 4.128	: MA1-5 örneklerinin elastik bölgedeki gerilim-uzama grafikleri.....	148
Şekil 4.129	: MA2-5 örneklerinin gerilim-uzama grafikleri.....	149
Şekil 4.130	: MA2-5 örneklerinin elastik bölgedeki gerilim-uzama grafikleri.....	149
Şekil 4.131	: OxPE1-5 örneklerinin gerilim-uzama grafikleri.....	150
Şekil 4.132	: OxPE1-5 örneklerinin elastik bölgedeki gerilim-uzama grafikleri.....	150
Şekil 4.133	: OxPE2-5 örneklerinin gerilim-uzama grafikleri.....	151
Şekil 4.134	: OxPE2-5 örneklerinin elastik bölgedeki gerilim-uzama grafikleri.....	151
Şekil 4.135	: OxPE3-5 örneklerinin gerilim-uzama grafikleri.....	152
Şekil 4.136	: OxPE3-5 örneklerinin elastik bölgedeki gerilim-uzama grafikleri.....	152
Şekil 4.137	: Sabit uyumlaştırıcı/kil oranında, PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerin gerilim-uzama grafikleri.....	154
Şekil 4.138	: Halpin-Tsai mikro-mekanik modeli ile MA2-x serisi örneklerin dağılım oranının hesaplanması.....	156
Şekil 4.139	: Modifiye-Guth mikro-mekanik modeli ile MA2-x serisi örneklerin dağılım oranının hesaplanması.....	158
Şekil 4.140	: Polimer kompozit malzemelerin Nicolais-Nicodemo modeliyle öngörülen relatif akma gerilimi -dolgu hacim fraksiyonu ilişkisi.....	159
Şekil 4.141	: MA2-x serisi nanokompozit örneklerinin akma gerilimi-dolgu hacim fraksiyonu değişiminin klasik kompozit modelleriyle (Nicolais-Nicodemo) uyumsuzluğu.....	160
Şekil 4.142	: MA2-x serisi nanokompozit örneklerinde polimer/org-kil arayüzey etkileşim şiddetinin hesaplanması.....	161
Şekil 4.143	: Şeffaf nanokompozit filmlerin fotoğrafı.....	163

Şekil 4.144	: Dolaşımly yol modeli.....	165
Şekil 4.145	: Farkly bileşimlerde LLDPE/uyumlaştııcı harmanlarından hazırlanan filmlerin O ₂ geçirgenliğinin uyumlaştııcı oranıyla değişimi.....	169
Şekil 4.146	: Farkly bileşimlerde LLDPE/uyumlaştııcı harmanlarından hazırlanan filmlerin relatif O ₂ geçirgenliği değerlerinin (P/P ₀) uyumlaştııcı oranıyla değişimi.....	170
Şekil 4.147	: Nielsen modeline göre nanokompozit filmlerin dağılym oranları.....	172
Şekil 4.148	: Yano modeline göre nanokompozit filmlerin dağılym oranları.....	173
Şekil 4.149	: Polimer/kil nanokompozitlerinde kil fraksiyonuna bağly olarak G' ve G'' modül değişimleri.....	178
Şekil 4.150	: PE-g-MA ile hazırlanmış dağılymış-aralanmış tabakalı karma ve OxPE ile hazırlanmış aralanmış tabakalı yapıda nanokompozit örneklerinde, kil tabaka/tabaka yığışımları için dışünölen fiziksel model.....	180

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Toyota nanokompozitinin mekanik değerlerindeki değişim.....	17
Tablo 3.1	: Kullanılan polimerlerin özellikleri.....	30
Tablo 3.2	: Cloisite® 20A'nın özellikleri.....	31
Tablo 3.3	: Uyumlaştırıcı miktarının etkisinin incelendiği örneklerin bileşimleri..	33
Tablo 3.4	: Sabit uyumlaştırıcı/org-kil ($\alpha=3$) oranında hazırlanan örneklerin bileşimleri.....	34
Tablo 3.5	: Sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranında ($\alpha=2.5$), farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerin bileşimi.....	35
Tablo 3.6	: Sabit uyumlaştırıcı/kil ($\alpha=2.5$) oranlarında hazırlanan masterbatch'lerin bileşimi.....	35
Tablo 4.1	: Farklı uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin plato modülü (G'_p) değerleri.....	59
Tablo 4.2	: Farklı uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin yüksek ($\eta_{\omega=100}$) ve düşük frekans ($\eta_{\omega=0.01}$) viskoziteleri ve viskozite oranları ($\eta_r=\eta_{\omega=0.01}/\eta_{\omega=100}$).....	65
Tablo 4.3	: Kil yığılımlarındaki tabaka sayısı, (<i>Ren modeli</i>).....	101
Tablo 4.4	: Nanokompozit örneklerinin perkolasyon hacim ve ağırlık fraksiyonları, power law sabiti ve dağılım oranları.....	102
Tablo 4.5	: Nanokompozit örneklerinin intrinsic viskoziteleri.....	103
Tablo 4.6	: Nanokompozit örneklerinin viskozite oranları ($\eta_{\omega=0.01}/\eta_{\omega=100}$).....	106
Tablo 4.7	: Kritik uzamanın (γ_c %) kil hacim fraksiyonu ile power law ilişkisi....	108
Tablo 4.8	: Shih modeli ile fraktal boyut analizi.....	108
Tablo 4.9	: Farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanan örnek serilerinde, akma enerjisinin kil hacim fraksiyonuyla değişimi.....	110
Tablo 4.10	: Sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=2.5$), farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerin plato modülü (G'_p) ve kritik uzama (γ_c) değerleri.....	114
Tablo 4.11	: Sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=2.5$), farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerin yüksek ($\eta_{\omega=100}$) ve düşük frekans ($\eta_{\omega=0.01}$) viskoziteleri ve viskozite oranları ($\eta_r=\eta_{\omega=0.01}/\eta_{\omega=100}$).....	119
Tablo 4.12	: Kil, org-kil, makrokompozit ve farklı uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin tabaka genişliği.....	128
Tablo 4.13	: Kullanılan polimer ve uyumlaştırıcılar ile 5 phr org-kil içeren örneklerin DSC sonuçları.....	137
Tablo 4.14	: LLDPE ve farklı oranlarda org-kil içeren örneklerin termogravimetri sonuçları.....	143
Tablo 4.15	: LLDPE'nin ve sabit uyumlaştırıcı/kil oranında ($\alpha=3$) farklı uyumlaştırıcılar ile hazırlanmış, 5 phr org-kil içeren örneklerin mekanik test sonuçları.....	153

Tablo 4.16	: LLDPE'nin ve sabit uyumlaştırıcı/kil oranında ($\alpha=3$), PE-g-MA 2 ile hazırlanmış, farklı oranlarda org-kil içeren örneklerin mekanik test sonuçları.....	155
Tablo 4.17	: 5 phr org-kil içeren örneklerin O ₂ geçirgenlik değerleri.....	167
Tablo 4.18	: Farklı polimer/uyumlaştırıcı harmanlarının O ₂ geçirgenlik değerleri.....	169
Tablo 4.19	: Sabit uyumlaştırıcı, farklı kil oranlarında hazırlanan örneklerin O ₂ geçirgenlik değerleri.....	171
Tablo 4.20	: Farklı uyumlaştırıcı, sabit kil oranlarında hazırlanan örneklerin O ₂ geçirgenlik değerleri.....	174

SEMBOL LİSTESİ

A	: yüzey alanı, katsayı
A_f	: dağılım oranı (L/w)
AI	: asit indisi (mg KOH/g)
α	: uyumlaştırıcı/dolgu oranı (ağırlıkça)
β	: soğutma hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{dak}$)
D	: difüzyon katsayısı
d_f	: fraktal boyutu
d'	: gazın nanokompozit filmde geçiş yolu
d	: gazın polimer filmde geçiş yolu (film kalınlığı), geometrik boyut
d_{001}	: kil tabakaları arası mesafe (nm)
dp/dt	: basıncın zamanla değişimi
ΔH_m	: Erime entalpisi (J/g)
ΔH_m^0	: %100 kristalin polietilenin erime entalpisi (279 J/g)
E	: Young modül
E_y	: Yield modül
E_p	: polimerin elastik modülü
E_c	: kompozitin elastik modülü
E_f	: dolgu maddesinin elastik modülü
F_z	: dik yönde etkiyen kuvvet
G'	: saklanan modül (<i>storage modulus</i>)
G''	: kayıp modül (<i>loss modulus</i>)
G^*	: kompleks modül
G'_p	: plato modülü (<i>Newtonian modulus</i>)
G'_r	: indirgenmiş/relatif modül
η^*	: dinamik viskozite
$[\eta]$: mutlak viskozite (<i>intrinsic viscosity</i>)
η_0	: sıfır kesme hızı viskozitesi
η_r	: indirgenmiş/relatif viskozite
ρ	: yoğunluk
h	: paralel plakalar arası mesafe (<i>gap distance</i>)
h_{sil}	: kil tabaka kalınlığı $\equiv w$ (nm)
Ω	: rotasyon
k	: etkileşim katsayısı
L	: kil tabakasının/partikülünün uzunluğu (yatay boyutu)
λ	: dalga boyu
ϕ_f	: dolgu hacim fraksiyonu
ϕ_p	: perkolasyon hacim fraksiyonu
θ	: tarama açısı
k	: sabit
L	: film kalınlığı
μ	: geometrik faktör

M	: tork
M_w	: ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_n	: sayısal ortalama molekül ağırlığı
MFI	: eriyik akış indeksi (<i>melt flow index</i>)
n	: power law sabiti
n_{per}	: perkolasyondaki tabaka sayısı
π	: 3.14
P	: nanokompozitin gaz geçirgenliği (<i>permeability</i>)
P₀	: polimerin gaz geçirgenliği
P_u	: uyumlaştırıcının gaz geçirgenliği
P⁰	: geçirgenlik ölçüm basıncı
PDI	: polidisperslik indeksi (M _w /M _n)
R	: yarıçap, gaz sabiti
R_h	: kil tabaka/tabaka yığılımlarının hidrodinamik yarıçapı (nm)
r²	: korelasyon sabiti
σ_c	: kompozit malzemenin elektriksel iletkenliği / akma gerilimi
σ_p	: polimerin akma gerilimi
σ_R	: relatif akma gerilimi (σ _c /σ _p)
γ(t)	: zamana bağlı uzama
γ₀	: başlangıç uzaması
γ_c	: kritik uzama
•	
γ	: uzama hızı
τ(t)	: zamana bağlı gerilim
τ	: gerilim / yol gecikme faktörü (<i>tortuosity factor</i>) / gerilim transfer fonksiyonu ≡ polimer-dolgu arayüzey etkileşim şiddeti
S	: çözünürlük katsayısı
t	: zaman
Tanδ	: faz kayması
T	: sıcaklık
T_{0.9}	: termogravimetride %10 bozunma sıcaklığı
T_{0.5}	: termogravimetride %50 bozunma sıcaklığı
T_m	: erime sıcaklığı
T_c	: kristalizasyon sıcaklığı
x	: fraktal boyutu sabiti
X_c	: kristalizasyon derecesi
V_m	: standart basınç ve sıcaklıkta gazın molar hacmi
V	: hacim
v	: üstel sabit (power law sabiti)
ω	: frekans (rad/s)
w	: kil tabakasının kalınlığı (nm)
w	: ağırlık fraksiyonu

ÖZET

POLİOLEFİN NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI

Bu çalışmada, farklı bileşimlerdeki lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE)/org-kil nanokompozitleri farklı tipte uyumlaştırıcılar kullanılarak, çift vidalı mini-ekstruderde (DACA) eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmış ve örneklerin bazı fiziksel özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

Organo-kil olarak, ticari bir organo-montmorillonit (org-mmt, Cloisite® 20A) uyumlaştırıcı bileşikler olarak ise; farklı maleik anhidrit yüzdelere sahip iki maleik anhidrit aşılınmış polietilen (PE-g-MA) ve farklı asit indisi değerlerindeki üç farklı, düşük molekül ağırlıklı okside polietilen (OxPE) kullanılmıştır.

Hazırlanan örneklerin, yapısal analizleri ve fiziksel özellikleri, uzama kontrollü salınımlı rotasyonel reometre (ARES), X-ışını kırınım difraktometresi (XRD), Elektron Mikroskobu (TEM), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Termogravimetrik Analiz (TGA), Fourier-Infrared Spektroskopisi (FTIR), mekanik test cihazı ile incelenmiştir. Ayrıca bazı örneklerden hazırlanan filmlerin O₂ geçirgenlikleri test edilmiştir.

Örneklerin lineer viskoelastik bölgedeki reolojik davranışlarının ayrıntılı olarak incelenmesiyle elde edilen bulgulara çeşitli reolojik modellerin uygulanması ile kil dağılımının, uyumlaştırıcı yapısı/miktarı ve kil oranına göre değişimi kantitatif olarak hesaplanmıştır. Ayrıca bazı örneklerin mekanik ve gaz geçirgenlik özelliklerindeki değişimlerin incelenmesiyle de kil dağılım oranları hesaplanmış ve diğer bulgularla uyumlulukları karşılaştırılmıştır.

Örneklerin reolojik özelliklerine dayanılarak yapılan hesaplamalara göre PE-g-MA uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerde kil dağılım oranının yaklaşık 25 olduğu, OxPE uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerde ise uyumlaştırıcının yapısına bağlı olarak 10-17 arasında değiştiği hesaplanmıştır. Örneklerin reolojik davranışlarının modellenmesi ile elde edilen bulgularla uyumlu olarak, hazırlanan nanokompozit örneklerinin elektron mikroskobu (TEM) ile incelenen mikro-yapı analizinde de, PE-g-MA ile hazırlanan örneklerde kil dağılımının OxPE ile hazırlanan örneklere oranla daha iyi olduğu gözlenmiştir. Örneklerin termal ve mekanik özelliklerinde de, bileşimdeki kil ve uyumlaştırıcı oranı ve kil tabakalarının dağılım derecesine bağlı olarak fiziksel iyileşmeler olduğu tesbit edilmiştir. Hazırlanan nanokompozit örneklerinin O₂ geçirgenlik testlerinde ise diğer yapısal bulguların aksine OxPE ile hazırlanan örneklerin gaz geçirgenlik değerlerindeki düşmenin, PE-g-MA ile hazırlanan örneklere oranla daha fazla olduğu bulunmuştur.

Elde edilen bulgulara ve literatürdeki teorik yaklaşımlara dayanılarak, hazırlanan nanokompozit örneklerin “mikro yapı-fiziksel özellik” ilişkileri polimer/uyumlaştırıcı, kil/uyumlaştırıcı ve kil/kil etkileşimleri göz önünde bulundurularak ayrıntılı olarak incelenmiş ve reolojik testlerin nanokompozit malzemelerin mikro yapılarını aydınlatmada ve kil dağılımının kantitatif olarak belirlenmesinde hızlı ve kesin sonuçlar veren çok önemli bir karakterizasyon yöntemi olduğu değerlendirilmiştir. Ayrıca polimer/kil nanokompozitlerinin gaz geçirgenlik özelliklerindeki iyileşmeleri açıklayan dolaşımli yol modelinin deneysel sonuçlarla uyumsuzluğu ve kil dağılım oranlarının hesaplanmasındaki teorik hataların uyumlaştırıcı yapısına ve miktarına bağlı sebepleri tartışılmıştır.

SUMMARY

PREPARATION OF POLYOLEFIN NANOCOMPOSITES

In this study, linear low density polyethylene (LLDPE)/org-clay nanocomposites in various compositions were prepared by melt processing method in a twin screw micro-compounder (DACA) using different types of compatibilizers. Some physical properties of the samples were examined in detail.

A commercial organo-montmorillonite (org-mmt, Cloisite[®] 20A) as organo-clay and two of maleic anhydride grafted polyethylenes (PE-g-MA) having different maleic anhydride graft ratio and three of low molecular weight oxidized polyethylene (OxPE) having various acid number were used as compatibilizers.

Structural characterization and physical properties of the samples were carried out with a small amplitude oscillatory shear rheometer (ARES), Wide Angle X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetry (TGA), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Universal Tensile Test methods. Furthermore, O₂ permeability of some samples were tested.

Applying various rheological models on the data obtained from the detailed rheological investigation of the samples in linear viscoelastic region, aspect ratio of the clay layers were determined quantitatively depending on the compatibilizer structure, amount of clay and sample composition. Moreover, the clay aspect ratios of some samples were also determined by investigating the mechanical and gas barrier properties of the samples and compared with the values obtained from the other characterization methods.

It was found that the average aspect ratio value of the clay layers is about 25 for the sample series prepared with the PE-g-MA used as compatibilizer and between 10-17 for the sample series prepared with the OxPE depending on the compatibilizer structure. In consistent with the results obtained from rheological modelling of the clay aspect ratio, it was also observed from the TEM analysis of the samples that the clay dispersion in the sample series of PE-g-MA compatibilizers is better than those of the OxPEs. It was seen that the thermal and mechanical properties of the nanocomposite samples are significantly enhanced with increasing of the clay and compatibilizer loading and dispersion of the clay layers. Interestingly, nanocomposite samples prepared with the OxPE showed better improvements than those prepared with the PE-g-MA in gas barrier properties of the samples.

Based on the data obtained and the theoretical approaches in literature, “structure-property relationships” of the samples were evaluated in detail taking into account of the polymer/compatibilizer, filler/compatibilizer and filler/filler interactions. As a result, it was considered that investigation of the rheological behavior of polymer/clay nanocomposites is a very crucial characterization method to quantify clay dispersion into polymer phase and characterize the micro-structures of the samples. Moreover, contradictions between the assumptions of the theoretical “tortuous path” model which defines the improvements in gas barrier properties of the polymer/clay nanocomposites and experimental results were discussed.

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, malzeme/kompozit teknolojileri alanında son yıllardaki en önemli araştırma konularından biri olan nanokompozitlerin, günlük hayatta yoğun kullanıma sahip bir malzeme türü olan plastikler alanındaki uygulamaları incelenmiştir. Plastik malzemelere ve konvansiyonel kompozitlere göre üstün fiziksel performansa sahip yeni bir malzeme grubu olarak polimer nanokompozitlerin keşfinden bu yana, bu malzemelerin plastik endüstrisindeki önemi ve kullanımı hızla artmaktadır.

Bu çalışmada, poliolefin grubu polimerlerden olan düşük yoğunluklu polietilenin doğal kil kullanılarak farklı bileşimlerde nanokompozitlerinin eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanması ve elde edilen ürünlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, kullanılan uyumlaştırıcıların türü ve miktarı, bileşimdeki kil oranının ve proses şartlarının nanokompozitlerin fiziksel özelliklerine etkisi sistematik bir şekilde incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda, ana polimer yapı olarak lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) ve dolgu maddesi olarak bir tür doğal kil olan montmorillonit (MMT) kullanılmıştır. Uyumlaştırıcı olarak ise iki farklı türde, beş ayrı uyumlaştırıcı polimer kullanılarak, uyumlaştırıcıların yapısal farklılıklarının nanokompozit oluşumuna etkileri incelenmiştir. Uyumlaştırıcı olarak; farklı maleik anhidrit graft yüzdelere sahip iki ayrı maleik anhidrit aşıllı polietilen (PE-g-MA) ve farklı asit indisi değerlerine sahip üç ayrı okside polietilen (OxPE) kullanılmıştır. OxPE yapısındaki uyumlaştırıcıların polimer/kil nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanımları ilk kez bu tez çalışmasında incelenmiştir.

LLDPE/MMT nanokompozitlerinin yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla, hazırlanan örneklere çeşitli testler uygulanmış ve ürün özelliklerindeki değişimler hem deneysel olarak, hem de elde edilen bulguların çeşitli teorik yaklaşımlar ile modellenmesiyle ayrıntılı olarak ortaya konulmuştur. Özellikle reolojik modeller ile kil tabakalarının polimer içindeki dağılımlarının kantitatif olarak hesaplanması ve

karşılaştırılması yanında, nanokompozit örneklerin termal ve mekanik özelliklerinde ve hazırlanan filmlerin gaz geçirgenliklerinde bileşime bağlı olarak gerçekleşen değişimler ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Sonuç olarak, bu tez çalışması ile, LLDPE/MMT nanokompozitlerinin eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmasında yeni tip uyumlaştırıcıların kullanılabilirliği ve ürünlerin fiziksel özelliklerine etkisi, özellikle reolojik testlerin hızlı ve basit testler olarak nanokompozitlerin yapısal özelliklerinin aydınlatılmasında kullanımları detaylı olarak incelenmiş ve hazırlanan nanokompozitlerin yüksek mekanik mukavemete, düşük O₂ geçirgenline sahip ve oldukça şeffaf tek katlı ambalaj filmleri olarak üretilmesi hedefine yönelik bilimsel veriler tüm detayları ile ortaya konulmuştur.

2. GENEL KISIMLAR

Polimerlerin farklı türde doğal yada sentetik dolgu maddeleri ile harmanlanması işlemi, ekonomikliği ve kolaylığı nedeniyle kompozit malzemeler olarak tanımlanan yeni malzemelerin üretiminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Elde edilen “polimer-kompozit malzemeler”in, uzun yıllardır hem endüstriyel amaçlı kullanımları bilinmekte hem de bilimsel olarak üretim süreçleri ve yapısal özelliklerinin incelenmesi süregelmektedir. Kompozit malzemelerin yeni bir sınıfı olan “nanokompozitler” seramik, metal, plastik gibi genel malzeme grupları için, moleküler seviyede yapısı düzenlenmiş kompozit malzemelerin isimlendirilmesinde kullanılmakta ve “en az biri nanometre (10^{-9} m) seviyesinde boyutlara sahip, farklı yapıdaki iki veya daha fazla fazın bileşimi” olarak tanımlanmaktadır [1].

“Polimer nanokompozit” olarak adlandırılan malzeme grubu ise; “polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik yada anorganik, doğal yada sentetik ikinci bir faz veya katkı/dolgu (tanecik, elyaf, tabaka vs.) maddesi gibi yapılar içeren plastik kompozitleri tanımlamakta ve ayrıca “nano dolgulu polimer kompozitler” yada “anorganik-organik hibrit malzemeler” olarak da adlandırılmaktadır [2].

Polimer nanokompozitlerin geliştirilmesi ile birlikte, konvansiyonel dolgular (cam elyafı, kalsit, karbon siyahı vb.) ile hazırlanan plastik kompozit malzemelerde karşılaşılan bazı problemler de büyük ölçüde ortadan kaldırılmıştır. Bu bakımdan polimer nanokompozitlerin ticari kompozit ürün tasarımındaki önemi hızla artmaktadır.

Polimer nanokompozitler konusunda ilk çalışmalara 1987 yılında Toyota Araştırma Laboratuvarlarında (Toyota Central Research and Development Laboratories, JAPAN) başlanmış ve geliştirilen Naylon-6/doğal kil (montmorillonit) nanokompozitinin, poliamide (PA) ve konvansiyonel dolgularla hazırlanan PA kompozitlere göre birçok fiziksel üstünlükleri olduğu saptanmıştır. 1989 yılında bu çalışmanın sonuçlarının yayınlanmasından sonra tüm dünyada polimer nanokompozit çalışmaları hızla

yaygınlaşmış ve farklı yapıdaki polimerlerin ve dolgu maddelerinin nanokompozit yapısı ve özelliklerine etkilerinin araştırılması yönünde büyük bir ivme kazanmıştır [3]. Halen termoplastik ve termoset polimerlerin üstün performanslı nanokompozitlerinin geliştirilmesini amaçlayan araştırmalar hızla artmasına rağmen, polimer nanokompozitlerin endüstriyel ürünler olarak kullanıma sunulması süreci oldukça yavaş ilerlemektedir [4].

Polimer nanokompozitlerin üstün fiziksel özellikleri yanında endüstriyel/ticari polimer işleme yöntemleri ile kolaylıkla şekillendirilebilir olmaları ve genellikle yüksek yoğunluklu olan anorganik kompozit dolgu maddelerinden çok az miktarlarda kullanılması sebebiyle konvansiyonel kompozitlere göre çok daha hafif malzemeler üretilebilmesi de, bu yeni malzemelerin diğer önemli üstünlüklerindedir. Hafiflik, özellikle polimer nanokompozitlerin en yoğun endüstriyel kullanım hedeflerinden biri olan otomotiv plastikleri sektöründe etkin kazanımlar için potansiyel oluşturmaktadır. Örneğin; polimer nanokompozitlerin Amerikan otomotiv üreticisi firmalar tarafından etkin olarak kullanımı durumunda, yıllık 1.5 milyar litre yakıt tasarrufuna ve toplam CO₂ emisyonunda 10-12 milyon pound'luk bir azalmaya yol açacağı bildirilmiştir [5].

2.1. POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN BİLEŞENLERİ

Termoplastik yada termoset polimerlerin nano boyutlu dolgu maddeleri ile harmanlanarak hazırlanan nanokompozitler başlıca üç ana bileşenden oluşur. Bunlar; asıl malzeme matrisini oluşturan polimer, nano boyutlu dolgu/katkı maddesi ve bazı durumlarda polimer fazı ile dolgu maddesi arasında arayüzey etkileşimleri sağlamak yada bu etkileşimleri arttırmak amacıyla kullanılan uyumlaştırıcılarıdır.

Polimer nanokompozitlerin bileşenleri arasındaki etkileşimler ve uyumluluk, nanokompozit ürünlerin şekillendirilmesi ve bu malzemelerin fiziksel performansları üzerinde de doğrudan etkilidir. Bu anlamda, polimer nanokompozitlerde, farklı yapıdaki bileşenler için, “polimer-dolgu”, “polimer-uyumlaştırıcı” ve “uyumlaştırıcı-dolgu” arasındaki etkileşimlerin bilinmesi, malzemenin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde oldukça önemlidir. Bunların yanında dolgu olarak

kullanılan malzemenin tanecikleri arasında da fiziksel etkileşimler (dolgu-dolgu etkileşimi) mevcuttur ve tüm bu etkileşimlerin toplamı, polimer nanokompozitin mikro yapısının oluşumunu belirler.

2.1.1 Polimer

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

Özellikle ana yada yan zincirler üzerinde polar gruplar taşıyan polimerlerin çeşitli tipteki killer ile harmanlanarak nanokompozitlerinin hazırlanması ve bu malzemelerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan polimerler; poliamidler (PA) [6-10], polistiren (PS) [11-15], polimetil metakrilat (PMMA) [16-18], epoksi reçineleri [19-21], çeşitli poliesterler (polietilen tereftalat (PET) [22-26], polietilen naftalat (PEN) [27, 28] polibutilen tereftalat (PBT) [29-31] vs.), polietilen oksit (PEO) [32-34], polilaktid ve polilaktik asit (PLA) [35-37] gibi biyobozunur polimerler, polivinil klorür (PVC) [38, 39], polivinil alkol (PVA) [40, 41], etilen-vinil asetat kopolimerleri (EVA) [42-44], etilen-vinil alkol kopolimerleri (EVOH) [45-47], termoplastik poliüretanlar (PU) [48, 49], poliimidler (PI) [50-52], çeşitli tipte kauçuklar [53-55], polianilin [56], polivinil pirolidon (PVP) [57] gibi polimer ve kopolimerlerdir.

Poliolefinler gibi zincir üzerinde polar gruplar içermeyen polimerlerin kil dolgulu nanokompozitlerinin hazırlanması konusunda ise yukarıdaki polimerlerin nanokompozitleri konusundaki çalışmalara göre çok daha sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Poliolefinlerin nanokompozitlerinin hazırlanmasındaki zorluklara rağmen, poliolefinlerin toplam plastik tüketimi içindeki oranı (yaklaşık % 45-50) ve üstün fiziksel özelliklere sahip yeni poliolefin kompozit malzemelere duyulan ihtiyaç, bu polimerlerin nanokompozitlerinin geliştirilmesi yönündeki itici gücü oluşturmaktadır. Polipropilen (PP)'in otomotiv plastiği olarak kullanımı nedeniyle, poliolefin nanokompozitlerin hazırlanması alanındaki çalışmaların önemli bir kısmı

üstün fiziksel özelliklere sahip polipropilen/ kil nanokompozitlerinin üretimi konusunda yoğunlaşmaktadır [58-63]. Bunun yanında, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) [64-66], düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) [67, 68] ve lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) [69, 70] kil nanokompozitlerinin üretimi ve fiziksel özelliklerinin karakterizasyonu konusunda da bazı çalışmalar mevcuttur. Ayrıca, PP ve PE/kil nanokompozitleri konusundaki çalışmalara ve özellikle incelenen değişkenlere ilişkin detaylar bölüm 2.6' da verilecektir.

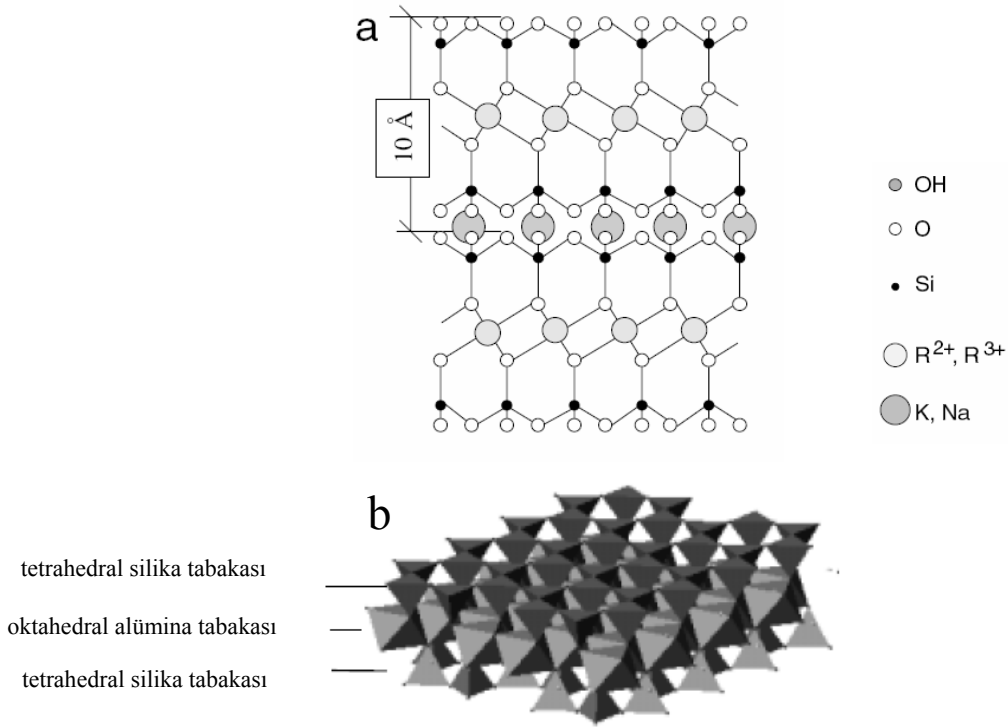
2.1.2 Nano dolgu

Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan nano boyutlu dolgu maddeleri farklı türde, yapıda ve geometride olabilmektedir. Bunlardan en çok kullanılanlar; doğal ve sentetik killer, karbon malzemeler (nano boyutlu karbon siyahı, tek yada çok cidarlı karbon nanotüpler, exfoliated grafit tabakaları vs.), nano boyutlu çeşitli metaller, metal tuzları ve metal oksitler, amorf silika, polihedral silisyum bileşikleri (silsesquioxane vs.) ve selüloz lifleri olarak sıralanabilir [71].

Nano dolgunun şekli ve dağılımı, malzemenin izotropik (*isotropic*) yada anizotropik (*anisotropic*) karakterini belirler. Nano boyutlu dolgu maddelerinin en karakteristik özelliği, yüksek yüzey alanları nedeniyle (örneğin; kil için 750-800 m²/g) kompozit malzemede, polimer ile dolgu arasındaki arayüzey etkileşimlerini arttırmalarıdır. Böylece nanokompozit malzemelerde, az miktarda (ağırlıkça % 3-5) nano dolgu ile, çok daha fazla konvansiyonel dolgu maddesi (ağırlıkça % 20-40) kullanılarak dahi ulaşılamayan üstün fiziksel özellikler sağlanmış olur.

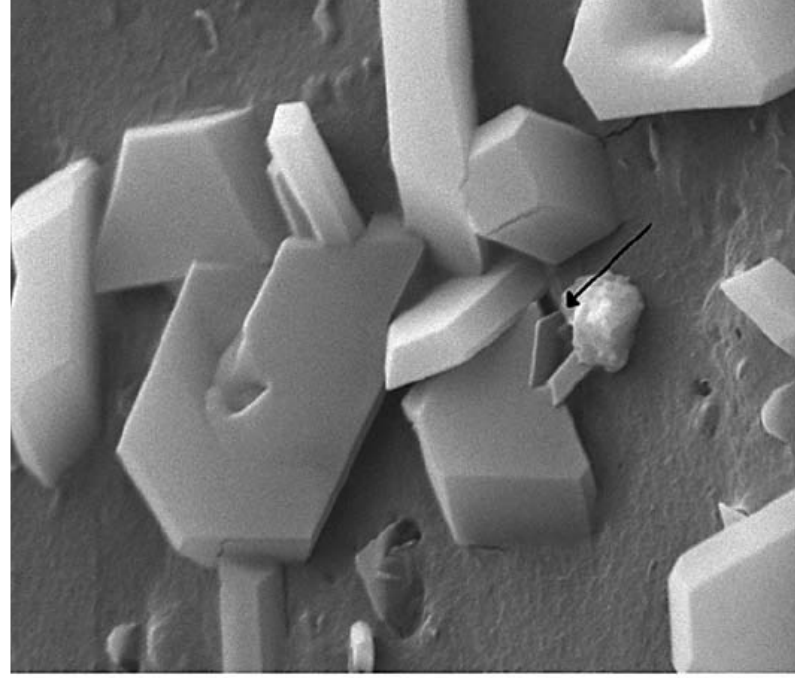
Özellikle simektit (*smectite*) grubu tabakalı killer, nano boyutlu tabaka yapısı ve bazı fiziksel özelliklerinin uygunluğu nedeniyle polimer nanokompozit üretiminde en yoğun kullanıma sahip malzeme grubudur. Tabakalı yapıdaki killer doğada hidrofilik ve turbostatik birimler halinde bulunur ve endüstriyel kullanımları çok uzun zamandan beri bilinmektedir. Bu grup killerin en çok kullanıldığı uygulama alanları, başta seramik endüstrisi olmak üzere, su bazlı sistemler için reolojik katkı (kıvamlaştırıcı), iyon değiştirici, katalizör, organik bileşikler için adsorban, yağ sanayi için ağartıcı, kozmetik katkısı, kağıt kaplama bileşeni, hayvan gıda katkısı, kedi toprağı, metal döküm kumu, zirai amaçlı katkı vb. olarak sayılabilir [72].

Doğal killere içinde nanokompozit amaçlı kullanımı en yaygın olan, simektit grubu killere olan montmorillonit'dir. $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ kapalı formülü ile ifade edilen montmorillonit'in tabaka yapısı iki tetrahedral silika katmanı arasında bir oktahedral alümina katmanından oluşmaktadır ve simektit grubu killere "2:1 yapılı (yada *phylosilicates*) killere" olarak sınıflandırılır [73]. Şekil 2.1' de simektit grubu killere atomik yapısı ve kristal tabaka yapıları görülmektedir. Kilin jeolojik oluşum/kristallenme süreçlerinde oktahedral tabakadaki bazı Al^{3+} iyonlarının Mg^{2+} iyonları ile yer değiştirmesi sonucu tabaka yüzeyleri negatif yük yoğunluğuna sahiptir ve bu yükler tabakalar arasında bulunan ve kolaylıkla iyon değişimi yapabilen serbest hidrate katyonlar (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} vb.) ile dengelenmiştir. Herbir kilin, 1 gr yada 100 gr kil için "mek (miliekivalen) iyon" olarak ifade edilen spesifik bir iyon değişirme kapasitesi (*CEC, cation exchange capacity*) bulunmaktadır. Bu değer montmorillonit için genelde; 80-120 mek/100 g arasındadır. Doğal halde, 1 nm kalınlığa sahip kil tabakaları arasında yaklaşık 0.9-1.0 nm'lik mesafe bulunmaktadır ve tabakalar arası bu boşluklar Vander Walls boşlukları yada galerileri olarak da isimlendirilir.



Şekil 2.1 Simektit grubu, 2:1 yapılı killere (a) atomik yapılarının ve (b) kristal yapılarının gösterimi

Şekil 2.2' de, kil tabaka yığışlarının oluşturduğu partiküllerin SEM fotoğrafları görülmektedir.



20 kV x10000

3 µm

(a)



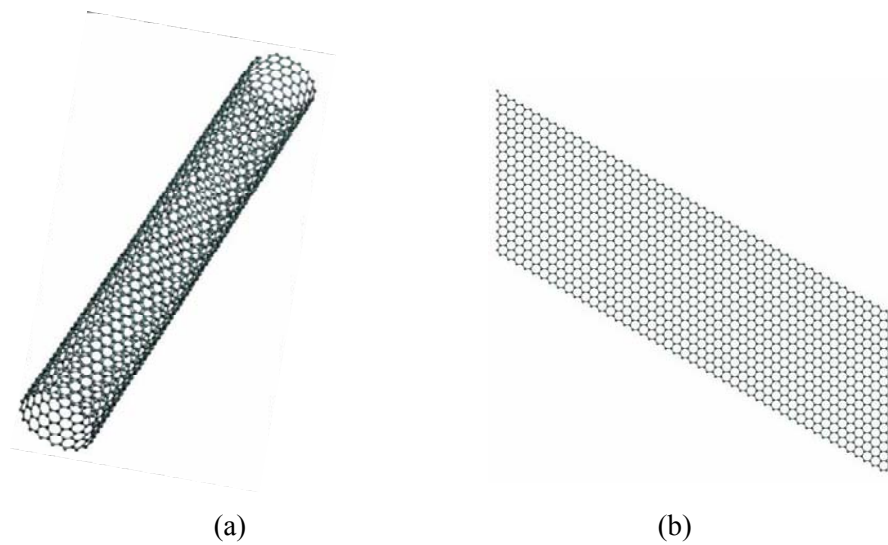
(b)

Şekil 2.2 Org-kil tabakalarının yığışımı ile oluşan kil partiküllerinin SEM fotoğrafları. (ilk şekilde [74] ok ile işaretlenen parça, 200 nm uzunluğundaki bir tabaka yığışımını, *tactoid*, göstermektedir.)

Montmorillonit tabakalarının şişebilme özelliği nedeniyle, uygun hazırlama koşullarında tabaka yığılımlarının (*aggregat*) başka bir faz içinde tek tabakalar halinde dağılmaları yada daha küçük tabaka yığılımlarına (*tactoid*) bölünmeleri mümkündür. Simektit grubu killerin bu karakteri nedeniyle farklı yapısal özelliklerdeki polimer/kil nanokompozitlerin üretimi sağlanır. Montmorillonit dışında vermikülit [75, 76], hektorit [77, 78], attapulgit [79], laponit [32, 80] gibi killer ve şişme özelliği göstermeyen 1:1 yapılu kaolinit de [45, 81] nanokompozit hazırlama amaçlı kullanılmışlardır.

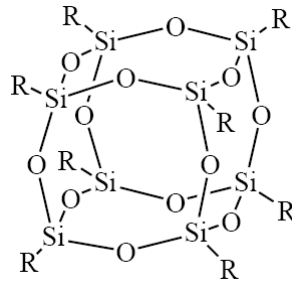
Doğal kilin yapısına benzer olarak sentezlenen tabakalı alümino-silikatlar [82], hidroksiapatit [83], mika [84] ve tabakalı çift hidroksit (LDH, *layered double hydroxide*) [85, 86] gibi sentetik killer de nanokompozitlerin üretiminde kullanılan diğer nano boyutlu dolgu maddeleridir.

Karbon nanotüp ve grafitin (Şekil 2.3) polimer fazı içinde dağıtılması ile elde edilen polimer/karbon nanokompozitleri, özellikle bazı polimerlerin, elektriksel ve mekanik özelliklerinin değiştirilmesi için hazırlanmaktadır. Bu alanda, özellikle polikarbonat/karbon nanotüp nanokompozitleri konusunda yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir [87-89]. Karbon nanotüp sentezindeki zorluklar ve yüksek maliyet faktörleri, doğal olarak, bu tür nanokompozit malzemelerin üretim ve ticarileşme hızı önünde halen en büyük engeller olarak belirlemektedir.



Şekil 2.3 (a) Karbon nanotüp ve (b) grafit yapısı [90]

Polimer nanokompozit eldesinde nano dolgu olarak kullanılan diğ er bir silisyum bileş iğ i de, kùbik geometrik yapısı (Ş ekil 2.4) ve reaktif gruplar ihtiva eden yüzeyleri ile polihedral silsesquioxane'dır. Genellikle sol-gel reaksiyonları ile sentezlenen silsesquioxane'ın polimerlerle harmanlanması ç özelti veya eriyik fazında gerçekleştirilir yada silsesquioxane bileş iğ i sentezlenirken eş -anlı olarak polimerizasyon reaksiyonu da ilerler ve iç iç e geç en ağ yapıda (IPN, *interpenetrating network*) nanokompozitler elde edilir [91, 92].



Ş ekil 2.4 Polihedral oligomerik silsesquioxane (POSS) molekùlù

2.1.3 Uyumlaştırıcı (*compatibilizer*)

Polimer nanokompozitlerin üretiminde, hidrofilik kil tabakaları ile organik polimer zincirleri arasındaki uyumsuzluğ u giderebilmek ve dolgu (kil)-polimer arayüzey etkileş imlerini arttırmak amacıyla, bileş enler arası arayüzeyde uyumluluk sağ layacak katkıların kullanımı gerekebilmektedir. Özellikle poliolefinler gibi apolar yapılı ve ana zincir üzerinde herhangi bir reaktif grup iç ermeyen polimerlerin nanokompozitlerinin üretiminde, ana matrisin yapısına benzeyen ve uyumlaştırıcı (*compatibilizer*) olarak tanımlanan bu polar/reaktif polimer yada bileş iklerin kullanımı zorunludur. Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında uyumlaştırıcı olarak kullanılan bileş iklerin kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri ve nanokompozit bileş imindeki oranları kil dağ ılımı ve elde edilen nanokompozitlerin fiziksel özellikleri üzerinde de doğ rudan etkilidir.

Poliolefin nanokompozitlerin üretiminde, en ç ok kullanılan uyumlaştırıcılar maleik anhidrit graft edilmiş poliolefinlerdir. Bu modifiye, reaktif poliolefinlerin (PE-g-MA ve PP-g-MA) ticari katkı malzemeleri olarak, polimer harmanları ve kompozitlerinin üretiminde ve farklı uygulama alanlarında kullanımı bilinmektedir [93, 94]. Genellikle,

maleik anhidritin, eriyik fazında ve radikal başlatıcılar (peroksit bileşikleri, dikünil peroksit-DCP ve hidrojen peroksit-H₂O₂ gibi...) ile poliolefin zincirine graft edilmesi ile elde edilirler. Uygulanan proses şartları ve kullanılan kimyasallara bağlı olarak maleik anhidritin poliolefin zincirine graft yüzdesi, 0.5 (w) ile 4.0-4.5 (w) arasında değişmektedir.

Maleik anhidrit graftlı poliolefin uyumlaştırıcıların, poliolefin-kil nanokompozitlerinde kil-polimer arayüzey etkileşimlerini arttırdıkları ve arayüzey etkileşimini zorlayıcı kuvvetlerin maleik anhidrit grupları ile kil yüzeylerindeki oksijen grupları arasındaki güçlü hidrojen bağları olduğu bilinmektedir [95]. Poliolefin-kil nanokompozitlerinin üretiminde kullanılan maleik anhidrit graftlı uyumlaştırıcıların molekül ağırlıkları, graft yüzdeleri ve nanokompozit bileşimindeki oranlarına (ağırlıkça uyumlaştırıcı/kil oranı= α) bağlı olarak, hazırlanan nanokompozitlerin fiziksel özellikleri konusunda yapılmış çalışmalar mevcuttur [96-99]. Bu çalışmalarda poliolefin-kil nanokompozitlerinin eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmasında, etkin bir kil dispersiyonu sağlamak ve ürünlerin fiziksel özelliklerinde kayda değer iyileşmeler elde edebilmek için yüksek molekül ağırlıklı ve görece düşük graft yüzdelere sahip, (ağırlıkça % 1-% 1.5) maleik anhidrit graftlı uyumlaştırıcılar kullanımı durumunda, uyumlaştırıcı/kil oranının (α) minimum 3 olması gerektiği tesbit edilmiştir [98, 99].

2.2 POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ

2.2.1 Organo-kil eldesi

Polimer/kil nanokompozitlerinin hazırlanabilmesi için, doğal kil tabakalarının hidrofilik karakterli yüzeylerinin, polimer ve uyumlaştırıcı gibi organik gruplarla uyumlu hale getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, doğal kile katyonik organik gruplarla iyon değişimi işlemi uygulanarak hidrofilik tabaka yüzeyleri organofilik hale getirilir. Kilin katyon değiştirme kapasitesine (*CEC, cation exchange capacity, meq/g*) bağlı olarak, organik bileşiklerin suda yada organik çözücülerdeki çözeltileri ile muamele edilerek iyon değişimi gerçekleştirilir. Bu işlem sırasında tabakaların yüzey enerjileri düşürülür ve yüzeylerinin fizikokimyasal yapısı değişirken aynı zamanda tabakalar arası doğal mesafe (\sim 0.9-1.0 nm) bir miktar açılır ve sonraki proses adımlarında, elde edilen

organo-kil (*org-kil*) tabakaları arasına polimer zincirlerinin difüzyonu kolaylaştırılmış olur. Org-kil hazırlanmasında en çok kullanılan bileşikler genellikle katyonik yüzey aktif madde olarak kullanılan uzun zincirli alkil-aminlerdir. Bunların en çok kullanılanlarından bazıları; oktadesilamonyum (ODC), hekzadesilamonyum (HDMA) ve dodesil amonyum (DDA) bileşiklerinin klorür yada bromür tuzları olarak sıralanabilir. Kil tabakaları üzerinde alkil aminlerin adsorbsiyonu çalışmalarında, her bir tabaka yüzeyine ($\sim 8 \times 10^{-15} \text{ m}^2$) yaklaşık 100 alkil amin molekülünün tutunduğu hesaplanmıştır [100]. Alkilamin bileşiklerinin tabakalar arasındaki konsantrasyonu ve zincir uzunluklarına bağlı olarak, tabakalar arasında sıvı yada katı faz davranışı sergiledikleri tesbit edilmiştir. Kullanılan organik amin bileşiğinin yapısına, zincir uzunluğuna ve tabaka yüzeylerindeki fiziksel tutulumuna (*monolayer*, *bilayer* yada *parafin model*) bağlı olarak tabakaların açılma/genişleme miktarı da değişmektedir. Kullanılan birçok org-kil için tabakalar arası mesafe genellikle 1.5-2.5 nm arasındadır.

2.2.2 Eş-anlı (*In-situ*) polimerizasyon

Polimer-kil nanokompozitlerinin eldesinde kullanılan üretim yöntemlerinden biri eş-anlı (*in-situ*) polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemde, öncelikle monomer veya monomerlerin uygun ortamda ve şartlarda (çözelti fazı vs.) kil tabakaları arasına difüzyonu sağlar. Daha sonra kil tabakaları arasındaki monomer veya monomerlerin uygun reaksiyon şartları (sıcaklık, radyasyon vs.) ve/veya kimyasallar (başlatıcı sistemleri vs.) etkisiyle polimerizasyonu sağlanır. Böylece elde edilen polimerin, zincir büyüme reaksiyonları sırasında kil tabakalarını zorlayarak açması sağlanarak kil tabakalarının polimer matris içinde dağıtılması mümkün olmaktadır. Bu yöntem genellikle, polimetil metakrilat (PMMA), polistiren (PS), poliakrilatlar gibi radikal katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin nanokompozitlerinin üretiminde kullanıldığı gibi, kondenzasyon reaksiyonları ile elde edilen poliesterlerin ve halka açılması polimerizasyonu ile elde edilen poliamidlerin nanokompozitlerinin üretiminde de kullanılmaktadır. Toyota araştırma grubunun hazırladığı ilk Naylon 6-kil nanokompoziti de, “kil tabakaları arasına monomer (ϵ -kaprolaktam) difüzyonu ve eş-anlı polimerizasyon” yöntemine göre hazırlanmıştır. Literatürde, poliolefin-kil nanokompozitlerinin in-situ polimerizasyon yöntemi ile eldesine ilişkin çalışmalar

[101-103] bulunmakla birlikte, genellikle karmaşık “dolgu-reaksiyon sistemi-katalizör-proses” ilişkileri ve yöntemin zorluğu nedeniyle tercih edilmemektedir.

2.2.3 Çözeltide harmanlama

Çözeltide harmanlama ile polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanması yöntemi; polimer veya polimer/uyumlaştırıcı çözeltisi içinde kil yada org-kil’ in karıştırılması, takiben çözücünün uzaklaştırılarak polimer/kil nanokompozitinin eldesi prosesidir. Polimer çözeltisinin konsantrasyonu, viskozitesi, karıştırma şartları, kil yada org-kil’in çözücüye karşı davranışı gibi parametreler kilin dispersiyonu ve elde edilen nanokompozitin fiziksel özellikleri üzerinde etkilidir. Polimerlerin çözelti ortamında org-kil ile karıştırılmaları kil tabakaları arasında polimer zincirlerinin difüzyonu ve kil tabakalarının polimer içinde dağılımı için termodinamik açıdan en uygun proses olmasına karşın, ticari polimer şekillendirme yöntemlerine göre oldukça zor ve fazla miktarda organik çözücü kullanımı gerektirdiğinden ekonomik olmaması nedeniyle fazla tercih edilmemektedir. Bu yöntem, daha çok lateks ve boya formülasyonlarına katılan kil katkıların dispersiyonunda önemli bir kullanım alanı bulmaktadır [104].

2.2.4 Eriyikte harmanlama

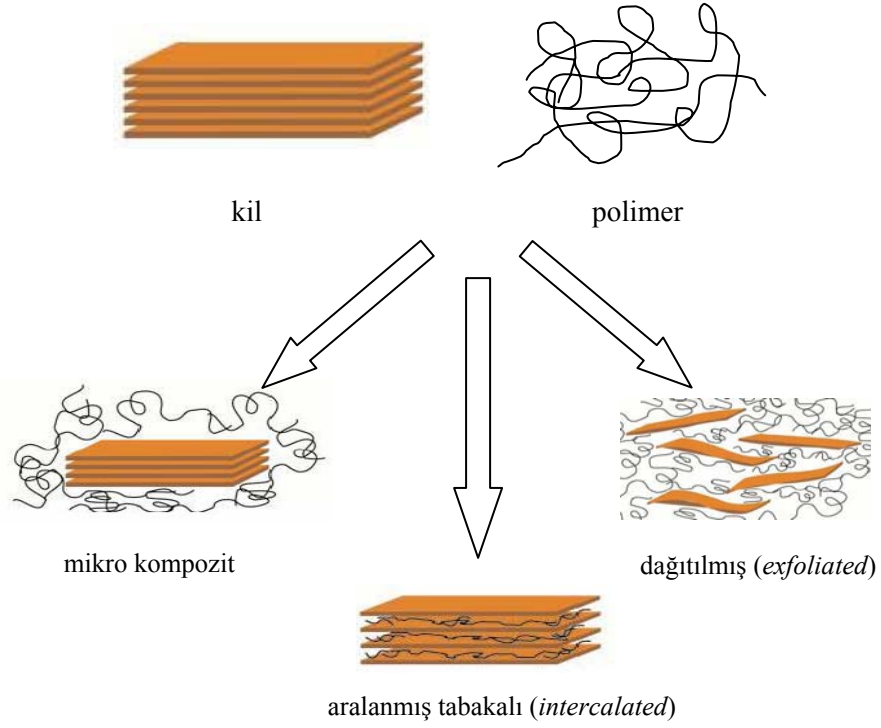
Polimer-kil nanokompozitlerinin eriyik şekillendirme prosesleri ile hazırlanması, endüstriyel polimer işleme yöntemlerine uygunluğu açısından en önemli nanokompozit hazırlama yöntemidir ve plastik ve kompozit malzemelerin şekillendirme süreçleri için oldukça pratiktir. Bu yöntemde genellikle plastik eriyiklerinin şekillendirildiği ekstrüzyon, enjeksiyonla kalıplama gibi çok kullanılan ticari prosesler ile polimer ve kil’in harmanlanması, aynı zamanda da şekillendirilmesi gerçekleştirilmektedir. Eriyikte harmanlama yönteminin pratik ve ekonomik olması yanında, ekstrüzyon gibi sürekli çalışan ticari plastik şekillendirme proseslerinde genellikle malzemenin ekstruderde kalma zamanının kısa oluşu ve bu durumun etkin ve homojen bir kil-polimer karışımı oluşumu ve kil tabakalarının polimer yapı içinde tamamen dağılımını sınırlaması gibi sorunlar da mevcuttur. Bunun yanında, yüksek şekillendirme sıcaklığı gerektiren termoplastikler (PET, PI, poli(eter-eter-ke-ton) PEEK vb.) için yüksek harmanlama sıcaklıklarında kil tabakaları arasındaki organik grupların dekompozisyonu ve buna

bağlı olarak tabaka genişliğinin azalması sonucu polimer zincirlerinin tabakalar arasına difuzyonunun zorlaşması da, bir diğer proses sorunu olarak tanımlanmaktadır. Nylon 6/kil nanokompozitlerinin çoklu vida konfigürasyonları içeren farklı tipte ekstruderlerde eriyik harmanlama prosesi için, malzemenin ekstruderde kalma süresi (*residence time*), kalma süresi dağılımı (*residence time distribution*) ve proses viskozitesi (*shear intensity*), kil dağılımını belirleyen proses değişkenleri olarak tesbit edilmiştir [105]. Bu açılardan değerlendirildiğinde, polimer-kil nanokompozitlerinin üretiminde özellikle eriyik harmanlama yöntemi için uygun uyumlaştırıcıların, bileşimin ve proses şartlarının seçimi, nanokompozit yapının eldesi için oldukça önemlidir.

2.3 POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİ

2.3.1 Mikro yapı (Morfoloji)

Polimer/kil nanokompozitlerinde, polimer ile kil tabakaları arasındaki etkileşimlere ve arayüzey ilişkilerine, dolayısıyla kil tabakalarının polimer fazı içindeki dağılımlarına bağlı olarak temelde 3 tip mikro yapı tanımlanmaktadır. Bunlar; mikrokompazit yapısı, tabakalar arası yada aralanmış tabakalı nanokompazit yapı (*intercalated*) ve dağılmış yada dağıtılmış nanokompazit (*exfoliated*) yapılarıdır [106]. Bu yapılara ait şematik gösterim Şekil 2.5’de verilmiştir. Bir diğer nanokompazit yapı da, genellikle eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan polimer-kil nanokompazitlerinde gözlenen dağılmış-aralanmış tabakalı karma yapı olarak tanımlanabilir.



Şekil 2.5 Polimer/kil nanokompozitlerde, kil dağılımına bağlı olarak gözlenen mikro-yapı farklılıkları

2.3.1.1 Mikrokompozit yapısı

Bu tip mikro yapı oluşumu, polimer ve kil arasındaki yüzey etkileşimlerinin en zayıf olduğu ve kil tabakalarının polimer içinde dağılımının en düşük oranda gerçekleştiği kompozit tipi için kullanılır. Genellikle, gerektiği halde uyumlaştırıcının kullanılmadığı yada gereğinden daha az kullanıldığı durumlarda karşılaşılan morfolojik yapı bu türdür ve bu malzemelerden gerçek bir nanokompozit olarak bahsetmek pek mümkün değildir. Kompozitin yapısı, tek bir kil tabakasının boyutlarıyla karşılaştırıldığında, çok daha büyük mikro ölçekli dolgu maddelerine yakın boyutlarda kil yığılımları (*agregat*) içerdiğinden ve düşük oranlarda dolgu kullanımıyla (ağırlıkça %3-5) birlikte polimer-dolgu arayüzey etkileşimleri zayıf olduğundan, ürün kompozitin fiziksel özelliklerinde herhangi bir iyileşme sağlanamaz.

2.3.1.2 Tabakalar arası yada aralanmış tabakalı nanokompozit yapı (intercalated)

Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı nanokompozitlerde gözlenen morfolojik yapıdır. Bu tür nanokompozitlerin XRD, SAXS, WAXS, SAXESS gibi cihazlarla gerçekleştirilen yapısal analizlerinde, düşük açılarda (2θ) kil tabakalarını belirten pikler gözlenmekte ve kil tabakaları arasındaki mesafelerin (d_{001}) kantitatif olarak 2.5–4.0 nm arasında olduğu belirlenebilmektedir. Ayrıca elektron mikroskobu (TEM) incelemelerinde, genişlemiş kil tabakaları birbirlerine paralel siyah bantlar şeklinde görülür. Aralanmış nanokompozit yapı gösteren polimer/kil nanokompozitlerinde, kil tabakalarının genişlemesi yanında, org-kilin başlangıçtaki çoklu tabaka yığılmasının, proses şartları ve bileşim etkilerine bağlı olarak genellikle daha küçük yığılımlar (*tactoid*) halinde parçalandığı gözlenir.

2.3.1.3 Dağılmış yada dağıtılmış nanokompozit yapı (exfoliated)

Dağılmış (*exfolie*) nanokompozit yapı, polimer-kil arayüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içinde, düzenli yığılım yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdikleri durumdur. Aynı oranda kil içeren polimer/kil nanokompozit bileşimleri için, dağılmış polimer/kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler tabakalar arası nanokompozit yapıları olanlara göre daha fazladır. Bu sebeple dağılmış yapıları nanokompozitlerin eldesi genellikle çoğu polimer/kil nanokompoziti için hedeflenen durumdur. X-Ray analiz yöntemlerinde, kil tabakalarının düzenli yapısını belirten herhangi bir pik gözlenmez ve TEM fotoğraflarında kil tabakalarının boyutları ve dağılımı açıkça görülebilmektedir. Dağılmış yapıdaki polimer nanokompozitlerin eriyik şekillendirme süreçleri ile şekillendirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda, bazı şekillendirme prosesleri ve şartlarının kil tabakalarının yönlendirilmesine yol açtığı ve bu yönlendirilmenin malzemenin mekanik özelliklerinde kayıplara sebep olduğu bildirilmiştir [107].

2.3.1.4 Dağılmış-aralanmış karma nanokompozit yapı

Kil tabakalarının bir bölümü polimer içinde tamamen dağılmış halde iken (*exfoliated*) bir kısmı da polimer zincirlerinin tabaka aralarına difüzyonu ile genişlemiş fakat düzenli yapısını korumaktadır. Özellikle eriyik prosesleri ile hazırlanan poliolefin/kil nanokompozitlerinde en çok gözlenen morfolojik yapı tipidir.

2.3.2 Mekanik özellikleri

Mikro boyutlu konvansiyonel dolgularla hazırlanan plastik kompozitlerin mekanik özelliklerindeki iyileşmeler, kompozit malzemenin bazı makroskopik özelliklerinde kayıpları da beraberinde getirir. Örneğin konvansiyonel dolgulu plastik kompozitlerde, mekanik özelliklerde iyileşme sağlayabilmek için fazla miktarda (ağırlıkça % 20-40) dolgu maddesi kullanımı gerekirken, bu durum nanokompozitlerde çok daha az (ağırlıkça % 3-5) nano boyutlu dolgu maddesi kullanımı ile sağlanmaktadır. Konvansiyonel kompozitlerde, dolgu maddesi miktarındaki artış kompozit malzemenin esneklik ve işlenebilme özelliklerinde oldukça önemli kayıplara sebep olur, malzeme sertleşir ve kırılma dayanımı düşer. Oysa nanokompozitlerde malzemelerin işlenebilme özelliklerinde, esneklik ve darbe dayanımında belirgin kayıplar olmaz. Toyota'nın geliştirdiği Nylon6/org-MMT nanokompozitinin mekanik özelliklerindeki iyileşmeler Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1

Toyota nanokompozitinin mekanik değerlerindeki değişim

Çekme dayanımı	% 55	+
Esneklik modülü	% 90	+
Bükülme dayanımı	% 60	+
Bükülme modülü	% 126	+
Isıl deformasyon sıcaklığı	87-150 °C	+
Darbe dayanımı	% 10	-

Polimer/kil nanokompozitlerinin elastik modül değerlerindeki artış, kullanılan kilin polimer ile etkileşimi, tabaka uzunluğu ve dolayısıyla dağılım oranı ile doğrudan ilişkilidir. Kil tabakaları ile polimer arasındaki etkileşimlerin ve kil dağılımının iyi olduğu nanokompozitlerde malzemeye uygulanan gerilim, polimer zincirlerinden tabakalar üzerine çok daha etkin olarak aktarılabilir. Çeşitli çalışmalarda, poliamid/kil

nanokompozitlerinde, kil tabakaları ve polimer zincirleri arasında kuvvetli hidrojen köprülerinin oluştuğu bildirilmiştir. Ayrıca aynı bileşimdeki iki polimer/kil nanokompozit örneği için üretim yöntemi farklılaştırıldığında, kil tabakalarının eş-anlı polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan nanokompozitdeki dağılımının, eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozite oranla daha iyi olduğu ve buna bağlı olarak mekanik özelliklerindeki iyileşmenin de daha fazla olduğu tesbit edilmiştir [108]. Yüksek oranda kil içeren polimer nanokompozitlerin elastik modül ve akma gerilimlerindeki artmaya rağmen, bazen akma ve kopma uzaması değerlerinde azalmalar görülebilmektedir. Fakat bu düşüşler konvansiyonel dolgularla hazırlanan polimer kompozitlerindeki kayıplara oranla daha azdır. Bunların yanında, konvansiyonel dolguların kompozit malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı civarındaki esneklik modüllerinde önemli kayıplara sebep oldukları bilinmektedir. Bu kayıplar nanokompozitlerde çok daha düşük seviyelerde gerçekleşmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda ise nanokompozit malzemelerin sünme dayanımları (*creep resistance*) konvansiyonel dolgulu kompozitlere oranla çok daha yüksektir.

2.3.3 Bariyer özellikleri

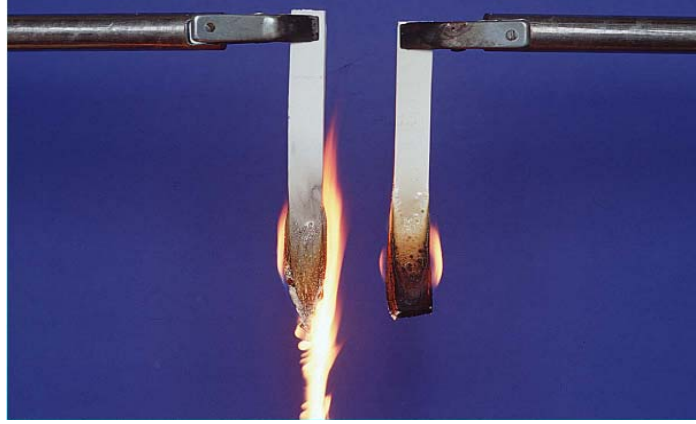
Polimer/kil nanokompozitleriyle hazırlanan malzemelerin gaz (oksijen, azot, karbon dioksit, su buharı, hidrokarbon vs.) geçirgenliklerinin konvansiyonel dolgulu kompozitlere ve polimer fazına göre çok daha düşük olduğu tesbit edilmiştir. Gaz geçirgenliğindeki bu iyileşme, özellikle dağılmış yapıli nanokompozitlerde, polimer fazının geçirgenlik değerine oranla %50'ye varabilmektedir. Dağılmış yapıli polimer/kil nanokompozitlerinin gaz geçirgenliğindeki düşüş, akışkanlara karşı geçirimsiz olan kil tabakalarının akışkan moleküllerinin yapı içindeki difüzyonlarını engelleyici bloklar olarak davranmaları ve akışkan moleküllerinin geçiş yolunu uzatmaları şeklinde açıklanmaktadır [109]. Bu konudaki, dolaşimli yol teorisi ve polimer/kil nanokompozitlerinin gaz geçirgenlik değerlerinin ölçüm ve hesaplanmasını sağlayan matematiksel ifadeler daha sonraki bölümlerde ayrıntılı olarak verilecektir.

2.3.4 Reolojik özellikleri

Polimer nanokompozitlerin reolojik özelliklerinin bilinmesi, polimer şekillendirme yöntemleri ile proses edilebilirlikleri, şekillendirme süreçlerindeki akış davranışları ve bazı yapı-fiziksel özellik ilişkilerinin öngörülebilmesi için çok önemlidir. Polimer nanokompozitlerin özellikle eriyik haldeki reolojik özellikleri, nano dolgunun polimer içindeki dağılımı, dolgu ve polimer arasındaki etkileşimlerin kuvveti ve dolgu maddelerinin mezo-mikro boyuttaki yapıları ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle nanokompozitlere uygulanan reolojik testlerle, nano dolgunun polimer fazı içindeki miktarı ve dağılımının, malzemenin lineer ve non-lineer viskoelastik özelliklerine etkisi incelenerek, kompozit yapısının aralanmış tabakalı yada dağılmış olması hakkında bilgi elde edilebilir ve kil dağılımını veren kantitatif hesaplamalar yapılabilir [110]. Bu amaçla yapılabilecek birçok reolojik test olmakla birlikte, mikro yapının öngörülebilmesi açısından bazı reolojik testler oldukça hızlı ve kesin sonuçlar vermektedir. Literatürde polimer/kil nanokompozitlerinin lineer viskoelastik bölgedeki reolojik testlerine dayanan model çalışmaları daha fazla olmakla birlikte, non-lineer testlerin de, özellikle kil tabakalarının ve tactoid'lerin yüksek deformasyon kuvvetlerinin etkisiyle akış yönünde yönlenmeleri, gerçek proses şartlarına yakın kesme kuvvetleri altında nanokompozitin mezo-yapısının şekillenmesi gibi biçim değiştirmeleri hakkında çok önemli veriler sağladığı bilinmektedir [111, 112]. Literatürde halen, bu konudaki çalışmalar hızla devam etmekte ve genelde konvansiyonel mikro kompozitlerin reolojik davranışları ve küresel dolguların bu kompozitlerin reolojilerine etkisi yada kolloidal süspansiyonlar, jeller gibi farklı sistemlerin reolojik özelliklerinin kompozitlere benzeştirimi yoluyla, bilinen modellerin nanonankompozit sistemleri için uygunluğu üzerine birçok tartışma ortaya konulmaktadır. Kullanılan modeller, farklı geometrik özelliklerdeki dolgular için modifiye edilmekte yada yeni modeller öngörülmektedir. Reolojik veriler kullanılarak polimer/kil nanokompozitlerin mikro-yapılarının analizi ve kil dağılımının belirlenmesi konusundaki yaklaşımlar, örneklerin lineer yada non-lineer viskoelastik davranışlarının incelendiği testlerden elde edilen veriler kullanılarak türetilir.

2.3.5 Termal özellikleri

Polimer-kil nanokompozitlerinin termal özelliklerinde polimer yada mikrokompzitlere göre belirgin farklılıklar gözlenmektedir. Nano dolgu olarak kil tabakalarının, kompozit malzemenin termal özelliklerinde sebep olduğu önemli değişimler; ısıl deformasyon sıcaklığında (*heat distorsion temperature*) artma, oksidatif yada non-oksidatif şartlarda bozunma sıcaklığında artma, yanmazlık yada yanmayı geciktirme (*flame retardant*) ve termal genleşme katsayısında düşüş olarak sıralanabilir [113]. Termal özelliklerdeki bu iyileşmeler özellikle dağılmış yapıdaki polimer-kil nanokompozitlerinde, aralanmış tabakalı yapıdakilere oranla daha fazladır. Plastik malzemelerin ısıl deformasyon sıcaklığı, belirli bir yük etkisi altındaki ısıl dayanımlarını belirten bir indeks olarak tanımlanır. Isıl deformasyon sıcaklığının, % 4.7 org-kil içeren Naylon6/kil nanokompozitlerinde 85 °C, %6 org-kil içeren PP/kil nanokompozitlerinde 50-55 °C arttığı tesbit edilmiştir [114, 115]. Şekil 2.6' da bir polimer/kil nanokompozitinin yanma gecikmesi özelliğini belirten bir fotoğraf görülmektedir.



Şekil 2.6 Nanokompozitlerde yanma gecikmesi

Polimer-kil nanokompozitlerinin termal bozunma davranışı üzerine yapılan çalışmalarda, bozunma sıcaklığının artması ve yanma gecikmesi gibi malzemenin termal dayanımını arttıran üstün fiziksel özellikler, kil dağılımı, mikro-yapı, ısıl bozunma mekanizması ve oksijen difüzyonu gibi etkenler ile birlikte değerlendirilmektedir.

2.3.6 Elektriksel özellikleri

Polimer nanokompozitlerin elektriksel özellikleri nanokompozit malzemenin kullanım hedefine bağlı olarak, iki ayrı grupta değerlendirilebilir. Bunlar, elektriksel iletkenlik istenen ürünlerin hazırlanmasında kullanılan ve nano boyutlu iletken dolgular (karbon nanotüp ve metal bileşikleri gibi...) içeren nanokompozitler ve üründe yalıtkanlık istenen yada dielektrik özelliklerinde iyileşme sağlanması amaçlanan nanokompozitler olarak sınıflandırılabilir [116].

2.3.7 Optik özellikleri

Polimer/kil nanokompozitleri üretiminde kullanılan bazı killer için tabakalarının yatay boyutları mikrona yakın olmasına rağmen, birçok dağılmış yapılı polimer/kil nanokompozitlerinde optik şeffaflık sağlanabilmektedir. Çünkü kil tabakalarının kalınlığı ve polimer içindeki boyutları görünür ışığın dalga boyundan daha küçüktür. Bu bulgular çeşitli polimer/kil nanokompozitlerinin UV/görünür alan spektrumlarında (UV/visible transmission spectra), görünür alanda ışık geçirgenliğinin yapıda kil bulunmasından etkilenmediğini gösteren çalışmalarla da desteklenmektedir [117]. Hem üstün fiziksel özelliklere sahip hemde şeffaf polimer/kil nanokompozitlerinin üretimi, bu malzemelerin özellikle ambalaj plastikleri alanındaki kullanımları açısından oldukça önemlidir.

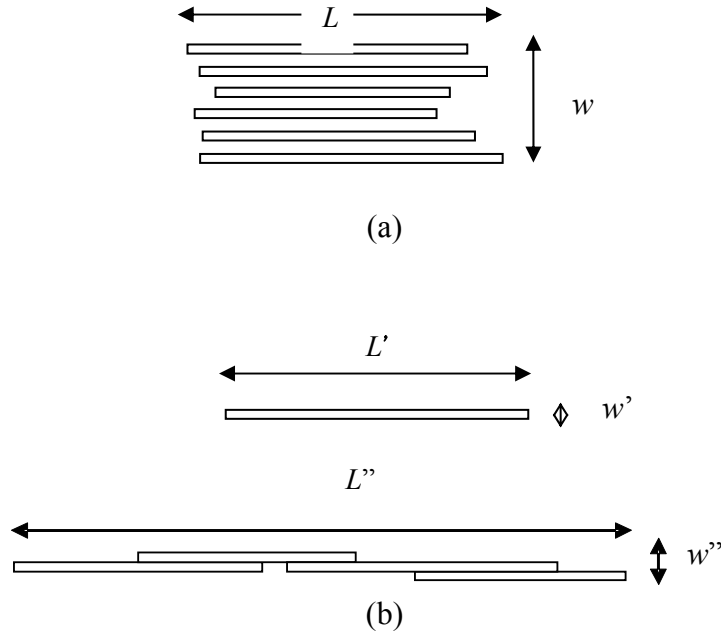
2.3.8 Boyutsal kararlılık

Özellikle mikro-elektronik endüstrisinde önemli kullanım alanı olan Pİ, PEEK gibi mühendislik plastiklerinin farklı termal ve çevresel şartlar altında boyutsal kararlılıkları bu plastiklerin kullanıldığı parçaların kullanım ömürleri üzerinde oldukça etkilidir. Bu tür polimerlerden Pİ için, konvansiyonel dolgularla genel olarak lineer olarak değişen termal genleşme katsayısının, dağılmış yapılı Pİ/kil nanokompozitleri durumunda non-lineer bir değişim sergiledikleri tesbit edilmiştir [118].

2.4 POLİMER NANOKOMPOZİTLERDE ÖNEMLİ KAVRAMLAR

2.4.1 Dağılım oranı (*Aspect ratio, A_f*)

“Dağılım oranı” kavramı, polimer nanokompozitlerde kullanılan dolgu maddesinin polimer fazı içindeki dispersiyon derecesini belirten bir ölçüdür ve dolgu maddesinin boyutları ile tanımlanır. Özellikle kil gibi tabaka/disk yapılı dolgu maddeleri için çok daha önemli olan dağılım oranı, dolgu fazını oluşturan bileşenin yatay boyutlarının (L) dikey boyuta (yada kalınlığa) (w) oranı olarak tanımlanır [119]. Küresel tanecikler için dağılım oranı 1’e eşittir. Şekil 2.7’de şematize edilen ve çok sayıda tabakanın yığılımından oluştuğu kabul edilen bir kil partikülünün dağılım oranı (A_f), tabakaların yatay boyutlarına ve yığılımı oluşturan tabaka sayısına bağlı olarak genellikle 5-10 arasında değişmektedir. Şekil 2.7(b)’de dağılımış yapıda polimer-kil nanokompozitlerindeki tek bir tabakanın A_f ifadesi de gösterilmiştir. Bazı durumlarda (özellikle kil tabakalarının akma yada deformasyon yönünde yönlenmeleri durumunda) morfolojik gözlemlere dayanan dağılım oranı hesaplamalarında, çok sayıda kil tabakası aynı yatay düzlemde tek bir tabaka olarak algılanabilmekte ve morfolojik gözlem ve analize dayanan kil dağılım oranı, ortalama gerçek değerinden daha yüksek bulunabilmektedir.



Şekil 2.7 Kil tabaka yada tabaka yığılımlarının dağılım oranı

Dağılmış yapıdaki polimer/kil nanokompozitleri, maksimum dağılım oranına sahiptir. Çünkü 1 nm kalınlığındaki kil tabakaları polimer içinde tek tek dağıtılmış halde bulduklarından, dağılım oranı tek bir kil tabakasının boyutları ile belirlenir (100-500). Aralanmış tabakalı yapıdaki polimer /kil nanokompozitlerinde ise dağılım oranı, dağılmış yapıli nanokompozitlere göre daha düşüktür.

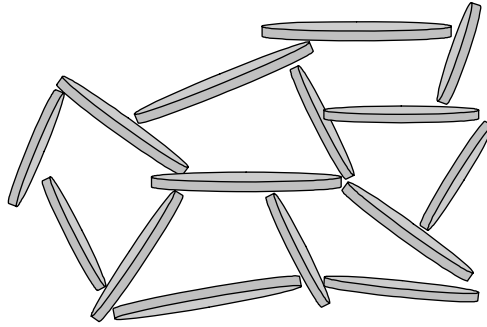
Polimer/kil nanokompozitlerinde, kil tabakalarının dağılım oranının belirlenmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın olanı, nanokompozitlerin elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri üzerinde, özel görüntü analizi metod ve yazılımları kullanılarak doğrudan boyut belirlenmesi yöntemidir. Son yıllarda, bu türlü doğrudan yöntemler yanında, nanokompozitlerin bazı fiziksel özelliklerinin tesbit edilmesi ve bu deneysel bulguların matematiksel modeller ve teorik yaklaşımlarla açıklanması gibi yöntemlerle de dağılım oranları hesaplanmaktadır. Örneğin, çeşitli nanokompozit örneklerinin mekanik özelliklerindeki iyileşme, gaz ve sıvı geçirgenliklerindeki azalma ve reolojik özelliklerindeki değişim, kil tabaka yada tabaka yığılımlarının dağılım oranlarındaki farklanmalar ile ilişkilendirilir.

Bu tez çalışmasında da, hazırlanan LLDPE/org-kil nanokompozitlerinin dağılım oranları, reolojik modeller ile ve bazı örnekler için de gaz geçirgenliğindeki azalma ve mekanik özelliklerindeki iyileşmeye dayanılarak hesaplanmıştır. Kullanılan modellere ait detaylar malzeme-yöntem kısmında açıklanacak ve modelleme çalışmaları ile elde edilen sonuçlar bulgular kısmında verilerek sonuçlar üzerinde tartışılacaktır.

2.4.2 Perkolasyon noktası (*Percolation threshold*)

Polimer nanokompozitlerin içerdiği dolgu miktarına bağıli olarak fiziksel özelliklerindeki değişimlerin incelendiği çalışmalarda, belirli bir dolgu oranından sonra nanokompozit malzemelerin fiziksel özelliklerinde (iletkenlik, viskozite, modül vs.) ani değişimlerin olduğu saptanmıştır. Bu bileşim noktası, dolgu maddesine göre perkolasyon noktası (*percolation threshold*, *percolation network* yada *percolation point*) olarak tanımlanır. Bu konudaki ilk yaklaşımlar, elektriksel olarak iletken dolgu maddeleri içeren polimer kompozitlerde, iletkenliğin (σ_c) dolgu maddelerinin kompozit

bileşimindeki hacim oranları (ϕ_f) ile değişimlerinin ölçülmesine dayanmaktadır ve elektriksel perkolasyon, “iletken dolgu maddelerinin, kompozit malzeme içinde sürekli iletkenlik sağlayabilmeleri için gerekli makroskopik ağlaşma oluşturabildikleri minimum konsantrasyon” olarak tanımlanır [120]. Dağılmış yapılı polimer/kil nanokompozitlerinde perkolasyon noktasının ötesindeki bileşimlerde, kil tabakalarının dağılımı ve morfolojisini tanımlamak için, Şekil 2.8’de gösterilen “kart-ev yapısı” (*house of card structure*) benzeşimi/terimi de kullanılmaktadır [121]. Perkolasyon noktasında, dolgu fazını oluşturan birimlerin fiziksel bir ağlaşma (network) oluşturdukları ve bu kritik fraksiyondan sonraki bileşimlerde birbirleri ile fiziksel temasları olduğu düşünülür. Perkolasyon bileşimi ötesinde kompozitlerin fiziksel özelliklerini öngörebilmek için çeşitli modelleme çalışmaları mevcuttur. Bu tez çalışmasında, kullanılan org-MMT’nin, LLDPE içinde, farklı uyumlaştırıcılar kullanılarak hazırlanan nanokompozitlerinin kil açısından perkolasyon bileşimleri, reolojik ölçümlerle örneklerin lineer viskoelastik davranışı analiz edilerek tesbit edilmiştir. Örneklerin reolojik davranışı ve gaz geçirgenlik verilerine dayanılarak perkolasyon bileşimlerini temel alan çeşitli modeller ile kilin dağılım oranı hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır. İlgili modeller ve elde edilen sonuçlar, Bulgular kısmında detaylı olarak tartışılacaktır.



Şekil 2.8 Kil tabakalarının perkolasyon noktasındaki dağılımı (*kart-ev yapısı*)

2.5 POLİMER NANOKOMPOZİTLERDE YENİ TEKNOLOJİLER

Polimer/kil nanokompozitlerin üretimi alanında son yıllarda yapılan çalışmalarda, bazı yeni bileşenlerin ve kimyasalların kullanımı ve yeni proses tekniklerinin uygulanması denmektedir. Yeni çalışmalar başlıca üç ana başlık altında incelenebilir. Bunlar; yeni tip polimerlerin ve polimer harmanlarının kullanımı, kil tabakalarının farklı organik gruplarla modifikasyonu ve yeni tipde uyumlaştırıcıların etkinliklerinin incelendiği çalışmalar ve özellikle eriyik harmanlama yönteminin çeşitli termal ve mekanik etkilerle modifikasyonu konusundaki çalışmalar olarak sınıflandırılabilir. Bu bölümde halen hızla devam eden bu çalışmalar hakkında kısaca bilgi verilecektir.

2.5.1 Polimer harmanları ve dolgu karışımları

Tek bir polimer ana fazı içinde çeşitli nano boyutlu dolgu maddelerinin dağıtılması çalışmaları yanında, son yıllarda ikili yada üçlü polimer harmanları da nanokompozit üretiminde kullanılmaktadır. Bu çalışmalarda, polimer/org-kil nanokompozitlerin eldesi amacıyla, çeşitli uyumlu yada uyumsuz ikili polimer harmanları kullanılmış ve kil tabakalarının fazlardaki dağılımı ve polimer harmanlarının uyum yada uyumsuzluğuna etkileri incelenmiştir. Özellikle org-killerin, PE/PP [122], PA/PP [123-125], PS/PP [126] ve Naylon6/LLDPE [127] harmanlarında olumlu sonuçlar verdiği bulunmuştur .

Bir diğer grup çalışmada ise tek bir polimer fazında farklı nano dolguların birlikte kullanımı (org-kil/karbon nanotüp nanokompoziti) incelenerek, nano dolguların birlikte kullanılmasının, üretilen nanokompozitin bazı fiziksel özelliklerindeki iyileşmelere birlikte (sinerjik) etkileri olduğu saptanmıştır [128].

2.5.2 Organo-kil ve uyumlaştırıcı çalışmaları

Polimer/org-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan org-killerin karşılaşılan en büyük dezavantajı, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen işleme/şekillendirme süreçlerindeki termal kararlılıklarıdır. Kil tabakalarının, uzun zincirli katyonik amin bileşikleriyle modifikasyonu ile hazırlanan org-killer, kısmen genişlemekle ve polimer

zincirlerinin tabakalar arasına difüzyonuna olanak vermekle birlikte, PET, PEN, PA gibi eriyik şekillendirme işlemlerinde yüksek sıcaklık gerektiren polimerle birlikte proses edilirken, organik amin bileşiklerinin bozunması ve tabakalar arasından geri difüzyonu tehlikesini de getirmektedirler. Bu amaçla yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve aynı zamanda katyonik grup içeren organik tuzların (fosfonyum, imidazolyum, piridinyum gibi...) killerin yüzey modifikasyonlarında kullanımı denenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [129-131]. Bazı çalışmalarda ise tabaka yüzeylerinin oligomerik katyonik gruplar yada blok kopolimerlerle modifikasyonları gerçekleştirilmiştir [132, 133].

Diğer yandan, bazı polimerin nanokompozitlerinin hazırlanmasında polimer-kil arayüzey etkileşimlerini arttırmak için kullanımı zorunlu olan uyumlaştırıcı bileşikler ve polimerler için de alternatif arayışları hızla devam etmektedir. Son yıllarda poliolefin nanokompozitler alanında yapılan çalışmalarda, çeşitli kopolimerlerin [134], reaktif parafinlerin [135] ve termoplastik oligomerlerin [136, 137] kullanımı göze çarpmaktadır. Bu konudaki çalışmalara ilişkin daha ayrıntılı bilgiler bölüm 2.6' da verilecektir.

2.5.3 Yeni proses teknikleri

Polimer/org-kil nanokompozitlerin hazırlanmasında yararlanılan proses yöntemleri konusunda yeni uygulamalar, masterbatch yöntemi [138], çözelti-eriyik harmanlama yöntemi [139], ultrasonik kuvvetler etkisinde gerçekleştirilen eriyik harmanlama yöntemi [140-142], mekanokimyasal proses yöntemleri [143] ve mikrodalga etkisinde proses [144, 145] sayılabilir.

2.6 POLİOLEFİN NANOKOMPOZİT ÇALIŞMALARI

Poliolefin nanokompozitlerin çeşitli üretim yöntemleri ile hazırlanması konusundaki çalışmalar, genellikle poliolefin/karbon nanotüp ve poliolefin/org-kil nanokompozitleri konusunda yoğunlaşmaktadır. Polietilen ve polipropilenin, tek cidarlı (*single wall*) yada çok cidarlı (*multi wall*) karbon nanotüpler ile hazırlanan nanokompozitlerinin çeşitli fiziksel özelliklerinin (mekanik, morfolojik, termal, reolojik, elektriksel vs.) incelendiği

çalışmalar mevcuttur [87, 146-152]. Bu çalışmaların bazılarında, çeşitli fonksiyonel gruplar taşıyan nanotüplerin kullanımının elde edilen nanokompozitlerin fiziksel özelliklerine etkileri de incelenmiştir. Shofner ve ark., florlanmış tek cidarlı karbon nanotüplerin polietilen matrisdeki dağılımları ve fiziksel özelliklerine etkilerini incelemiştir [149]. Bir diğer çalışmada ise Xia ve ark., polipropilen/karbon nanotüp nanokompozitlerinin katı faz mekanokimyasal pulverizasyon prosesiyle hazırlanması konusundaki çalışmalarında bu yöntemin polipropilen ve karbon nanotüp arayüzey etkileşimlerini arttırdığını tesbit etmişlerdir [153].

Poliiolefin/kil nanokompozitleri konusundaki çalışmalar ise, poliolefin matris özelliklerinin, kil yüzey modifikasyonlarının, proses yönteminin ve özellikle, uyumlaştırıcı kullanımının kil dağılımına ve bunun sonucu olarak poliolefin/kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerine etkileri konusunda yoğunlaşmaktadır.

Wang ve ark., PP/org-kil nanokompozitlerinin üretiminde, uyumlaştırıcı olarak kullanılan PP-g-MA'in molekül ağırlığının hazırlanan nanokompozitlerin fiziksel özelliklerine etkilerini inceledikleri çalışmalarında, düşük molekül ağırlıklı uyumlaştırıcıların kil dağılımını iyileştirdiğini fakat nanokompozitlerin termal ve mekanik özelliklerinde kayıplara sebep olduğunu tesbit etmişlerdir [154]. Camino ve ark., ise PP/kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerine polimer matrisin etkilerini inceledikleri çalışmada, yüksek eriyik akış indisi (MFI) değerlerindeki PP homopolimer ve heterofaz polimerlerin (*etilen-propilen kauçuğu*, Hostalen® ve Moplen®) eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerde, kil dağılımını arttırdığını tesbit etmişlerdir [155].

Poliiolefin/kil nanokompozitlerin hazırlanmasında polimer-kil arayüzey etkileşimlerini arttırmak için kullanımı zorunlu olan uyumlaştırıcı bileşikler ve polimerler için de alternatif arayışları hızla devam etmektedir. Valdes ve ark., LLDPE/kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında, karboksil grupları içeren ve çinko (Zn) ile nötralize haldeki iyonomerlerin (*etilen-metakrilik asit kopolimeri*, Surlyn®1652) uyumlaştırıcı olarak kullanımını incelemiş ve hazırlanan örneklerde kil dağılımının, dağılmış yapıda olduğunu ve örneklerin mekanik ve gaz geçirgenlik özelliklerinde önemli iyileşmeler sağlandığını tesbit etmişlerdir [156]. Magagnini ve ark., ise çeşitli

oranlarda akrilik asit (AA) içeren ve farklı zincir yapılarındaki etilen-akrilik asit rastgele kopolimerleri (Escor[®] ve Iotek[®]) ile hazırlanan EAA-kil nanokompozitlerinde, kopolimer yapısındaki dallanmaların kil tabakaları arasındaki mesafeleri arttırdığını, kopolimerlerin akrilik asit oranı ve kısmen nötralizasyonu gibi yapısal özelliklerin ise nanokompozit yapısını çok fazla etkilemediğini tesbit etmişlerdir [157]. Xu ve ark., tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise, akrilik asit aşılansız HDPE (PE-*g*-AA), HDPE/bentonit nanokompozitlerinin eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmasında uyumlaştırıcı olarak kullanılmış ve PE-*g*-AA' in kil tabakalarını genişleterek aralanmış tabakalı yapıda nanokompozitlerin oluştuğunu bildirmişlerdir [158].

Osman ve ark., ise amfilik blok ve rastgele kopolimer yapısındaki non-iyonik yüzey aktif maddelerin, HDPE/kil nanokompozitlerde kil dağılımına ve malzemelerin fiziksel özelliklerine etkilerini incelemişlerdir [159]. Bu çalışmada, non-iyonik yüzey aktif madde olarak polietilen-polietilen glikol blok kopolimeri (PE-*b*-PEG), etilen-vinil alkol rastgele kopolimeri (PE-*r*-VOH) ve etilen-metakrilik asit rastgele kopolimeri (PE-*r*-MAA, Nucrel[®] 699) kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda, non-iyonik yüzey aktif maddelerin, dispersiyon yardımcısı olarak org-kil dağılımını iyileştirdiğini ve kil tabakaları arası mesafelerin daha da genişlemesine yol açtığı bildirilmiştir. Ayrıca, kil dağılımını arttırmada, fonksiyonel grup sonlu kopolimerlerin rastgele kopolimerlerden daha etkin oldukları tesbit edilmiştir.

PP/kil nanokompozitlerinde de, glisidil metakrilat (GMA), akrilik asit (AA) [160], itakonik asit (IA) [161] gibi farklı gruplar aşılansız uyumlaştırıcıların kil dağılımına etkileri konusunda yapılmış yeni çalışmalar mevcuttur. Lopez ve ark., dietil maleat (DEM) ve MA graft edilmiş PP uyumlaştırıcıları ve iki farklı org-kil kullanılarak masterbatch yöntemiyle ve eriyik harmanlama prosesiyle hazırladıkları PP/org-kil nanokompozitlerinde, PP-*g*-MA' ın kil dağılımları açısından her iki kil için de, PP-*g*-DEM' den daha etkin olduğunu tesbit etmişlerdir [162]. Ayrıca, Valera ve ark., farklı tipte fonksiyonel gruplara sahip uyumlaştırıcılar (*maleik anhidrit MA, dietil maleat DEM ve karbamil maleamik asit UMA aşılansız polipropilenler*) kullanarak hazırladıkları PP-kil nanokompozitlerinin yapısal ve fiziksel özelliklerini incelediklerinde; kil dağılımı ve mekanik özellikler açısından uyumlaştırıcı etkinliğinin PP-*g*-MA > PP-*g*-DEM > PP-*g*-UMA şeklinde olduğunu tesbit etmişlerdir [163]. Bir

diğer çalışmada ise farklı oranlarda sülfone-klor (SO_2Cl) grupları aşılınmış polipropilenlerin, PP/kil nanokompozitlerinde uyumlaştırıcı olarak kullanımları incelenmiştir [164]. Bu çalışmada, sülfone-klor gruplarının PP/kil arayüzey etkileşimlerini arttırdığı, malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirdiği fakat tamamen dağılmış yapıli nanokompozitlerin elde edilemediği tesbit edilmiştir.

Bu tez çalışmasında, uyumlaştırıcı olarak kullanılan okside polietilenin (OxPE) ise poliolefin/kil nanokompozitlerinde kullanımına ilişkin yayınlanmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Fakat okside poliolefinlerin ve daha düşük molekül ağırlıklı okside parafinlerin çeşitli polimer harmanlarında kullanımlarının ve poliolefin/okside parafin harmanlarının bazı fiziksel özelliklerinin incelendiği çalışmalar mevcuttur. Okside polipropilen (OxPP) polipropilen/naylon 6 harmanlarında uyumlaştırıcı olarak kullanılmış ve [165] Ayrıca yüksek enerjili gama (γ) ışınlarıyla okside edilmiş (*radiation oxidized*) HDPE' nin, PET/HDPE harmanlarında uyumlaştırıcı olarak kullanımına ilişkin çalışmalar mevcuttur [166, 167]. Bu çalışmalarda, HDPE' in γ -ışınlarıyla kontrollü oksidasyonu ile yapıda polar grupların oluştuğu ve bu grupların PET/HDPE harmanlarının uyumluluğunu sağladıkları ve sebep oldukları fazlar arası arayüzey etkileşimleri nedeniyle harmanların mekanik özelliklerini iyileştirdikleri tesbit edilmiştir. Ayrıca Luyt ve ark., da poliolefinlerin okside Fischer-Trops parafinleri ile harmanlarının bazı fiziksel özelliklerini inceledikleri çalışmalarda, harmanların polaritelerinde, termal ve mekanik özelliklerinde iyileşmeler olduğunu gözlemişlerdir [168, 169]. Harmanların yüzey enerjisi ölçümlerine dayanılarak, ağırlıkça %10 okside parafinin, harman polaritesini HDPE'de 4.5 kat, LDPE'de ise 10 kat arttırdığını tesbit etmişlerdir [170]. Araştırmacılar aynı oranda okside parafinin, izotaktik polipropilen (i-PP) ile harmanlanması durumunda ise, harmanın polaritesinin 11 kat arttığını, harmanın karşıt bağıli epoksi reçinesi gibi polar yüzeylere yapışma dayanımının %62 arttığını ve harmanın mekanik özelliklerinin iyileştiğini tesbit etmişlerdir [171].

Bu bilgiler ışığında, bu tez çalışmasında, daha önce poliolefin kompozit çalışmalarında kullanılmayan, yapısında polar gruplar taşıdığı bilinen ve ticari katkı maddesi olarak temini ve kullanımı kolay olan düşük molekül ağırlıklı okside polietilenlerin, polietilen/org-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında uyumlaştırıcı olarak kullanımları ve hazırlanan kompozitlerin fiziksel özelliklerine etkileri incelenmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 MALZEME - KİMYASAL

Tez çalışmasında kullanılan polimerlerin bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir. Kullanılan LLDPE ExxonMobil ürünü LL3003, maleik anhidrit graft edilmiş polietilenler (PE-g-MA) Crompton ürünü Polybond 3009 ve Polybond 3029 ve oxide polietilenler (Ox-PE) Honeywell ürünü AC-316, AC-330 ve AC-395 ticari polimerleridir.

Tablo 3.1
Kullanılan polimerlerin özellikleri

Polimer	Tipi / ticari adı	M_n	PDI	ρ (g/cm ³)	η^* (cps)	T_m (°C)	Fonks. grup miktarı
LLDPE	LL 3003	50000	5.5	0.9175	3.2 [‡]	122	–
PE-g-MA 1	Polybond 3009	–	–	0.9500	5.0 [‡]	127	% 1.0 (w) AI : 11.4 mg KOH/g
PE-g-MA 2	Polybond 3029	–	–	0.9600	4.0 [‡]	130	% 1.6 (w) AI : 18.3 mg KOH/g
Ox-PE 1	AC 316	4040	3.2	0.9800	8500	131.3	AI : 16 mg KOH/g
Ox-PE 2	AC 330	2950	3.2	0.9900	3600	131.2	AI : 30 mg KOH/g
Ox-PE 3	AC 395	2800	3.2	0.9900	2500	131.2	AI : 42 mg KOH/g

*150 °C

[‡] MFI gr/10 dak. [ASTM D 1238 (190 °C, 2.16 kg)]

[†] DSC (5 °C/dak.)

Org-kil olarak Southern Clay ürünü, Cloisite[®] 20A kullanılmıştır. Cloisite[®] 20A, Wyoming kili (USA) kaynaklı sodyum montmorillonit’in (Na⁺-MMT) hidrojene tallow (~%65 C18; ~%30 C16; ~%5 C14) amine ile iyon değişimi yapılmış ürünüdür. Cloisite[®] 20A’nın bazı fiziksel özellikleri ise Tablo 3.2’ de verilmiştir.

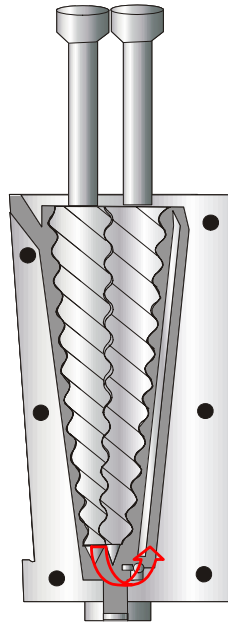
Tablo 3.2
Cloisite® 20A'nın özellikleri [172]

organik grup	di-metil, di-hidrojene tallow kuarternar amonyum tuzu (2Me2HT)
katyon değiştirme kapasitesi (CEC)	95 meq/100 g kil
nem	< %2 (w)
organik grup miktarı	%38 (w)
spesifik gravite	1.77 gr/cm ³
partikül boyutu	%90 <13 µ %50 <6 µ %10 <2 µ
d_{001}	2.42 nm

3.2 CİHAZLAR VE YÖNTEMLER

3.2.1 Çift vidalı ekstruder

LLDPE/org-kil nanokompozitleri, eriyik harmanlama yöntemine göre, Şekil 3.1' de şematik çizimi verilen DACA Micro-compounder (dikey, eş yönlü, geri döngü kanallı, çift vidalı ekstruder) cihazında hazırlanmıştır.



Şekil 3.1: Eriyik harmanlama prosesinin gerçekleştirildiği dikey, eş yönlü, geri döngü kanallı, çift vidalı ekstruder. (DACA Micro-compounder)

3.2.1.1 Örnek Hazırlama

Tüm polimerler ve org-kil, eriyik harmanlama prosesi öncesi bir gece boyunca hava devrettirmeli bir etüvde bekletilerek kurutulmuştur (80 °C). Cihazın yükleme enjektöründe kuru olarak karıştırılan polimer, uyumlaştırıcı ve kil cihaza beslenmiş ve eriyik harmanlama işlemi, 180 °C’de, 15 dk süreyle 100 rpm vida devir hızında, azot akımı altında gerçekleştirilmiştir. 15 dk sonunda eriyik 3 dk süreyle ekstrude edilerek oda şartlarında kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır.

Deneysel çalışmalarda, farklı bileşimlerde örnekler hazırlanarak uyumlaştırıcının ve kil miktarının nanokompozit yapısı ve ürünlerin fiziksel özelliklerine etkileri incelenmiştir. Farklı uyumlaştırıcı ve kil oranlarında hazırlanan örneklerin isimlendirilmesinde, kullanılan uyumlaştırıcı ve örneklerin içerdikleri kil miktarı temel alınmış ve kodlama bu tanımlamaları belirtecek şekilde yapılmıştır. Örneğin MA2-8 olarak tanımlanan örnek, PE-g-MA 2 (Polybond 3029) uyumlaştırıcısının kullanıldığı ve 8 phr org-kil içeren örneği tanımlamaktadır ve uyumlaştırıcı miktarı aksi belirtilmedikçe org-kil miktarının üç katı ($\alpha=3$) olarak alındığından örneğin bileşiminin (LLDPE/PE-g-MA2/org-kil olarak) 76/24/8 olduğunu belirtir.

3.2.1.1.1 Uyumlaştırıcı/kil oranının (α) değişimi

İlk grup çalışmada, ağırlıkça %5 org-kil ve farklı oranlarda uyumlaştırıcı içeren örnekler hazırlanarak, uyumlaştırıcı miktarının nanokompozit oluşumuna etkisi incelenmiştir. Bu grupta, uyumlaştırıcı olarak PE-g-MA 2, Ox-PE 1 ve Ox-PE 3 kullanılmıştır. Örneklerin bileşimi Tablo 3.3’ de verilmiştir.

Tablo 3.3: uyumlaştırıcı miktarının etkisinin incelendiği örneklerin bileşimleri

Örnek kodu	ağırlıkça bileşim (%)			org-kil Cloisite 20A	
	Polimer LLDPE	uyumlaştırıcı			
		PE-g-MA 2	Ox-PE 1	Ox-PE 3	
MA2-5-5	90	5			5
MA2-10-5	85	10			5
MA2-15-5	80	15			5
OxPE1-5-5	90		5		5
OxPE1-10-5	85		10		5
OxPE1-15-5	80		15		5
OxPE3-5-5	90			5	5
OxPE1-10-5	85			10	5
OxPE1-15-5	80			15	5

3.2.1.1.2 Sabit uyumlaştırıcı/kil oranında (α) bileşimin değişimi

Diğer grup çalışmada, uyumlaştırıcı/kil oranı (α) sabit tutularak, kil miktarındaki artışın hazırlanan örneklerin fiziksel özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu örneklere ait bileşimler Tablo 3.4' de verilmiştir.

Tablo 3.4

Sabit uyumlaştırıcı/org-kil ($\alpha=3$) oranında hazırlanan örneklerin bileşimleri

örnek kodu	ağırlıkça bileşim (%)						org-kil (phr) Cloisite20 A
	polimer LLDPE	uyumlaştırıcı					
		PE-g-MA 1	PE-g-MA 2	OxPE 1	OxPE 2	OxPE 3	
MA1-1	97	3					1
MA1-2	94	6					2
MA1-3	91	9					3
MA1-5	85	15					5
MA1-8	76	24					8
MA1-10	70	30					10
MA2-1	97		3				1
MA2-2	94		6				2
MA2-3	91		9				3
MA2-5	85		15				5
MA2-8	76		24				8
MA2-10	70		30				10
OxPE1-1	97			3			1
OxPE1-2	94			6			2
OxPE1-3	91			9			3
OxPE1-5	85			15			5
OxPE1-8	76			24			8
OxPE1-10	70			30			10
OxPE2-1	97				3		1
OxPE2-2	94				6		2
OxPE2-3	91				9		3
OxPE2-5	85				15		5
OxPE2-8	76				24		8
OxPE2-10	70				30		10
OxPE3-1	97					3	1
OxPE3-2	94					6	2
OxPE3-3	91					9	3
OxPE3-5	85					15	5
OxPE3-8	76					24	8
OxPE3-10	70					30	10

3.2.1.1.3 Eriyik harmanlama şartlarının değişimi

Üçüncü grup çalışmada, proses şartlarındaki değişimin hazırlanan ürünlerin özelliklerine etkisini incelemek için, PE-g-MA 2, OxPE 1 ve OxPE 3 uyumlaştırıcıları ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranında ($\alpha=2.5$), farklı harmanlama şartlarında örnekler hazırlanmıştır. Harmanlama işleminde; Tablo 3.5’ de belirtilen bileşimlerdeki örnekler

için, masterbatch kullanımı ve iki kademede harmanlama, tek adımda harmanlama ve sonradan kil ilavesi gibi değişik yöntemler uygulanmıştır. Yüksek oranda (%20 w) kil içeren masterbatch'lerin bileşimi Tablo 3.6' da görülmektedir. Hazırlanan bu masterbatch'ler daha sonra LLDPE ile ağırlıkça 1:4 oranında karıştırılıp, harmanlanarak son bileşimler elde edilmiştir. Kil ilavesinin sonradan yapıldığı örneklerin harmanlanmasında ise, polimer ve uyumlaştırıcı 5 dk harmanlandıktan sonra org-kil ekstrudere beslenmiş ve 10 dk daha harmanlama işlemine devam edilmiştir. Tüm örnekler için ekstruderde harmanlama süresi 15 dakika, vida devir hızı 100 rpm ve harmanlama sıcaklığı 180 °C olarak uygulanmıştır.

Tablo 3.5
Sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranında ($\alpha=2.5$), farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerin bileşimi

örnek kodu	polimer LLDPE	uyumlaştırıcı			org-kil Cloisite 20A	kil ilavesi (dk.)
		PE-g-MA 2	OxPE 1	OxPE 3		
MA2-5-mb	82.5	12.5			5	mb
MA2-5-t ₀	82.5	12.5			5	0.
MA2-5-t ₅	82.5	12.5			5	5.
OxPE1-5-mb	82.5		12.5		5	mb
OxPE1-5-t ₀	82.5		12.5		5	0.
OxPE1-5-t ₅	82.5		12.5		5	5.
OxPE3-5-mb	82.5			12.5	5	mb
OxPE3-5-t ₅	82.5			12.5	5	0.
OxPE3-5-t ₅	82.5			12.5	5	5.

mb : masterbatch

t₀ : tek kademede harmanlama ve başlangıçta kil ilavesi

t₅ : tek kademede harmanlama ve 5. dk. da kil ilavesi

Tablo 3.6
sabit uyumlaştırıcı/kil ($\alpha=2.5$) oranlarında hazırlanan masterbatch'lerin bileşimi

örnek kodu	polimer LLDPE	uyumlaştırıcı			org-kil Cloisite 20A
		PE-g-MA 2	OxPE 1	OxPE 3	
MA2-mb	30	50			20
OxPE1-mb	30		50		20
OxPE3-mb	30			50	20

3.2.2 Sıcak Pres

Hazırlanan nanokompozitlerden mekanik testler ve gaz geçirgenlik testleri için sıcak presde (CARVER Hot Compression) test numuneleri hazırlanmıştır. Mekanik Test için örnekler, 160 °C’de ve 1200 lb yük altında 10 dk süreyle kalıplanarak 4x4 cm ebatında ve 1 mm kalınlığında tabakalar hazırlanmıştır. Nanokompozit örnekleri, ayrıca gaz geçirgenlik testleri için teflon tabakalar arasında, 160 °C’de ve 1200 lb yük altında 3 dk süreyle preslenerek film haline getirilmiştir. Hazırlanan tabaka ve filmler 30 °C/dak. soğutma hızıyla, 50 °C’ye kadar soğutularak kalıp/teflon yüzeyinden alınmıştır. Hazırlanan filmlerin kalınlıkları 60-130 µm arasında olup aynı film için farklı noktalardan ölçüm almak suretiyle kontrol edilen kalınlık farklanmalarında standart sapma %10 dan daha azdır.

3.2.3 Reometre

Nanokompozit örneklerinin viskoelastik özellikleri, uzama kontrollü bir döner/rotasyonel reometre (*strain controlled rotational rheometer*) cihazında (ARES, Advanced Rheometric Expansion System, TA Instruments) dinamik şartlardaki reolojik davranışları incelenerek test edilmiştir. Testler 160 °C’de, 25 mm çapında paralel plakalar arasında gerçekleştirilmiştir. Paralel plaka geometrisindeki rotasyonel reometrenin şematik çizimi Şekil 3.2’ de verilmiştir.

Cihazda, plakalar arasındaki malzemeye alttaki motor vasıtasıyla belirli frekansta, $(\omega/2\pi)$ 3.1 no.lu denklemde belirtilen ve Şekil 3.3’ de gösterilen salınımlı bir deformasyon/uzama (γ) uygulandığında, malzemenin bu deformasyona yanıtı 3.2 no.lu denklemle verilen ve belirli bir faz farkı içeren stress fonksiyonu ile ifade edilmektedir.

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (3.1)$$

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (3.2)$$

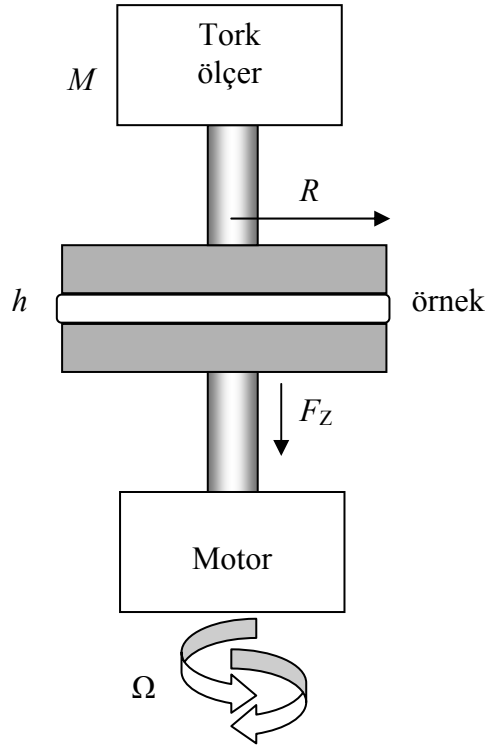
Cihaz tork transducer (tork ölçer) sayesinde uygulanan uzamaya karşı, oluşan torku (M) ölçerek tanımlanan geometri için gerilimi hesaplar [173]. Rotasyonel reometrelerde

uzama 3.3 no.lu denklemle, gerilim Newtonian bölgede 3.4 no.lu denklemle, non-Newtonian bölgede 3.5 no.lu denklemle hesaplanır.

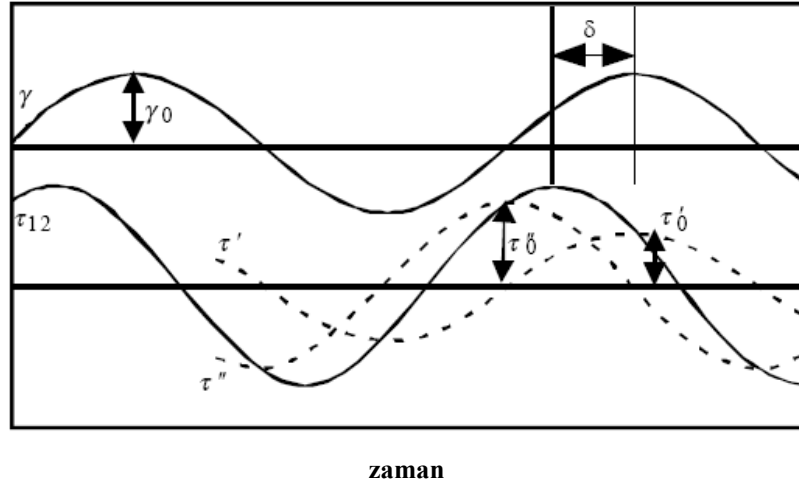
$$\gamma = \frac{\Omega R}{h} \quad (3.3)$$

$$\tau = \frac{2M}{\pi R^3} \quad (3.4)$$

$$\tau = \frac{M}{2\pi R^3} \left[3 + \frac{\partial \log M}{\partial \log \dot{\gamma}_R} \right] \quad (3.5)$$



Şekil 3.2: Dinamik, salınımlı rotasyonel reometre (paralel plaka)
(Ω : rotasyon, M : tork, R : plaka yarıçapı, h : örnek kalınlığı, F_z : dik kuvvet)



Şekil 3.3 Viskoelastik malzemelerin reolojik davranışı

Ölçülen gerilim, viskoelastik malzemeler için, malzemenin elastik ve viskoz modül değerleri cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilir. Denklemde G' , elastik modül (*storage modulus, saklanan modül*), G'' viskoz modülü (*loss modulus, kayıp modül*) ifade etmektedir.

$$\tau(t) = \gamma_0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \quad (3.6)$$

$$G' = \omega \int_0^{\infty} G(t) \sin \omega t dt = \frac{\tau'_0}{\gamma_0} \quad (3.7)$$

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

$$|G^*| = (G'^2 + G''^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3.9)$$

Viskoelastik malzemeler için elastik ve viskoz modüller arasındaki faz farkı, modüllerin oranı (3.10 no.lu eşitlik) olarak hesaplanır.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (3.10)$$

Uzama ve gerilime bağlı olarak malzemenin dinamik viskozitesi de, benzer şekilde tanımlanır [174].

$$\eta' = \frac{\tau''_0}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G''}{\omega} \quad (3.11)$$

$$\eta'' = \frac{\tau'_0}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G'}{\omega} \quad (3.12)$$

$$|\eta^*| = (\eta'^2 + \eta''^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

3.2.3.1 Uzama değişim testi (Strain Sweep Test)

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

3.2.3.2 Frekans değişim testi (Frequency Sweep Test)

Daha sonra aynı örnek üzerine lineer uzama bölgesinde, frekans değişim testi uygulanmıştır. Nanokompozit örneklerin frekans testinde, eriyik haldeki örneğe uygulanan açısal deformasyon, 0.01 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 hesaplanan G' , G'' , dinamik vizkozite (η^*) ve faz farkı ($Tan \delta$) değerleri elde edilmiştir.

3.2.4 X-ray Kırınım Difraktometresi (XRD)

Nanokompozit örneklerinin yapısal karakterizasyonunda, kil tabakalarının polimer içindeki dağılımlarının belirlenmesi ve org-kil tabakaları arasındaki mesafenin (d_{001}) hesaplanmasında geniş açılı X-ray Kırınım Difraktometre cihazı kullanılmıştır. (Wide angle X-ray Diffraction, WAXD). Bu amaçla kullanılan cihaz Bruker-AXS Rapid XRD Microdiffractometer cihazıdır.

Cihazda 12kW Rigaku X-ray Generator (Cu) ışın kaynağı kullanılarak, 2θ 1° ile 15° ler arası 0.02° lik adımlarla taranmıştır. XRD grafiklerinden elde edilen pik değerleri kullanılarak, Bragg denklemi ile org-kil tabakalarının morfolojik yapısı analiz edilmiştir.

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.13)$$

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

3.2.5 Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Bazı örneklerin ve uyumlaştırıcıların FTIR spektrumları Digilab Spectrometer, Excalibur-FTS 3000 MX model (Digilab, USA) IR spektrofotometre cihazında, $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında, 2 cm^{-1} hassasiyetle kaydedilmiştir. FTIR analizlerinde uyumlaştırıcılardan ve nanokompozit örneklerinden hazırlanan filmler kullanılmıştır.

3.2.6 Elektron Mikroskobu (TEM)

Nanokompozit örneklerinin morfolojileri ve kil dağılımı, JEOL 1210 Elektron Mikroskobu (çalışma voltajı 120 kV) ile analiz edilmiştir. Örnekler cam bıçaklı bir mikrotom (Reichert UltraCut S Ultramicrotome, Model FC-S Cryo) ile sıvı azot içinde çok ince kesitler ($<200 \text{ nm}$) halinde kesilerek, mikroskop altında görüntülenmiştir.

3.2.7 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kullanılan polimer ve uyumlaştırıcılar ile hazırlanan nanokompozit örneklerinin erime ve kristallenme sıcaklığı gibi bazı faz geçiş sıcaklıkları ve entalpilerinin belirlenmesinde Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry, DSC) cihazı kullanılmıştır. DSC analizleri, Q-1000, (TA Inst., USA) cihazında gerçekleştirilmiştir. Alüminyum krözelere 6-8 mg arası tartılarak konulan DSC örnekleri, 40°C ' den (bazı örnekler için -120°C 'den) 180°C 'ye $10^\circ\text{C}/\text{dak}$. ısıtma hızıyla ısıtılmış ve bu sıcaklıkta örneklerin termal hafızalarını ortadan kaldırmak amacıyla 5 dakika bekletildikten sonra

yine 10 °C/dak. soğutma hızıyla 40 °C' ye soğutulmuştur. Kontrollü soğutma işlemi cihaza bağlı bulunan basınçlı sıvı azot ünitesi yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Takiben 40 °C' den 180 °C' ye, 5 °C/dak. ısıtma hızıyla tekrar ısıtılan örneklerin erime endotermi kaydedilmiştir. Tüm ısıtma ve soğutma işlemleri, 25 ml/dak. akış hızıyla ortamdan geçen Helyum (He) akımı altında gerçekleştirilmiştir. 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^o) 279 J/g [175] alınarak, aşağıdaki 3.14 no.lu eşitlikten hesaplanmıştır. Nanokompozit örnekleri için, kristalizasyon yüzdesi hesabı, bileşimdeki polimer fazın oranı dikkate alınarak düzeltilmiştir.

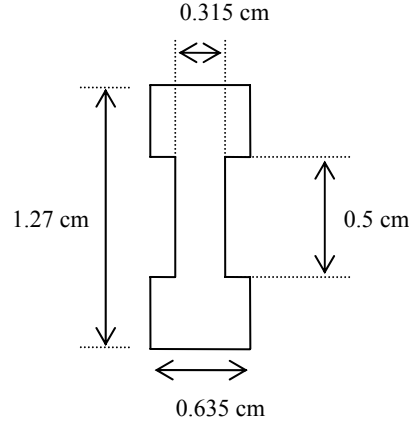
$$X_c \% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o} \times 100 \quad (3.14)$$

3.2.8 Termogravimetri (TG)

Örneklerin ısıl bozunma davranışları, Shimadzu TG50 cihazında analiz edilmiştir. 12-15 mg arası tartılan örnekler, platin kröze içinde oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar 10 °C/dak. ısıtma hızıyla hava akımı (50 ml/dak.) altında ısıtılarak termal-oksidatif bozunma davranışları tesbit edilmiştir.

3.2.9 Mekanik Test Cihazı

Sıcak pres ile hazırlanan 1 mm kalınlığında kare şeklindeki kalıplardan, şematik gösterimi ve boyutları Şekil 3.4' de verilen kemik şeklinde test numuneleri hidrolik bıçakla kesilerek, MiniMat 2000 Mekanik Test (MiniMat 2000 Miniature Materials Tester, Rheometric Scientific) cihazında 4.5 mm/dak. çekme hızında test edilmiştir. Farklı bileşimlerdeki her bir örnekten 5 adet numune test edilerek, ortalama değerler ve sapma aralıklarına göre sonuçlar verilmiştir. DACA-Mini Compounder cihazında hazırlanan nanokompozit örneklerin sınırlı miktarda (4 gr) olması nedeniyle ve uzama testlerinde deneysel hataların bilinmesi için aynı bileşimdeki çok sayıda test örneği ile çalışmak gerektiğinden, mekanik testler Şekil 3.4' de belirtilen ve özel olarak tasarlanmış standart dışı mini test örnekleriyle gerçekleştirilmiştir.



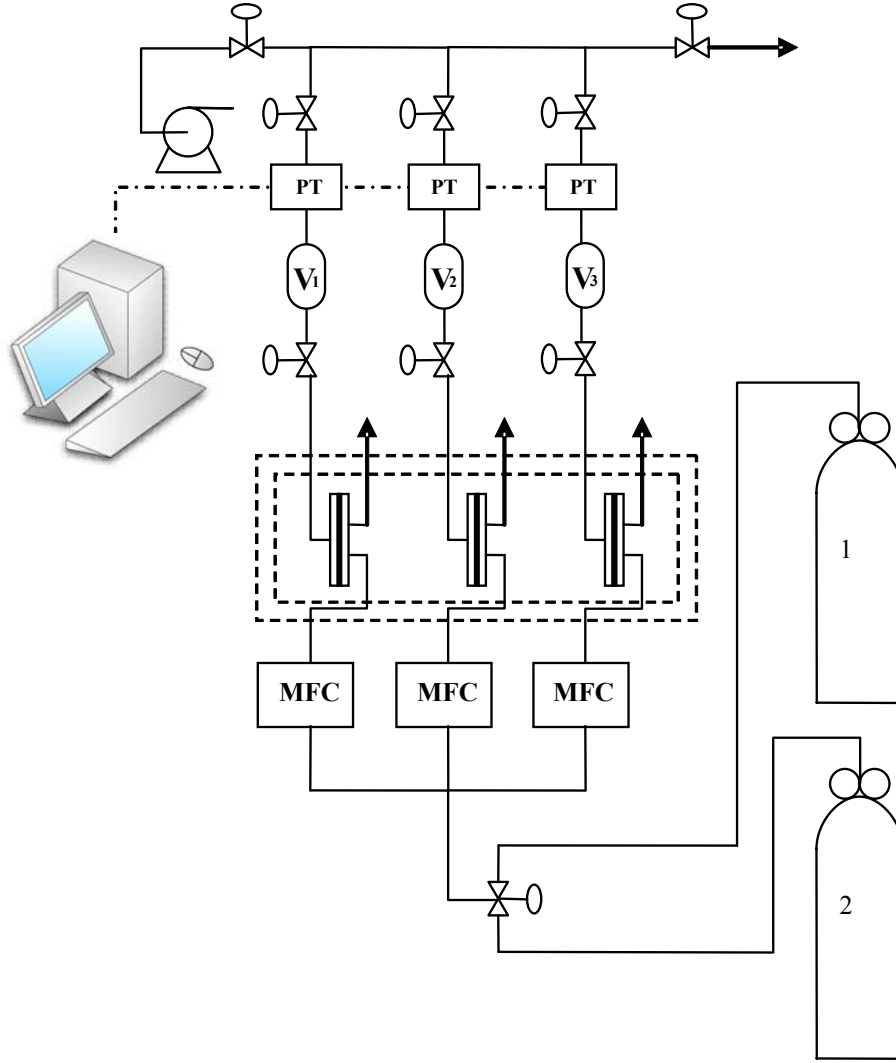
Şekil 3.4: Mekanik test numunesinin boyutları

3.2.10 Gaz Geçirgenlik Test Cihazı

Sıcak baskı yöntemi ile hazırlanan nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik testleri Şekil 3.5’ de şematik çizimi verilen test sisteminde, sabit hacim değişken basınç yöntemine göre yapılmıştır [176]. Bu yöntemde, filmin yüksek basınç tarafı oksijen akımı ile temasta iken, sabit hacimdeki düşük basınç tarafında zamanla basınçtaki artma hassas bir şekilde kaydedilerek 3.15 no.lu denklemde verilen eşitlikle geçirgenlik değeri hesaplanır.

$$P = \frac{V_m V L \frac{dp}{dt}}{A R T p_0} \quad (3.15)$$

Denklemde P geçirgenlik sabiti (Barrer= 10^{-10} cm³ (STP).cm/cm².sn.cmHg), V_m gazın standart sıcaklık ve basınç şartlarındaki (standardized temperature and pressure, STP) molar hacmi, V filmin yüksek basınç tarafının hacmi (cm³), L film kalınlığı (cm), dp/dt filmin alçak basınç kısmının (sabit hacimde) basınç artış hızı (cm Hg/s), A filmin yüzey alanı (cm²), R üniversal gaz sabiti, T ölçüm sıcaklığı (K), ve p_0 filmin O₂ ile temastaki tarafın basıncı (cm Hg) olarak tanımlanmaktadır.



- - - - - sıcaklık kontrollü bölge
- . - . - data ölçüm/transfer hattı
- MFC : kütle akış kontrol edici
- PT : basınç transduceri
- V_i : sabit hacimli ölçüm bölgesi

Şekil 3.5: Gaz geçirgenlik test sisteminin şematik gösterimi

Hazırlanan filmler gaz geçirgenlik testleri için, Koros tarafından önerilen [177] yüzey alanı 1.97 cm^2 olacak şekilde alüminyum film ile maskelenmiştir. Tüm ölçümler $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de, atmosferik basınçta O_2 beslenerek gerçekleştirilmiştir. Filmin sabit hacim tarafındaki basınç, bir gece boyunca sisteme vakum uygulanarak düşürülmüş (0.02 mmHg) ve takiben gaz geçirgenlik ölçümleri yapılmıştır.

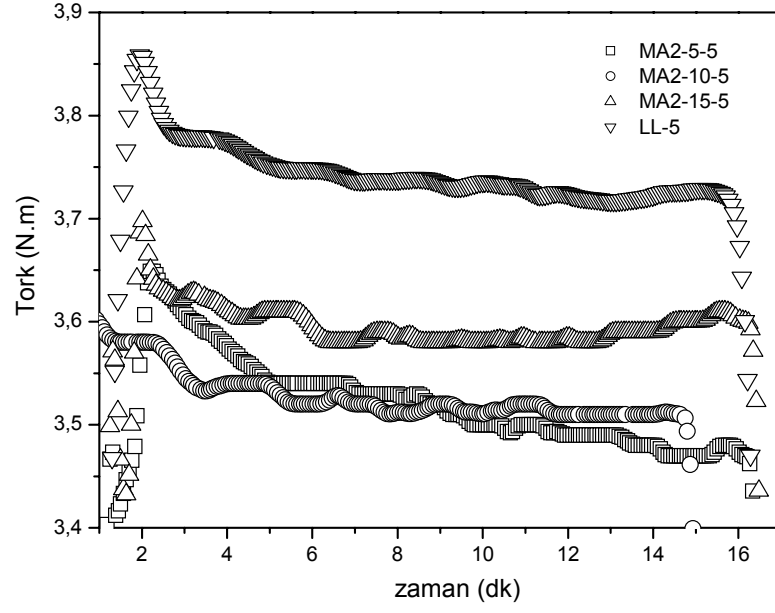
4. BULGULAR

4.1 ERİYİK HARMANLAMA

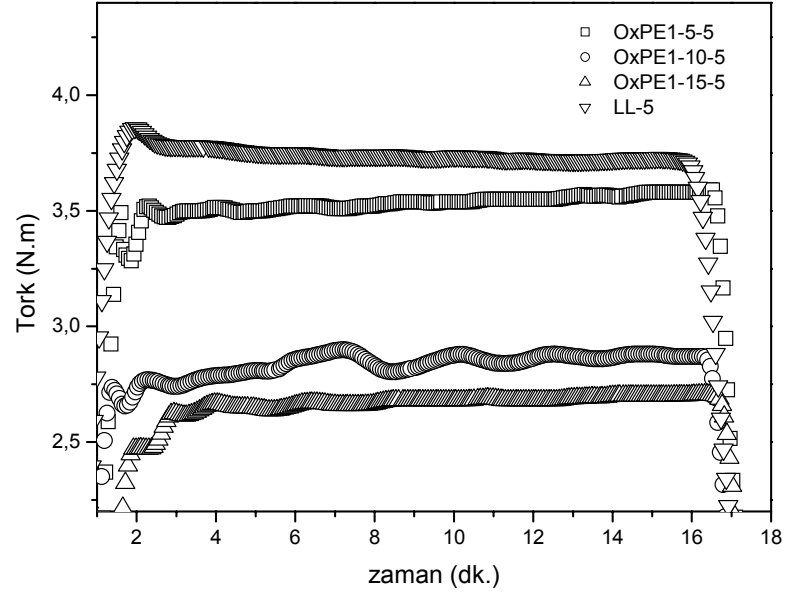
Micro-compounder cihazında (DACA) gerçekleştirilen eriyik harmanlama prosesinde, hazırlanan nanokompozitlerin polimer/uyumlaştırıcı/kil bileşimine bağlı olarak harmanlama tork (N.m) ve kuvvet (N) değişimi kaydedilmiştir. Bu kısımda örneklerin tork-zaman grafikleri verilerek, bileşime bağlı olarak harmanlama tork'undaki değişim tartışılacaktır. Ekstruderdeki tork değerleri nanokompozit hazırlama prosesinde, örnek üzerine etkiyen kesme kuvvetlerini yansıması bakımından eriyik harmanlama şartlarının mikroyapı oluşumuna etkileri hakkında önemli bilgiler vermektedir.

4.1.1 Farklı uyumlaştırıcı/kil oranları ile hazırlanan örneklerin tork-zaman değişimleri

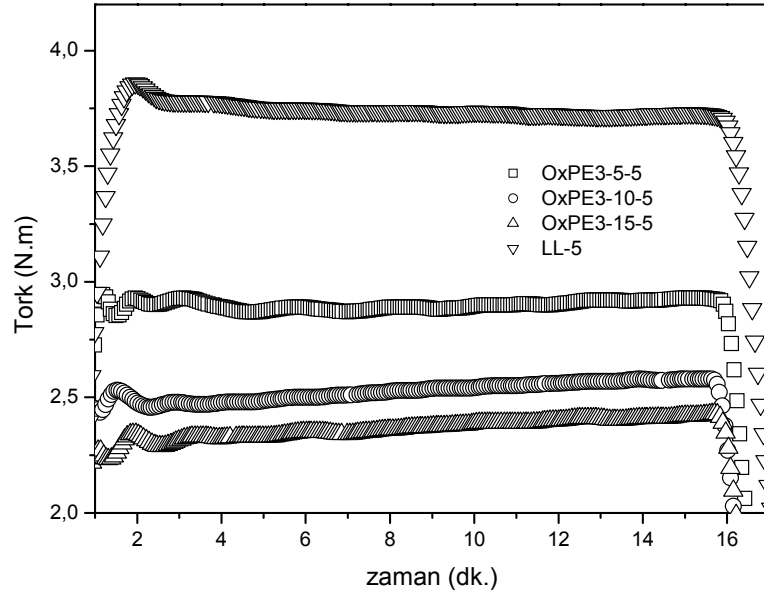
Şekil 4.1'de PE-g-MA2, Şekil 4.2'de OxPE1 ve Şekil 4.3'de OxPE3 uyumlaştırıcıları kullanılarak farklı uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin tork-zaman eğrileri verilmiştir. Tork eğrilerinde görüldüğü gibi, 5 phr org-kil içeren örneklerde, tüm uyumlaştırıcılar için proses torku, hiç uyumlaştırıcı kullanılmadığı ($\alpha=0$) durumdaki kontrol örneğinin (LL-5) hazırlandığı denemeden daha düşüktür. Ayrıca OxPE uyumlaştırıcıları için tork değerlerinin, PE-g-MA2 ile hazırlanan örneklerden kısmen daha düşük olduğu gözlenmiştir. PE-g-MA2 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan hazırlanan örnekler serisinde ise MA2-15-5 ($\alpha=3$) örneğinde, diğer bileşimlere göre tork değerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. OxPE1 ve OxPE3 serilerinde ise, harmanlama torku, bileşimdeki uyumlaştırıcı miktarı arttıkça azalmaktadır. Bu durumun OxPE'lerin görece düşük molekül ağırlığı ve buna bağlı olarak harmanlama sıcaklığında düşük eriyik viskozitesine sahip olmalarından kaynaklandığı söylenebilir. Tork-zaman eğrilerinde gözlenen bir diğer bulgu; PE-g-MA2 örnek serisinde torkun zamanla kısmen azalırken, OxPE serilerinde tork değerlerinin zamanla az da olsa artmalarıdır. Bu sonuca göre, farklı tipte uyumlaştırıcılar için, kil tabakalarının delaminasyon hızı ve mekanizmalarının farklı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.1: PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile farklı uyumlaştırıcı/org-kil (α) oranlarında hazırlanan örneklerin tork-zaman grafiği, (∇) $\alpha=0$, (\square) $\alpha=1$, (\circ) $\alpha=2$, (Δ) $\alpha=3$.



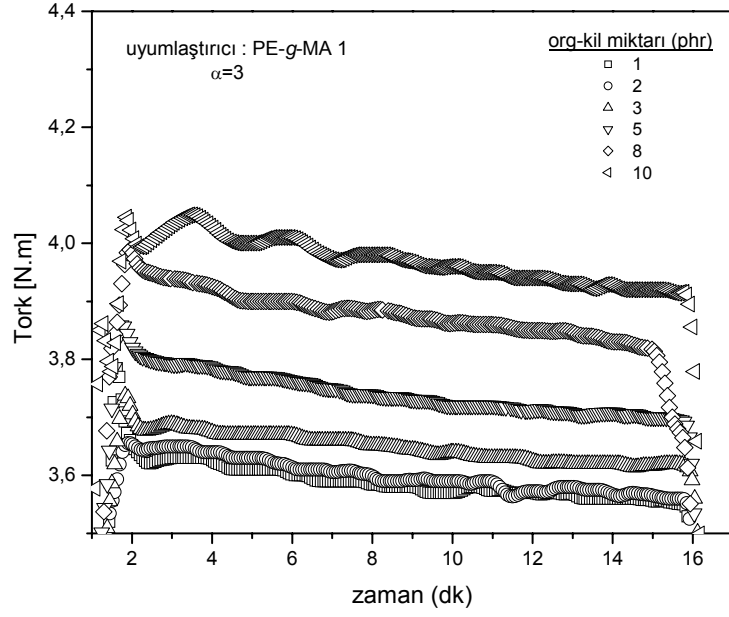
Şekil 4.2: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile farklı uyumlaştırıcı/org-kil (α) oranlarında hazırlanan örneklerin tork-zaman grafiği, (∇) $\alpha=0$, (\square) $\alpha=1$, (\circ) $\alpha=2$, (Δ) $\alpha=3$.



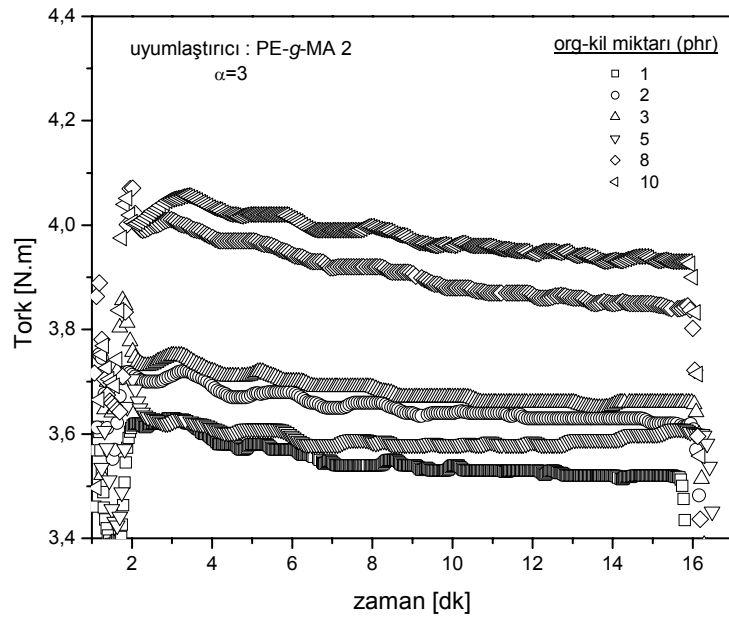
Şekil 4.3: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile farklı uyumlaştırıcı/org-kil (α) oranlarında hazırlanan örneklerin tork-zaman grafiği, (∇) $\alpha=0$, (\square) $\alpha=1$, (\circ) $\alpha=2$, (Δ) $\alpha=3$.

4.1.2 Sabit uyumlaştırıcı/kil oranı ($\alpha=3$) ile hazırlanan örneklerin tork-zaman değişimleri

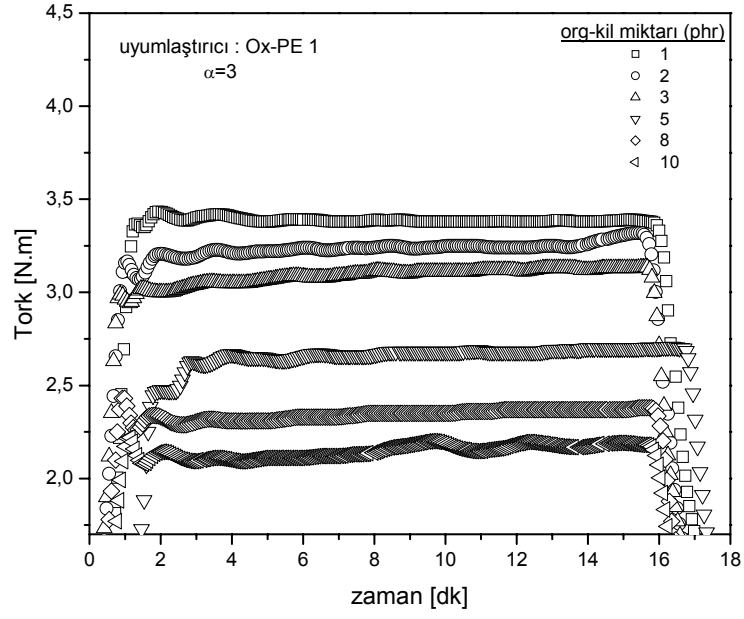
Farklı uyumlaştırıcılar kullanılarak ve farklı kil oranlarında hazırlanan nanokompozit örneklerinin tork-zaman grafikleri Şekil 4.4-Şekil 4.8' de görülmektedir. Ayrıca, uyumlaştırıcı tipinin harmanlama torkuna etkisinin karşılaştırılabilmesi için, 5 ve 10 phr org-kil içeren örneklerin tork-zaman değişim eğrileri verilmiştir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10' da, sırasıyla 5 phr ve 10 phr org-kil içeren ve maleik anhidrit graftlı polietilen uyumlaştırıcılar (PE-g-MA1 ve PE-g-MA2) ile hazırlanmış örneklerin tork grafikleri, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12' de ise sırasıyla 5 phr ve 10 phr org-kil içeren ve okside polietilen uyumlaştırıcılar (Ox-PE1, Ox-PE2 ve Ox-PE3) ile hazırlanmış örneklerin tork grafikleri görülmektedir.



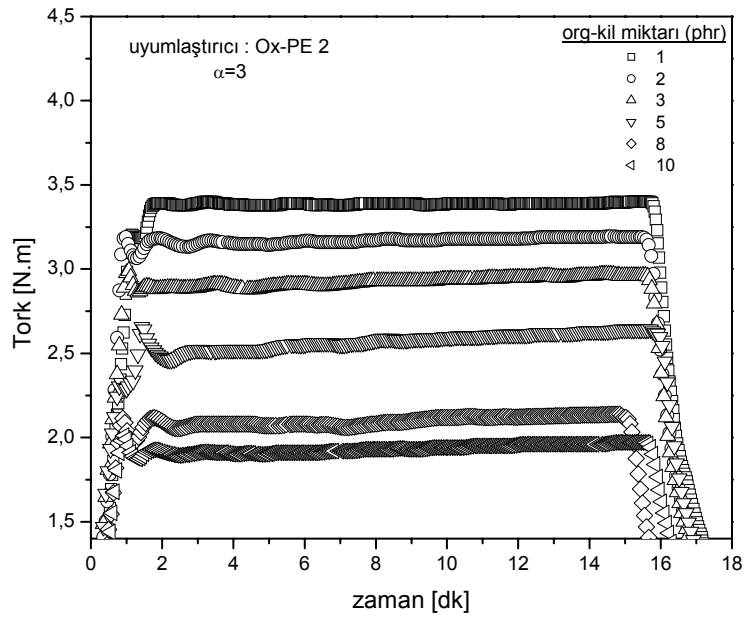
Şekil 4.4: PE-g-MA 1 uyumlaştırıcısı ile hazırlanmış farklı miktarlarda org-kil içeren örneklerin tork-zaman grafiği



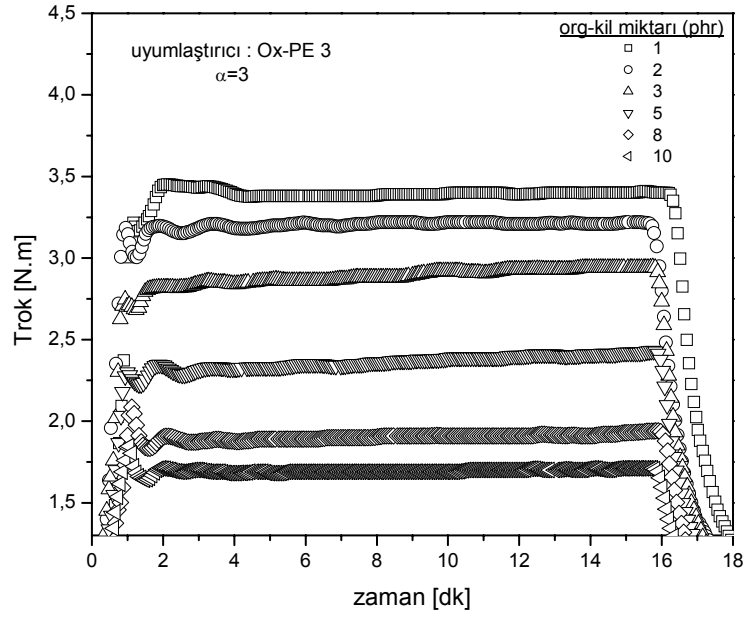
Şekil 4.5: PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile hazırlanmış farklı miktarlarda org-kil içeren örneklerin tork-zaman grafiği



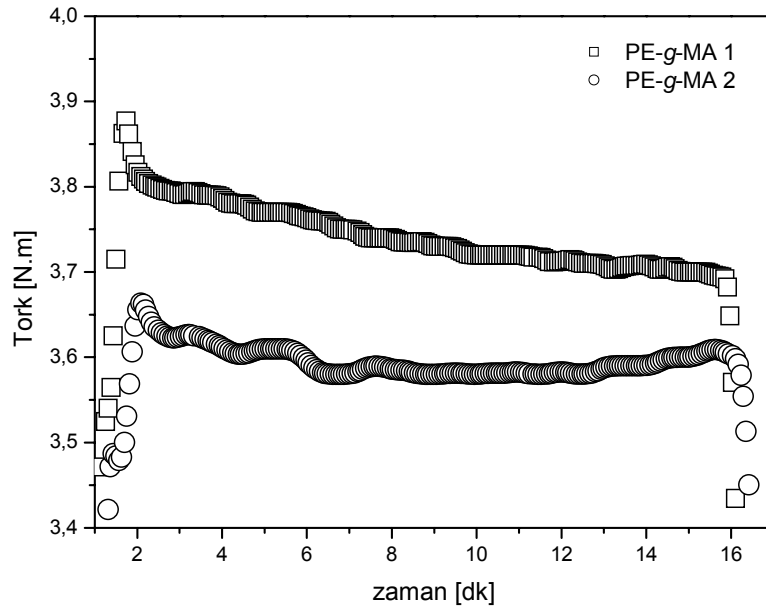
Şekil 4.6: Ox-PE 1 uyumlaştırıcısı ile hazırlanmış farklı miktarlarda org-kil içeren örneklerin tork-zaman grafiği



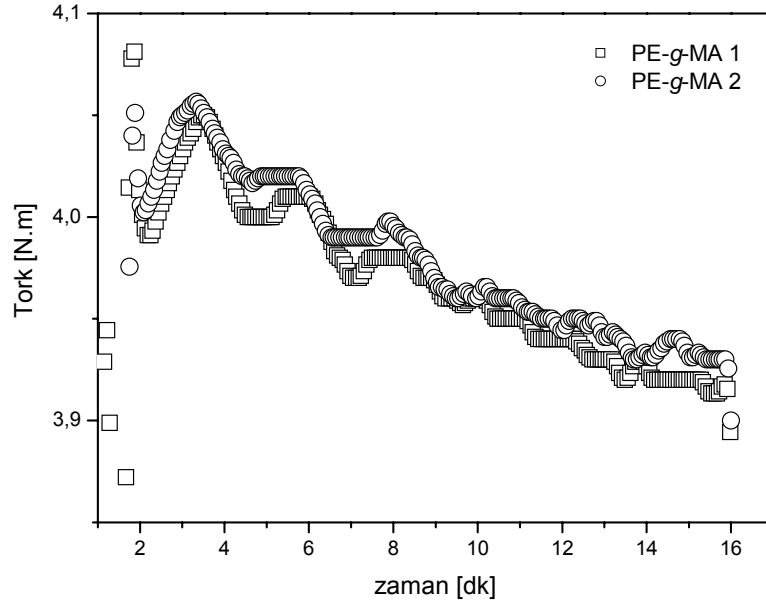
Şekil 4.7: Ox-PE 2 uyumlaştırıcısı ile hazırlanmış farklı miktarlarda org-kil içeren örneklerin tork-zaman grafiği



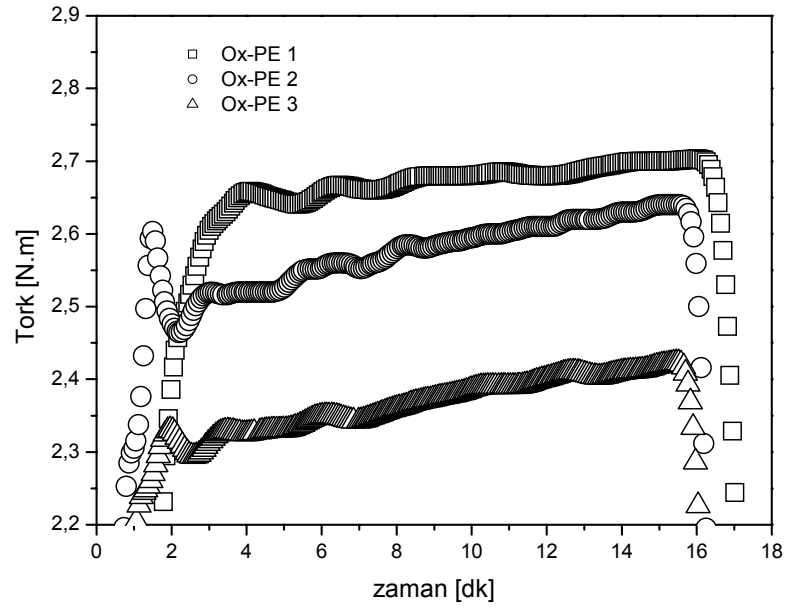
Şekil 4.8: Ox-PE 3 uyumlaştırıcısı ile hazırlanmış farklı miktarlarda org-kil içeren örneklerin tork-zaman grafiği



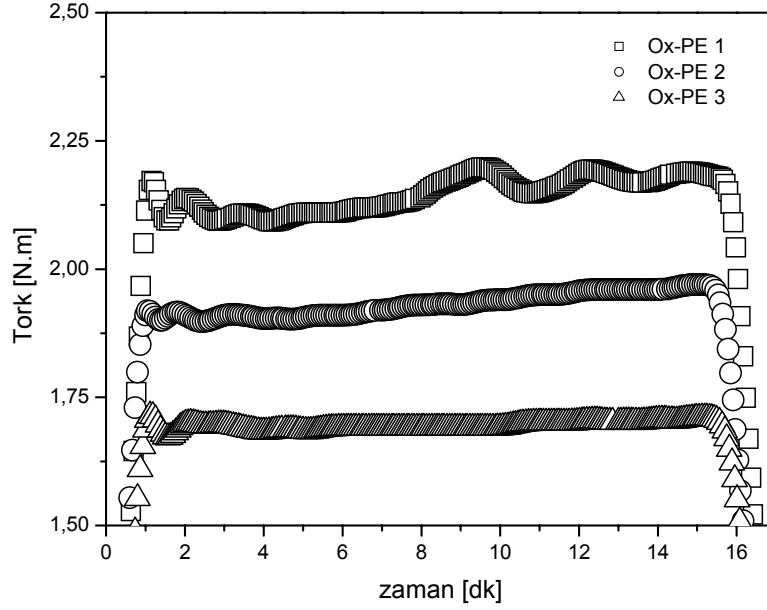
Şekil 4.9: 5 phr org-kil içeren ve PE-g-MA uyumlaştırıcıları ile hazırlanmış örneklerin tork-zaman grafiği



Şekil 4.10: 10 phr org-kil içeren ve PE-g-MA uyumlaştırıcıları ile hazırlanmış örneklerin tork-zaman grafiği



Şekil 4.11: 5 phr org-kil içeren ve Ox-PE uyumlaştırıcıları ile hazırlanmış örneklerin tork-zaman grafiği



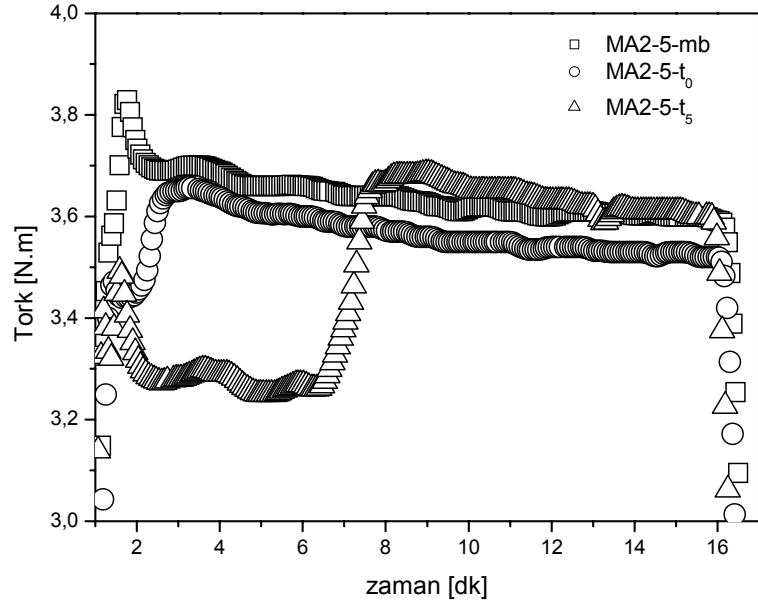
Şekil 4.12: 10 phr org-kil içeren ve Ox-PE uyumlaştırıcıları ile hazırlanmış örneklerin tork-zaman grafiği

Sabit kil miktarında uyumlaştırıcı oranının değiştiği örneklerin tork değişimlerine benzer olarak, bu örneklerde de kil oranı, uyumlaştırıcı tipi ve miktarına bağlı olarak harmanlama torkunun farklı seviyelerde olduğu ve zamanla farklı değişimler gösterdiği tesbit edilmiştir. MA1 ve MA2 serilerinde kil ve uyumlaştırıcı miktarı arttıkça, proses torku da artmaktadır. Diğer yandan, OxPE serilerinde ise tam tersi bir durum gözlenmektedir. Ayrıca, Şekil 4.9 ve Şekil 4.11’de, sabit bir org-kil oranındaki örnekler için kullanılan uyumlaştırıcıların fonksiyonallitesi (*%MA oranı yada AI*) arttıkça harmanlama torkunun azaldığı görülmektedir. Bu durum, kullanılan uyumlaştırıcıların fonksiyonallitesindeki artmanın, genellikle molekül ağırlıklarındaki azalmayla birlikte gerçekleşmesi ile açıklanabilir. Poliolefinlere maleik anhidrit (MA) aşılmasının genellikle eriyik fazında radikal başlatıcılar (DCP, H₂O₂ gibi) kullanılarak gerçekleştirildiği modifikasyon reaksiyonlarında, kullanılan radikal verici bileşiklerin miktarındaki artmanın, aşı oranlarında ve fonksiyonallitedeki artma yanında, daha düşük molekül ağırlıklı polimerlerin oluşumuna yol açtığı bilinmektedir. Aynı şekillerde, PE-g-MA tipinde uyumlaştırıcıların kullanıldığı örneklerde torkun zamanla azalma eğilimi sergilemesine karşın, OxPE serilerinde artması da, daha belirgin olarak gözlenmektedir. Bu sonuç, PE-g-MA uyumlaştırıcıları için, kil tabakalarının

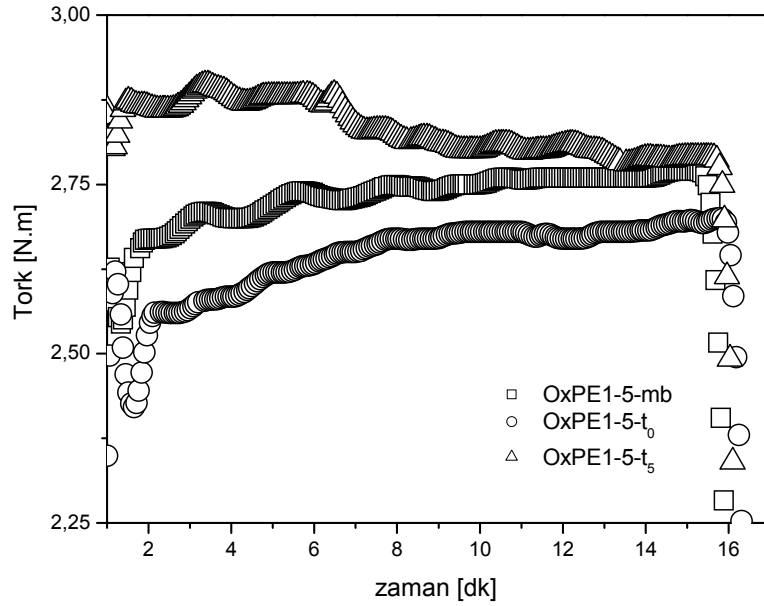
delaminasyonunun oldukça hızlı olduğu ve eriyik harmanlama prosesinin hemen başında mikro yapı oluşumunun gerçekleşerek torkun kararlı hale yaklaştığı şeklinde yorumlanmaktadır. Diğer yandan, OxPE ile hazırlanan örneklerde ise, kil tabakalarının kısmen daha yavaş delaminasyona uğradıkları ve tabaka yığılımlarının bölünmesi ile harmanlama torkunun zamanla arttığı düşünülmektedir. Kil miktarı 10 phr' ye çıktığında, (Şekil 4.10) PE-g-MA1 ve PE-g-MA2 kullanılan örnekler arasında tork farkı olmadığı ve proses sıcaklığında eriyik viskozitelerinin aynı olduğu gözlenmiştir. Yüksek org-kil miktarlarında, kil miktarının da eriyik viskozitesini etkilediği ve bu iki uyumlaştırıcı arasında, harmanlama süreci sırasında eriyik viskozitesine yansıyan yapısal farklılıkların dolgu fazı tarafından bastırıldığı söylenebilir. 5 ve 10 phr org-kil içeren, OxPE uyumlaştırıcılarla hazırlanmış örneklerde (Şekil 4.11, Şekil 4.12) ise, uyumlaştırıcının molekül ağırlığındaki azalma ile eriyik torkunun azalması ve zamanla torkdaki artma da açıkça görülmektedir.

4.1.3 Sabit uyumlaştırıcı/kil oranı ($\alpha=2.5$) ve farklı harmanlama şartlarında hazırlanan örneklerin tork-zaman değişimleri

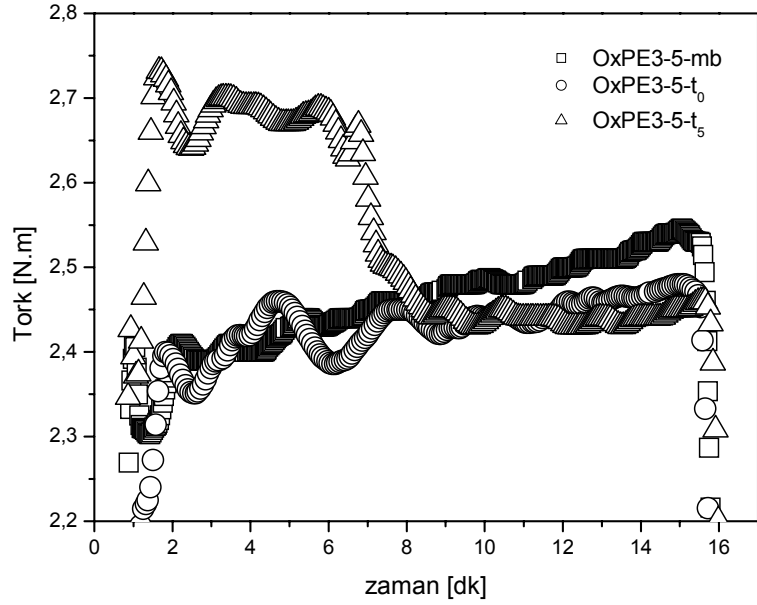
Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15'de sırasıyla, PE-g-MA2, OxPE2 ve OxPE3 uyumlaştırıcıları kullanılarak, sabit uyumlaştırıcı/org-kil ($\alpha=2.5$) oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanmış örneklerin tork-zaman grafikleri görülmektedir. Tüm örneklerin bileşimi; 82.5 LLDPE/12.5 uyumlaştırıcı/5 org-kil olacak şekilde hazırlanmıştır. Masterbatch yöntemi ile hazırlanan örnekler, Tablo 3.6' da bileşimleri verilen masterbatch'lerin, 4:1 oranında LLDPE ile aynı proses şartlarında harmanlanması ile hazırlanmıştır. Org-kilin örneklere sonradan ilave edildiği denemelerde ise polimer ve uyumlaştırıcı 5 dk süreyle harmanlandıktan sonra org-kil ekstrudere beslenmiştir. Daha sonraki bölümlerden bu örneklerin reolojik davranışları ve mikro yapılarının aydınlatılmasına ilişkin test sonuçları değerlendirilirken, örnekler için ekstruderdeki tüm proses şartları aynı olmakla birlikte, masterbatch yöntemi ile hazırlanan örneklerde (*uyumlaştırıcı-5-mb*) org-kilin toplam proses süresinin 30 dk., tek kademede hazırlanan örneklerde (*uyumlaştırıcı-5-t₀*) 15 dk., kilin önceden harmanlanmış polimer/uyumlaştırıcı harmanına katıldığı örneklerde (*uyumlaştırıcı-5-t₅*) ise 10 dk. olduğu dikkate alınmalıdır.



Şekil 4.13: 5 phr org-kil içeren ve PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile farklı harmanlama şartlarında hazırlanmış örneklerin tork-zaman grafiği



Şekil 4.14: 5 phr org-kil içeren ve OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile farklı harmanlama şartlarında hazırlanmış örneklerin tork-zaman grafiği



Şekil 4.15: 5 phr org-kil içeren ve OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile farklı harmanlama şartlarında hazırlanmış örneklerin tork-zaman grafiği

Yukarıda verilen tork-zaman eğrilerinde, en dikkat çekici sonuç olarak, kilin prosesin 5. dakikasında polimer/uyumlaştırıcı ön-harmanına ilave edildiği örneklerin eriyik tork davranışlarında uyumlaştırıcı tipine göre farklı davranış sergilemesi olmuştur. Şekil 4.13’de görüldüğü gibi, prosesin 5. dakikasında polimer/uyumlaştırıcı harmanına kil katıldığında, proses torku aniden yükselmektedir. Bu sonuç yukarıda belirtilen hızlı delaminasyon düşüncesini de doğrulamaktadır. PE-g-MA uyumlaştırıcısı için kil tabakaları çok hızlı delaminasyon olmakta ve mikro yapı oluşumu henüz prosesin ilk adımlarında oluşmaktadır. Tabakaların delaminasyonu ile kil tabakaları ile polimer harmanı arasındaki arayüzey etkileşimlerinin hemen arttığı ve bu durumun eriyik prosesinin torkunu arttırdığı söylenebilir.

Şekil 4.14 ve 4.15’de farklı proses şartları için tork-zaman eğrileri görülen, OxPE1 ve OxPE3 ile hazırlanan örneklerde ise tam tersi bir durum söz konusudur. Her iki uyumlaştırıcı için de, polimer/uyumlaştırıcı harmanına kil ilavesi beklenmedik şekilde proses torkunda azalmaya sebep olmuştur. Torkdaki bu düşüş, polimer/uyumlaştırıcı ön harmanında fonksiyonel grup miktarı bakımından en fazla grup içeren polimer fazı

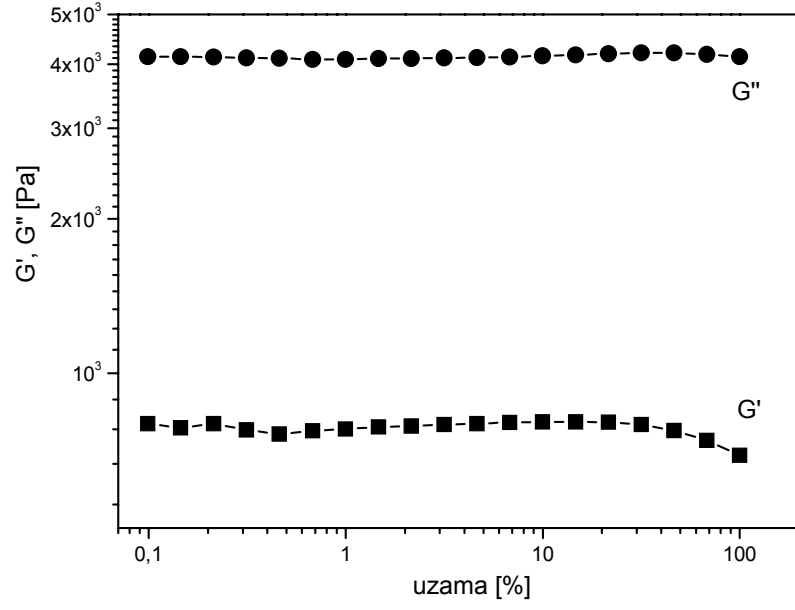
olmasına rağmen özellikle daha düşük molekül ağırlığı ve eriyik viskozitesine sahip olan OxPE3 ile hazırlanan örnekte daha belirgindir.

4.2 REOLOJİ

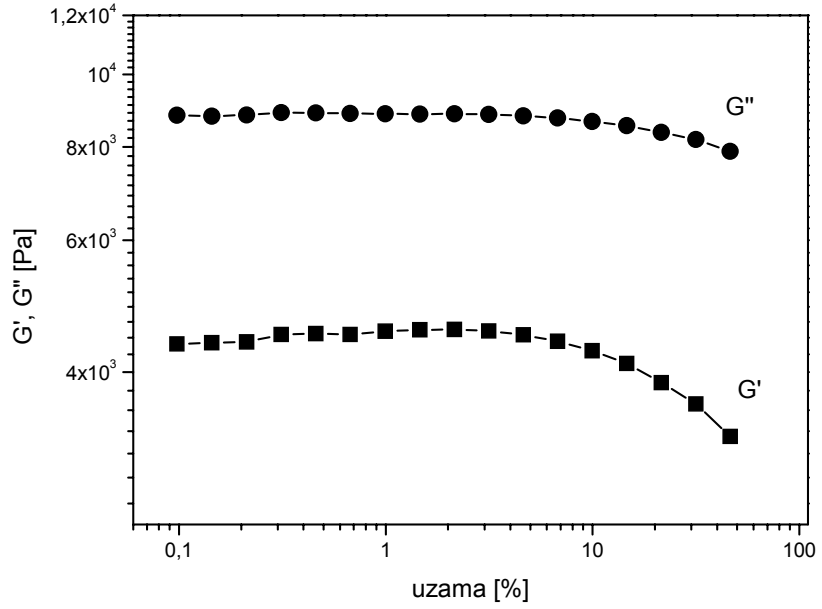
4.2.1 Farklı uyumlaştırıcı/kil oranları ile hazırlanan örneklerin uzama testi sonuçları

Hazırlanan örneklerin viskoelastik davranışlarının incelendiği reoloji testlerinde öncelikle uzama testi sonuçları verilmiştir. Şekil 4.16' de uyumlaştırıcı kullanılmadan hazırlanan ve ağırlıkça %5 org-kil içeren kontrol örneğinin (LL-5) uzama testi sonuçları verilmiştir. Bu örnekte, saklanan modülün (G'), kayıp modülden (G'') çok daha düşük olduğu ve örneğin saklanan modülünün geniş bir uzama bölgesinde sabit olduğu görülmektedir. Bu bölge, viskoelastik malzemelerin reolojik karakterizasyonlarında, lineer viskoelastik yada Newtonian davranışın gözlemlendiği bölge olarak tanımlanır. Yüksek uzama değerlerinde (yada kesme kuvvetleri etkisinde, *shear rate*) viskoelastik malzemeler Newtonian davranıştan saparak non-Newtonian davranış gösterirler ve modül yada viskozite değerleri hızla azalır. LL-5 örneği için, Newtonian plato ~ %80 uzamaya kadar gitmektedir.

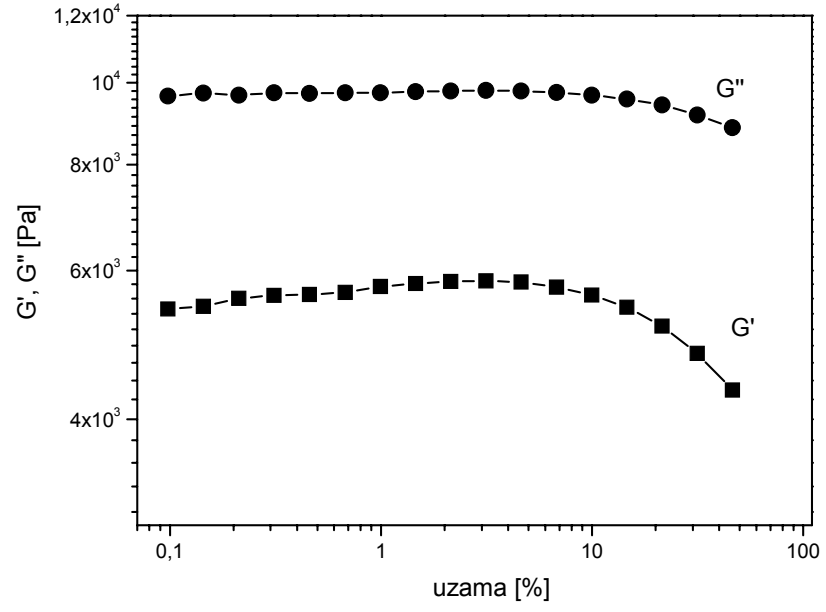
Şekil 4.17-4.19' de, farklı miktarlarda PE-g-MA2 ve ağırlıkça %5 org-kil kullanılarak, farklı uyumlaştırıcı/kil oranlarında ($\alpha=1$, $\alpha=2$ ve $\alpha=3$) hazırlanan örneklere ait uzama testi sonuçları verilmiştir. Uzama testi grafiklerinde saklanan modül (G') ve kayıp modül (G'') ün uzama ile değişimi görülmektedir. Düşük uzama bölgesinde modülün (G') değişmediği, yani örneklerin Newtonian davranış sergiledikleri, fakat belirli bir uzama değerinden sonra saklanan ve kayıp modülde düşme olduğu tesbit edilmiştir. Bu davranış, örneklerin reolojik davranışının lineer (Newtonian) davranıştan non-lineer (non-Newtonian) bölgeye geçtiğini belirtmektedir. Ayrıca, G' nün polimer-kil nanokompozit örneklerinin viskoelastik davranışlarını incelemede daha belirgin sonuçlar verdiği bilindiğinden, Şekil 4.20' de bu örneklerin saklanan modül değerleri, uyumlaştırıcı oranına bağlı olarak, LL-5 örneğinin modül değeri ile karşılaştırılmıştır. Uyumlaştırıcı oranının artmasıyla, plato modülünde bir miktar artmanın olduğu ve non-Newtonian uzama bölgesine geçişin, uyumlaştırıcı kullanılmayan kompozit örneğine (LL-5) göre, daha düşük uzama değerlerinde görüldüğü tesbit edilmiştir.



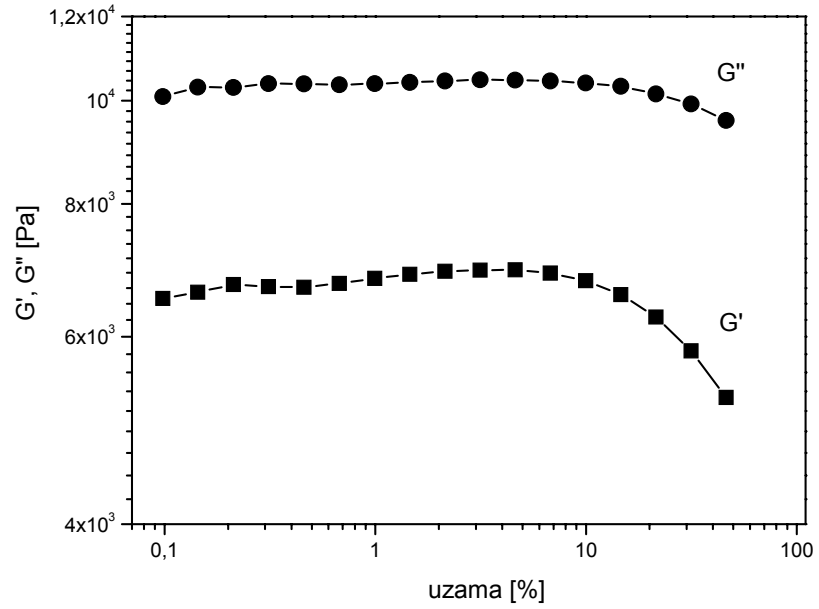
Şekil 4.16: LL-5 örneğinin uzama testi, [modül G' , G'' - uzama $\gamma\%$] grafiği



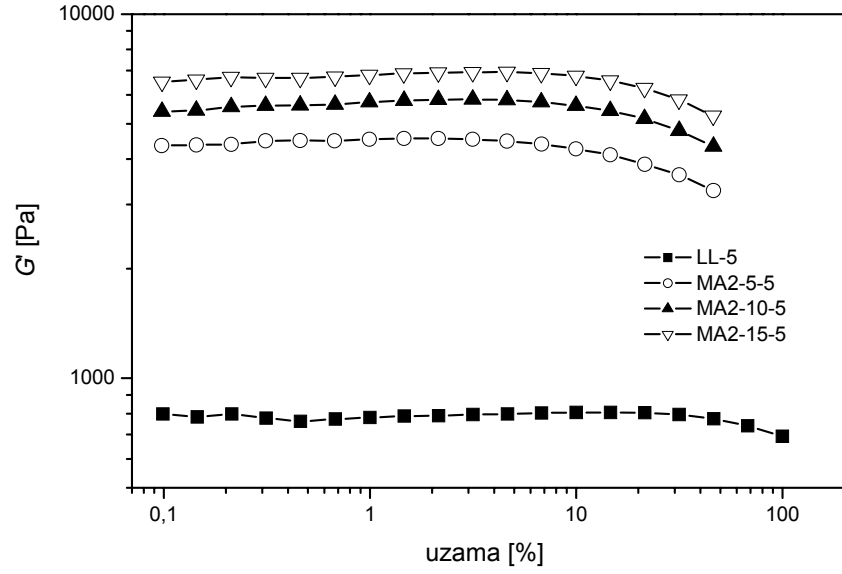
Şekil 4.17: MA2-5-5 örneğinin uzama testi, [modül G' , G'' - uzama $\gamma\%$] grafiği



Şekil 4.18: MA2-10-5 örneğinin uzama testi, [modül G' , G'' - uzama $\gamma\%$] grafiği

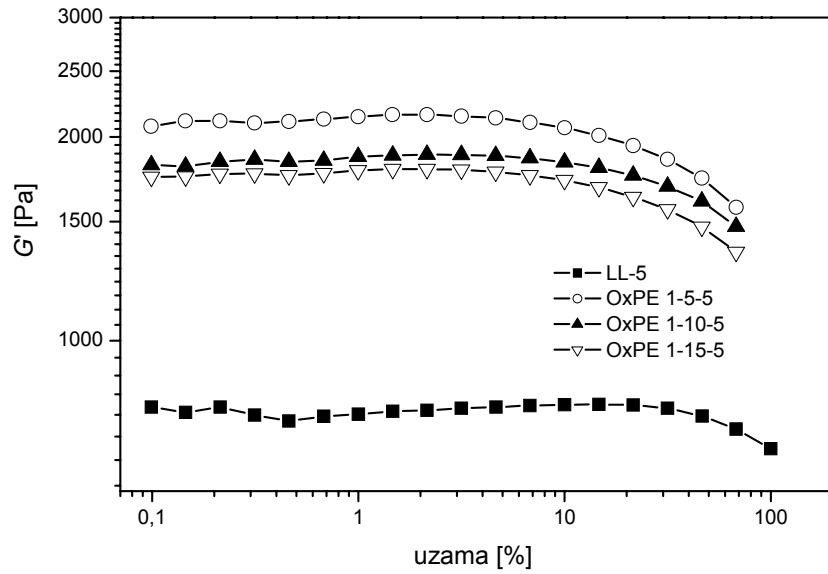


Şekil 4.19: MA2-15-5 örneğinin uzama testi, [modül G' , G'' - uzama $\gamma\%$] grafiği

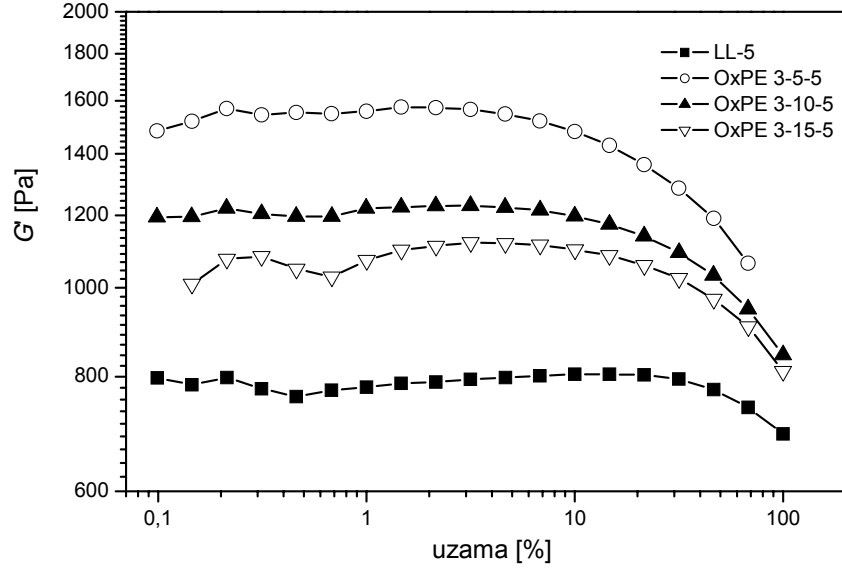


Şekil 4.20: 5 phr org-kil ve farklı oranlarda PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') uzama ile değişimi

Şekil 4.21' de OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile, Şekil 4.22' de ise OxPE3 uyumlaştırıcısı ile, farklı uyumlaştırıcı/kil oranlarında hazırlanan örneklerin saklanan modülleri, LL-5 örneği ile karşılaştırılmaktadır.



Şekil 4.21: 5 phr org-kil ve farklı oranlarda OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') uzama ile değişimi



Şekil 4.22: 5 phr org-kil ve farklı oranlarda OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') uzama ile değişimi

Ayrıca her üç uyumlaştırıcı ile hazırlanan örneklerin plato modül (G'_p) değerleri Tablo 4.1'de görülmektedir.

Tablo 4.1
Farklı uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin plato modülü (G'_p) değerleri

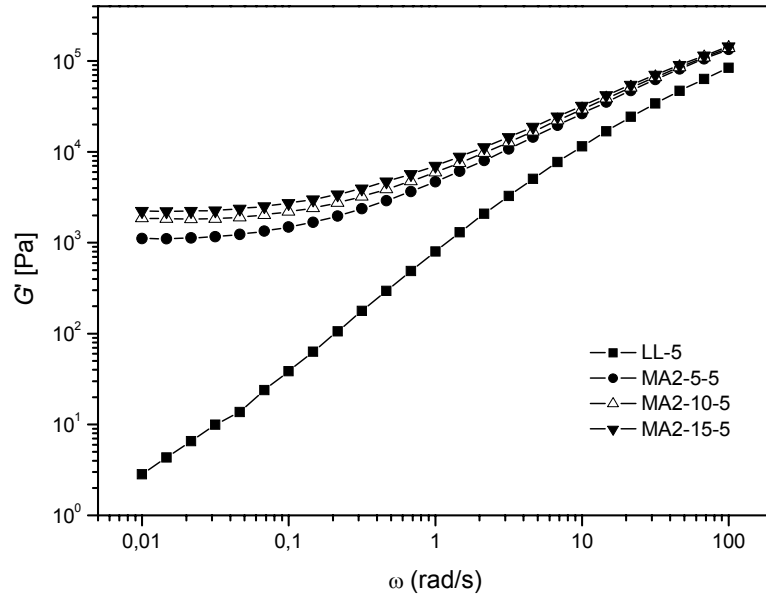
Örnek	G'_p (Pa)
LL-5	802
MA2-5-5	4550
MA2-10-5	5790
MA2-15-5	6910
OxPE1-5-5	2150
OxPE1-10-5	1880
OxPE1-15-5	1787
OxPE3-5-5	1565
OxPE3-10-5	1226
OxPE3-15-5	1110

Tablodaki değerlerden, uyumlaştırıcı kullanılan tüm örneklerin saklanan modül (G') değerlerinin LL-5 örneğinin modül değerinden daha yüksek olduğu görölmektedir. Bu durum uyumlaştırıcı kullanımının kil tabakaları ile polimer fazı arasındaki etkileşimleri önemli ölçüde arttırdığı ve kil tabakalarının polimer fazı içinde dağılmasına yol açarak, örneklerin elastik özelliklerinde artmaya sebep olduğunu göstermektedir. PE-g-MA2 ile hazırlanan örneklerde, uyumlaştırıcı/kil oranının artmasının kil dağılımının daha da iyileştirerek modülde artmaya sebep olduğu tesbit edilmiştir. Fakat OxPE1 ve OxPE3 uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerde, uyumlaştırıcı miktarının artması plato modülünde azalmaya sebep olmaktadır. Bu azalma OxPE3 ile hazırlanan örneklerde OxPE1 ile hazırlanan örneklere oranla daha belirgindir. Bu durum bu uyumlaştırıcıların düşük moleköl ağırlıkları ve düşük eriyik viskozitelerinden kaynaklandığı düşünölmektedir. OxPE yapısındaki uyumlaştırıcıların örnek bileşimindeki miktarının kil dağılımına etkileri, daha sonraki bölümlerde diğer yapısal analiz yöntemleri ile birlikte değerlendirilecektir.

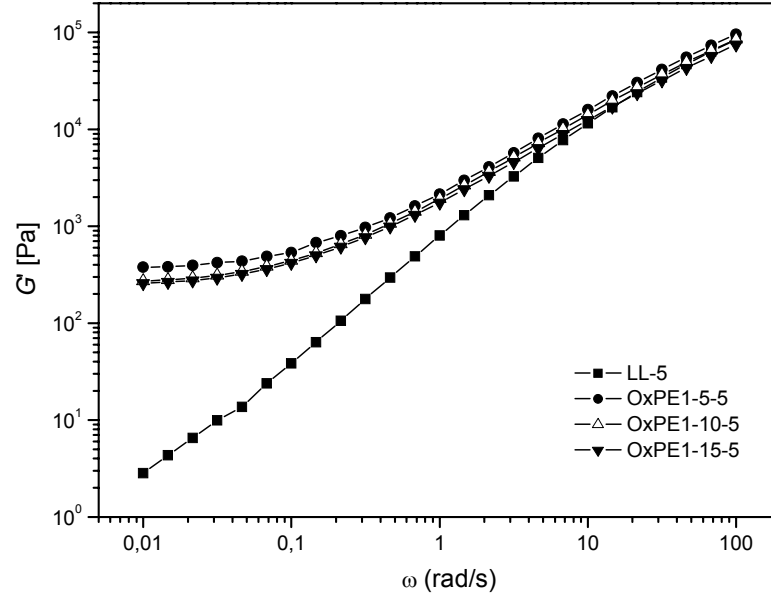
4.2.2 Farklı uyumlaştırıcı/kil oranları ile hazırlanan örneklerin frekans testi sonuçları

Şekil 4.23, 4.24 ve 4.25’ de sırasıyla, PE-g-MA2, OxPE1 ve OxPE3 uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örnek serilerine ait frekans testi sonuçları görülmektedir. Örneklerin farklı frekanslarda uygulanan salınımlı deformasyon kuvvetleri karşısındaki reolojik davranışlarının belirlendiği frekans testinde G' , G'' , dinamik viskozite (η^*) ve faz farkı ($\text{Tan}\delta$) değerleri kaydedilmiştir. Frekans testleri, uzama testinde kaydedilen lineer viskoelastik uzama sınırları içinde ($\gamma=0.02$) gerçekleştirilmiştir. Bu örnek serileri için modül ve viskozitenin frekansın fonksiyonu olarak değişimi verilmiştir. (*Rotasyonel reometrelerde frekans testleri, pratik olması bakımından genellikle yüksek frekanstan (100 rad/s) düşük frekansa (0.01 rad/s) doğru uygulandığı için, frekans testi grafiklerinin de sağdan sola doğru okunması ve değerlendirilmesi daha uygundur.*)

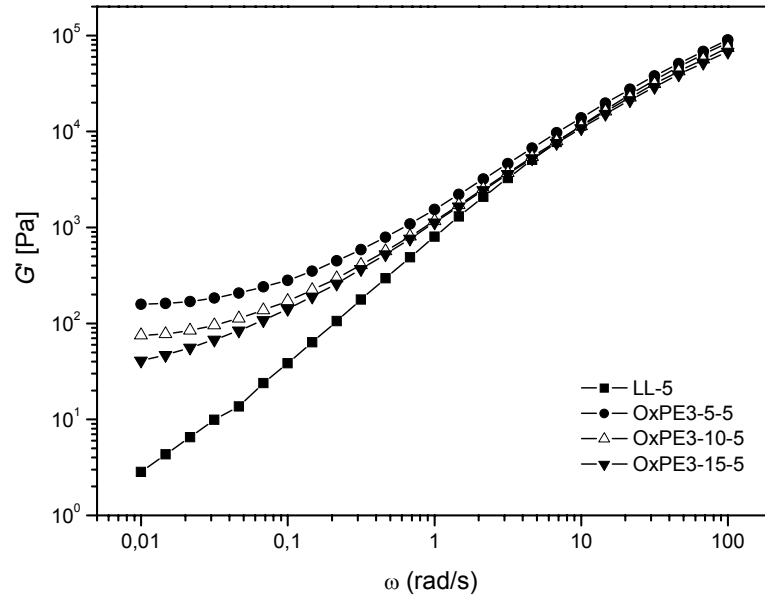
Şekil 4.26, 4.27 v3 4.28’ de ise bu örnek serilerinin viskozite-frekans grafikleri PE-g-MA2, OxPE1 ve OxPE3 sırasıyla verilmiştir.



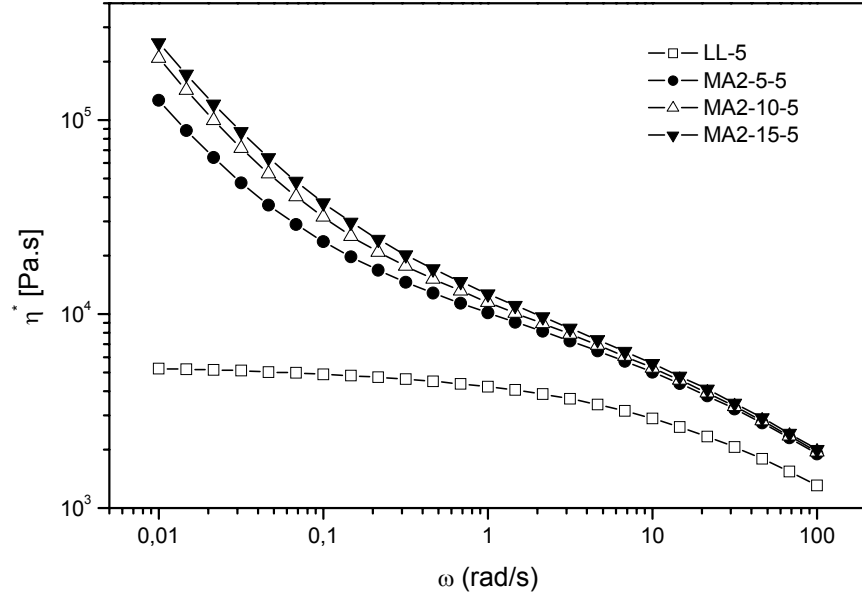
Şekil 4.23: 5 phr org-kil ve farklı oranlarda PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') frekans (ω) ile değişimi



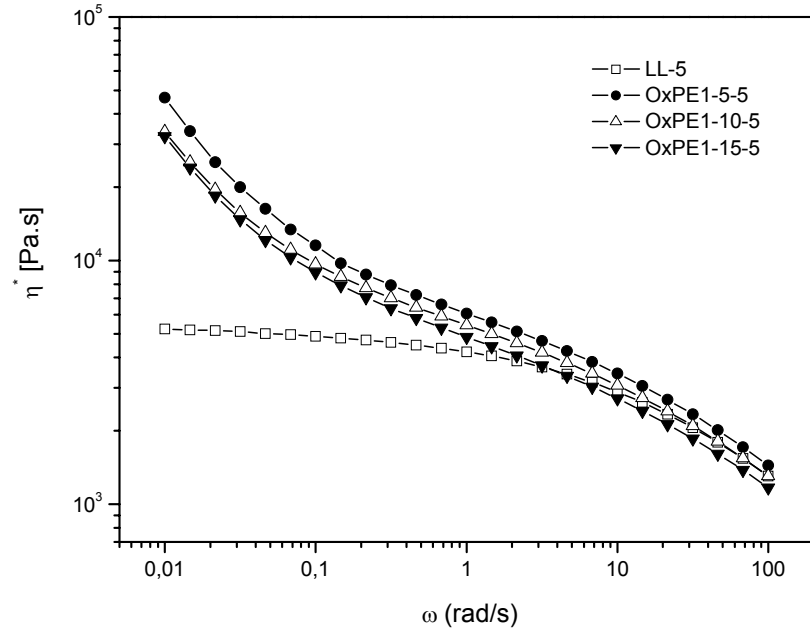
Şekil 4.24: 5 phr org-kil ve farklı oranlarda OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') frekans (ω) ile değişimi



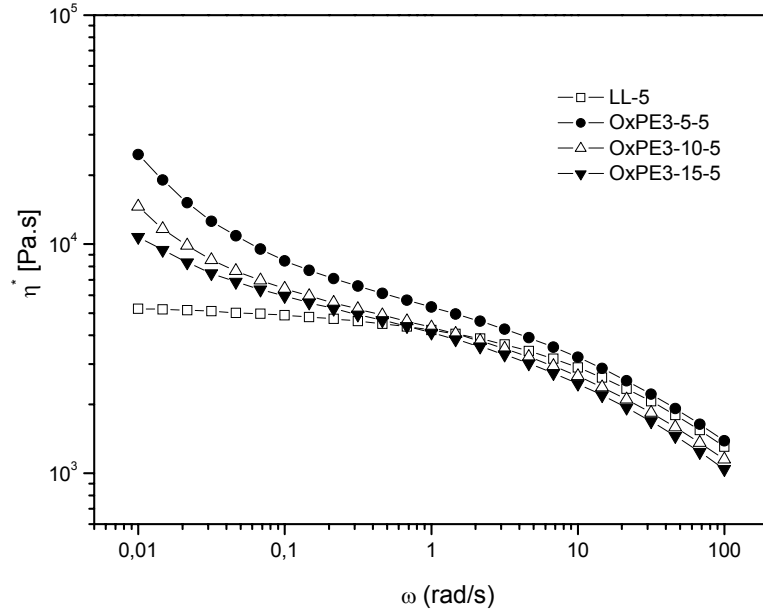
Şekil 4.25: 5 phr org-kil ve farklı oranlarda OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') frekans (ω) ile değişimi



Şekil 4.26: 5 phr org-kil ve farklı oranlarda PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde dinamik viskozitenin (η^*) frekans (ω) ile değişimi



Şekil 4.27: 5 phr org-kil ve farklı oranlarda OxPE1 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde dinamik viskozitenin (η^*) frekans (ω) ile değişimi



Şekil 4.28: 5 phr org-kil ve farklı oranlarda OxPE3 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde dinamik viskozitenin (η^*) frekans (ω) ile değişimi

Her üç uyumlaştırıcı ile hazırlanan farklı bileşimlerdeki tüm örneklerin yüksek frekanslardaki modül değerleri birbirlerine çok yakın, yani bileşimden bağımsızdır. Bu sonuç, yüksek frekanslarda örneklerin daha çok viskoz özelliklerinin belirgin olduğu ve bu özelliklerin de, polimer fazından kaynaklandığını göstermektedir.

Düşük frekanslarda ise örneklerin modül değerleri bileşime bağlı olarak artmakta ve plato davranışı sergilemektedir. Homopolimerlerin düşük frekanslardaki saklanan modülleri frekansın karesiyle ($G' \propto \omega^2$), kayıp modülleri ise frekansın 1. kuvveti ile ($G'' \propto \omega^1$) orantılıdır. Yani bu bölgede saklanan modülde hızlı bir düşüş gözlenir (*eğim* : -2). Polimerlerin karakteristik gevşeme davranışına özgü bu ilişkinin benzeri, LL-5 örneğinin modül-frekans eğrisinde görülmekte fakat kompozit örnekleri için G' nün düşük frekanslardaki eğiminin azaldığı, hatta PE-g-MA2 ve OxPE1 örnek serileri için, frekanstan bağımsız hale geldiği ($G' \propto \omega^0$) görülmektedir. Katı-faz yada yalancı katı-faz davranışı olarak tanımlanan bu durum, kil tabakaları ile polimer fazı arasındaki etkileşimleri belirtmektedir. Plato modülünün şiddeti ve bileşime göre değişimi, nanokompozit örneklerinde kil dağılımının derecesini göstermektedir. Bu

sonuçlara göre, aynı bileşimdeki örnekler için kil dağılımının PE-g-MA2>OxPE1>OxPE3 sırasıyla kötüleştiği söylenebilir.

Örneklerin düşük frekanslardaki katı-faz davranışı, benzer şekilde viskozite-frekans grafiklerinde de görülmektedir. Örneklerin düşük frekanslardaki viskoziteleri, LL-5 örneğine göre hızlı bir artış göstermektedir. Yüksek frekanslarda ise OxPE1 ve OxPE3 serisi örneklerin viskoziteleri LL-5 örneğinin viskozitesi ile aynı mertebelindedir. Örneklerin, tüm frekans aralığı boyunca düşük ve yüksek frekanslardaki viskoziteleri ve viskozite oranları Tablo 4.2 de görülmektedir.

Tablo 4.2

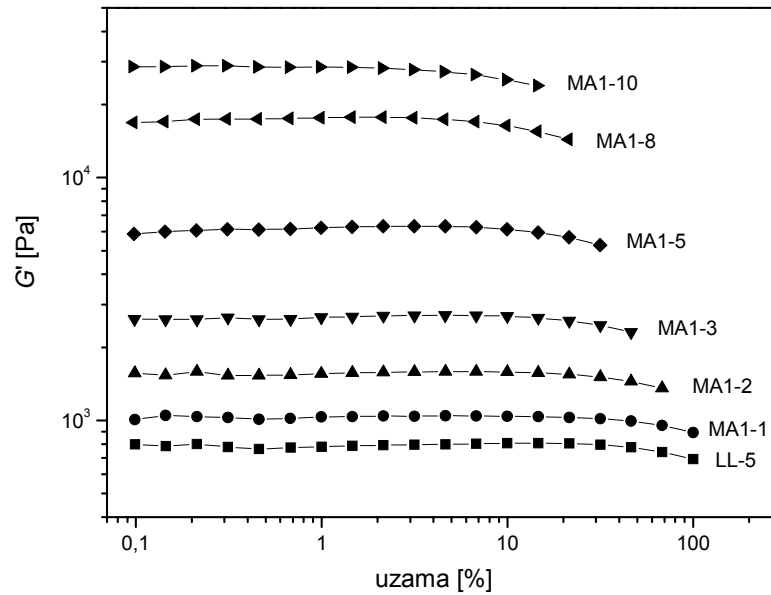
Farklı uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin yüksek ($\eta_{\omega=100}$) ve düşük frekans ($\eta_{\omega=0.01}$) viskoziteleri ve viskozite oranları ($\eta_r = \eta_{\omega=0.01} / \eta_{\omega=100}$)

Örnek	$\eta_{\omega=100}$ (Pa.s)	$\eta_{\omega=0.01}$ (Pa.s)	η_r
LL-5	1305.0	5231	4.0
MA2-5-5	1900.6	126080	66.3
MA2-10-5	1948.2	208170	106.8
MA2-15-5	2003.3	249580	124.8
OxPE1-5-5	1443.4	46591	32.3
OxPE1-10-5	1303.7	33808	25.9
OxPE1-15-5	1169.2	32336	27.7
OxPE3-5-5	1384.8	24603	17.8
OxPE3-10-5	1148.6	16620	14.5
OxPE3-15-5	1042.6	10758	10.3

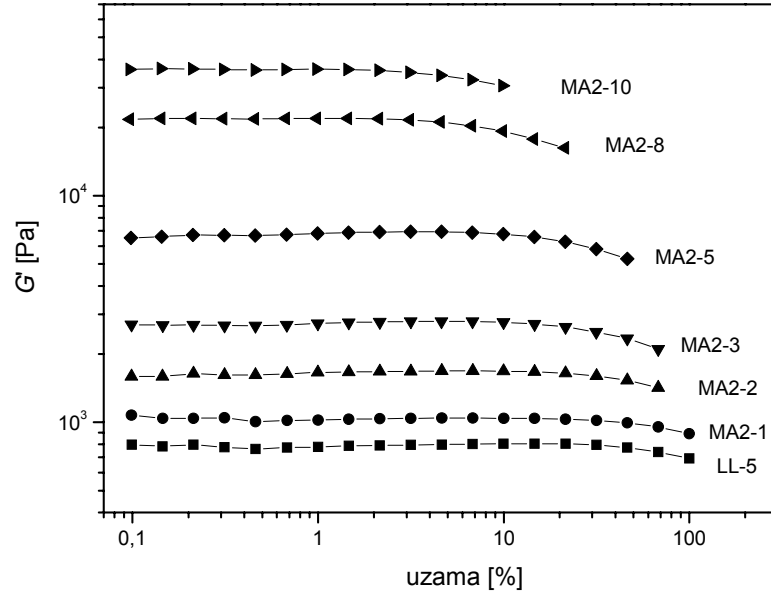
OxPE1-15-5, OxPE3-10-5 ve OxPE3-15-5 örneklerinin yüksek frekans viskoziteleri LL-5 örneğinden daha düşük olmasına rağmen, düşük frekanslarda bu uyumlaştırıcıların kullanımıyla kil tabakalarının polimer fazı içinde dağılması nedeniyle bu örneklerin viskoziteleri LL-5'in düşük frekans viskozitesinden daha fazladır. Düşük frekanslarda kompozit örneklerinin viskozitelerindeki bu hızlı artma, aynı zamanda kuvvetli bir kesme incilmesi (*shear thinning*) davranışının da göstergesidir.

4.2.3 Sabit uyumlaştırıcı/kil oranı ($\alpha=3$) ile hazırlanan örneklerin uzama testi sonuçları

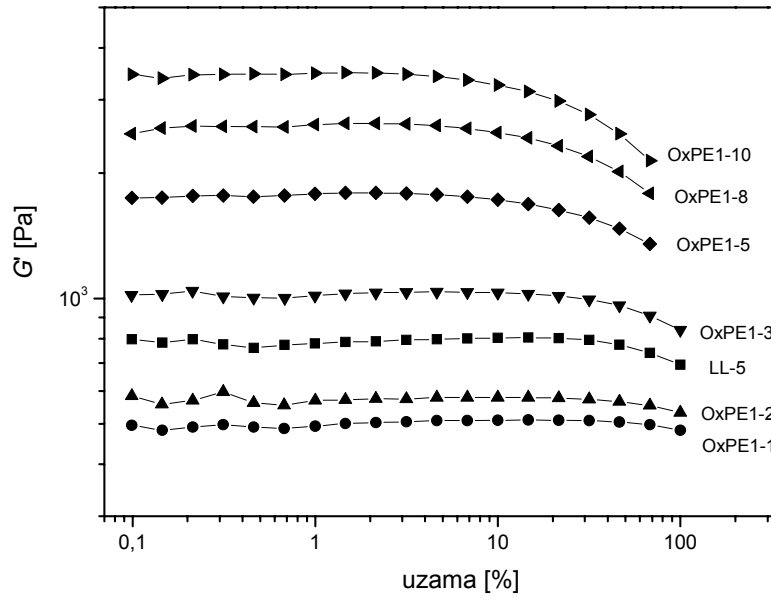
Şekil 4.29-Şekil 4.33’ de farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanan örnek serilerinin, uzama testlerinden elde edilen saklanan modül (G') – uzama (γ) grafikleri kil bileşimine bağlı olarak verilmiştir. Yukarıda farklı uyumlaştırıcı/kil oranındaki örnekler için açıklanan davranışa benzer şekilde, kil miktarındaki artmayla, örneklerin saklanan modüllerinde artış gözlenmektedir. Fakat OxPE uyumlaştırıcıları ile hazırlanan, düşük kil oranlarındaki bazı örneklerde, modülün LL-5 örneğinin modülünden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Kil miktarındaki artmayla Newtonian uzama bölgesi daralmakta ve geçiş bölgesi daha düşük uzamalara doğru gerilemektedir. Örneklerde bu ilişkinin, kil bileşimine bağlı olarak daha net görülebilmesi için örneklerin indirgenmiş modül değerleri ($G'_r = G'/G'_{\omega=0.01}$) uzamanın fonksiyonu olarak Şekil 4.34-Şekil 4.38’de görülmektedir.



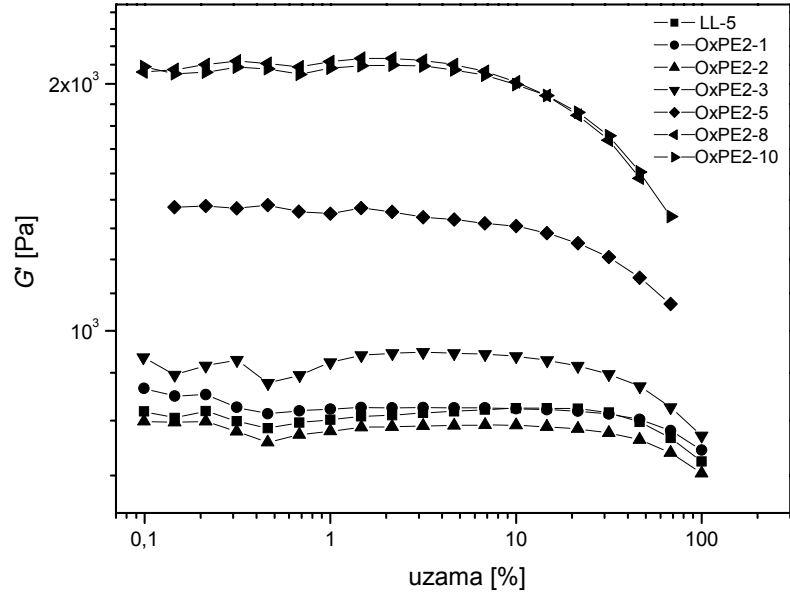
Şekil 4.29: PE-g-MA 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') uzama ile değişimi



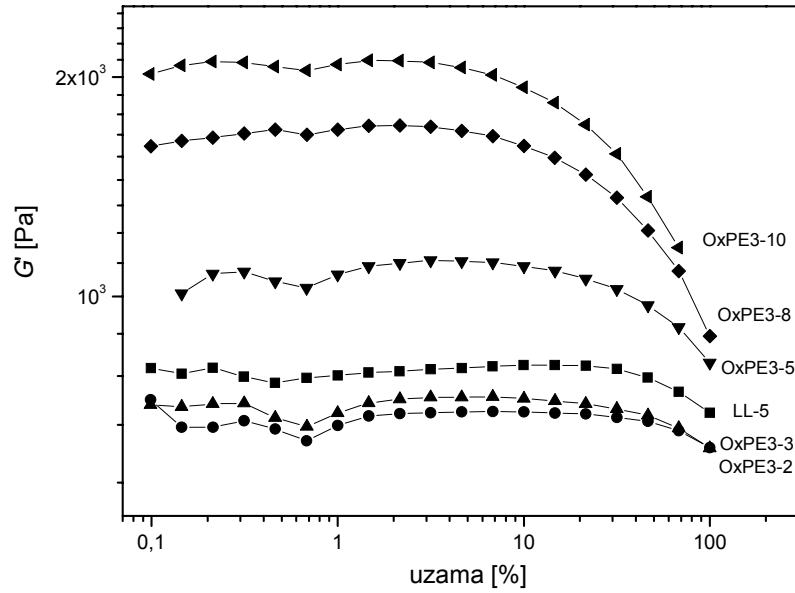
Şekil 4.30: PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') uzama ile değişimi



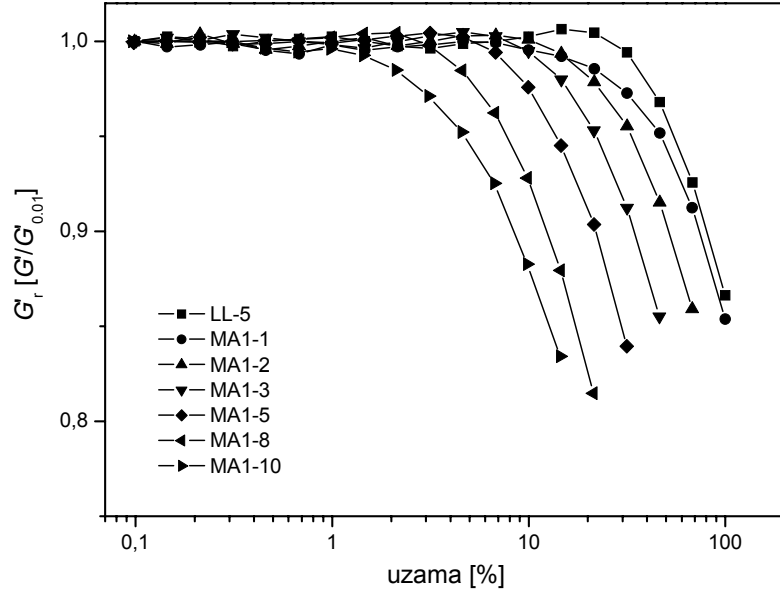
Şekil 4.31: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') uzama ile değişimi



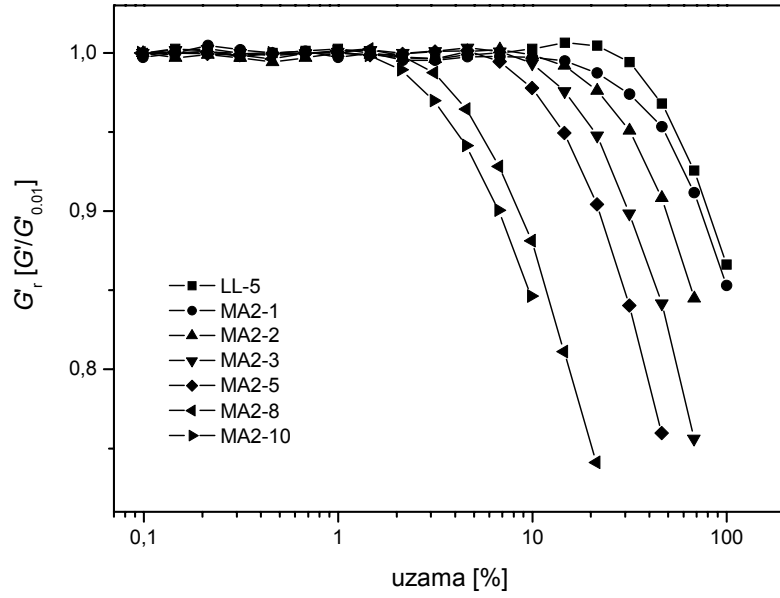
Şekil 4.32: OxPE 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') uzama ile değişimi



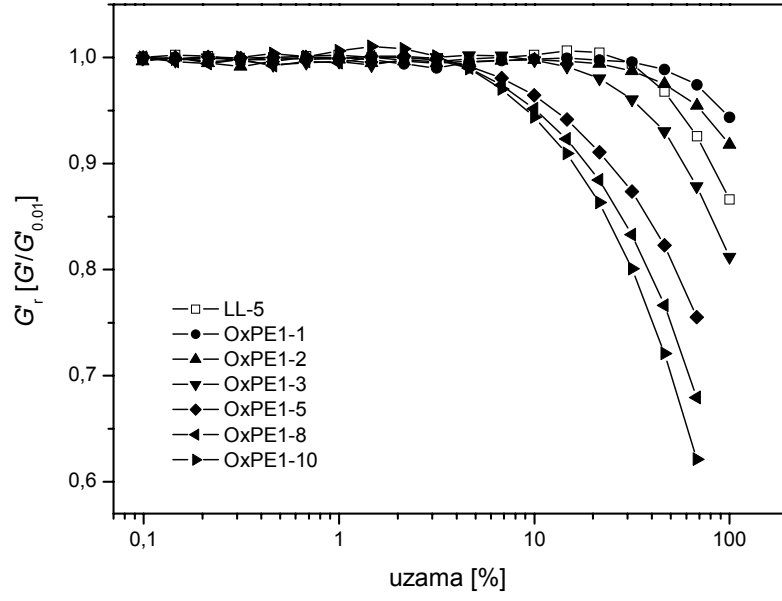
Şekil 4.33: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') uzama ile değişimi



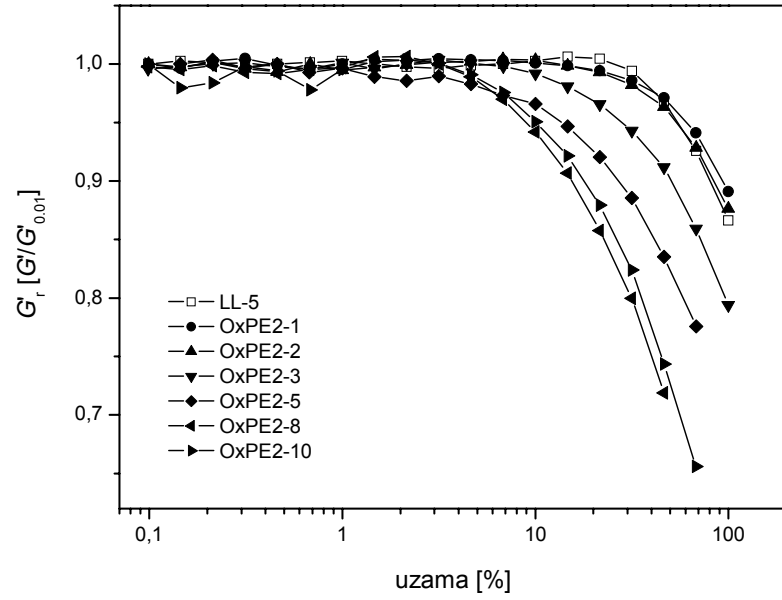
Şekil 4.34: PE-g-MA 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde indirgenmiş modülün (G_r) uzama ile değişimi



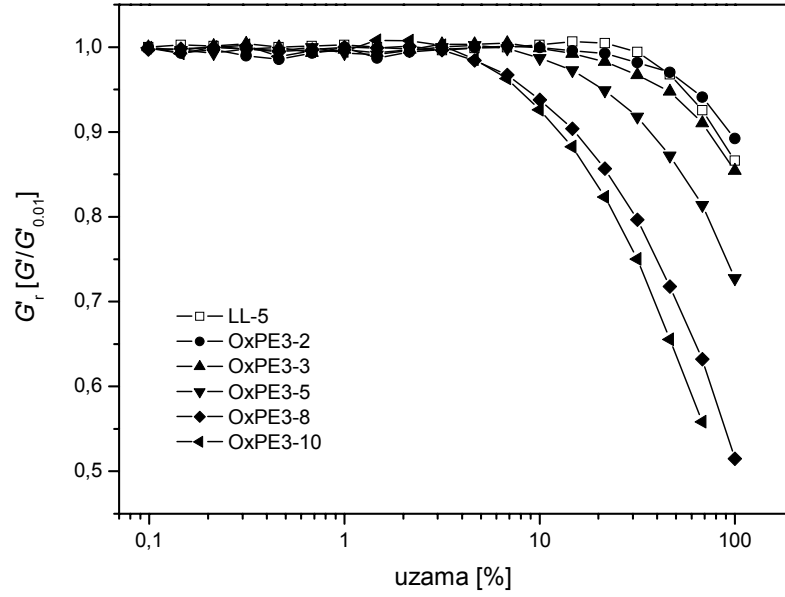
Şekil 4.35: PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde indirgenmiş modülün (G_r) uzama ile değişimi



Şekil 4.36: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde indirgenmiş modülün (G_r) uzama ile değişimi



Şekil 4.37: OxPE 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde indirgenmiş modülün (G_r) uzama ile değişimi

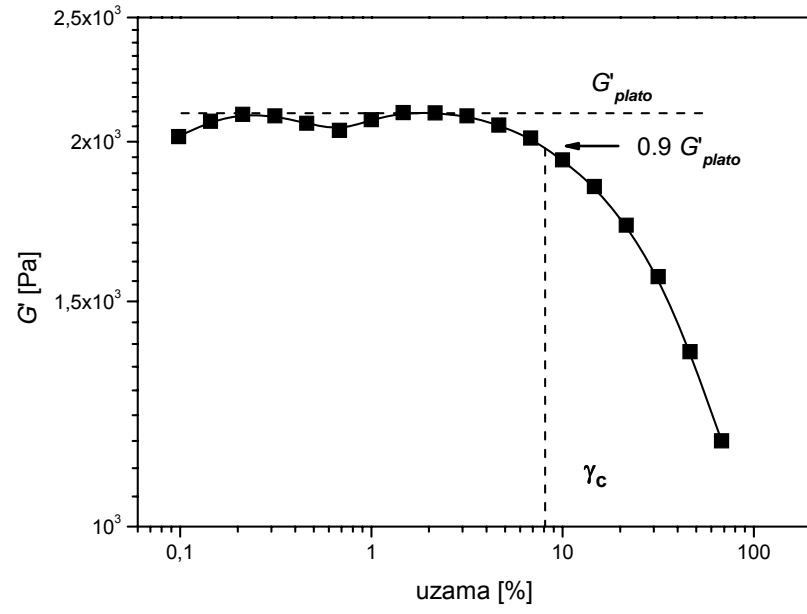


Şekil 4.38: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde indirgenmiş modülün (G_r) uzama ile değişimi

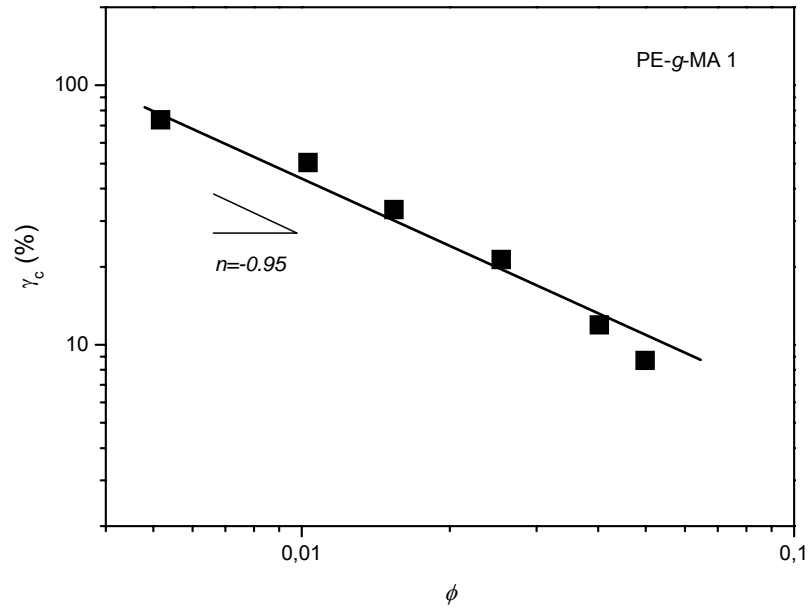
Newtonian bölgeden non-Newtonian bölgeye geçişin görüldüğü kritik uzama değeri polimer/kil nanokompozitlerinin yapısal özelliklerine bağlı karakteristik davranışlarından biridir. Kritik uzama değeri, genellikle modülün plato değerinin %90'ına düştüğü uzama değeri olarak kabul edilmektedir. (Şekil 4.39)

Şekil 4.40-Şekil 4.44'de farklı uyumlaştırıcı serileri için, kritik uzama değerlerinin bileşimdeki kil ağırlık oranı (phr) ile değişimi görülmektedir. Bileşimdeki kil miktarının artmasıyla kritik uzamanın logaritmik bir azalma gösterdiği bulunmuştur.

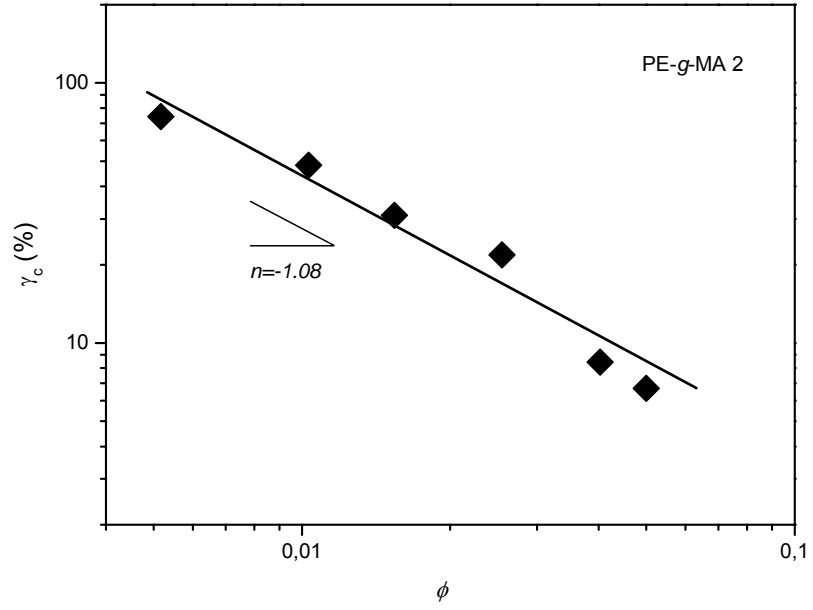
Ayrıca her bir örnek serisi için, kritik uzamanın (γ_c) kil hacim fraksiyonu (ϕ) ile değişimi grafiklerinden azalmanın eğimi tesbit edilmiştir. Bu değerler ve fiziksel anlamları daha sonraki reolojik verilerin modellenmesi kısmında, ayrıntılı olarak açıklanacaktır.



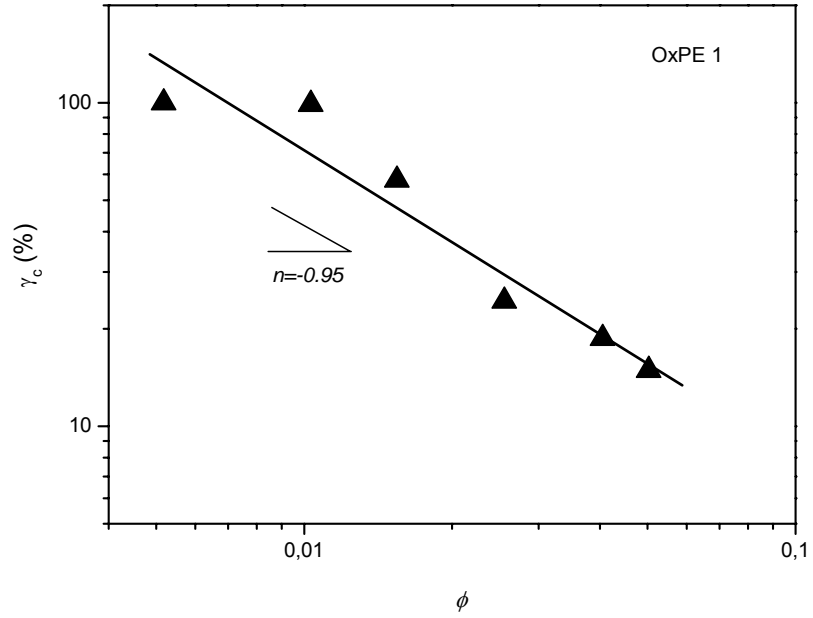
Şekil 4.39: Kritik uzama (γ_c , %) değerinin gösterimi



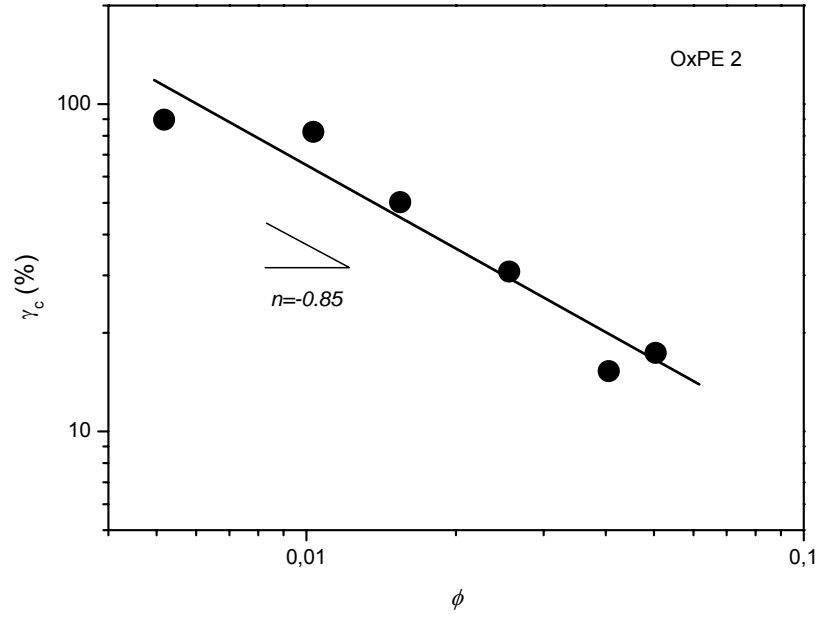
Şekil 4.40: PE-g-MA 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde kritik uzamanın (γ_c , %) kil hacim fraksiyonu ile değişimi



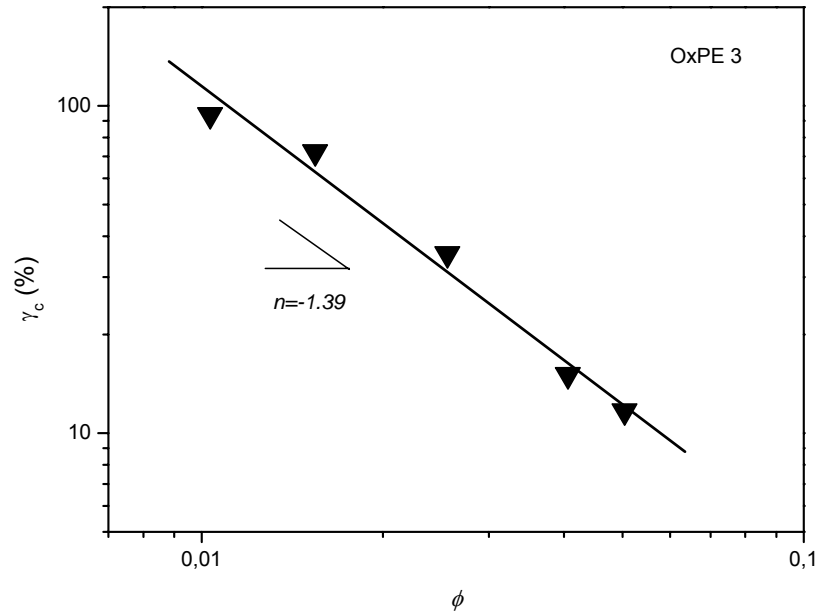
Şekil 4.41: PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde kritik uzamanın (γ_c , %) kil hacim fraksiyonu ile değişimi



Şekil 4.42: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde kritik uzamanın (γ_c , %) kil hacim fraksiyonu ile değişimi



Şekil 4.43: OxPE 2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde kritik uzamanın (γ_c , %) kil hacim fraksiyonu ile değişimi

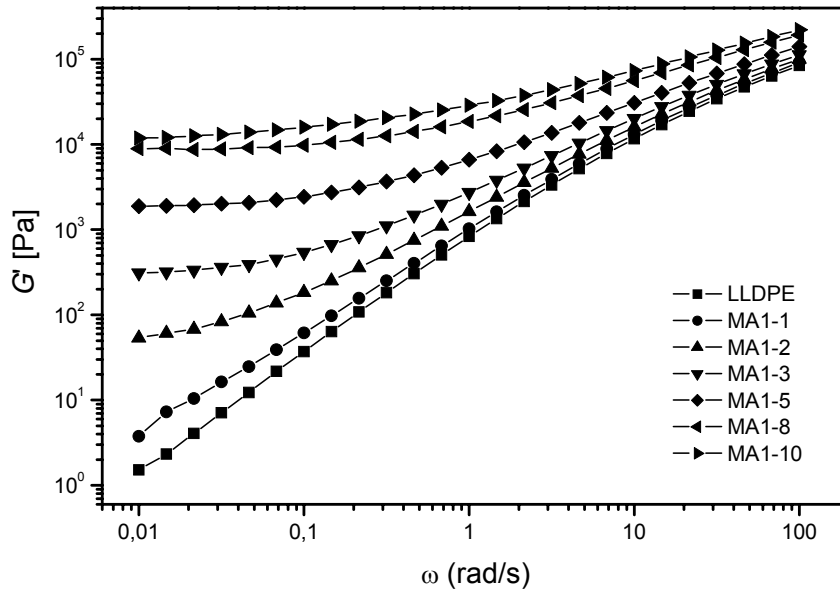


Şekil 4.44: OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde kritik uzamanın (γ_c , %) kil hacim fraksiyonu ile değişimi

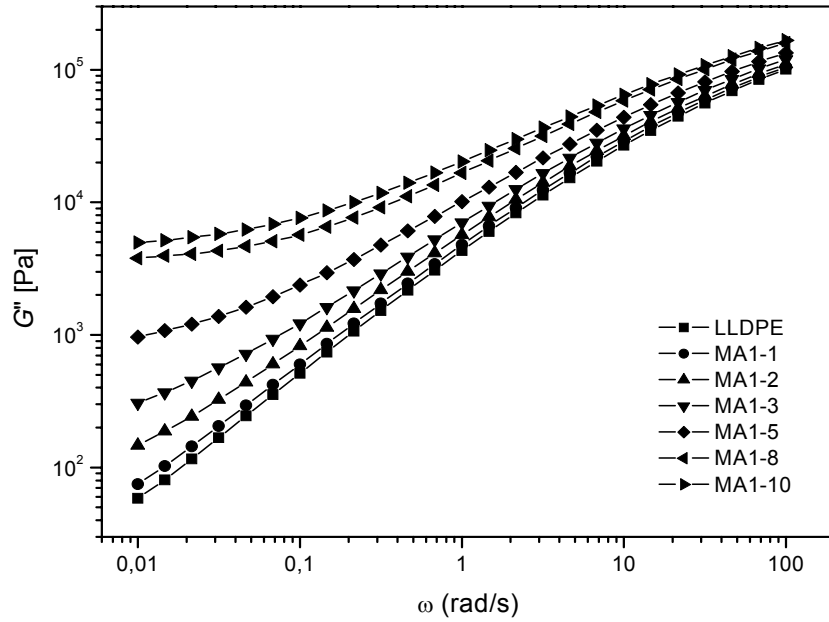
4.2.4 Sabit uyumlaştırıcı/kil oranı ($\alpha=3$) ile hazırlanan örneklerin frekans testi sonuçları

Bu bölümde, Tablo 3.4' de bileşimleri verilen örneklerin frekans testi sonuçları verilmiştir. Frekans testi sonuçlarında herbir örnek için saklanan ve kayıp modülün (G' , G''), dinamik viskozitenin (η^*) ve $\tan\delta$ 'nın frekansla (ω) değişimi verileri temel alınarak, örneklerin bileşimlerine bağlı olarak reolojik davranışları incelenmiş ve diğer reolojik türetilmeler gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde reoloji testlerinden elde edilen bulgular verildikten sonra, örneklerin lineer viskoelastik davranışlarına ilişkin veriler kullanılarak mikro-yapı çözümlenmeleri ve modelleme çalışmalarından ayrıca bahsedilecektir.

Şekil 4.45 ve 4.46'da sırasıyla PE-g-MA1 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerin saklanan modül ve kayıp modülün frekansa bağımlılığı grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.45: MA-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') frekansla (ω) değişimi

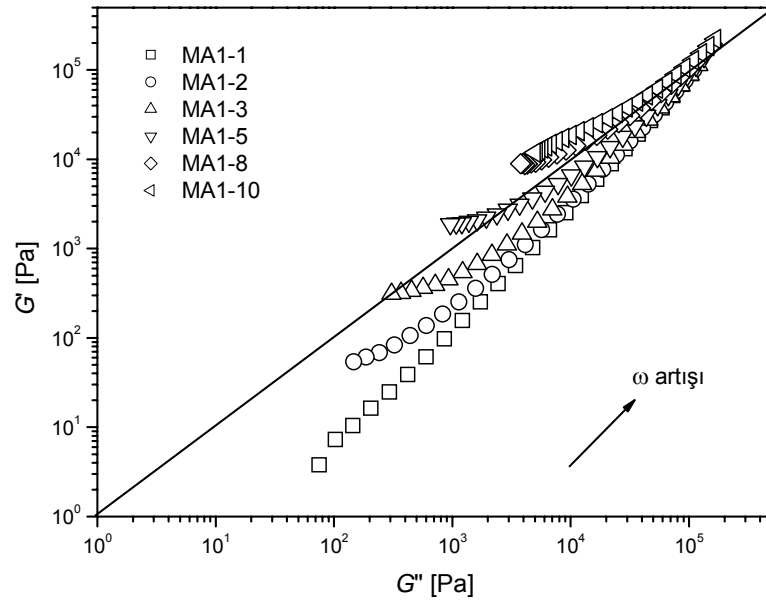


Şekil 4.46: MA-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde kayıp modülün (G'') frekansla (ω) değişimi

Farklı bileşimlerdeki örnekler için, bileşimdeki kil oranının artmasıyla saklanan ve kayıp modülün arttığı, modüllerdeki bu artışın özellikle düşük frekans bölgesinde daha da belirgin olduğu görülmektedir. $\omega=0.01$ rad/s frekans değerinde, kontrol örneğinin (LL-5) G' değeri 1.5 Pa iken, MA1-10 örneğinin bu noktadaki modül değeri 11850 Pa'dır. Ayrıca, MA1-5 örneği için düşük frekans bölgesindeki modül değerinin 1885 Pa olduğu tesbit edilmiştir. Yani uyumlaştırıcı kullanımı, düşük frekanslarda saklanan modülü (MA1-5) uyumlaştırıcı kullanılmadığı duruma göre (LL-5) yaklaşık 1000 katından daha fazla arttırmaktadır. Saklanan modül değerlerindeki bu aşırı artış, kil tabakaları ile polimer matris arasında kuvvetli arayüzey etkileşimlerinin sağlandığını göstermektedir.

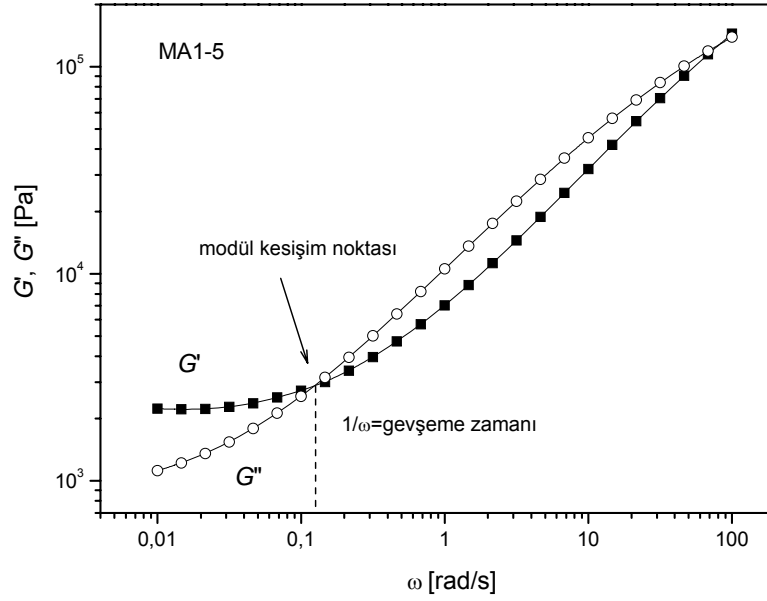
Şekil 4.47'de farklı kil oranlarındaki örneklerin G' değerlerinin, G'' değerleri ile değişimi çizilmiştir. Modifiye Cole-Cole eğrileri [178] olarak tanımlanan, viskoelastik modüllerin bu şekilde ifadesi, hangi bileşimlerde ve hangi frekans aralığında, örneklerin elastik ve viskoz (yada katı ve sıvı) davranış sergilediklerini göstermektedir. Ortadaki diagonal modüllerin birbirlerine eşit olduğu ($G'=G''$) durumu belirtmektedir. Grafikte

görüldüğü gibi, kil oranındaki artmayla örneklerin elastik özellikleri artmakta ve saklanan modül (G') viskoz modülden (G'')'den daha büyük hale gelmektedir. Bu sonuç MA1-x serisi örneklerde, özellikle MA1-5, MA1-8 ve MA1-10 için belirgin olarak gözlenmektedir. Hatta MA1-10 örneğinde tüm frekans aralığı boyunca, saklanan modül, viskoz modülden daha büyüktür ($G' > G''$) ve bu kil oranında örneğin tamamen katı faz davranışı sergilediği söylenebilir.



Şekil 4.47: MA-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerin modifiye Cole-Cole eğrileri.

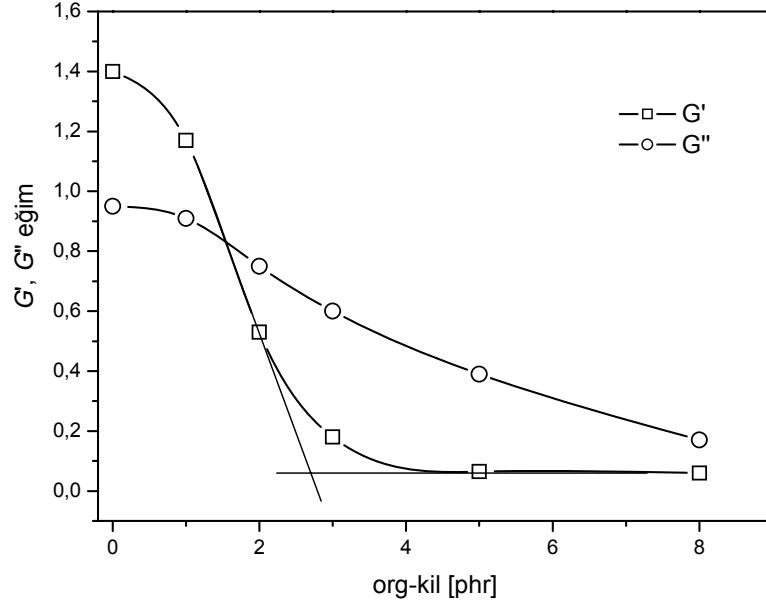
Cole-Cole eğrilerinde gözlenen modül değişimi aynı zamanda, belirli bir frekansta modüllerin bir kesişim noktası olduğuna da işaret etmektedir. Polimerlerin gerilim gevşemesi testleriyle dinamik salınımlı frekans testlerinin karşılaştırılmasıyla, modül kesişim noktasının sistemin yapısal özellikleriyle ilişkili olduğu ve bu frekansın, gevşeme zamanı (*relaxation time*) olarak değerlendirilebileceği bilinmektedir [179]. (Şekil 4.48).



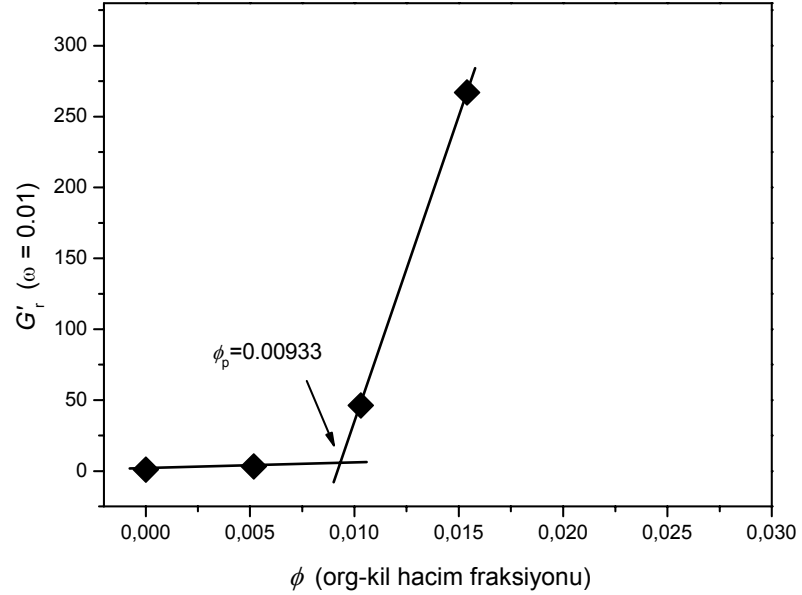
Şekil 4.48: Frekans testi sonuçlarından gevşeme zamanının tesbiti

Şekil 4.49’da MA1- x serisi örnekler için saklanan ve kayıp modülün düşük frekans bölgesindeki eğimleri (*terminal slope*), bileşimdeki kil miktarının fonksiyonu olarak verilmiştir. Kil oranının artmasıyla, G' ’nün düşük frekans bölgesindeki azalmasının çok daha şiddetli olduğu görülmektedir. Belirli bir kil oranından sonra saklanan modülün (G') eğimi sıfıra düşmekte yani bu bileşim için düşük frekans modülü (G'_p) frekanstan bağımsız hale gelmektedir ($G' \propto \omega^0$). Ayrıca bu eğilerde görülen G' ve G'' eğimlerinin aynı olduğu bileşim, dolgu birimlerinin oluşturduğu fiziksel ağlaşma noktası (*gel point*) yada perkolasyon bileşimi olarak tanımlanır. Perkolasyonu, fiziksel jellenme olarak tanımlayan bazı reolojik yaklaşımlar sonraki bölümlerde ayrıca açıklanacak ve bu modellerin hazırlanan nanokompozit serilerinin reolojik verilerine uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar tartışılacaktır.

Şekil 4.50’de MA1- x örnekleri için relatif plato modülünün kil hacim fraksiyonunun fonksiyonu olarak değişimi verilmiştir. Grafikte iki farklı bölge görülmektedir. Relatif modülün belirli bir kil hacim oranından sonra hızla arttığı ikinci power-law bölgesine geçiş, kilin perkolasyon hacim fraksiyonu (ϕ_p) olarak tanımlanır. MA1- x serisi için org-kil’in perkolasyon hacim fraksiyonu \sim %0.9 olarak bulunmuştur.

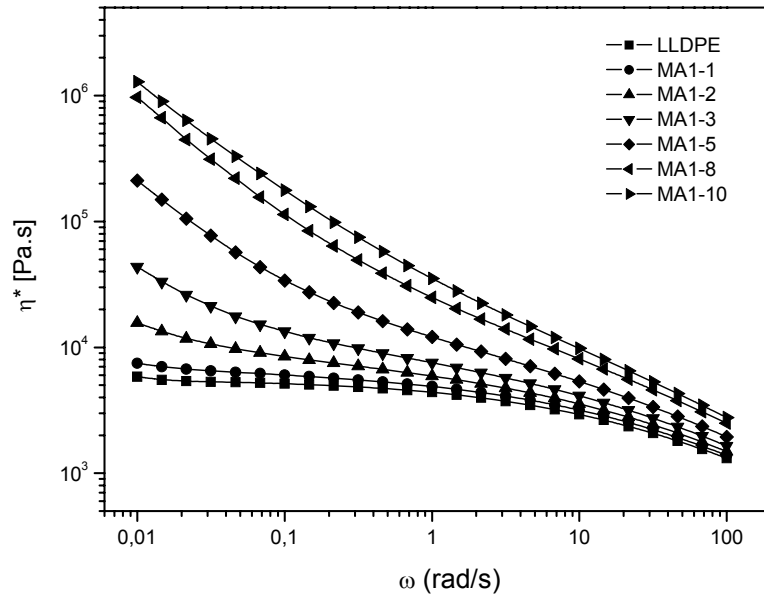


Şekil 4.49: MA-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde terminal bölgede modül (G' , G'') eğimleri.



Şekil 4.50: MA-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde relatif modülün (G'_r) kil hacim fraksiyonu ile değişimi.

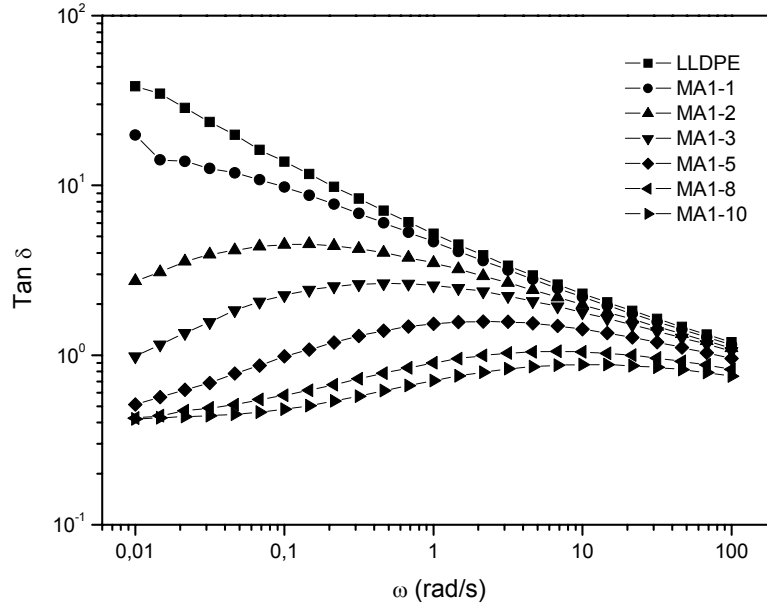
Şekil 4.51’de farklı bileşimdeki MA1-x serisi nanokompozitlerin dinamik viskozitelerinin, frekansın fonksiyonu olarak değişimi verilmiştir. Düşük kil oranındaki nanokompozit örneklerinin yada mikro kompozit yapısının (LL-5) düşük frekans bölgesinde, Newtonian plato davranışı sergiledikleri görülmektedir. Kil miktarındaki artmayla, örneklerin düşük frekans bölgesindeki dinamik viskoziteleri, hızla artmakta ve Newtonian davranıştan power-law davranışa geçiş ve belirgin bir kesme incelmesi (*shear thinning*) gözlenmektedir.



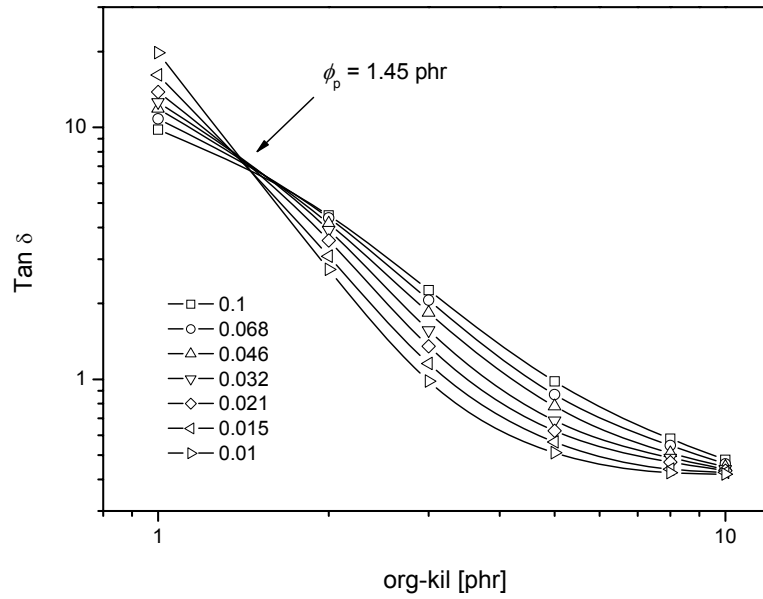
Şekil 4.51: MA-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde dinamik viskozitenin (η^*) frekansla (ω) değişimi

Şekil 4.52’de farklı kil içeriğine sahip MA1-x serisi örneklerin $Tan\delta-\omega$ eğrileri görülmektedir. Faz farkı-frekans eğrilerinde de, kil miktarına ve frekansa bağlı olarak örneklerin reolojik davranışlarındaki karakteristik değişimler görülebilmektedir. Kil miktarının artmasıyla $Tan\delta$ değerleri, tüm frekans aralığında azalmaktadır. Aynı zamanda $Tan\delta$ grafiklerinde düşük kil oranlarında, düşük frekanslarda görülen negatif eğim kil miktarı arttıkça pozitif hale gelmektedir. $Tan\delta$ eğrilerinin negatif eğimli olması örneğin sıvı (yada viskoz) davranış gösterdiğini, pozitif eğimli olması ise katı (yada elastik) davranış sergilediği anlamına gelmektedir. MA1-x serisi için $Tan\delta$ eğiminin negatiften pozitive geçtiği örnek bileşiminin MA1-1 ile MA1-2 arasında olduğu görülmektedir. Bu aralıktaki kritik bir kil oranında $Tan\delta$ düşük frekans bölgesinde

frekanstan bağımsız hale gelmektedir ($\text{Tan} \delta \propto \omega^0$). Bu bileşim noktasını hassasiyetle belirlemenin yolu, Winter-Chambon [180, 181] kriteri olarak bilinen çoklu frekans eğrilerini türetmektir.



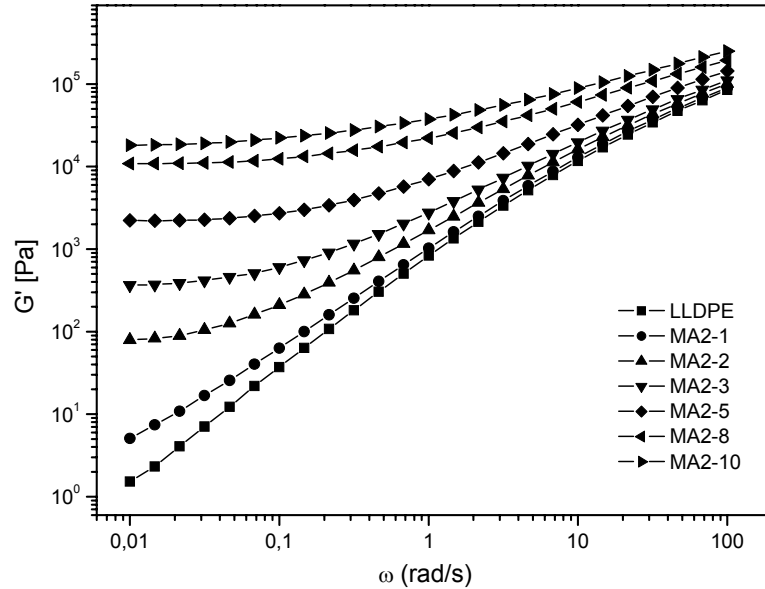
Şekil 4.52: MA-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde faz farkının ($\text{Tan} \delta$) frekansla (ω) değişimi



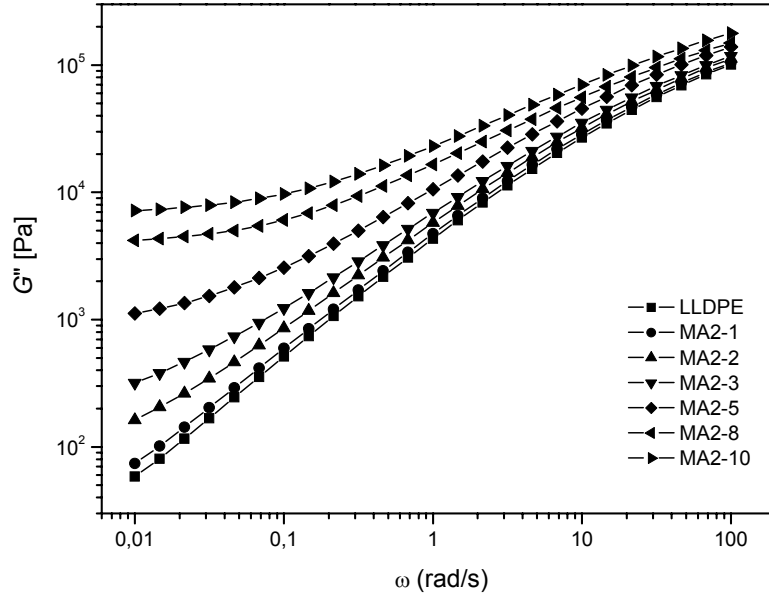
Şekil 4.53: MA-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerin Winter-Chambon eğrileri

MA1- x serisi örneklerin Winter-Chambon eğrileri Şekil 4-53'de görülmektedir. Winter-Chambon metodunda, örneklerin düşük frekanslardaki $\tan\delta$ değerleri (0.1 rad/s-0.01 rad/s aralığında) bileşimdeki kil oranının fonksiyonu olarak çizilir. Bu aralıktaki tüm frekanslarda kil miktarının artmasıyla $\tan\delta$ değerlerinin azaldığı görülmektedir. Fakat 1 phr-2 phr arası kritik bir bileşimde, tüm frekanslardaki $\tan\delta$ değerlerinin aynı olduğu görülür. Bu bileşim kil tabaka yığılımlarının fiziksel ağlaşma oluşturdukları ve $\tan\delta$ 'nın frekanstan bağımsız hale geldiği kritik kil fraksiyonunu belirtir. MA1- x serisi için fiziksel jellenme noktasının 1.45 phr olduğu bulunmuştur. Winter-Chambon metodu ilk olarak kimyasal jellenme gözlenen sistemler için geliştirilmiş olmakla beraber, kompozit sistemlerinin reolojik davranışları ve fazlar arası fiziksel etkileşimlerin bulunduğu, geçiş davranışı gösteren sistemler için de gerçekçi sonuçlar verdiği tesbit edilmiştir.

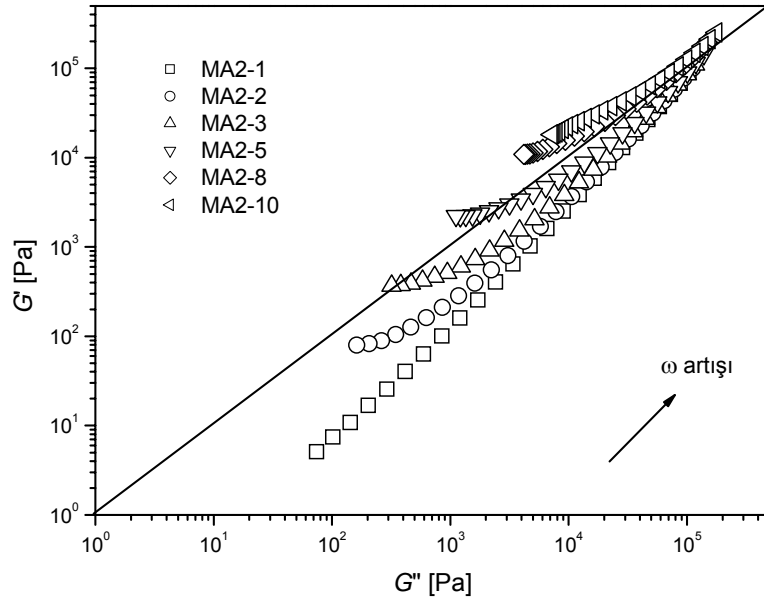
Yukarıda tanımlanan reolojik bulgular ve bu bulgulardan türetilen grafikler, diğer uyumlaştırıcılarla hazırlanan örnek serileri (MA2- x , OxPE1- x , OxPE2- x , OxPE3- x) için de aynı sırayla, Şekil 4.54-Şekil 4.85' de görülmektedir.



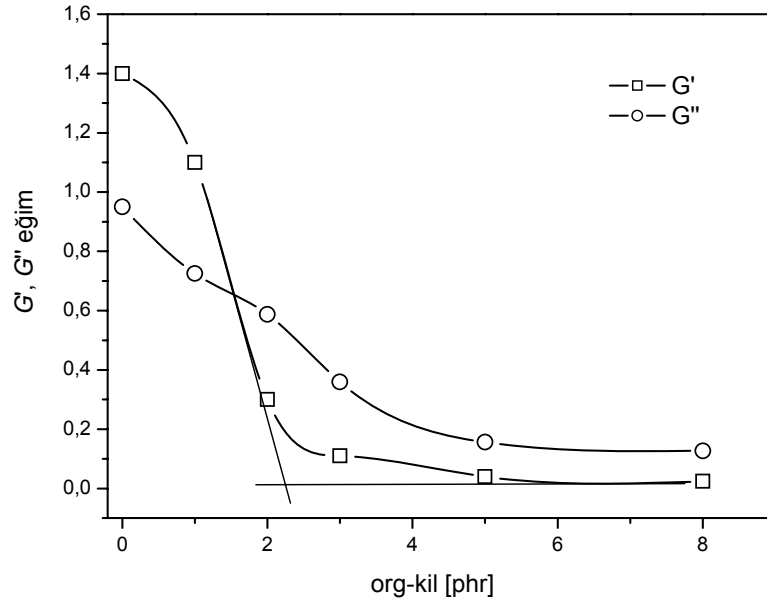
Şekil 4.54: MA-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') frekansla (ω) değişimi



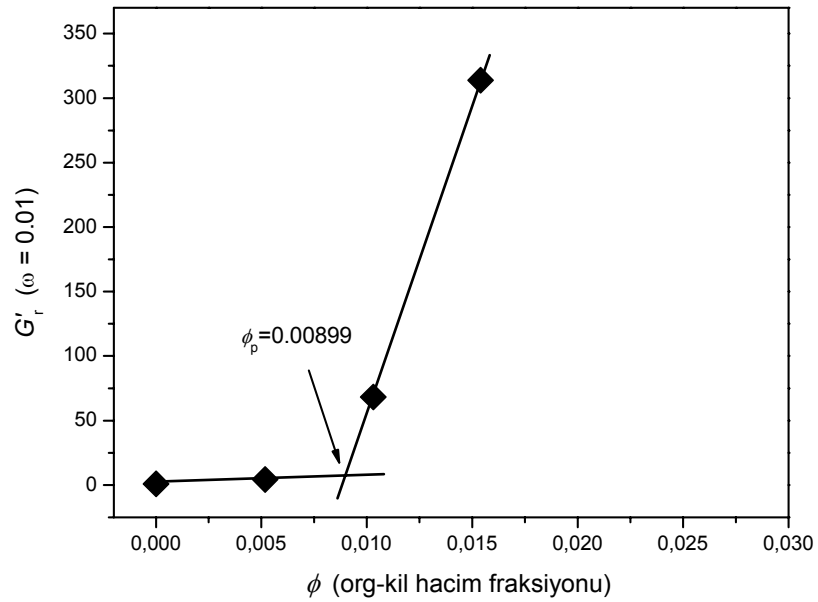
Şekil 4.55: MA-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde kayıp modülün (G'') frekansla (ω) değişimi



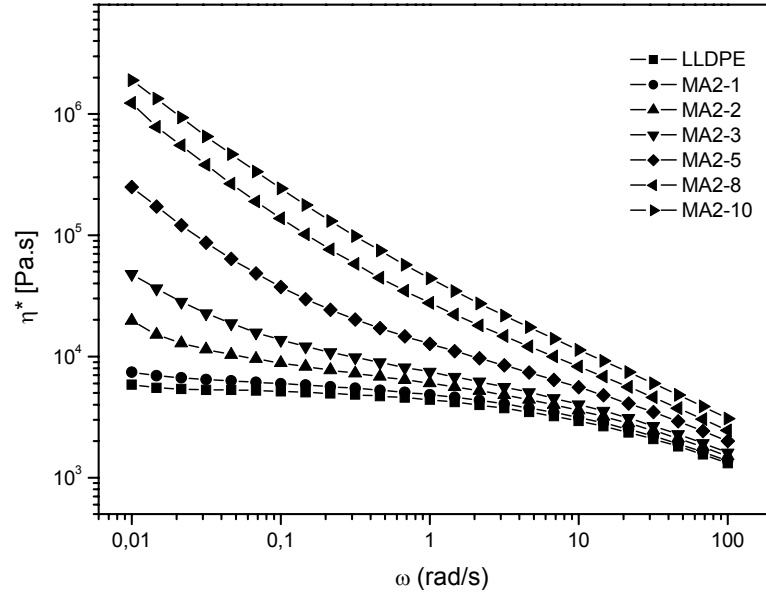
Şekil 4.56: MA-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerin modifiye Cole-Cole eğrileri.



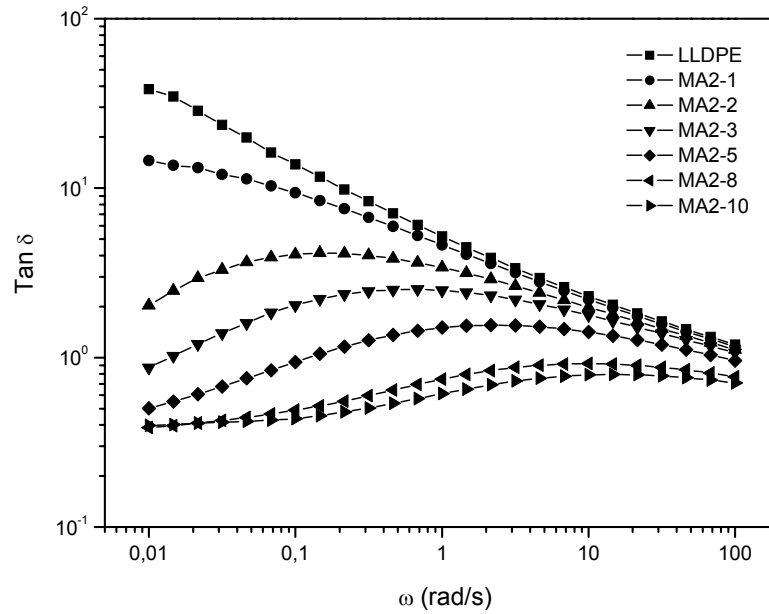
Şekil 4.57: MA-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde terminal bölgede modül (G' , G'') eğimleri.



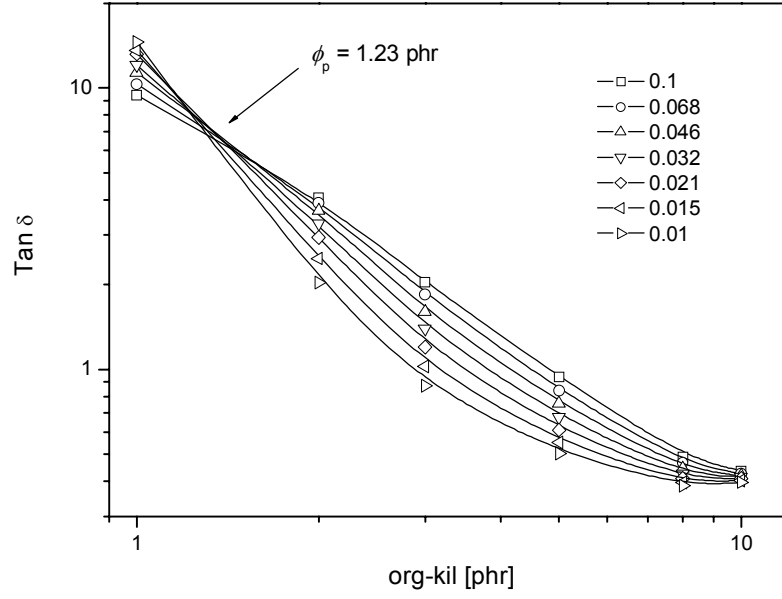
Şekil 4.58: MA-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde relatif modülün (G'_r) kil hacim fraksiyonu ile değişimi.



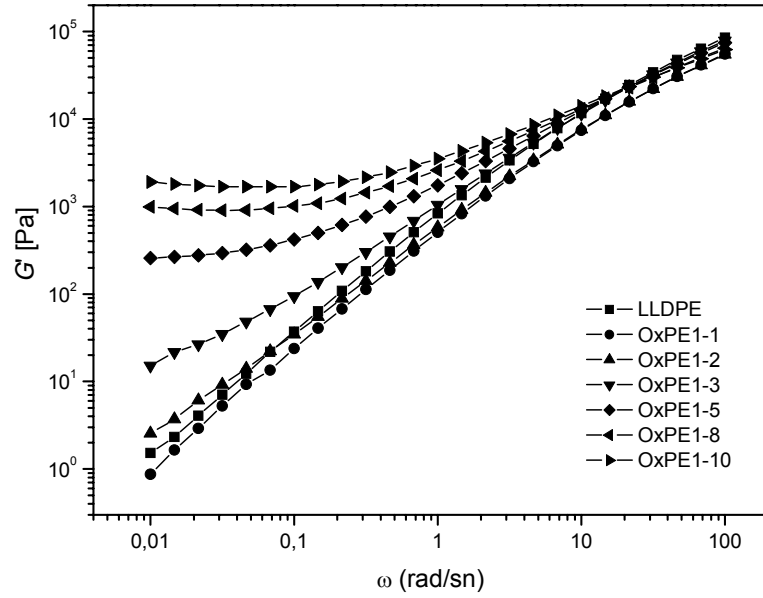
Şekil 4.59: MA-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde dinamik viskozitenin (η^*) frekansla (ω) değişimi



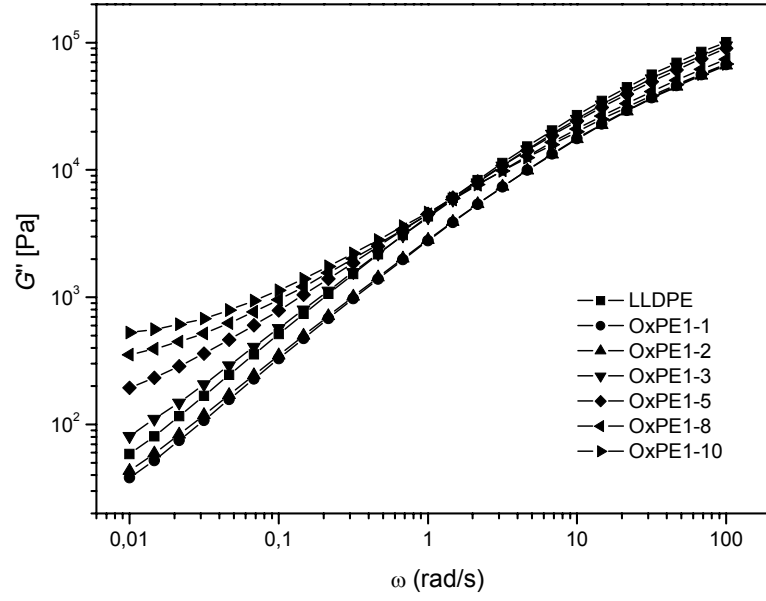
Şekil 4.60: MA-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde faz farkının ($\text{Tan } \delta$) frekansla (ω) değişimi



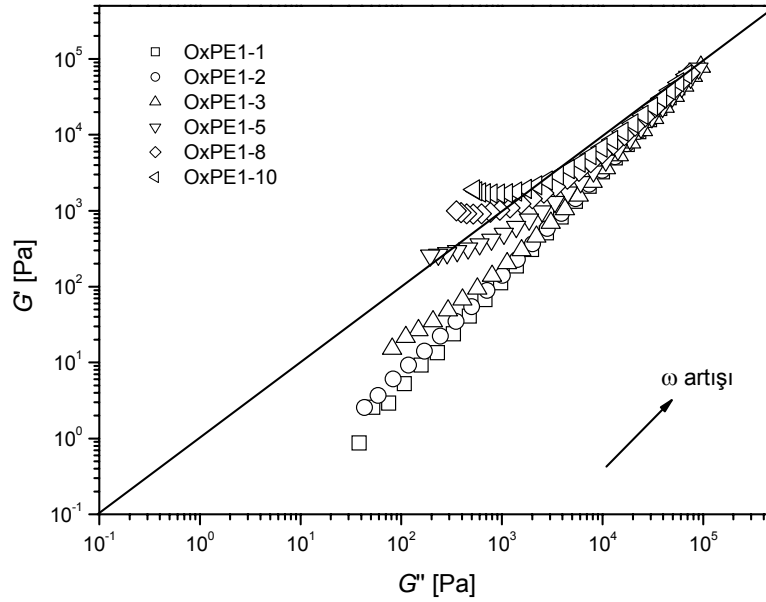
Şekil 4.61: MA-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerin Winter-Chambon eğrileri



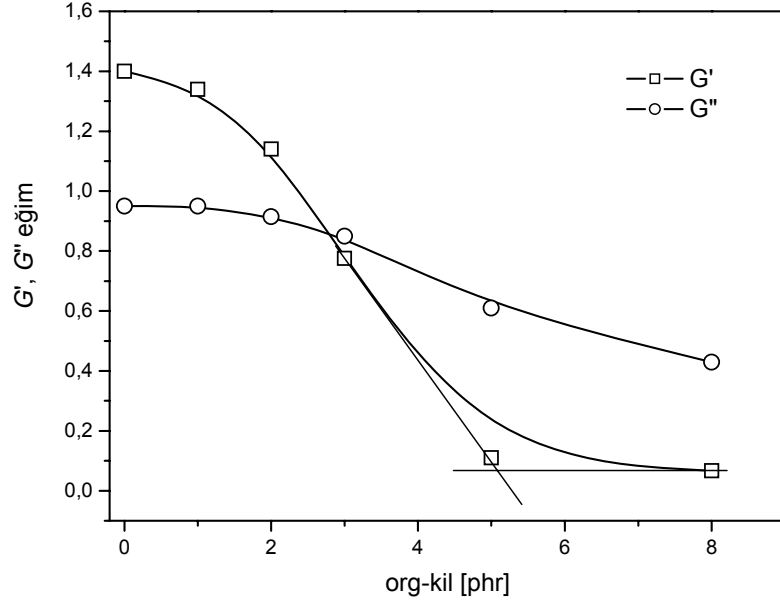
Şekil 4.62: OxPE-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') frekansla (ω) değişimi



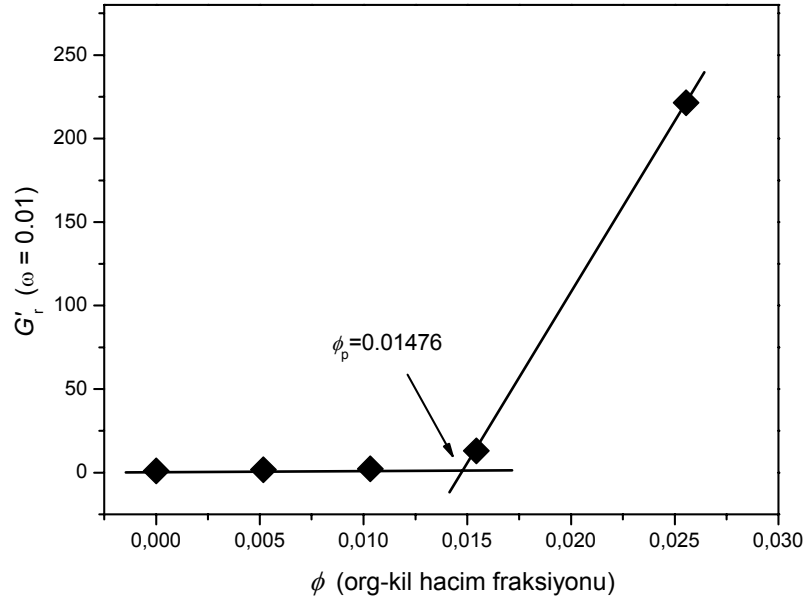
Şekil 4.63: OxPE-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde kayıp modülün (G'') frekansla (ω) değişimi



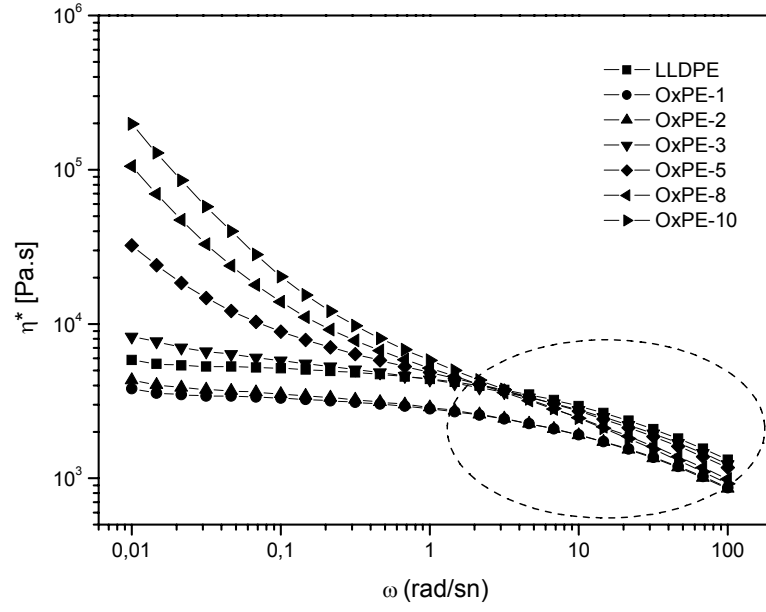
Şekil 4.64: OxPE-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerin modifiye Cole-Cole eğrileri.



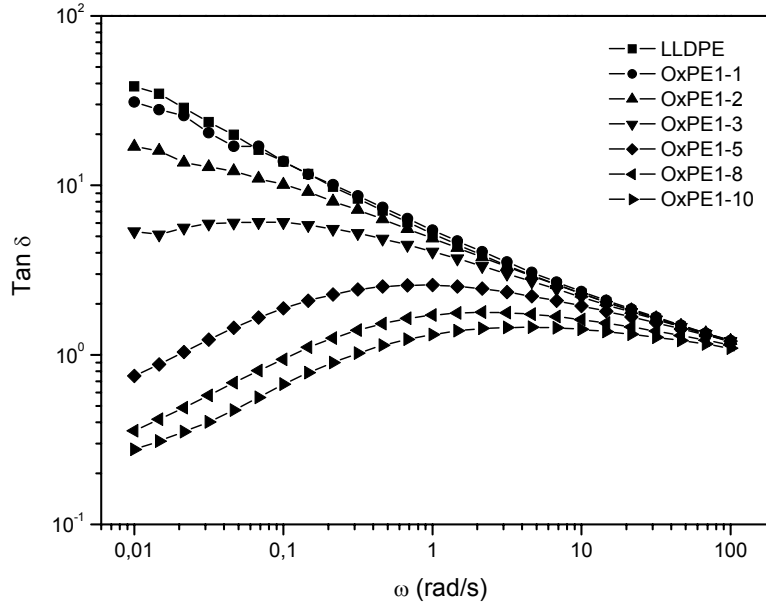
Şekil 4.65: OxPE-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde terminal bölgede modül (G' , G'') eğimleri.



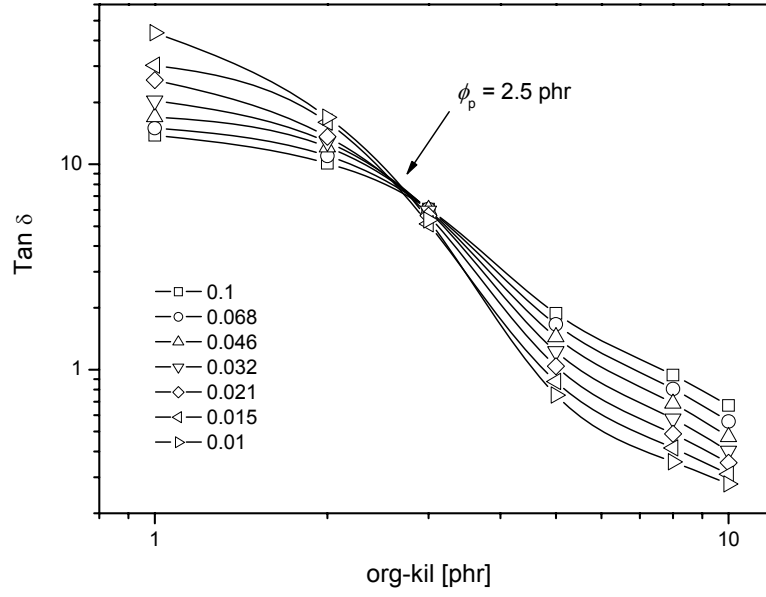
Şekil 4.66: OxPE-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde relatif modülün (G'_r) kil hacim fraksiyonu ile değişimi.



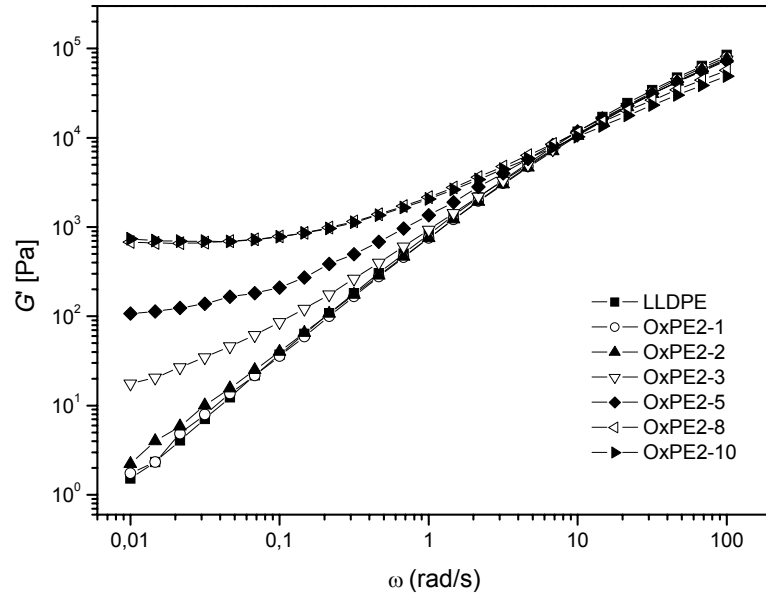
Şekil 4.67: OxPE-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcısı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde dinamik viskozitenin (η^*) frekansla (ω) değişimi



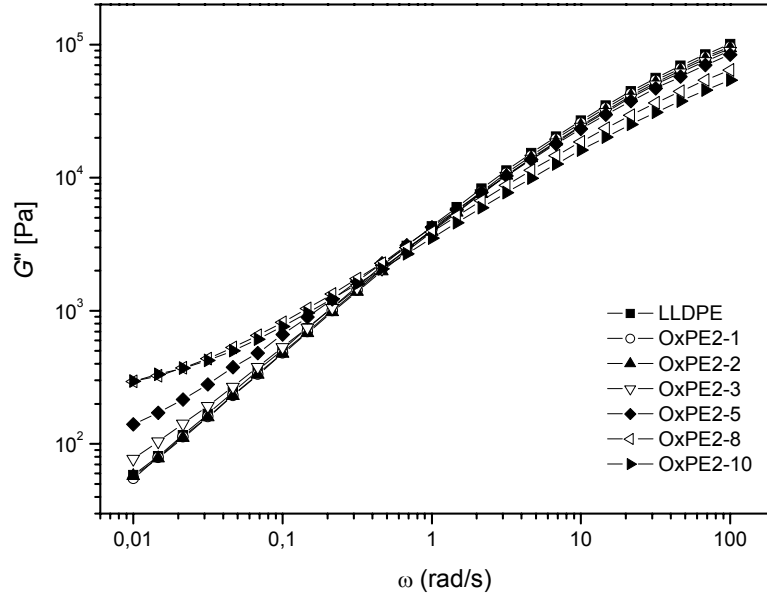
Şekil 4.68: OxPE-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcısı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde faz farkının ($\text{Tan } \delta$) frekansla (ω) değişimi



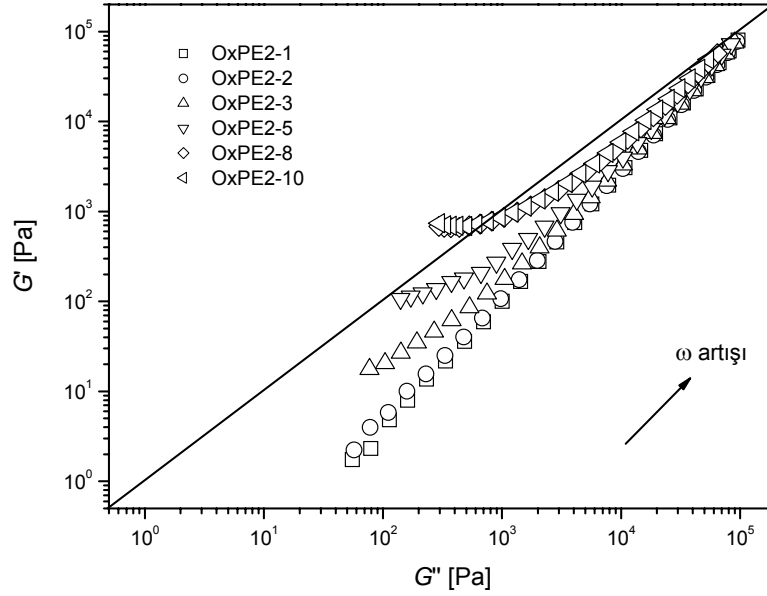
Şekil 4.69: OxPE-1 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerin Winter-Chambon eğrileri



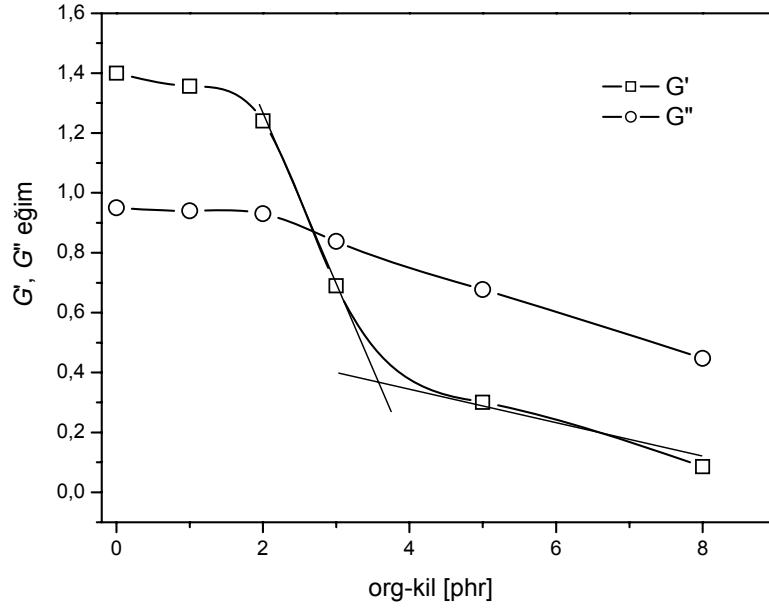
Şekil 4.70: OxPE-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') frekansla (ω) değişimi



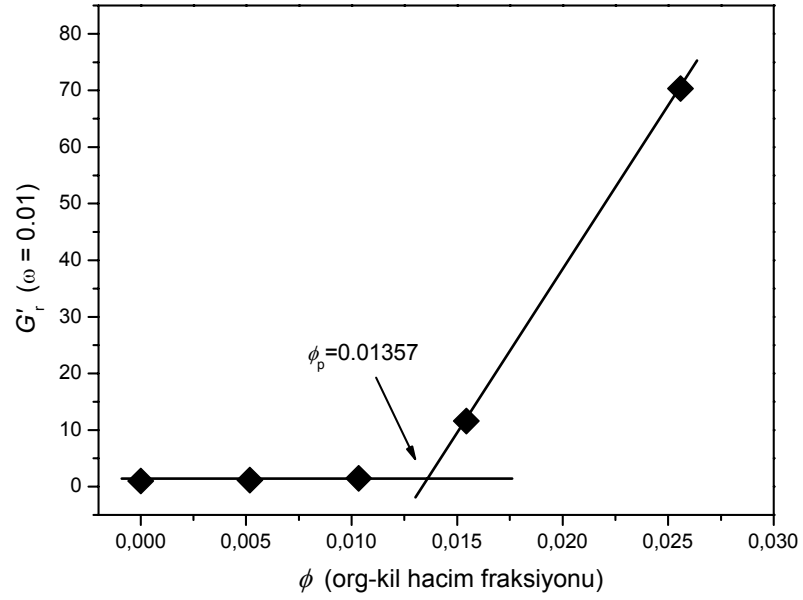
Şekil 4.71: OxPE-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde kayıp modülün (G'') frekansla (ω) değişimi



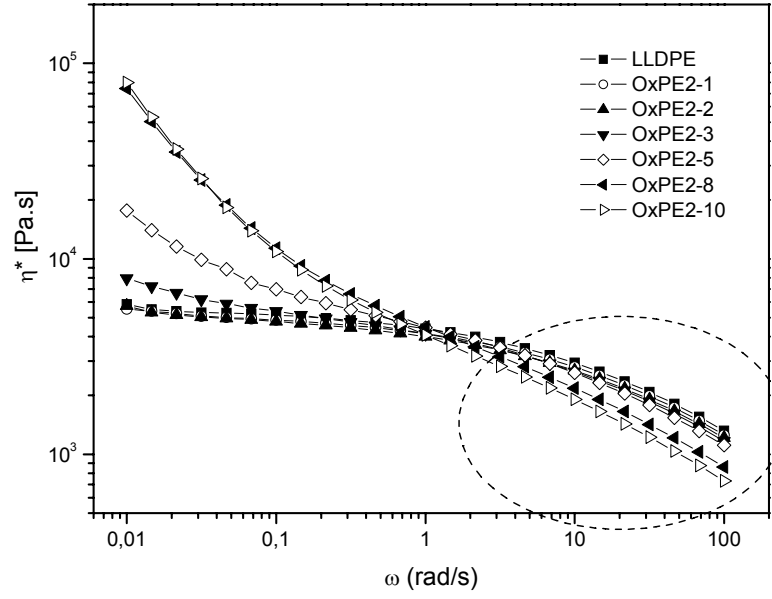
Şekil 4.72: OxPE-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerin modifiye Cole-Cole eğrileri.



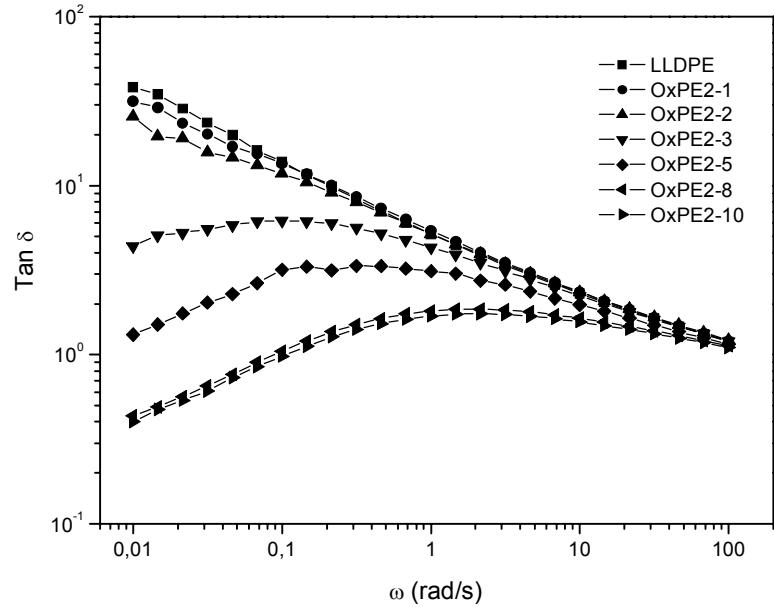
Şekil 4.73: OxPE-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde terminal bölgede modül (G' , G'') eğimleri.



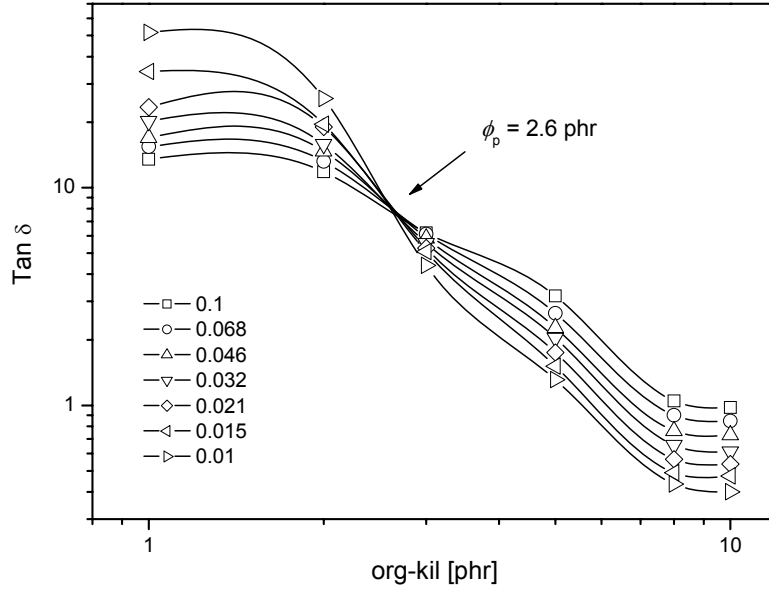
Şekil 4.74: OxPE-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde relatif modülün (G'_r) kil hacim fraksiyonu ile değişimi.



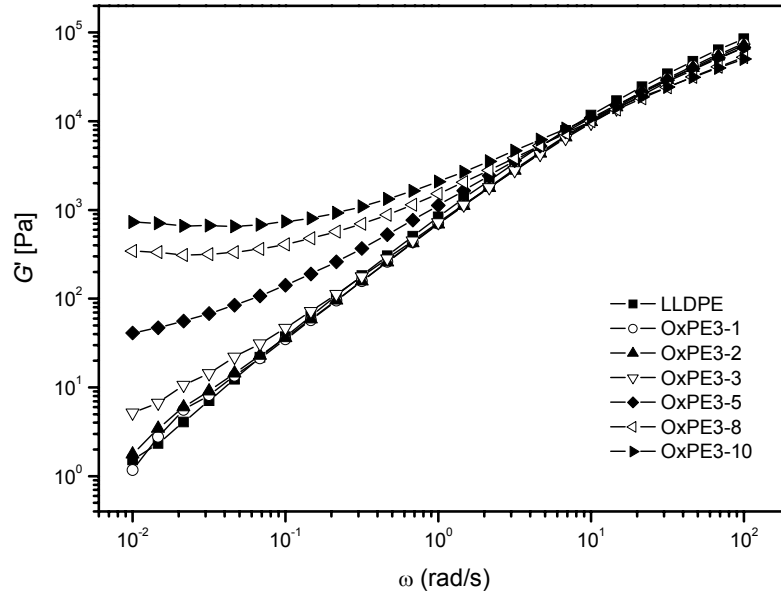
Şekil 4.75: OxPE-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde dinamik viskozitenin (η^*) frekansla (ω) değişimi



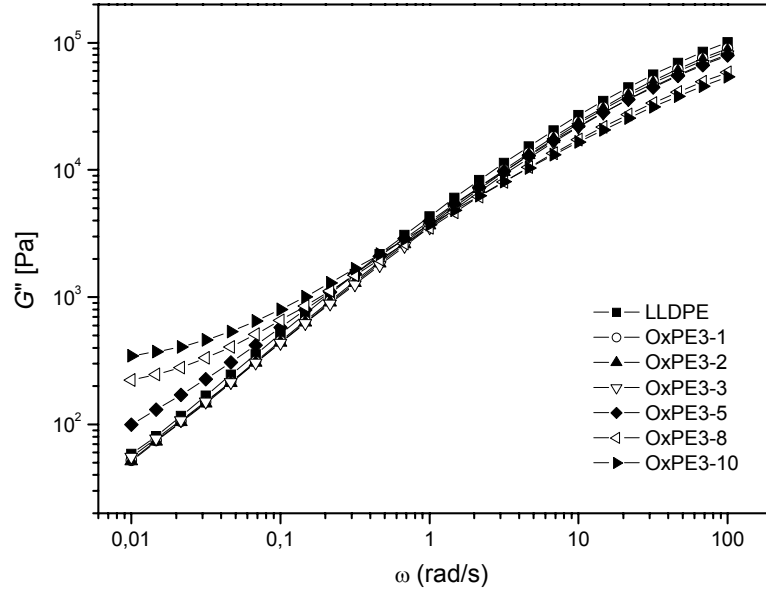
Şekil 4.76: OxPE-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde faz farkının ($\tan \delta$) frekansla (ω) değişimi



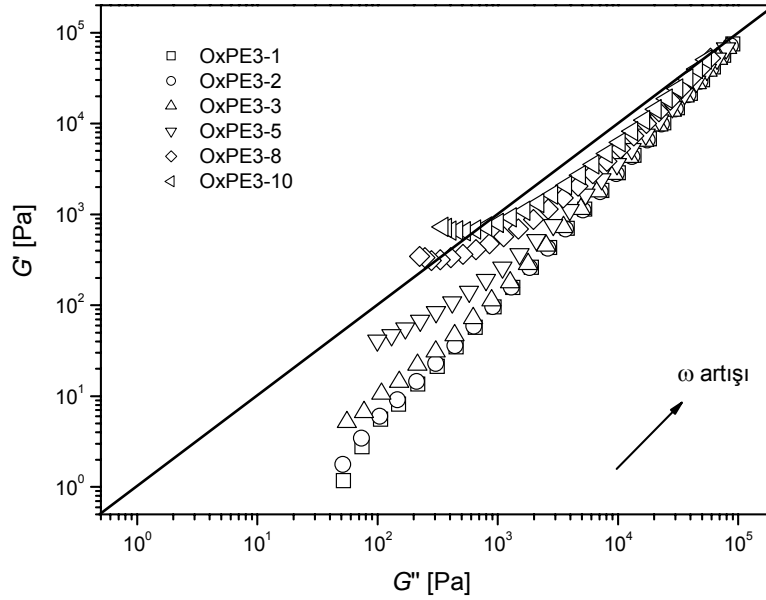
Şekil 4.77: OxPE-2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerin Winter-Chambon eğrileri



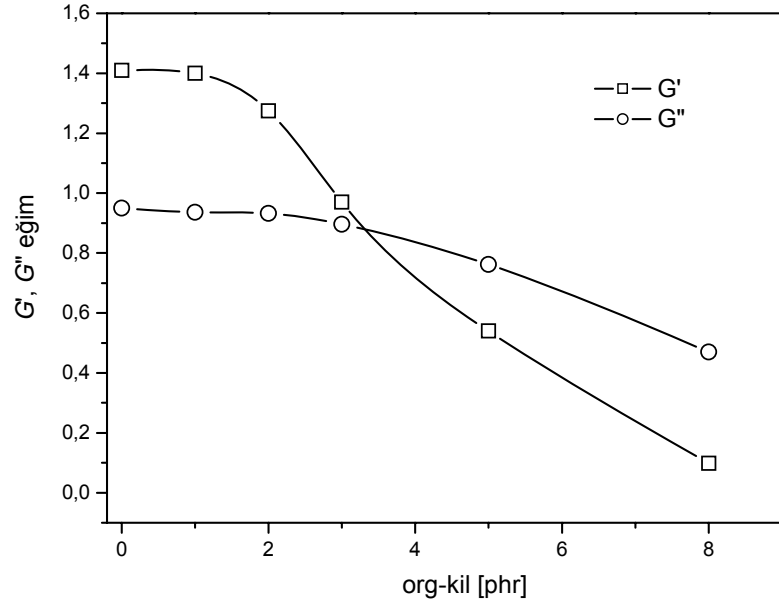
Şekil 4.78: OxPE-3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') frekansla (ω) değişimi



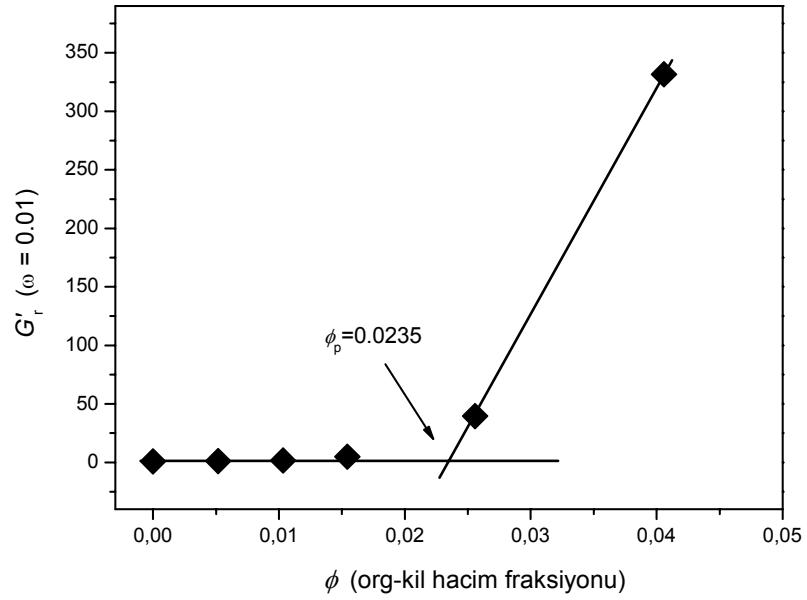
Şekil 4.79: OxPE-3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde kayıp modülün (G'') frekansla (ω) değişimi



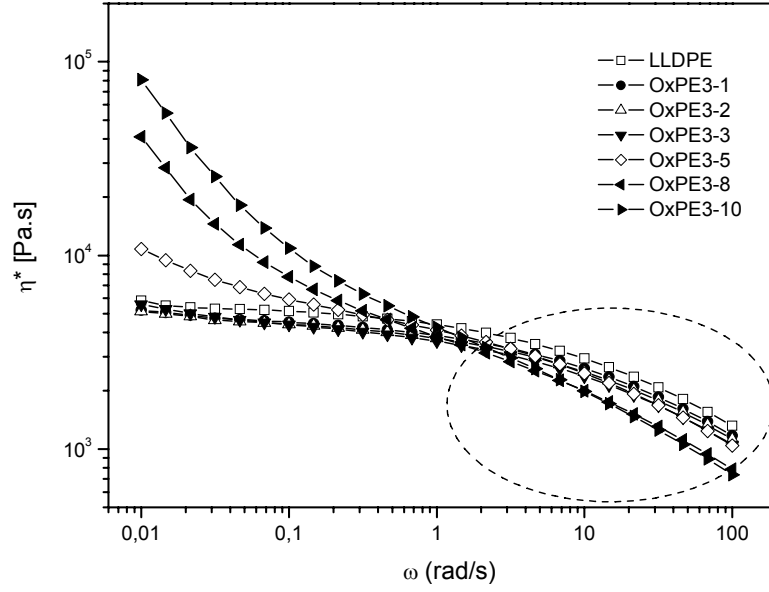
Şekil 4.80: OxPE-3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerin modifiye Cole-Cole eğrileri.



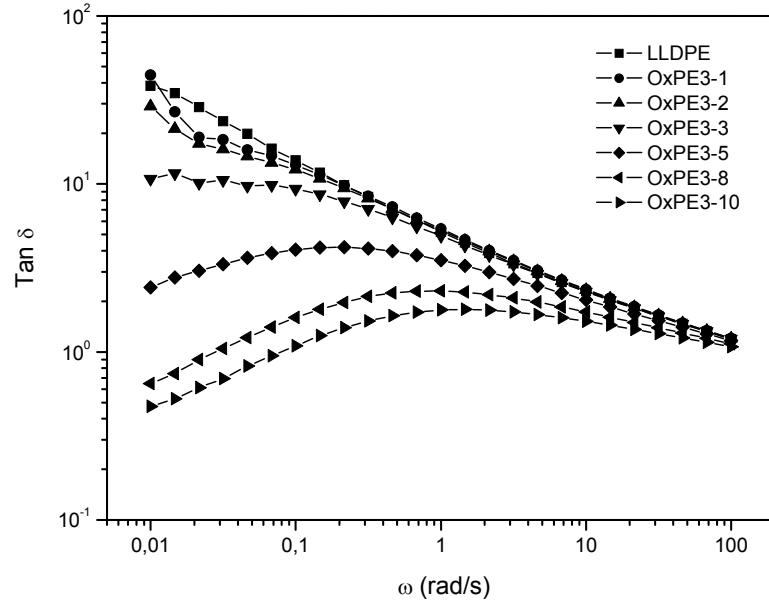
Şekil 4.81: OxPE-3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde terminal bölgede modül (G' , G'') eğimleri.



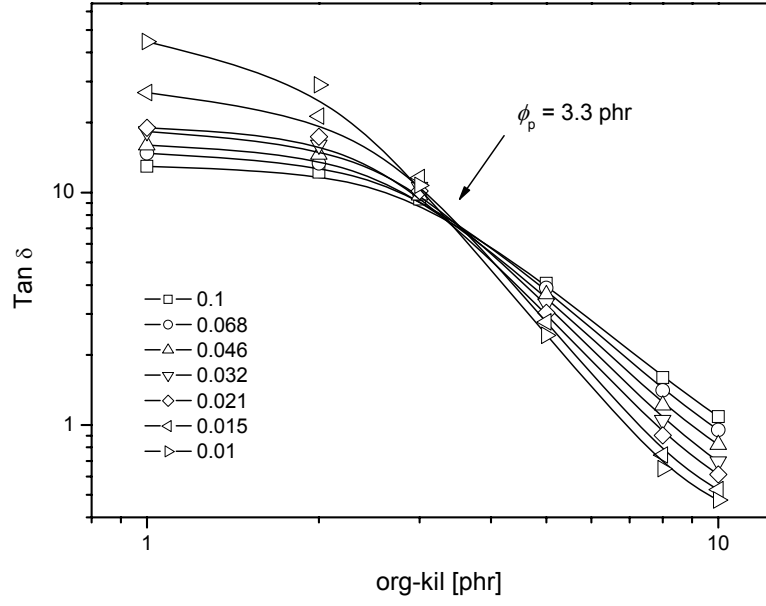
Şekil 4.82: OxPE-3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde relatif modülün (G'_r) kil hacim fraksiyonu ile değişimi.



Şekil 4.83: OxPE-3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde dinamik viskozitenin (η^*) frekansla (ω) değişimi



Şekil 4.84: OxPE-3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerde faz farkının ($\text{Tan } \delta$) frekansla (ω) değişimi



Şekil 4.85: OxPE-3 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerin Winter-Chambon eğrileri

Şekil 4.54-Şekil 4.85 arasında verilen PE-g-MA2, OxPE1, OxPE2 ve OxPE3 uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örnek serilerinin frekans testlerinin sonuçları için de PE-g-MA1 ile hazırlanan örneklerin bulgularının açıklandığı duruma benzer ilişkiler söz konusudur. Fakat hazırlanan örnek serilerinin reolojik davranışlarındaki farklılıkların sebebi ve OxPE uyumlaştırıcıların yapısal özelliklerinin (*molekül ağırlığı, asit indisi vs.*) kil dağılımına etkileri, örneklerin diğer yapısal karakterizasyonları (TEM, XRD, DSC, TGA, mekanik testler vs.) ile birlikte değerlendirilecektir.

4.2.5 Sabit uyumlaştırıcı/kil oranı ($\alpha=3$) ve farklı tip ve yapıda uyumlaştırıcılar ile hazırlanan örneklerin mikro-yapı özelliklerinin, reolojik verilere dayanarak modellenmesi.

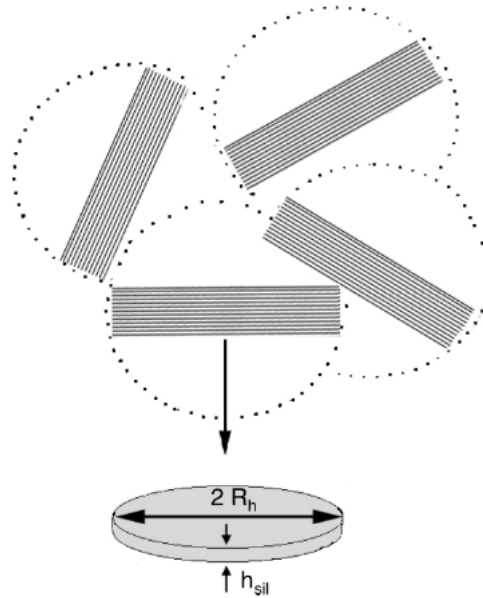
Bu bölümde, PE-g-MA ve OxPE uyumlaştırıcıları ile, sabit uyumlaştırıcı/kil oranında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerin lineer viskoelastik bölgedeki reolojik davranışlarına çeşitli reolojik modeller uygulanarak, örneklerin reolojik davranışları ile mikro yapı özellikleri arasındaki kantitatif ilişkiler incelenecektir. Örneklerin hazırlanma ve test şartlarının aynı olduğu dikkate alındığında, reolojik davranışlarındaki farklılığın uyumlaştırıcı kullanımı ve buna bağlı olarak kil dağılımındaki farklılıklardan kaynaklandığı açıktır. Böylece, kil dağılımının farklı reolojik yaklaşımlar kullanılarak öngörülmesi ve özellikle kil dağılım oranının (A_f) hesaplanması mümkün olmaktadır. Reolojik veriler kullanılarak hesaplanan kil dağılım oranları daha sonraki bölümlerde, hazırlanan nanokompozit örneklerinin başka fiziksel testler ve modellerle hesaplanacak olan dağılım oranı değerleri ile karşılaştırılarak hem modellerin uygunluğu, hem de dağılım oranlarının fiziksel gerçekliliği test edilerek, örneklerin mikro-yapısal özellikleri belirlenmiş olacaktır.

Dağıtılmış (*exfoliated*) yada aralanmış tabakalı (*intercalated*) yapıdaki polimer/kil nanokompozitlerinin lineer viskoelastik davranışlarında, kil/polimer etkileşimlerinin derecesine ve nanokompozit bileşimine bağlı olarak karşılaşılan karakteristik özellikler önceki bölümlerde belirtilmiştir. Birçok reolojik modelin dayanak noktası genelde düşük frekanslarda (yada düşük shear rate'lerde) gözlenen katı-faz yada yalancı katı-faz davranışdır. Polimer/kil nanokompozitlerinde, makro kompozitlere göre çok daha düşük dolgu oranlarında ve oldukça kuvvetli gözlenen katı faz davranışı, fiziksel olarak kil tabaka yada tabaka yığılımlarının oluşturdukları fiziksel bir perkolasyona da işaret etmektedir. Perkolasyon hacim fraksiyonunun üzerindeki kil oranlarında, nanokompozitin viskoelastik özellikleri kil tabakalarının fiziksel durumuna oldukça bağlıdır. Diğer izotropik dolgularla sağlanan görece yüksek perkolasyon oranları ile karşılaştırıldığında, polimer/kil nanokompozitlerinde gözlenen düşük perkolasyon dolgu fraksiyonları, kil tabaka yada tabaka yığılımlarının anizotropik yapısı nedeniyle bu birimlerin polimer yapı içinde serbest hareketlerinin sınırlanması ve malzemeye uygulanan gerilimin dağıtılamamasından kaynaklandığı öne sürülmüştür [182]. Ren ve arkadaşları,

polimer/kil nanokompozitlerinin lineer gerilim gevşemesi (*stress-relaxation*) testlerinde gözledikleri uzun süreli plato davranışının, dinamik-salınımlı deformasyon testlerinde gözlenen davranışa benzeşiminden hareketle kil tabaka ve tabaka yığışmalarının hidrodinamik perkolasyon hacimlerini bulmak amacıyla, perkolasyon noktasındaki tabaka sayısının aşağıdaki eşiklikle hesaplanabileceğini ortaya koymuşlardır [183].

$$n_{\text{per}} = \frac{4}{3\phi_{\text{per}}} \left[\frac{w_{\text{sil,per}} \rho_{\text{org}}}{w_{\text{sil,per}} \rho_{\text{org}} + (1 - w_{\text{sil,per}}) \rho_{\text{sil}}} \right] \frac{R_h}{h_{\text{sil}}} \quad (4.1)$$

Denklemden, $w_{\text{sil, per}}$ kilin perkolasyon noktasındaki ağırlık fraksiyonunu, ρ_{org} ve ρ_{sil} polimer ve kilin yoğunluklarını, R_h kil tabaka yığışmalarının hidrodinamik yarıçapını, h_{sil} kilin tabaka kalınlığını (1 nm) ve ϕ_{per} ise üç boyutlu kürenin perkolasyon hacim fraksiyonu belirtmektedir. ϕ_{per} in 0.3 olduğu tesbit edilmiştir [184]. Ren modelinin kil tabaka yığışmalarının perkolasyon noktasında oluşturdukları fiziksel şebeke ve hidrodinamik kürelerin şematik gösterimi Şekil 4.86’ da görülmektedir.



Şekil 4.86. Kil tabaka yığışmalarının oluşturduğu şebeke ve hidrodinamik kürelerin şematik gösterimi

Ren ve arkadaşlarının geliştirdikleri modelde, kilin perkolasyon ağırlık yada hacim fraksiyonlarının bilinmesiyle, perkolasyon noktasındaki yığılımlarının kaç tabakadan oluştuğu hesaplanabilmektedir. Bu çalışmada kullanılan org-kilin (Cloisite 20A) tabaka genişliğinin 70-150 nm arası olduğu bildirilmiştir [172]. Org-kil tabakalarının disk şeklinde ve yatay uzunluklarının ortalama 120 nm olduğu kabul edilerek, Cloisite 20A'nın hidrodinamik yarıçapı (R_h) 60 nm, kil tabaka kalınlığı (h_{sil}) 1 nm, ϕ_{per} 0.3, organik fazın (ρ_{org}) ve kilin yoğunlukları (ρ_{sil}) sırasıyla 900 kg/m^3 ve 1770 kg/m^3 ve sabit uyumlaştırıcı/kil oranında ($\alpha=3$) farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanan örnek serileri için Winter-Chambon eğrilerinden elde edilen kil perkolasyon ağırlık fraksiyonları ($w_{sil, per}$) kullanılarak yapılan hesaplamaların sonuçları Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3

Kil yığılımlarındaki tabaka sayısı, (*Ren modeli*)

Örnek serisi	$w_{sil,per}^{\dagger}$	n_{per}
MA1-x	0.0145	2.00
MA2-x	0.0123	1.74
OxPE1-x	0.0250	3.45
OxPE2-x	0.0260	3.60
OxPE3-x	0.0330	4.60

[†]Winter-Chambon ($\text{Tan}\delta-\phi$) eğrilerinden bulunan ağırlık fraksiyonu

Buna göre, PE-g-MA yapısında uyumlaştırıcılar kullanılarak hazırlanan dağılmış yapılı nanokompozit serileri için (MA1-x ve MA2-x) perkolasyonda ~ 2 tabakanın, OxPE serileri için ~ 4 tabakanın bir arada bulunduğu söylenebilir.

Polimer/kil nanokompozitlerinde düşük frekanslardaki plato modülün (G'_p) yada saklanan relatif modülün (G'_r) kilin perkolasyon fraksiyonunun ötesindeki bileşimlerde, kil miktarına bağlı değişiminin power law davranış sergilediği bilinmektedir. Bu değişim;

$$G'_p \propto (\phi - \phi_p)^v \quad (4.2)$$

şeklinde ifade edilir ve denklemden v power law sabiti olarak tanımlanır. Farklı uyumlaştırıcıların kullanıldığı sistemler için hesaplanan kilin perkolasyon hacim ve tekabül eden ağırlık fraksiyonları Tablo 4.4'de görülmektedir. Vermant ve arkadaşları,

Ren denklemini aşağıdaki şekilde basitleştirerek, dolgunun perkolasyon hacim fraksiyonu bilinen kompozitlerde dağılım oranını hesaplamışlardır [185].

$$A_f = \frac{3\phi_{per}}{4\phi_p} \quad (4.3)$$

denklemdede ϕ_{per} 0.3 alınarak ve nanokompozit serileri için deneysel olarak bulunan dūřuk frekans saklanan modūl değerleri (G'_p) kullanılarak tūretilen G'_r - ϕ grafiklerinden elde edilen kil perkolasyon hacim fraksiyonları (ϕ_p) denklemdede yerine konularak hesaplama yapıldığında, farklı uyumlaştırıcıların kullanıldığı örnek serileri için bulunan dağılım oranı (A_f) değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4
Nanokompozit rneklerinin perkolasyon hacim ve ağırlık fraksiyonları, power law sabiti ve dağılım oranları

rnek serisi	ϕ_p (v)	ϕ_p (w)	v	r^2	A_f
MA1-x	0.00933	1.45	3.47±0.21	0.995	24
MA2-x	0.00899	1.26	3.48±0.10	0.999	25
OxPE1-x	0.01476	2.50	4.03±0.49	0.986	15
OxPE2-x	0.01357	2.60	3.78±0.12	0.999	17
OxPE3-x	0.02350	3.30	4.25±0.11	0.999	10

Tablodaki değerlerden açıkça grūldūđu gibi, uyumlaştırıcı olarak PE-g-MA'in kullanıldığı örneklerde dağılım oranlarının OxPE rnek serilerine göre daha yūksek olduğu yani; kil dağılımının bu örneklerde daha iyi olduğu tesbit edilmiştir. PE-g-MA1 ve PE-g-MA2 karşılaştırıldığında, graft oranındaki artmanın kil dağılımını bir miktar daha iyileştirdiği grūlmektedir. Diđer yandan, OxPE'lerin asit indisindeki artışın kil dağılımını iyileştirici etkisinin gözlenemediği yada eriyik viskozitesindeki azalmalar nedeniyle (bkz. Tablo 3.1) bu etkinin reolojik testlerde tesbit edilemediği bulunmuştur.

Ayrıca, kil dağılım oranı ile nanokompozitlerin dūřuk kesme hızı (*shear rate*) bölgesindeki intrinsic viskoziteleri arasındaki bağıntı 4.4 no.lu eşitlik ile gösterilmiştir [186]. Denklemdede, kūresel partikūller için dağılım oranının 1 alınması durumunda, intrinsic viskozitenin 2.5 olduğu grūlmektedir. Dağılımın iyileşmesi, örneklerin mutlak viskozitelerinin de artması anlamına gelmektedir.

$$[\eta] = \frac{5}{2} + \frac{32}{15\pi}(A_f - 1) - 0.628\left(\frac{1 - A_f^{-1}}{1 - 0.075A_f^{-1}}\right) \quad (4.4)$$

Farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanan nanokompozit serileri için 4.4 no.lu denklemden hesaplanan intrinsic viskozite değerleri Tablo 4.5’de görülmektedir.

Tablo 4.5
Nanokompozit örneklerinin intrinsic viskoziteleri

Örnek serisi	$[\eta]$
MA1-x	17.5
MA2-x	18.2
OxPE1-x	11.4
OxPE2-x	12.8
OxPE3-x	8.0

Literatürde, nanokompozitlerin lineer viskoelastik davranışlarının test edildiği reoloji verilerini kullanarak kil dağılım oranlarını hesaplamaya yarayan ve nanokompozitlerin yüksek frekans bölgesindeki viskozitelerinin kil fraksiyonuna bağımlılığını temel alan çeşitli reolojik modeller de bulunmaktadır. (*Krieger-Dougherty* modeli, *Einstein* eşitliği gibi...) Fakat OxPE serisi nanokompozitlerin yüksek frekanslarda gözlenen viskozitelerinin polimer fazın (LLDPE) yada kontrol örneğinin (LL-5) viskozitesinden daha düşük olması nedeniyle bu örnekler için viskozite modelleri güvenli olarak kullanılamamaktadır. Bu sebeple, reolojik verilerle perkolasyon fraksiyonlarının belirlenmesinde ve dağılım oranlarının hesaplanmasında, bileşime bağlı olarak modül değişimi ve örneklerin elastik özelliklerindeki farklanmalar ve $\text{Tan}\delta$ (G''/G') değişimleri kullanılmıştır.

Fakat nanokompozit örneklerinin dinamik viskozitelerinin düşük frekans bölgesinde sergilediği power-law davranışı, farklı bileşimdeki örneklerin kil dağılımlarının karşılaştırılması için yarı-kantitatif bir yöntem olarak kullanılmaktadır [187, 188].

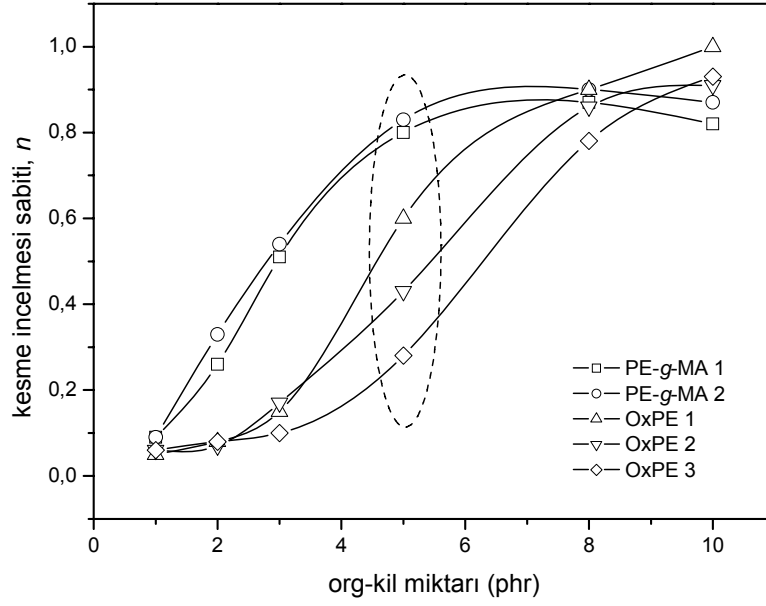
Frekans-viskozite grafikleri için power modeli;

$$\eta^* = k\omega^n \quad (4.5)$$

şeklinde ifade edilebilir. Denklemden k bir sabiti, n ise power law sabiti yada kesme incelmeleri sabiti olarak tanımlanır. Bu modelde, polimerlerin steady shear rate testinden

elde edilen modül ve viskozite değerlerinin, frekans testinden elde edilen değerler ile aynı olduğunu kabul eden Cox-Merz kuralına göre $[G', G'', \eta(\dot{\gamma}) = G', G'', \eta(\omega)]$ frekans, kesme hızının (shear rate, $\dot{\gamma}$) karşılığı olarak düşünülür. Fakat polimer/kil nanokompozitlerin reolojik davranışlarının incelendiği bazı çalışmalarda, özellikle yüksek oranda kil içeren örneklerin Cox-Merz kuralına uymadığı ve steady shear rate testinden elde edilen verilerin, frekans testi verilerinden daha düşük olduğu iddia edilmektedir [189]. Çünkü, lineer bölgedeki salınımlı frekans testinde görece düşük deformasyonlarda çalışıldığından nanokompozitin mezo-yapısında ciddi değişimler meydana gelmemektedir. Oysa shear rate testinde, özellikle yüksek shear rate bölgesine gidildikçe, polimer içinde rastgele dağılmış bulunan kil tabakalarının shear kuvvetleri yönünde yönlenmeleri ve kil tabakalarının oluşturduğu fiziksel ağ (*house of card structure*) yapısının yıkımı nedeniyle ölçülen modül ve viskozite değerlerinde düşüşler gözlenmektedir. Fakat, power law yaklaşımında, $\eta^* - \omega$ grafiklerinin kesme incelenmesi bölgesinde, bileşime ve kil tabakalarının dağılım derecesine bağlı olarak viskozitenin şiddeti değil eğimi karşılaştırıldığından, power law yaklaşımının frekans testi verilerine uygulanmasında bir sakınca yoktur.

Bu çalışmada, aynı kil oranındaki (5 phr) örneklerin dinamik viskozitelerinin düşük frekanslardaki davranışlarının karşılaştırılması için power-law modeli kullanılmıştır. Örneklerin power-law yada kesme incelenmesi sabitlerinin (n) org-kil miktarı ile değişimi Şekil. 4.87 de görülmektedir.



Şekil 4.87. Nanokompozit serilerinin kesme incelmesi sabitinin org-kil miktarı ile değişimi

5 phr org-kil içeren ve farklı uyumlaştırıcılar ile hazırlanmış nanokompozit örneklerin n değerleri karşılaştırıldığında, farklı uyumlaştırıcı serileri için PE-g-MA 2 (**0.83**)>PE-g-MA1 (**0.80**)>OxPE 1 (**0.60**)>OxPE 2 (**0.43**)>OxPE3 (**0.28**) şeklinde değiştiği görülmektedir. LLDPE ve LL-5 örneğinin viskozite-frekans grafiklerinde, bu örneklerin düşük frekanslarda Newtonian davranış sergiledikleri gözlenmiştir. Bu örnekler için hesaplanan eğimler, LLDPE için 0.032, LL-5 örneği için 0.030 olarak tesbit edilmiştir.

Örnek bileşimi yada kil dağılımına göre nanokompozitlerin viskozitelerinin değişimini izlemenin daha doğru yöntemi, tüm frekans aralığı boyunca viskozite oranlarını karşılaştırmaktır. Nanokompozit serilerinin viskozite oranları Tablo 4.6' da listelenmiştir.

Tablo 4.6

Nanokompozit örneklerinin viskozite oranları ($\eta_{\omega=0.01}/\eta_{\omega=100}$)

Örnek	Viskozite oranı
LLDPE	4.4
LL-5	4.4
MA1-1	5.4
MA1-2	10.5
MA1-3	26.5
MA1-5	108.9
MA1-8	387.1
MA1-10	463.6
MA2-1	5.4
MA2-2	13.1
MA2-3	29.6
MA2-5	124.6
MA2-8	503.9
MA2-10	615.9
OxPE1-1	4.4
OxPE1-2	5.0
OxPE1-3	6.7
OxPE1-5	27.7
OxPE1-8	107.1
OxPE1-10	214.8
OxPE2-1	4.4
OxPE2-2	4.7
OxPE2-3	6.8
OxPE2-5	15.9
OxPE2-8	86.2
OxPE2-10	108.9
OxPE3-1	4.4
OxPE3-2	4.6
OxPE3-3	5.3
OxPE3-5	10.3
OxPE3-8	52.2
OxPE3-10	109.5

Tablodaki değerlerden, kil oranı ve dağılımının yanısıra kullanılan uyumlaştırıcıların viskozitelerinin de nanokompozitin dinamik viskozitesi üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir.

Perkolasyon fraksiyonunun üstündeki kil oranlarında, tabaka yığılımlarının oluşturduğu fiziksel şebeke, Ren ve ark. tarafından öngörülene benzer şekilde, Shih ve ark. tarafından da kil agregatlarının meydana getirdiği fraktal bir şebeke olarak kabul edilmiştir. Shih, bu kil agregatlarının elastik olarak birbirlerine bağlı olduklarını ve kompozitin elastik özelliklerinin agregat yapının elastik özelliklerinden kaynaklandığını

öngörmüştür [190]. Önceki bölümlerde verilen uzama ve frekans testi sonuçlarında da görüldüğü gibi, kompozit örneklerinin lineer viskoelastik davranış sergiledikleri uzama bölgesindeki daralmanın kil hacim fraksiyonu ile artması, agregatlar arası etkileşimlerin oldukça kuvvetlendiğini göstermektedir. Hatta Shih, tabaka yığılımları arasındaki etkileşimlerin tabakaların kendi yapısal dayanımlarından daha güçlü olduğunu kabul ederek, bu kuvvetli elastik davranışı, “kuvvetli-bağ rejimi” (*strong-link regime*) olarak adlandırmaktadır. Bu rejimde, nanokompozitlerin düşük frekans modüllerindeki artma, kilin hacim fraksiyonuyla, 4.6 no.lu denklemde gösterilen power-law ilişkisi içindedir.

$$G'_p \propto \phi^{(3+x)/(3-d_f)} \quad (4.6)$$

Denklemde, d_f agregat şebekesinin oluşturduğu fraktalın boyutu, x ($1 < x < d_f$) her bir agregattaki partikül sayısına bağlı bir sabiti ifade etmektedir.

Benzer şekilde kritik uzamanın, kil hacim fraksiyonuna bağımlılığı için de;

$$\gamma_c \propto \phi^{-(1+x)/(3-d_f)} \quad (4.7)$$

şeklinde bir ilişki tanımlanmıştır.

Küçük d_f değerleri daha açık sistemleri yani kil dağılımının daha iyi olduğunu, büyük d_f değerleri ise daha küçük ve yoğun fraktal sistemleri belirtmektedir. Sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranında, farklı uyumlaştırıcılar ile hazırlanan örneklerin reolojik testlerinde, perkolasyon hacim fraksiyonu ötesindeki kil oranlarında plato modülünün (G'_p) kil hacim fraksiyonu (ϕ) ile ilişkisini veren power law sabitleri (ν) Tablo 4.4’de verilmiştir. Ayrıca kritik uzamanın da, (γ_c) kil fraksiyonu ile değişimi grafiklerinden (Şekil 4.40 - Şekil 4.44) elde edilen power law sabitleri de (n) farklı uyumlaştırıcılar için Tablo 4.7’de listelenmiştir.

Tablo 4.7

Kritik uzamanın (γ_c %) kil hacim fraksiyonu ile power law ilişkisi

uyumlaştırıcı	n	r^2
PE-g-MA 1	-0.95±0.07	0.988
PE-g-MA 2	-1.08±0.12	0.978
OxPE 1	-0.94±0.14	0.960
OxPE 2	-0.85±0.12	0.963
OxPE 3	-1.39±0.11	0.990

Bu değerler Shih modelinde yerine konularak, denklemler aynı anda çözümlendiğinde bulunan d_f ve x değerleri Tablo 4.8'de görülmektedir.

Tablo 4.8

Shih modeli ile fraktal boyut analizi

uyumlaştırıcı	d_f
PE-g-MA 1	2.21
PE-g-MA 2	2.17
OxPE 1	2.35
OxPE 2	2.32
OxPE 3	2.30

Farklı uyumlaştırıcılar kullanılarak hazırlanan nanokompozit örnekleri için, Shih modeline göre hesaplanan fraktal boyutları karşılaştırıldığında, PE-g-MA tipinde uyumlaştırıcılar ile hazırlanan örnek serilerinde kil dağılımının, OxPE uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklere oranla daha iyi olduğu görülmektedir. PE-g-MA1 ve PE-g-MA2 örnek serileri karşılaştırıldığında, bu uyumlaştırıcının polaritesindeki artma d_f değerini bir miktar daha düşürmekte yani kil dağılımını iyileştirmektedir. Aynı ilişkinin farklı tipdeki okside polietilenler için de söylenebileceği görülmektedir.

Muthukumar, benzer bir yaklaşımla, fraktal boyutu sistemin jellenme noktasını kullanarak hesaplamıştır [191]. Winter-Chambon jellenme kriterine göre, polimer/kil nanokompozitlerinde bileşime bağlı olarak jellenme noktasında (perkolasyon) $\tan\delta$ frekanstan bağımsızdır ve aynı zamanda, frekans testinde G' ve G'' nün eğimleri birbirine eşittir. ($G' \propto \omega^n = G'' \propto \omega^n = n$).

Muthukumar eşitliğinde, n ile ($0 < n < 1$) fraktal boyutu arasındaki ilişki,

$$n = \frac{d(d+2-2d_f)}{2(d+2-d_f)} \quad (4.8)$$

şeklindedir. Denklemden n , G' ve G'' 'nin eğimlerinin birbirlerine eşit olduğu noktadaki eğimi, d_f fraktal boyutunu, d ise modelin geometrik boyutunu ($d=3$) göstermektedir.

Polimer/kil nanokompozitleri, diğer konvansiyonel kompozitlerde olduğu gibi belirli bir deformasyondan sonra akma davranışı sergilemektedir. Bu davranış uzama ve steady shear rate testlerinde rahatlıkla gözlemlenebilir. Uzama testinde kritik uzama noktasından sonra, malzemenin akabilmesi için kil tabaka yığılımları arasındaki fiziksel kuvvetlerin kısmen bozulması gerekmektedir. Bu iş için gereken enerji, akma enerjisi (*yield energy*, E_y) olarak tanımlanır [169]. Akma enerjisi, plato modülü ve kritik uzama cinsinden;

$$E_y = \int_0^{\gamma_c} \tau d\gamma = \frac{1}{2} G'_p \gamma_c^2 \quad (4.9)$$

şeklinde ifade edilebilir. Denklemden τ shear stress, γ shear uzamasını göstermektedir. Hazırlanan nanokompozit serileri için plato modülü (Tablo 4.4) ve kritik uzamanın kil hacim fraksiyonuna bağımlılığı (Tablo 4.7) bilinmektedir. Bu üstel ifadeler akma enerji denkleminde yerine konularak, akma enerjisinin farklı uyumlaştırıcılar ile hazırlanmış örnekler için kil hacim fraksiyonu ile değişimi hesaplanmıştır. Bu değerler Tablo 4.9'da görülmektedir.

Tablo 4.9

Farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanan örnek serilerinde, akma enerjisinin kil hacim fraksiyonuyla değişimi

uyumlaştırıcı	$E_y \sim \phi^n$
PE-g-MA 1	2.6
PE-g-MA 2	2.3
OxPE 1	3.1
OxPE 2	3.1
OxPE 3	2.3

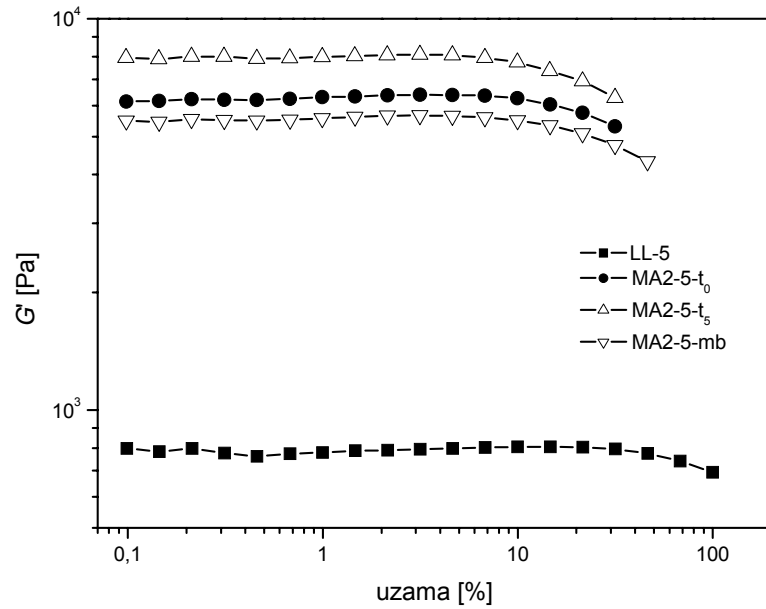
Tablo 4.9’ daki sonuçlara göre, aynı uyumlaştırıcı tipi için akma enerjilerinin kil hacim fraksiyonuna bağımlılığının, kil dağılımındaki farklanma ile değiştiği görülmektedir. Akma enerjilerinin kil hacim fraksiyonuna bağımlılığı için, kullanılan uyumlaştırıcıların tek bir yapısal özelliği ile E_y değişimleri arasında düzenli bir korelasyon görülmemektedir. Fakat kullanılan uyumlaştırıcıların polar grup miktarı yanında eriyik viskozitelerinin de son ürünlerdeki kil dağılımını etkilediği düşünüldüğünden, proses viskozitesinin tabakaların delaminasyonuna ve kil tabakaları ile polimer fazı arasındaki arayüzey etkileşimlerinin kuvvetine etkisinin, perkolasyon noktasının üzerindeki bileşimlerde kil tabaka yığılımlarının oluşturduğu fiziksel ağlaşmanın dağılması için gereken enerjiyi de etkiledikleri söylenebilir. OxPE ile hazırlanan örneklerde, kil dağılımının daha kötü olmasına karşın, E_y - ϕ ilişkisinin PE-g-MA ile hazırlanan örneklere göre daha yüksek mertebede çıkmasının sebebi, bu örneklerde perkolasyonun daha yüksek olması nedeniyle, modelin kabul noktasında daha fazla kil içermeleri ve bu durumun arayüzey etkileşimlerinin görece yüksek çıkmasına yol açması olabileceği düşünülmektedir.

PE-g-MA ve OxPE uyumlaştırıcıları için bulunan E_y - ϕ ilişkisi, Aubry ve arkadaşlarının PA12/kil nanokompozitleri için buldukları sonuçtan farklıdır [192]. Araştırmacılar PA12/kil nanokompozitlerinde akma enerjisinin kil miktarından bağımsız olduğunu tesbit etmişlerdir ($E_y \propto \phi^0$). Bulgularını, killerin su fazındaki dispersiyonlarında kil partikülleri arasındaki kohesiv enerjinin (*cohesive energy*, E_c) kil hacim fraksiyonuyla değişimi konusunda yayınlanmış sonuçlarla (Laponit süspansiyonları için $E_c \propto \phi^{1.8}$ [193] ve Montmorillonit süspansiyonları için $E_c \propto \phi^{3.1}$ [194]) karşılaştıran araştırmacılar, kil süspansiyonlarında, kritik uzama noktasının üzerindeki deformasyonlarda partikülleri birarada tutan ve elastik bağlar şeklinde düşünülen fiziksel etkileşimlerin tamamen

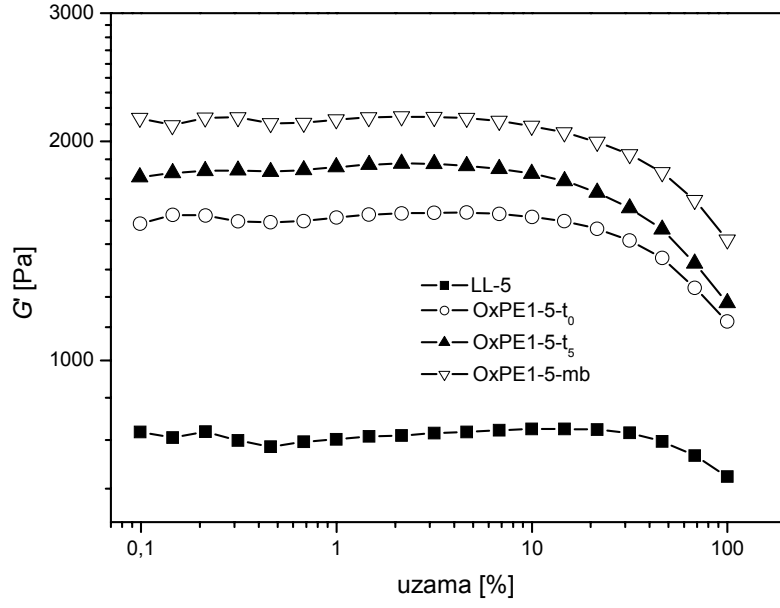
ortadan kalktığını fakat PA12/kil nanokompozitlerinde, akma noktasında mikro yapının tamamen yıkıma gitmeksizin sadece kil tabakaları arasındaki bazı kritik etkileşimlerin bozulduğunu iddia etmişlerdir. Aubry ve arkadaşlarının incelediği PA12/kil nanokompozitinin tamamen dağılmış yapılı olduğu dikkate alındığında, akma enerjisinin şiddetinin, tek tek kil tabakalarından ziyade, ortamda bulunan çoklu tabaka yığışımından kaynaklandığı ve özellikle polimer-kil arayüzey etkileşimlerinin şiddetini belirttiği düşünülebilir. Buna göre, hem PE-g-MA hem de OxPE uyumlaştırıcıları ile hazırlanmış nanokompozit serilerinde tabaka yığışımının bulunduğu ve PE-g-MA örneklerinin mikro yapısının tam dağılmış (*exfoliated*) değil, dağılmış-aralanmış tabakalı karma yapı şeklinde olması beklenmektedir.

4.2.6 Sabit uyumlaştırıcı/kil oranı ($\alpha=2.5$) ve farklı harmanlama şartlarında hazırlanan örneklerin uzama testi sonuçları

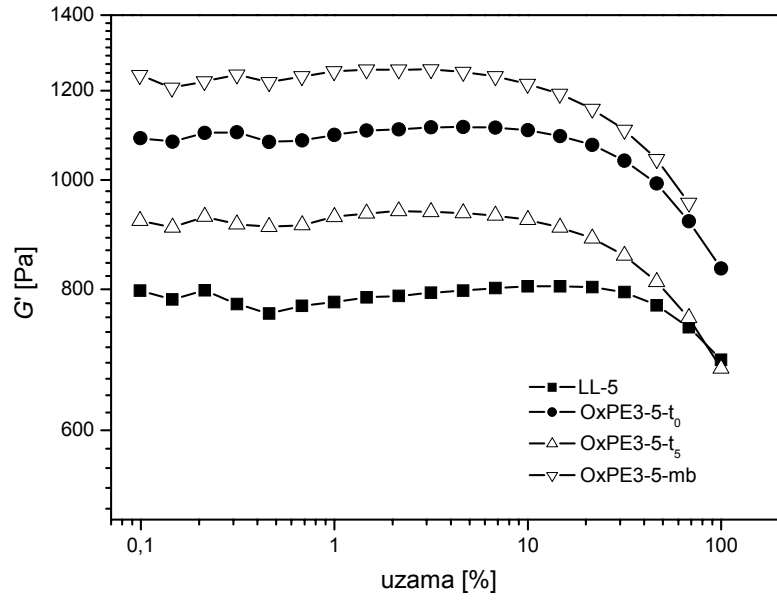
Şekil 4.88-Şekil 4.90' da sırasıyla PE-g-MA2, OxPE1 ve OxPE uyumlaştırıcıları ile, sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında, 5 phr kil içeren ve farklı proses yöntemleri ile hazırlanmış örneklerin uzama testi sonuçları görülmektedir. Şekillerde, örneklerin saklanan modül (G') değerlerinin uzamanın fonksiyonu olarak değişimi, LL-5 örneğinin saklanan modül eğrisi ile karşılaştırılarak verilmiştir. Ayrıca bu örneklerin plato modülü (G'_p) ve kritik uzama değerleri Tablo 4.10' da görülmektedir.



Şekil 4.88: PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile sabit org-kil (5 phr) ve α (2.5) oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') uzama ile değişimi



Şekil 4.89: OxPE 1 uyumlaştırıcısı ile sabit org-kil (5 phr) ve α (2.5) oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') uzama ile değişimi



Şekil 4.90 : OxPE 3 uyumlaştırıcısı ile sabit org-kil (5 phr) ve α (2.5) oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerde saklanan modülün (G') uzama ile değişimi

Tablo 4.10

Sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=2.5$), farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerin plato modülü (G'_p) ve kritik uzama (γ_c) değerleri

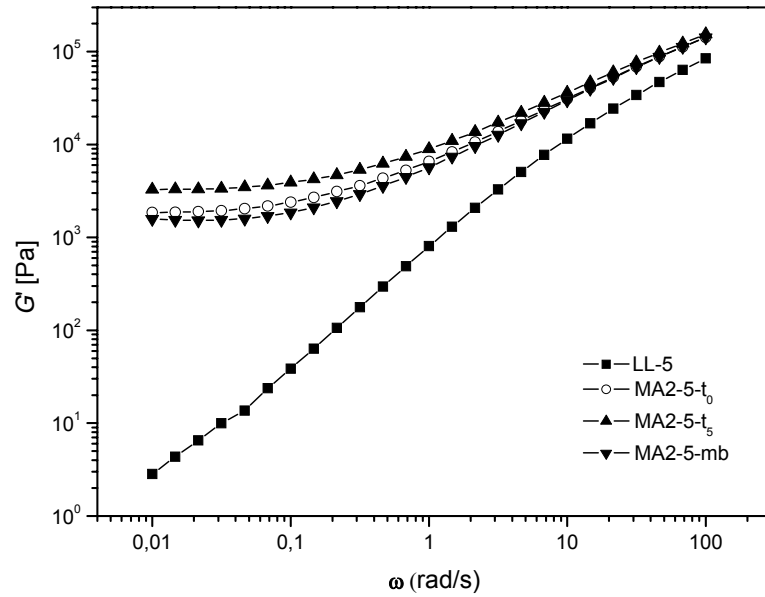
Örnek	G'_p (Pa)	γ_c (%)
LL-5	802	79.6
MA2-5-t ₀	6367	21.5
MA2-5-t ₅	8035	16.3
MA2-5-mb	5638	22.0
OxPE1-5-t ₀	1580	37.9
OxPE1-5-t ₅	1848	25.7
OxPE1-5-mb	2144	30.0
OxPE3-5-t ₀	1106	45.4
OxPE3-5-t ₅	931	37.0
OxPE3-5-mb	1247	28.0

Tablodaki plato modülü ve kritik uzama değerlerine göre, farklı yöntemlerle hazırlanan örneklerin tümünün G'_p modül değerlerinin aynı oranda org-kil içeren LL-5 örneğinden daha yüksek, kritik uzama değerlerinin ise daha düşük olduğu görülmektedir. Aynı uyumlaştırıcı türü için, nanokompozit hazırlamada kullanılan proses yöntemindeki farklılığın da örneklerin reolojik davranışlarını etkilediği tesbit edilmiştir. Bu farklılık proses yönteminin de kil dağılımına ve bunun sonucu olarak nanokompozit örneklerinin reolojik davranışlarında etkili olduğunun bir göstergesidir. Fakat proses yönteminin kil dağılımına etkisi, kullanılan uyumlaştırıcının yapısına göre farklılık göstermektedir. PE-g-MA uyumlaştırıcısı kullanılan örneklerde, en yüksek modül (G'_p) ve en düşük kritik uzama (γ_c) değeri, org-kilin polimer/uyumlaştırıcı harmanına sonradan ilave edildiği örnekte, en düşük G'_p ve en yüksek γ_c değeri ise masterbatch'le hazırlanan örnekte gözlenmiştir. Bu iki yöntemde, org-kil açısından toplam proses zamanının oldukça farklı olduğu (10 ve 30 dk.) düşünüldüğünde, masterbatch yönteminin yada uzun proses sürelerinin bu tip uyumlaştırıcılarda kil dağılımını kötüleştirdiği söylenebilir. Diğer yandan, OxPE tipindeki uyumlaştırıcıların kullanıldığı örneklerde ise, PE-g-MA uyumlaştırıcısındaki durumun tam tersi ile karşılaşılmıştır. Masterbatch yöntemi plato modülünü artırıp, kritik uzamayı düşürürken, kilin prosesin 5. dakikasında ekstrudere ilave edildiği örnekte en düşük plato modül değeri saptanmıştır. Yani bu tip düşük molekül ağırlıklı uyumlaştırıcılar için uzun proses sürelerinin ve masterbatch yöntemi gibi kademeli proses yöntemlerinin uygulanması,

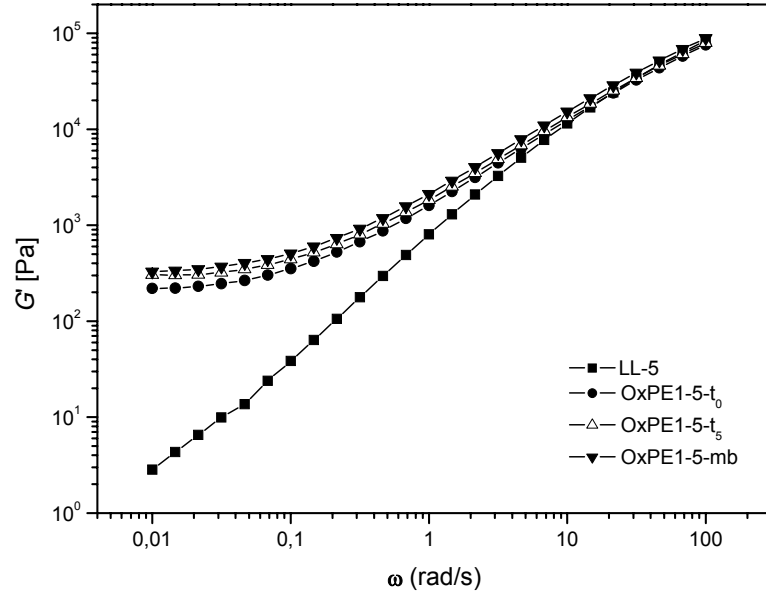
polimer fazında kil dağılımını arttırmaktadır. Bu sonuçlar aynı zamanda, bu örneklerin harmanlama torku verileri ve kullanılan uyumlaştırıcının türüne bağlı olarak kil tabakalarının delaminasyon hızlarındaki farklılık düşüncesi ile de tutarlıdır.

4.2.7 Sabit uyumlaştırıcı/kil oranı ($\alpha=2.5$) ve farklı harmanlama şartlarında hazırlanan örneklerin frekans testi sonuçları

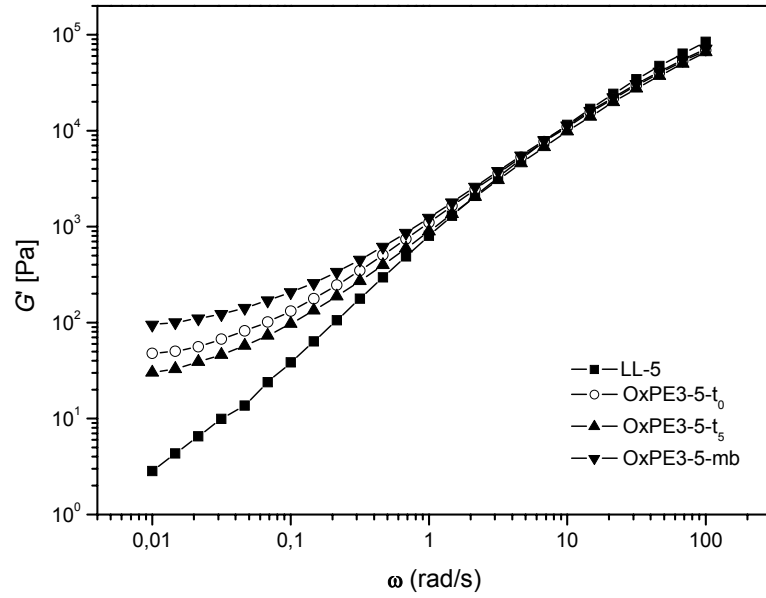
Şekil 4.91-Şekil 4.93’ de farklı uyumlaştırıcılarla ve farklı proses yöntemlerine göre hazırlanan bu örneklerin frekans testi sonuçları görülmektedir. Şekillerde, örneklerin saklanan modüllerindeki değişim frekansın fonksiyonu olarak verilmiştir. Aynı örneklerin frekans testinden elde edilen dinamik viskozitelerinin frekansla değişimi Şekil 4.94-Şekil 4.96’ da görülmektedir.



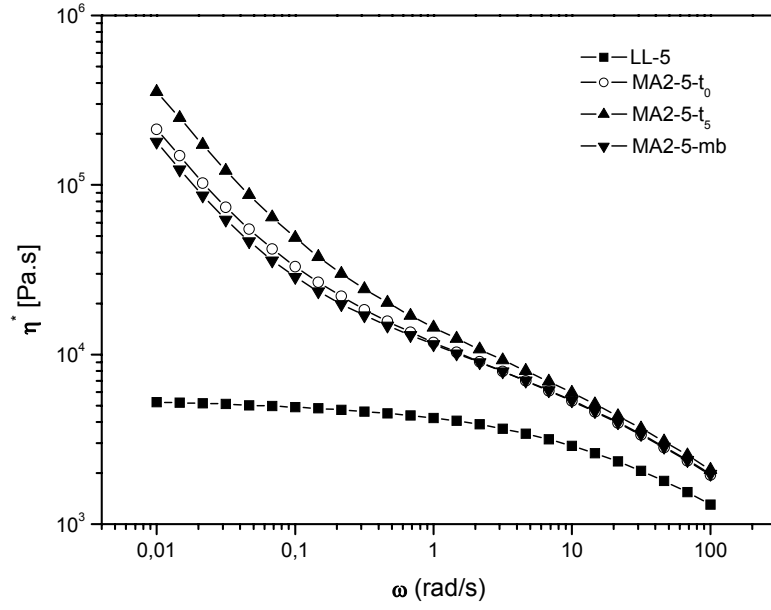
Şekil 4.91 PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile sabit org-kil (5 phr) ve α (2.5) oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerin saklanan modül-frekans eğrileri



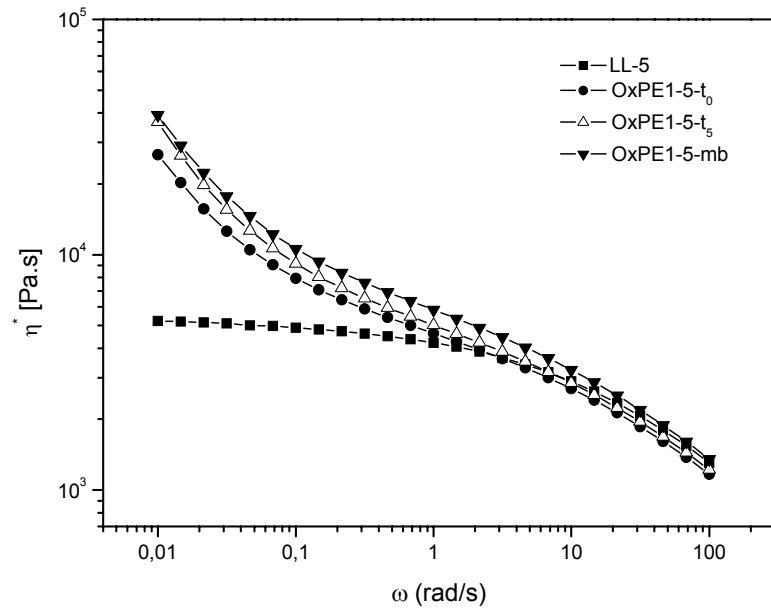
Şekil 4.92 OxPE1 uyumlaştırıcısı ile sabit org-kil (5 phr) ve α (2.5) oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerin saklanan modül-frekans eğrileri



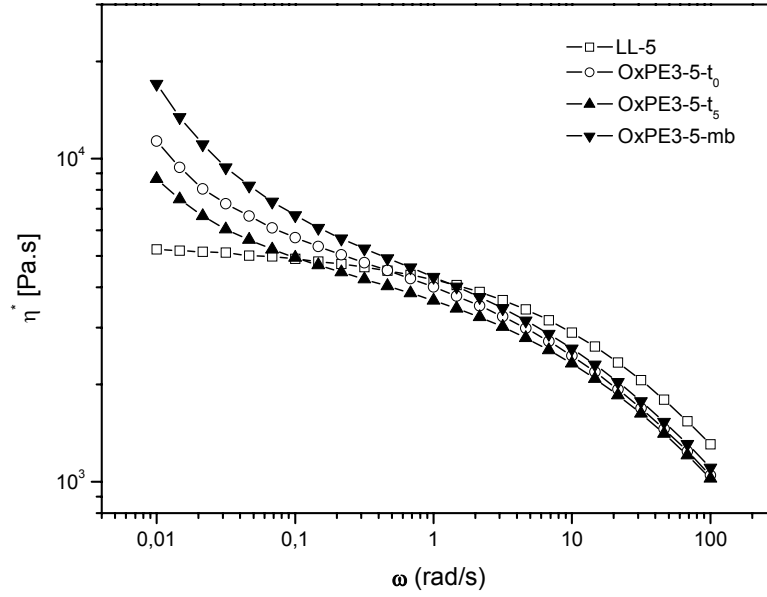
Şekil 4.93 OxPE3 uyumlaştırıcısı ile sabit org-kil (5 phr) ve α (2.5) oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerin saklanan modül-frekans eğrileri



Şekil 4.94 PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile sabit org-kil (5 phr) ve α (2.5) oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerin viskozite-frekans eğrileri



Şekil 4.95 OxPE1 uyumlaştırıcısı ile sabit org-kil (5 phr) ve α (2.5) oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerin viskozite-frekans eğrileri



Şekil 4.96 OxPE3 uyumlaştırıcısı ile sabit org-kil (5 phr) ve α (2.5) oranlarında, farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerin viskozite-frekans eğrileri

Farklı proses yöntemleri ile hazırlanan örneklerin frekans testi sonuçlarına göre, örneklerin saklanan modül ve dinamik viskozitelerinin düşük frekanslarda sergiledikleri katı-faz davranışının derecesi de proses yönteminin kil dağılımı üzerindeki etkilerini göstermektedir. Tablo 4.11’ de bu örneklerin yüksek ve düşük frekans viskoziteleri ile viskozite oranları verilmiştir. OxPE ile hazırlanan örneklerin tüm frekanslardaki viskoziteleri ve viskozite oranları, PE-g-MA ile hazırlanan örneklerin viskozite oranlarından daha düşüktür. Tablodaki değerlerden, aynı uyumlaştırıcı tipi için viskozite oranları karşılaştırıldığında, proses yöntemi yada harmanlama süresinin kil dağılımına etkileri de görülmektedir. Frekans testi sonuçları da, uzama testi sonuçlarına göre yukarıda açıklanan, uyumlaştırıcının yapısının kil dağılımına ve bunun sonucu olarak örneklerin reolojik özelliklerine etkisi konusundaki yorumları doğrulamaktadır.

Tablo 4.11

Sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında ($\alpha=2.5$), farklı proses şartlarında hazırlanan örneklerin yüksek ($\eta_{\omega=100}$) ve düşük frekans ($\eta_{\omega=0.01}$) viskoziteleri ve viskozite oranları ($\eta_r=\eta_{\omega=0.01}/\eta_{\omega=100}$)

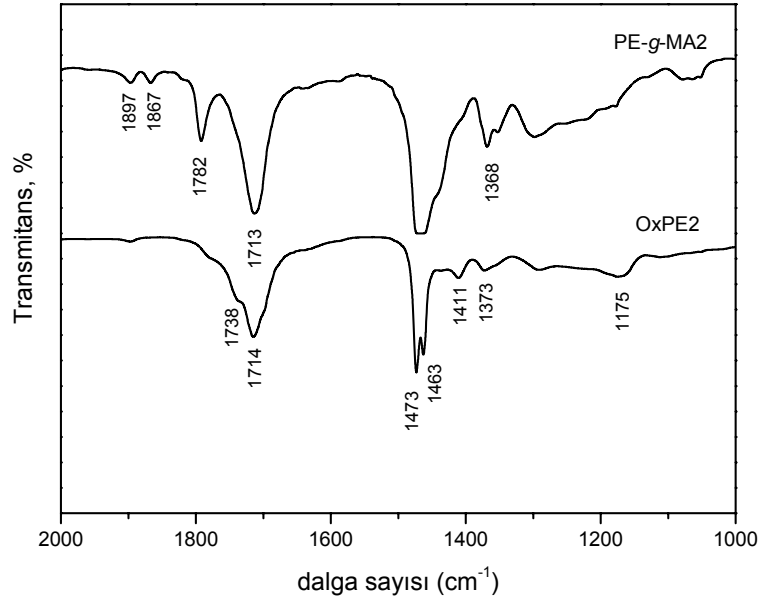
Örnek	$\eta_{\omega=100}$ (Pa.s)	$\eta_{\omega=0.01}$ (Pa.s)	η_r
LL-5	1305	5231	4.0
MA2-5-t ₀	1944	212934	109.5
MA2-5-t ₅	2094	354123	169.1
MA2-5-mb	1978	179830	90.9
OxPE1-5-t ₀	1165	26613	22.8
OxPE1-5-t ₅	1220	36566	30.0
OxPE1-5-mb	1353	39230	29.0
OxPE3-5-t ₀	1048	11329	10.8
OxPE3-5-t ₅	1023	8649	8.5
OxPE3-5-mb	1105	17029	15.4

4.3 MİKRO YAPI

Hazırlanan nanokompozit örneklerinin mikro-yapısal karakterizasyonları, FTIR, XRD ve TEM analizleri ile gerçekleştirilmiş ve özellikle XRD ve TEM bulguları, önceki bölümde ayrıntıları verilen; örneklerin reolojik davranışlarına göre mikro-yapılarının öngörülmesi ve kil dağılımı derecesinin kantitatif olarak hesaplanması ile elde edilen bulgularla karşılaştırılacaktır. FTIR analizlerinden ise örneklerin yapısal karakterizasyonlarından çok, kullanılan uyumlaştırıcıların kimyasal yapılarının ve fonksiyonel gruplarının aydınlatılmasında yararlanılmıştır.

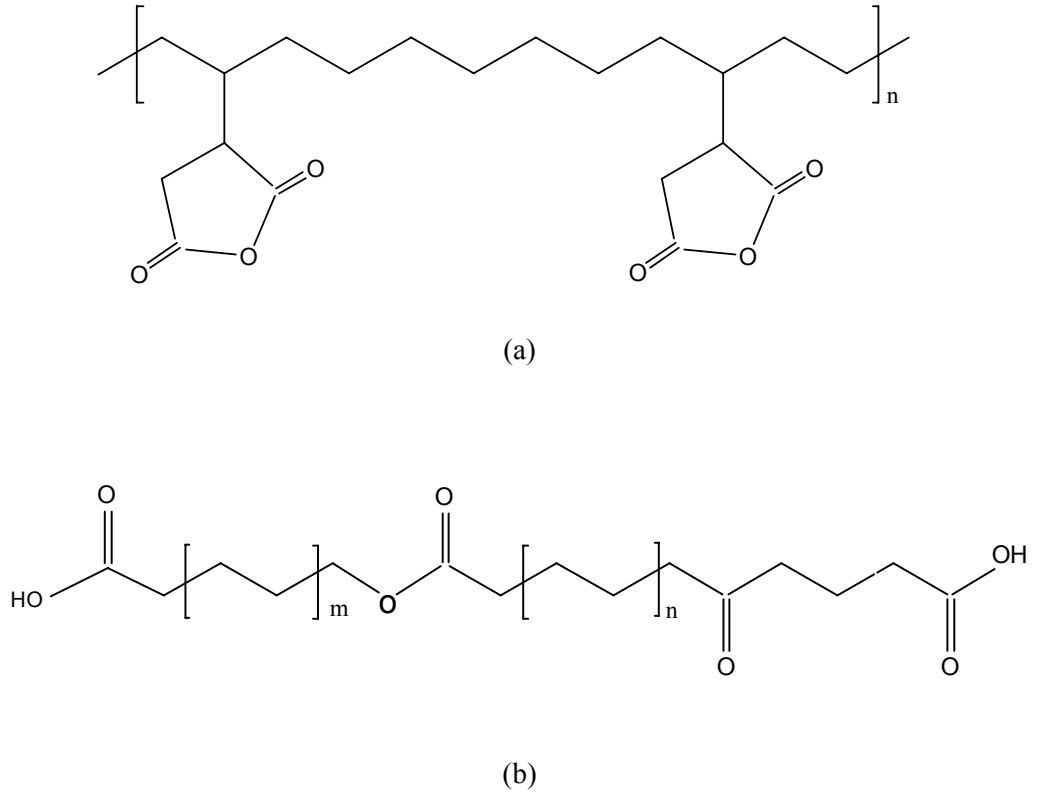
4.3.1 FT-IR

FTIR analizleriyle uyumlaştırıcı olarak kullanılan polimerlerin fonksiyonel grupları ve yapısal farklılıkları incelenmiştir. Ayrıca birkaç nanokompozit örneğinin FTIR spektrumlarında da, kil yapısına ait spesifik absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Şekil 4.97’ de PE-g-MA2 ve OxPE2 uyumlaştırıcılarının FTIR spektrumları, dalga sayısı 1000-2000 cm^{-1} aralığında verilmiştir.



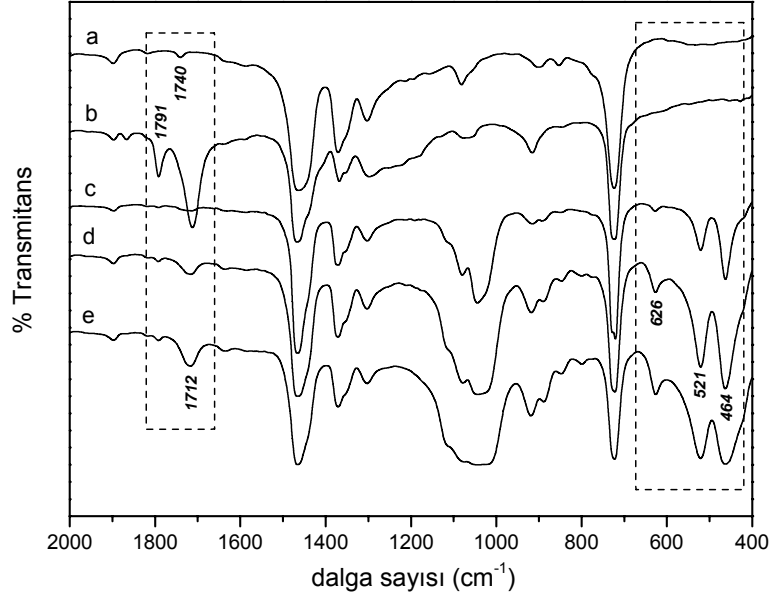
Şekil 4.97 Kullanılan uyumlaştırıcıların FTIR spektrumları

Her iki uyumlaştırıcının FTIR spektrumunda, 1714 cm^{-1} de, karboksilik asit (-COOH) gruplarının C=O simetrik gerilmelerine ait karakteristik adsorpsiyon pikleri görülmektedir. PE-g-MA2 uyumlaştırıcısının FTIR spektrumunda, anhidrit yapısındaki C=O gruplarının simetrik ve asimetrik gerilmelerine ait adsorpsiyon pikleri sırasıyla 1782 cm^{-1} ve 1867 cm^{-1} de görülmektedir [195]. Diğer yandan, OxPE2 uyumlaştırıcısının FTIR spektrumunda, 1738 cm^{-1} de görülen adsorpsiyon piki ester yapısındaki (R_1COOR_2) C=O gruplarının simetrik gerilmesinin, 1411 cm^{-1} de görülen adsorpsiyon piki ise, doymuş keton yapısındaki ($R_1R_2C=O$) C=O gruplarının simetrik gerilmesini belirtmektedir [196]. Bu sonuçlara göre OxPE yapısındaki uyumlaştırıcıların, polietilen zinciri üzerinde karboksilik asit, keton ve bir miktar ester grupları taşıdıkları ve bu uyumlaştırıcıların polaritelerinin bu gruplardan kaynaklandığı düşünülmektedir. PE-g-MA ve OxPE'in kimyasal yapısı ile ilgili şematik bir gösterim Şekil 4.98'de görülmektedir.

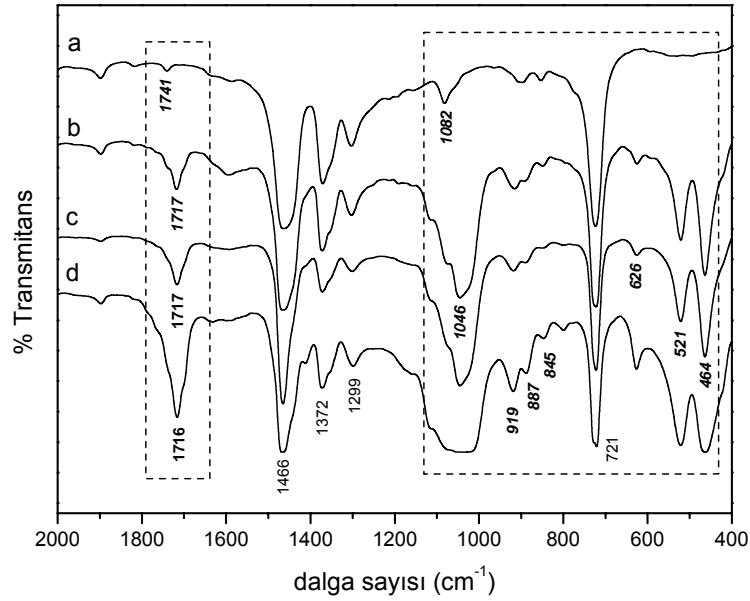


Şekil 4.98 Kullanılan uyumlaştırıcıların kimyasal yapıları
(a) PE-g-MA, (b) OxPE

Şekil 4.99 ve Şekil 4.100’ de ise, sırasıyla PE-g-MA2 ve OxPE2 uyumlaştırıcıları ile, farklı kil oranlarında hazırlanmış örneklerin FTIR spektrumları, uyumlaştırıcıların FTIR spektrumları ile karşılaştırılarak verilmiştir.



Şekil 4.99 Polimer, uyumlaştırıcı ve MA2 serisi nanokompozitlerin FTIR spektrumları, (a) LLDPE, (b) PE-g-MA2, (c) MA2-2, (d) MA2-5, (e) MA2-10



Şekil 4.100 Polimer ve OxPE2 serisi nanokompozitlerin FTIR spektrumları, (a) LLDPE, (b) OxPE2-2, (c) OxPE2-5, (d) OxPE2-10

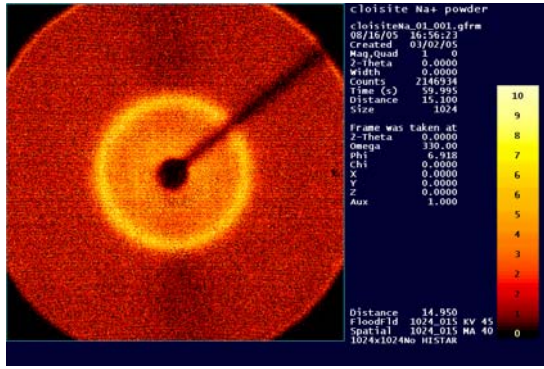
Bu FTIR spektrumlarında, düşük dalga sayılarında ($400-700\text{ cm}^{-1}$) kilin yapısal karakteristiklerinin ve $1710-1715\text{ cm}^{-1}$ civarında uyumlaştırıcıların polar gruplarını gösteren spektrum bölgeleri, kesikli çizgilerle belirtilmiştir. Org-kil içeren nanokompozit örneklerinin FTIR spektrumlarında, 520 cm^{-1} civarında, oktahedral tabakadaki alüminyuma ait Si-O-Al bükülmesine ait absorpsiyon piki, 464 cm^{-1} de tetrahedral tabakadaki Si-O-Si bükülmesine ait absorpsiyon piki görülmektedir. Ayrıca org-kil içeren örneklerin spektrumlarında, 919 cm^{-1} de oktahedral tabakadaki AlAlOH, 887 cm^{-1} de AlFeOH ve 845 cm^{-1} de AlMgOH bağlarının karakteristik pikleri görülmektedir [197, 198].

4.3.2 XRD

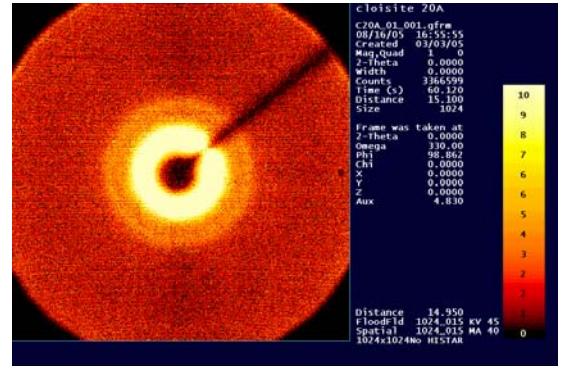
Şekil 4.101' de, kullanılan kilin Na^+ formunun ve organik gruplarla modifikasyonu ile elde edilen org-kilin XRD cihazında görüntülenen Debye-Scherrer halkaları görülmektedir. Debye-Scherrer metoduyla XRD analizinde, örnek üzerine yönlendirilen ve kristal tabakalardan belirli açılarla saçılan X-ışınları, silindirik bir film üzerine düşürülür. Üç boyutlu olarak konik geometride saçılım oluşturan X-ışınları, film üzerinde iki boyutlu halkalar şeklinde görülür. Halkaların film üzerindeki konumları ve Bragg yöntemi ile matematiksel analizinden, örneğin kristal yapısı hakkında kantitatif sonuçlar elde edilir [199].

Şekil 4.101 (a)' da görülen parlak halka, Na^+ -montmorillonitin (Cloisite Na^+) d_{001} kristal düzlemini belirtmektedir. Şekil 4.100 (b)' de ise org-kilin (Cloisite 20A) d_{001} kristal düzlemine ait Debye halkası görülmektedir. XRD fotoğraflarında görülen halka yada halkalar, kilin düşük saçılma açılarındaki (2θ) piklerine karşılık gelmektedir. Cloisite Na^+ ile Cloisite 20A'nın XRD fotoğrafları karşılaştırıldığında, d_{001} halkasının Cloisite 20A'da bir miktar küçüldüğü ve daha parlak sarı bir halkanın görüldüğü tesbit edilmiştir. Parlak sarı halka, org-kil hazırlanmasında kullanılan tallow amin bileşiğinin tabakalar arasında muhtemelen çoklu tabakalar halinde ve parafin yapısında (katı-faz gibi) bulunduğunu belirtmektedir.

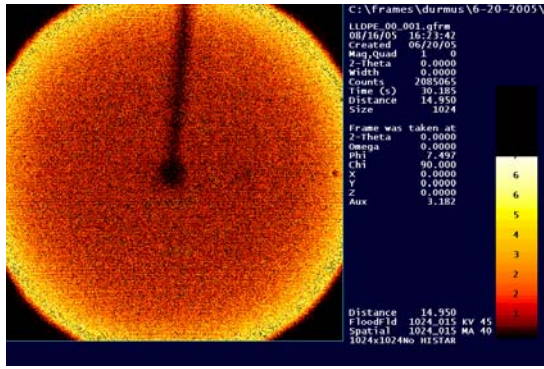
Şekil 4.102' de LLDPE' in ve LLDPE, Na^+ -montmorillonit ile hazırlanan kompozit örneğinin (ağırlıkça bileşimi; **95 LLDPE / 5 Cloisite Na^+** olan) XRD fotoğrafları görülmektedir. LLDPE'nin XRD fotoğrafında [Şekil 4.100 (a)] herhangi bir saçılım halkasının olmaması, LLDPE'nin kristal yapı (*lamella*) büyüklüğünün, XRD'de çalışılan saçılma aralığına girmediğini göstermektedir. Kompozitin fotoğrafında ise kilin kristal tabakalarını belirten halkanın genişlediği görülmektedir. Bu durum, LLDPE/ Na^+ -montmorillonit örneğinde, kil tabakaları arasındaki mesafenin daha da daraldığını belirtmektedir.



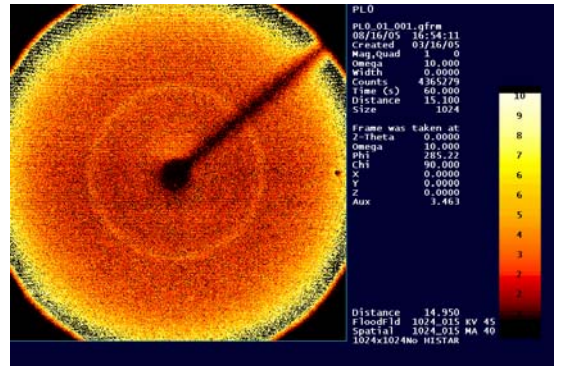
(a)



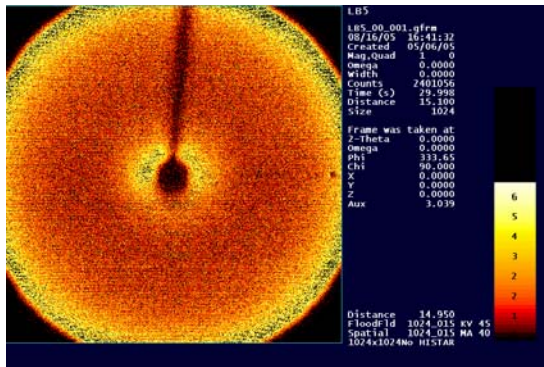
(b)

Şekil 4.101 (a) Doğal kil (Cloisite Na⁺) ve (b) org-kil'in (Cloisite 20A) XRD fotoğrafları

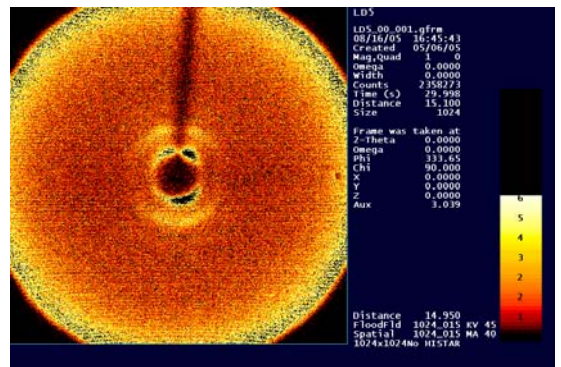
(a)



(b)

Şekil 4.102 (a) LLDPE ve (b) 95 LLDPE/5 Cloisite Na⁺ örneğinin XRD fotoğrafları

(a)



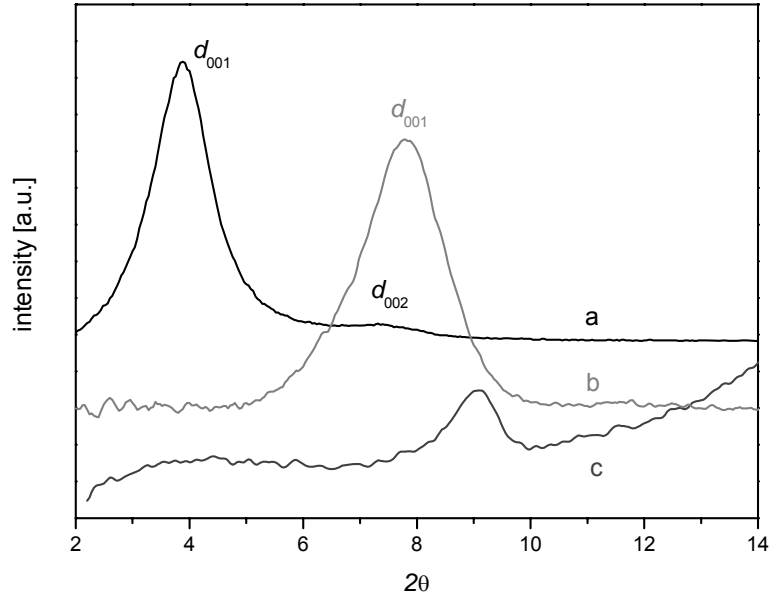
(b)

Şekil 4.103 (a) MA2-5 ve (b) OxPE2-5 örneklerinin XRD fotoğrafları

Şekil 4.103’ de ise MA2-5 ve OxPE2-5 örneklerinin XRD fotoğrafları görülmektedir. OxPE2-5 örneğinin fotoğrafında [Şekil 4.103 (b)] görülen daralmış ve ikili halka yapısı, kil tabakaları arasın mesafenin Cloisite 20A’ya göre genişlediğini göstermektedir.

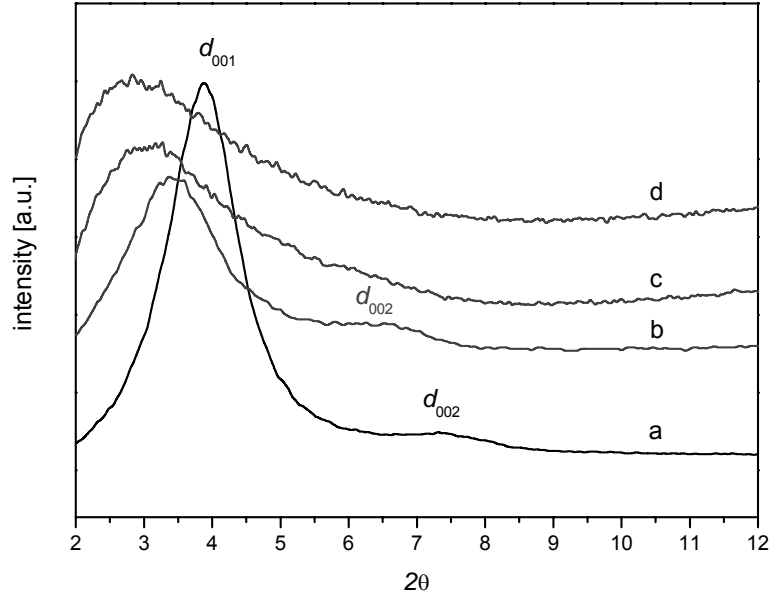
4.3.2.1 Farklı uyumlaştırıcı/kil oranlarında (α) hazırlanan örneklerin XRD analizi sonuçları

Şekil 4.104’de Na^+ -montmorillonit, org-mmt ve LLDPE/ Na^+ -mmt kompozitinin X-ışını kırınım diyagramları görülmektedir. Bu örneklerin d_{001} ve d_{002} tabaka düzlemlerine karşılık gelen saçılma açıları (2θ) ve tabaka mesafeleri Tablo 4.12’de verilmiştir.

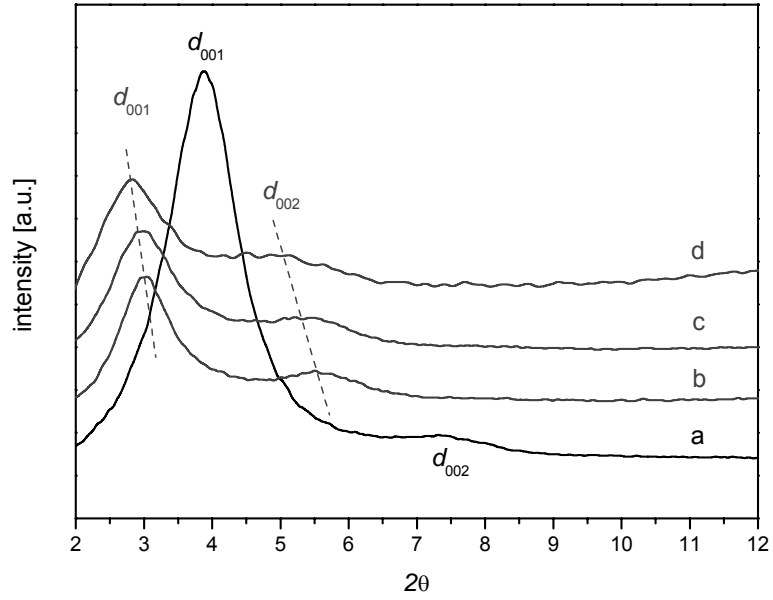


Şekil 4.104 (a) Cloisite 20A, (b) Cloisite Na^+ ve (c) 95 LLDPE/5 Cloisite Na^+ örneklerinin XRD pikleri

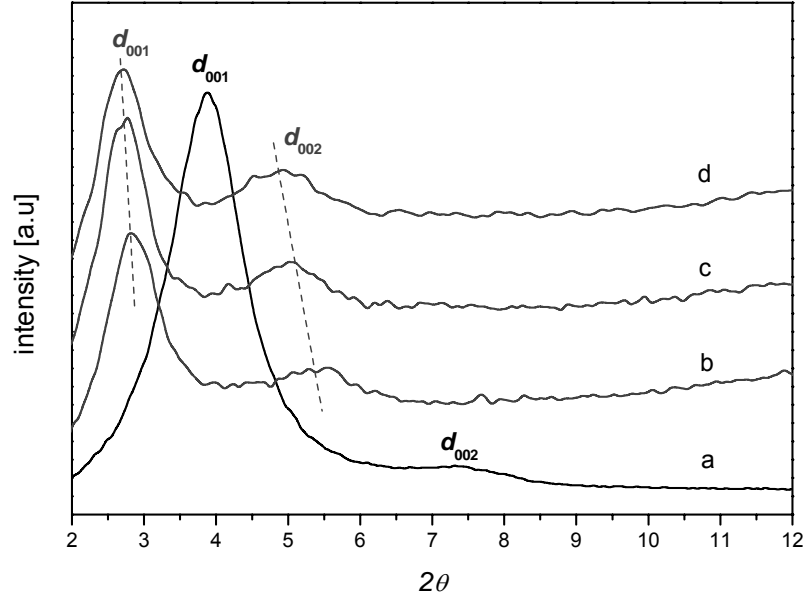
Şekil 4.105-Şekil 4.107’ de ise sırasıyla PE-g-MA2, OxPE1 ve OxPE3 uyumlaştırıcıları ile, farklı uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında (α) hazırlanan ve ağırlıkça %5 oranında org-kil içeren örneklerin XRD diyagramları görülmektedir. Bu örneklerin de tabaka mesafeleri Tablo 4.12’ de listelenmiştir.



Şekil 4.105 PE-g-MA2 uyumlaştırıcısı ile farklı uyumlaştırıcı/kil oranlarında (α) hazırlanmış örneklerin XRD pikleri (a) Cloisite 20A, (b) $\alpha=1$, (c) $\alpha=2$ ve (d) $\alpha=3$



Şekil 4.106 OxPE1 uyumlaştırıcısı ile farklı uyumlaştırıcı/kil oranlarında (α) hazırlanmış örneklerin XRD pikleri (a) Cloisite 20A, (b) $\alpha=1$, (c) $\alpha=2$ ve (d) $\alpha=3$



Şekil 4.107 OxPE3 uyumlaştırıcısı ile farklı uyumlaştırıcı/kil oranlarında (α) hazırlanmış örneklerin XRD pikleri (a) Cloisite 20A, (b) $\alpha=1$, (c) $\alpha=2$ ve (d) $\alpha=3$

Tablo 4.12

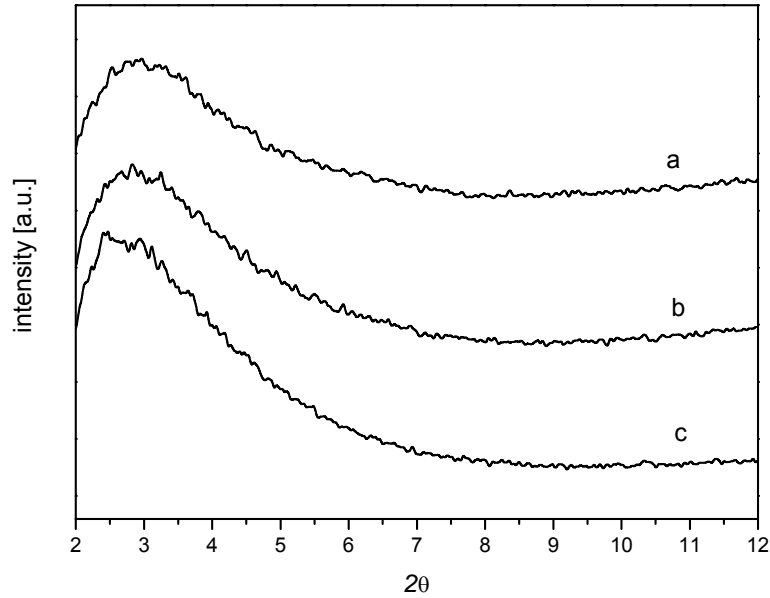
Kil, org-kil, makrokompozit ve farklı uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan örneklerin tabaka genişliği

Örnek	α	2θ d_{001}	2θ d_{002}	d_{001} (nm)	d_{002} (nm)
Cloisite Na ⁺	-	7.57	-	1.17	-
Cloisite 20A	-	3.88	7.32	2.31	1.20
LLDPE/Na ⁺ -mmt 95 / 5	-	9.06	-	0.98	-
MA2-5-5	1	3.38	6.52	2.61	1.36
MA2-10-5	2	-	-	<i>eks.</i>	<i>eks.</i>
MA2-15-5	3	-	-	<i>eks.</i>	<i>eks.</i>
OxPE1-5-5	1	3.04	5.54	2.90	1.60
OxPE1-10-5	2	2.94	5.32	3.00	1.66
OxPE1-15-5	3	2.82	5.04	3.13	1.75
OxPE3-5-5	1	2.82	5.38	3.13	1.64
OxPE3-10-5	2	2.72	5.10	3.25	1.73
OxPE3-15-5	3	2.68	4.86	3.30	1.82

Yukarıdaki şekillerde ve tablodaki tabaka genişliği değerlerinde görüldüğü gibi uyumlaştırıcı/kil oranının artması tabaka genişliğini arttırmaktadır. PE-g-MA uyumlaştırıcısı için $\alpha=1$ 'de hazırlanan örnek aralanmış tabakalı yapıda iken ($d_{001}=2.61$ nm), α arttıkça tabakaların dağılımı da ($d_{001}>4.4$ nm) artmaktadır. OxPE uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerde ise, aralanmış tabakalı mikro yapı gözlenmiştir ve aynı kil oranlarındaki örnekler karşılaştırıldığında, uyumlaştırıcının polaritesindeki (*asit indis*) artmayla tabaka genişliğinin arttığı tesbit edilmiştir.

4.3.2.2 Sabit uyumlaştırıcı/kil oranı ($\alpha=3$) ile hazırlanan örneklerin XRD analizi sonuçları

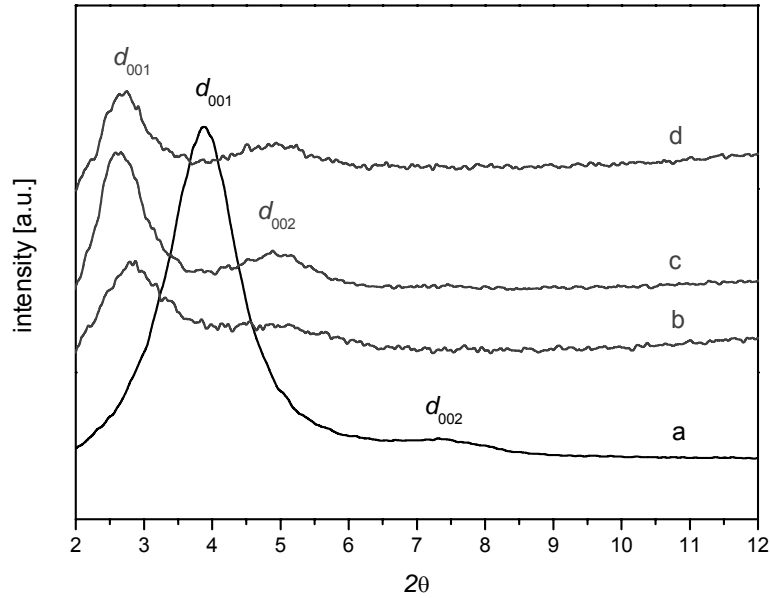
Şekil 4.108'de PE-g-MA1 ve PE-g-MA2 uyumlaştırıcıları ile hazırlanan ve 5 phr org-kil içeren örneklerin XRD diyagramları görülmektedir. Bu örneklerin diyagramları, tamamen dağılmış olduğu düşünülen 95 PE-g-MA2/5 Cloisite 20A bileşimindeki kontrol örneğinin XRD diyagramı ile karşılaştırılmaktadır.



Şekil 4.108 PE-g-MA uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerin XRD grafikleri
(a) MA1-5, (b) MA2-5 ve (c) 95 PE-g-MA2/5 Cloisite20A

Polimer fazın tamamının, polar uyumlaştırıcıdan oluştuğu örnekte kil tabakalarının rahatlıkla dağılacağı ve mikro yapının tamamen dağılmış özellikte olacağı düşünülmektedir. Bu yüzden, düşük saçılma açılarında ($\sim 2\theta=3^\circ$) intensitede gözlenen pik şeklindeki yükselmelerin, diyagramlar arasındaki benzerlik dikkate alındığında ve ayrıca bu örneklerde kil tabakalarının d_{002} düzlemlerine ait pikin de gözlenmemiş olması nedeniyle, tabakalı yapıyı belirten pikler olmadığı sonucuna varılmıştır.

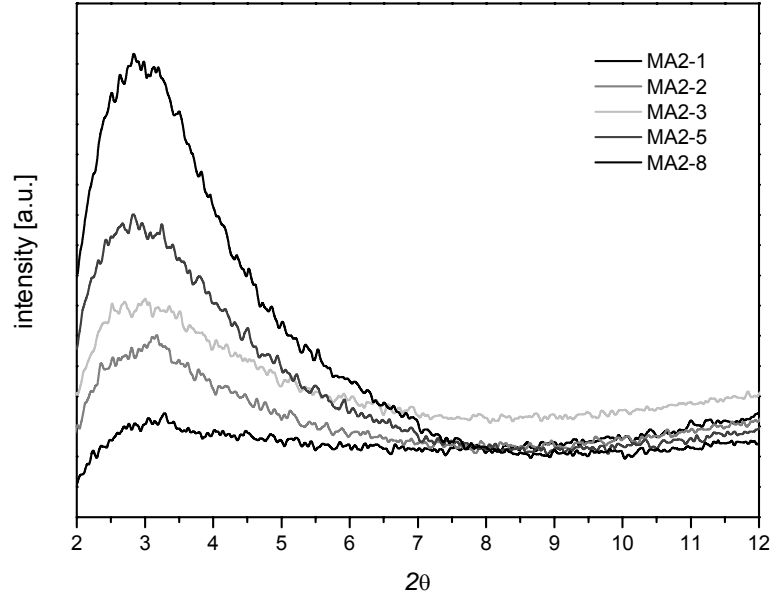
Şekil 4.109’ da OxPE uyumlaştırıcıları ile hazırlanan ve 5 phr org-kil içeren örneklerin XRD diyagramları görülmektedir.



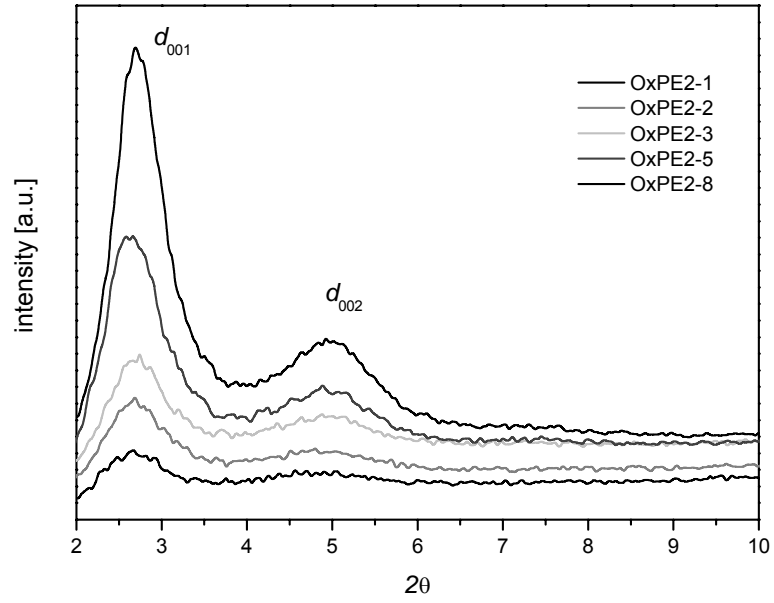
Şekil 4.109 OxPE uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerin XRD grafikleri
(a) Cloisite20A, (b) OxPE1-5, (c) OxPE2-5 ve (d) OxPE3-5

Bu örneklerin Bragg eşitliği ile hesaplanan ve d_{001} düzlemlerini belirten tabakalar arası genişlik değerlerinin; OxPE1-5 için **3.16** nm ($2\theta=2.79$), OxPE2-5 için **3.43** nm ($2\theta=2.58$) ve OxPE3-5 için **3.22** nm ($2\theta=2.74$) olduğu bulunmuştur.

Şekil 4.110 ve Şekil 4.111’ de, sırasıyla PE-g-MA2 ve OxPE2 uyumlaştırıcılarıyla sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranlarında hazırlanan ve farklı miktarlarda kil içeren örneklerin XRD diyagramları görülmektedir.



Şekil 4.110 PE-g-MA2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranında ($\alpha=3$) hazırlanan, farklı kil miktarları içeren örneklerin XRD grafikleri

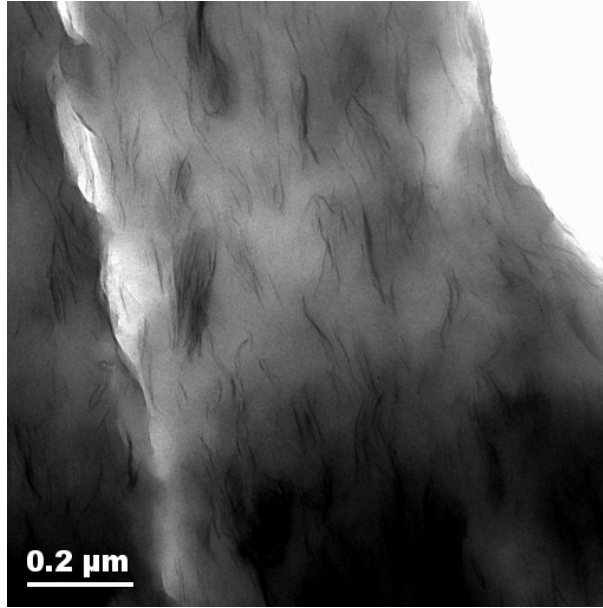


Şekil 4.111 OxPE2 uyumlaştırıcısı ile sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranında ($\alpha=3$) hazırlanan, farklı kil miktarları içeren örneklerin XRD grafikleri

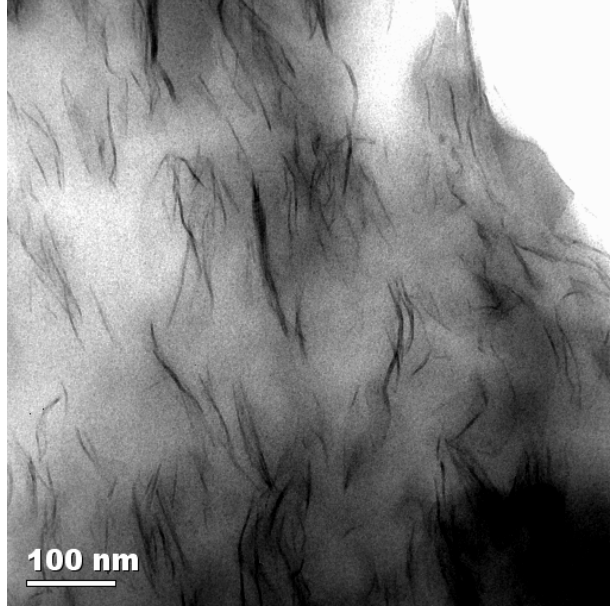
Bu örneklerde, örnek bileşimine bağlı olarak kil dağılımında herhangi bir farklanma olmadığı tesbit edilmiştir. Kil tabakalarının, tüm bileşimlerde benzer dağılım göstermesi, örneklerde uyumlaştırıcı/kil oranının sabit olmasından kaynaklanmaktadır.

4.3.3 TEM

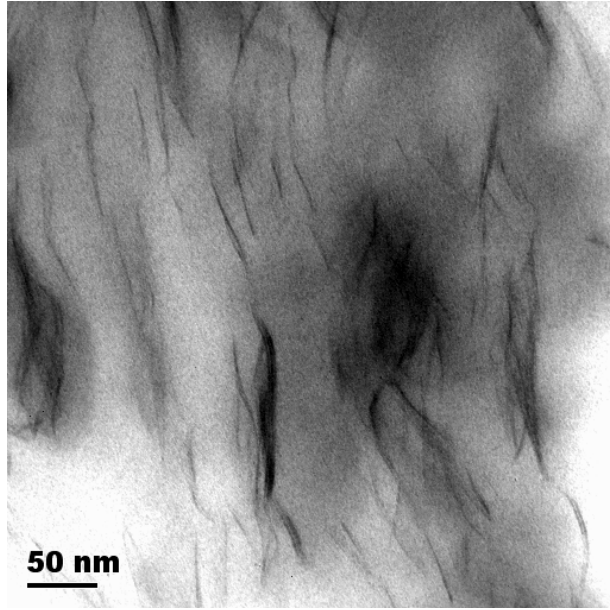
Şekil 4.112' de MA2-5 örneğinin farklı büyütme oranlarındaki TEM fotoğrafları görülmektedir. Bu fotoğraflarda, kil tabakalarının büyük oranda, birkaç tabakalı yığılımlar şeklinde dağıldığı gözlenmektedir. Fakat, ölçüt büyüklüğü 0.2μ (200 nm) ve 50 nm olan, (a) ve (c) fotoğraflarında bazı tabaka yığılımları (*tactoid*) da görülmektedir.



(a)



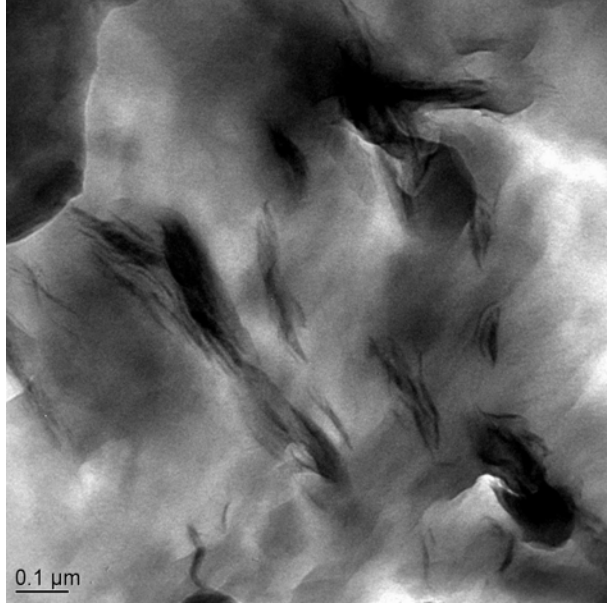
(b)



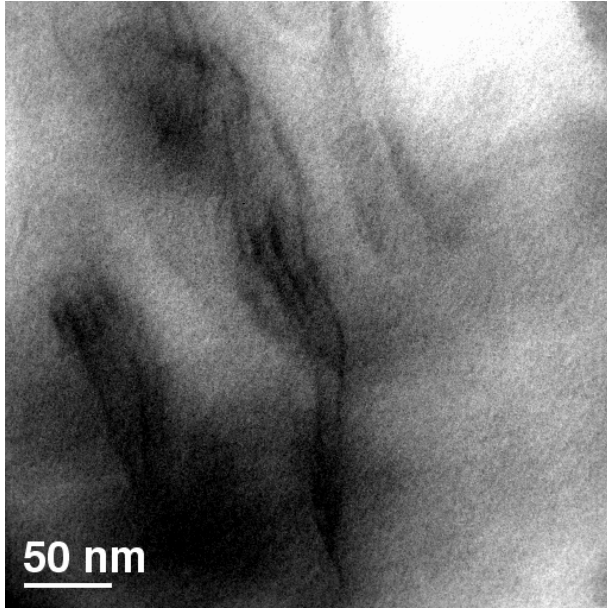
(c)

Şekil 4.112 MA2-5 örneğinin farklı büyütme oranlarındaki TEM fotoğrafları

Şekil 4.113' de ise OxPE2-5 örneğinin iki farklı büyütme oranındaki TEM fotoğrafları verilmiştir. Bu örnekte ise, kil tabakaları arası mesafenin genişlemesiyle birlikte, kilin ortamda 3-4 tabakanın yığılmasından oluşan [Şekil 4.113 (b)] bloklar halinde bulunduğu görülmektedir.



(a)



(b)

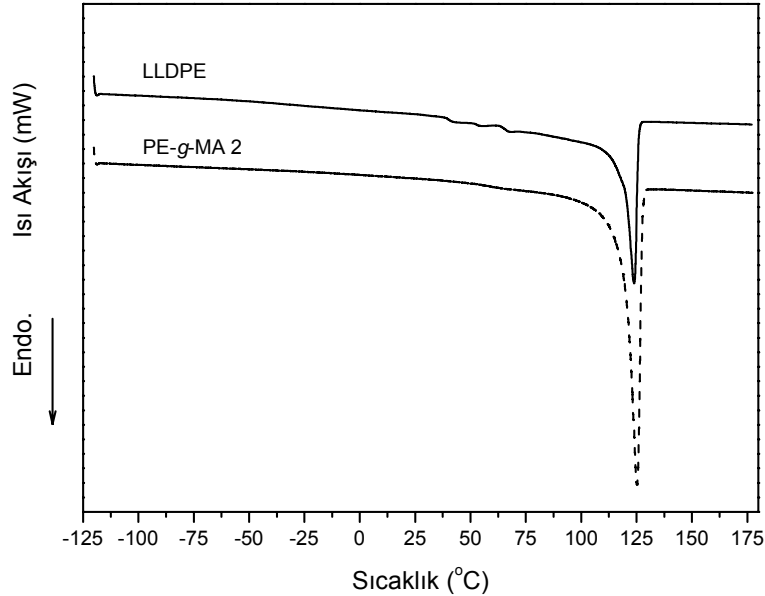
Şekil 4.113 OxPE2-5 örneğinin farklı büyütme oranlarındaki TEM fotoğrafları

4.4 TERMAL ÖZELLİKLER

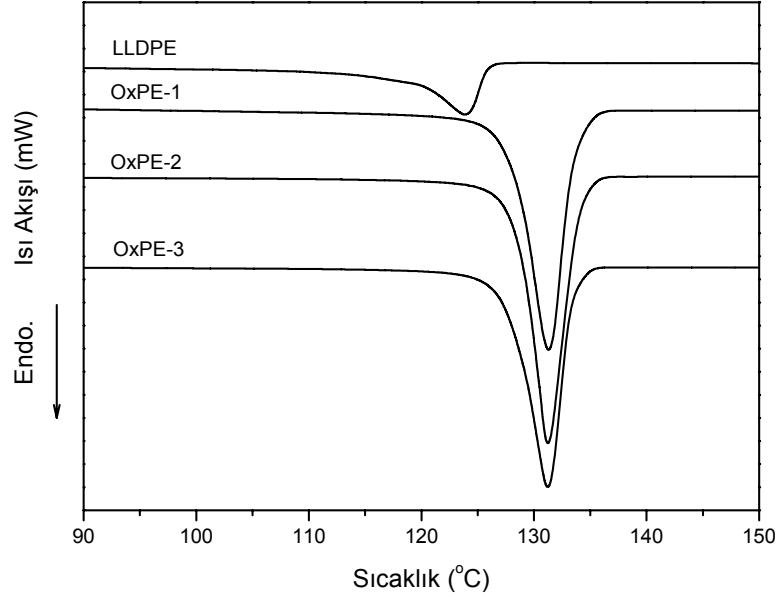
Hazırlanan nanokompozit örneklerinin erime ve kristallenme davranışları, kristal yüzdeleri ve termal-oksidatif bozunma davranışları analiz edilerek mikro yapı farklılıkları ve uyumlaştırıcı tipi, kil miktarı gibi parametrelerin nanokompozit örneklerinin termal özelliklerine etkisi incelenmiştir.

4.4.1 DSC

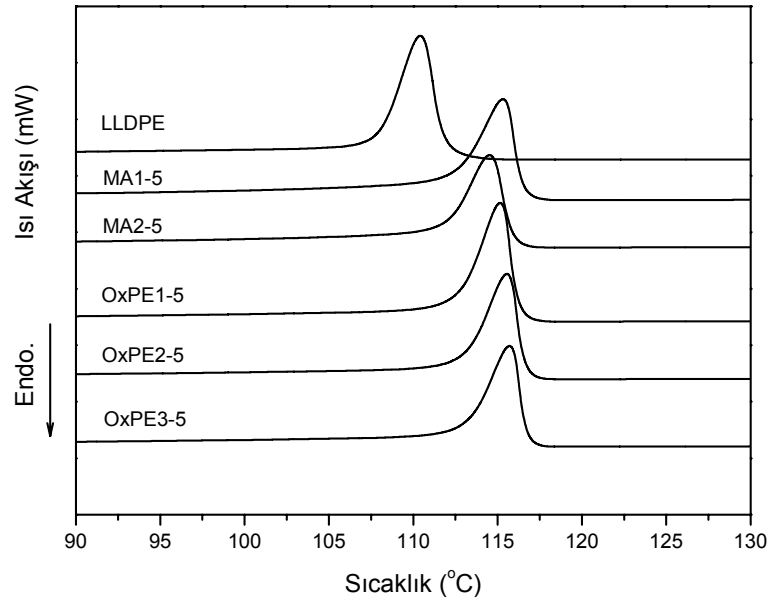
Şekil 4.114’ de LLDPE ve PE-g-MA2’nin erime pikleri, Şekil 4.115’ de ise LLDPE ve OxPE uyumlaştırıcıların erime pikleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca, kullanılan polimerlerin erime pik alanlarından hesaplanan erime entalpileri ve kristalizasyon yüzdeleri Tablo 4.13’ de verilmiştir. Ayrıca, Şekil 4.116’ da 5 phr org-kil içeren ve farklı uyumlaştırıcılarla sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranında ($\alpha=3$) hazırlanan örneklerin kristalizasyon ekzotermi ve Şekil 4.117’ de de bu örneklerin ikinci erime endotermi LLDPE’ nin kristallenme ve erime eğrileriyle karşılaştırılarak verilmiştir.



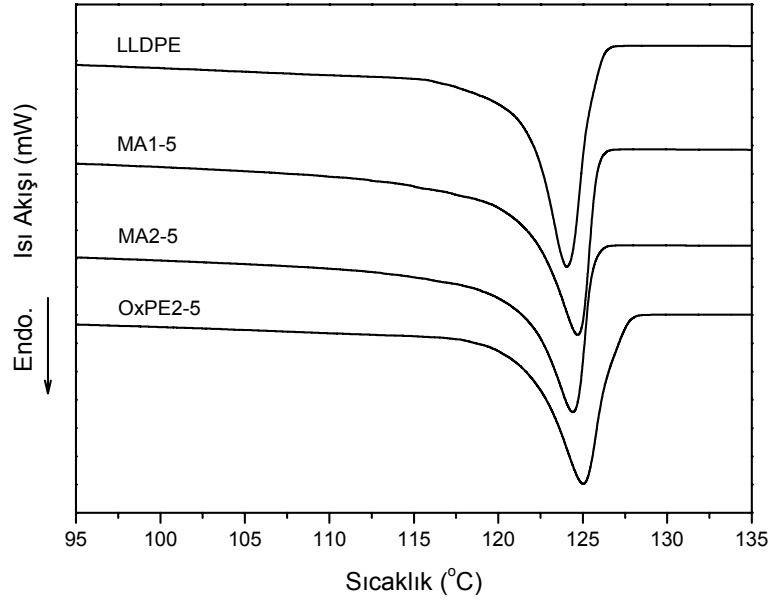
Şekil 4.114 LLDPE ve PE-g-MA 2’ nin erime endotermi. (ısıtma hızı : 10 °C/dak.)



Şekil 4.115 LLDPE ve OxPE uyumlaştırıcıların erime endotermeleri. (ısıtma hızı : 10 °C/dak.)



Şekil 4.116 LLDPE ve farklı uyumlaştırıcılarla, sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranında ($\alpha=3$) hazırlanan ve 5 phr org-kil içeren nanokompozit örneklerinin kristalizasyon ekzotermeleri. (soğutma hızı : 10 °C/dak.)



Şekil 4.117 LLDPE ve farklı uyumlaştırıcılarla, sabit uyumlaştırıcı/org-kil oranında ($\alpha=3$) hazırlanan ve 5 phr org-kil içeren nanokompozit örneklerinin ikinci erime endotermi. (ısıtma hızı : 5 °C/dak.)

Tablo 4.13

Kullanılan polimer ve uyumlaştırıcılar ile 5 phr org-kil içeren örneklerin DSC sonuçları

Örnek	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
LLDPE	123.9	113.1	50.6	18.1
PE-g-MA 1				
PE-g-MA 2	125.2 ^a	-	125.8	45.1
OxPE 1	131.3	119.3	254.6	91.2
OxPE 2	131.2 ^a	-	208.6	74.8
OxPE 3	131.2 ^a	-	204.9	73.4
MA1-5	124.7	115.4	47.3	17.8
MA2-5	124.5	114.5	45.1	17.0
OxPE1-5	125.1	115.2	56.1	21.2
OxPE2-5	125.0	115.6	54.2	20.5
OxPE3-5	124.9	115.7	53.2	20.1

[†] ikinci ısıtma, ısıtma hızı : 5 °C/dak., [‡] soğutma hızı : 10 °C/dak.

* denklem 3.14'e göre hesaplanan, ^a ısıtma hızı : 10 °C/dak.

Şekil 4.114' de görüldüğü gibi, LLDPE ile PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısının erime sıcaklıkları arasında önemli bir fark bulunmamaktadır. Fakat Tablo 4.13' deki erime entalpileri ve kristallenme yüzdeleri karşılaştırıldığında, uyumlaştırıcının kristalizasyon

yüzdesinin LLDPE'nin yaklaşık 2.5 katı olduğu tesbit edilmiştir. Diğer yandan, Şekil 4.115 ve Tablo 4.10' deki değerlere göre, OxPE uyumlaştırıcıların erime sıcaklıklarının LLDPE' den yaklaşık 7 °C daha fazla olduğu ve bu uyumlaştırıcıların yüksek kristaliniteye polimerler olduğu görülmektedir. 5 phr org-kil içeren ve farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanmış nanokompozit örneklerinin kristalizasyon pik sıcaklıklarının, LLDPE' in kristalizasyon pik sıcaklığından 4-5 °C daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği ve kristal yüzdelерinin farklı olduğu tesbit edilmiştir. Fakat bu bulgularla, 5 phr org-kil içeren nanokompozit örneklerinin kristal yüzdelерindeki değişimin, bu örneklerde ağırlıkça %15 oranında bulunan yüksek kristaliniteli uyumlaştırıcılardan mı, yoksa kil tabaka ve tabaka yığışımalarının kristal nükleasyonu üzerindeki etkisinden mi kaynaklandığını tesbit etmenin mümkün olmadığı düşünülmektedir. PE-g-MA ile hazırlanan örneklerin kristal yüzdelерinde bir miktar azalma olması, polimer içinde daha iyi dağılmış haldeki kil tabakalarının polimer zincirlerinin hareketlerini kısıtlaması sonucu malzemenin kristallenme yüzdesine negatif etkisinin olduğu söylenebilir. OxPE ile hazırlanan örneklerde ise, kristal yüzdesinin artması kullanılan uyumlaştırıcıların yüksek kristalinitesinden kaynaklanabilir.

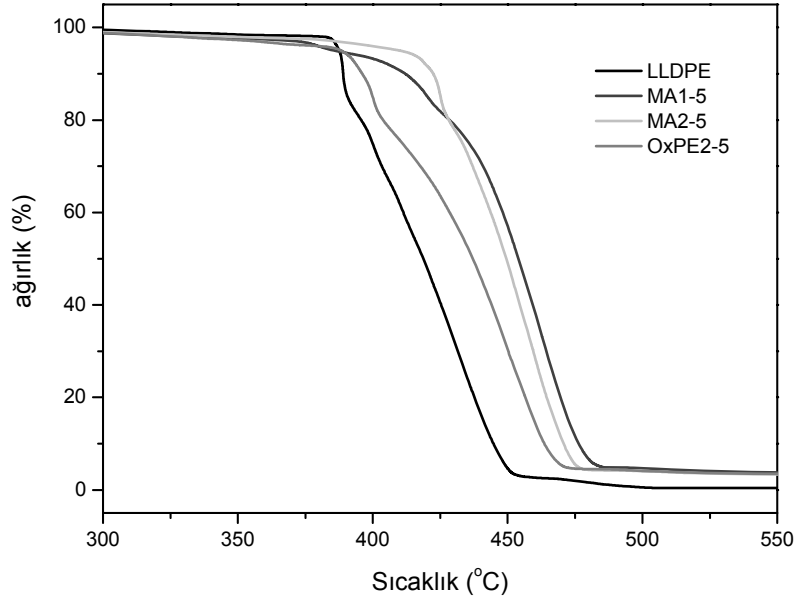
Literatürde, poliolefin/kil nanokompozitlerinin izotermal ve non-izotermal şartlardaki kristalizasyon davranışlarının incelendiği bazı çalışmalarda da benzer sonuçlar bildirilmiştir. Liang ve ark., PE-g-MA uyumlaştırıcısı kullanarak hazırladıkları HDPE/org-mmt nanokompozitlerinin kristal yapılarını XRD yöntemi ile inceledikleri çalışmalarında, kil tabakalarının heterojen nükleasyona sebep olduklarını, uyumlaştırıcı miktarındaki artmayla kil dağılımının iyileştiğini fakat kristal lamela kalınlığının ve örneklerin kristal yüzdelерinin azaldığını tesbit etmişlerdir [200]. Ayrıca, aynı araştırmacılar DSC yöntemi ile hazırdıkları HDPE/org-mmt nanokompozitlerinin non-izotermal kristalizasyon kinetiklerini inceledikleri çalışmalarda da, kil tabakalarının HDPE'nin toplam (*overall*) kristalizasyon hızını arttırdığını bildirmişlerdir [201].

Ma ve ark., polipropilen (PP)/organo-vektorit nanokompozitlerinin [202] non-izotermal kristalizasyon kinetiklerini DSC yöntemi ile inceledikleri çalışmalarında, nano boyutlu vektorit'in heterojen nükleasyona sebep olduğu ve PP'nin overall kristalizasyon hızını arttırmasına rağmen, hazırlanan nanokompozitlerin toplam kristalizasyon oranını düşürdüğünü tesbit etmişlerdir.

Polimer yapı içinde dağılmış nano boyutlu kil tabakalarının polimer fazın kristalizasyonu için nükleasyon etkisini belirten birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda polipropilen (PP) [203-207] ve farklı tipte polietilenler için [208-211] benzer bulgular bildirilmiştir. Fakat nanokompozitin bileşimi, kil dağılım derecesi, kullanılan uyumlaştırıcının yapısı ve miktarı, proses etkileri ve malzemelerin ısıl ve mekanik geçmişi gibi birçok değişkenin nanokompozitlerin kristalizasyon davranışını etkilediği bilinmektedir. Bu etkilerin daha ayrıntılı olarak belirlenebilmesi için bu çalışmada farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanan ve farklı mikro yapıdaki örneklerin kristalizasyon kinetikleri ve polimer morfolojileri üzerine daha ayrıntılı DSC ve mikroskopik çalışmalara ihtiyaç olduğu düşünülmektedir.

4.4.2 TGA

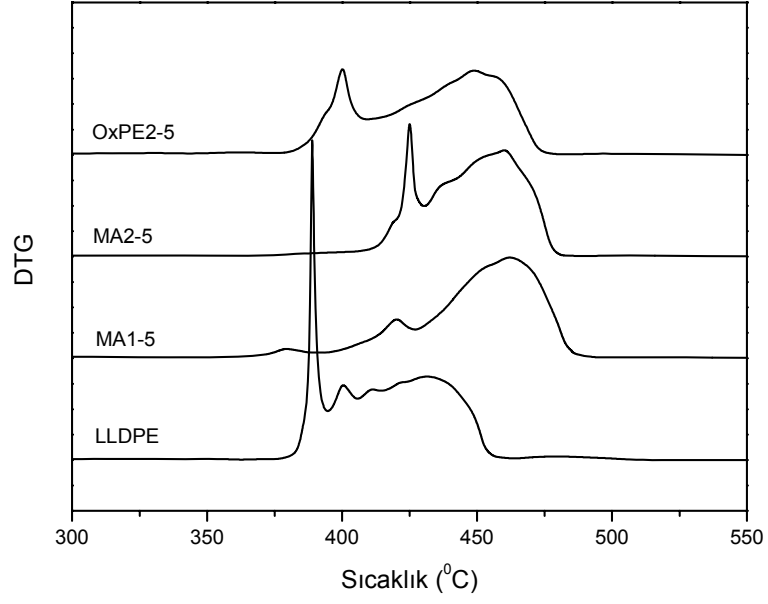
Bu bölümde farklı uyumlaştırıcı tipleri ve kil miktarları ile hazırlanan nanokompozit örneklerinin oksidatif şartlardaki ısıl dayanımları ve bozunma davranışlarını belirten TGA analizi sonuçları, kullanılan uyumlaştırıcıların yapısı ve bileşimdeki kil miktarları göz önüne alınarak karşılaştırılmıştır. Şekil 4.118' de, PE-g-MA1, PE-g-MA2 ve OxPE2 uyumlaştırıcıları ile hazırlanan ve 5 phr org-kil içeren örneklerin % ağırlık değerlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi LLDPE'nin ağırlık kaybı ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Nanokompozitlerin bileşimindeki 5 phr org-kilin örneklerin oksidatif şartlardaki ısıl kararlılığını arttırdığı görülmektedir. İlk bozunma kademesinde (~ %10 ağırlık kaybı) ısıl kararlılık sırasının MA2-5 > MA1-5 > OxPE2-5 > LLDPE şeklinde olduğu görülmektedir. Tüm bozunma süreci boyunca, PE-g-MA ile hazırlanan örneklerin LLDPE'ye ve OxPE2 ile hazırlananlara göre daha yüksek sıcaklıklara dayanabildikleri gözlenmiştir. Isıl-oksidatif bozunma şartları düşünüldüğünde, bozunma hızı ve sıcaklığının, örneklerin dış yüzeyinden içe doğru oksijen difüzyonu ile ilişkili olduğu söylenebilir. Örneklerde O₂ geçirimsiz olan kil tabakalarının dağılımının, daha sonraki nanokompozit filmlere uygulanan gaz geçirgenlik testlerinin sonuçlarının ayrıntılı olarak tartışılacağı bölümde de ele alınacağı gibi, oksijen difüzyon hızını yavaşlattığı ve daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya yol açtığı düşünülmektedir.



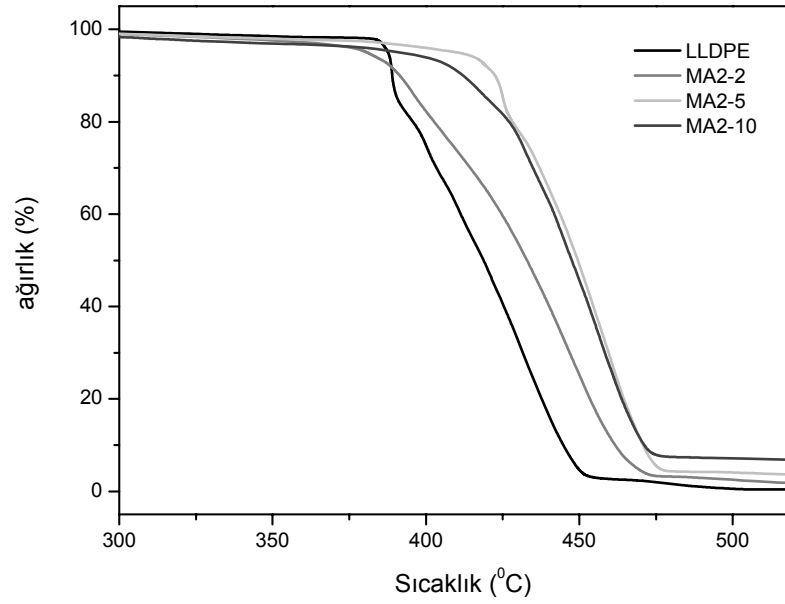
Şekil 4.118 LLDPE, MA1-5, MA2-5 ve OxPE2-5 örneklerinin TGA eğrileri

Bu etkinin, dağılmış yapılı nanokompozitlerde (MA1 ve MA2 serisi) kil dağılımının daha iyi olması nedeniyle aralanmış tabakalı olanlara (OxPE serileri) göre daha beligin olduğu tesbit edilmiştir. Şekil 4.119' de bu örneklerin türetilmiş DTG grafikleri görülmektedir. DTG pik tepe sıcaklıkları, ısıl bozunma hızının en yüksek olduğu sıcaklıkları göstermektedir. Bu sıcaklık değerleri, çeşitli bileşimlerdeki örnekler için Tablo 4.14' de listelenmiştir.

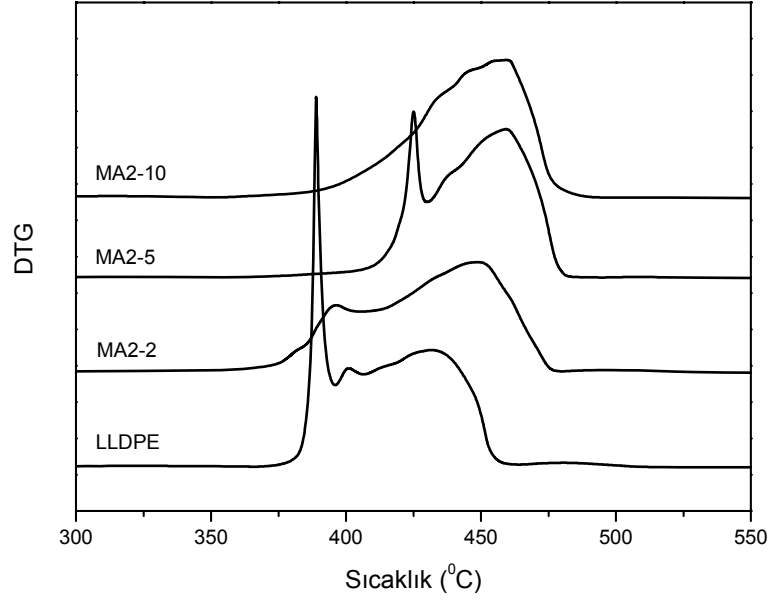
PE-g-MA2 uyumlaştırıcısı ile farklı kil oranlarında hazırlanan örneklerin TGA eğrileri Şekil 4.120' de, DTG eğrileri Şekil 4.121' de LLDPE ile karşılaştırılarak verilmektedir. Bu örneklerin, ağırlıkların başlangıç ağırlığının %90'ına ($T_{0.9}$) ve %50'sine ($T_{0.5}$) düştüğü sıcaklık değerleri ve DTG pik sıcaklıkları da Tablo 4.14' de listelenmiştir. Benzer şekilde, OxPE2 ile farklı kil oranlarında hazırlanan örneklerin TGA eğrileri, Şekil 4.122'de, DTG eğrileri ise Şekil 4.123'de görülmektedir. Aynı şekilde, bu örneklerin bozunma süreci boyunca, ısıl bozunma davranışlarının karşılaştırılmasında kullanılan spesifik sıcaklık değerleri de ($T_{0.9}$, $T_{0.5}$ ve DTG pik sıcaklığı) Tablo 4.14' de verilmiştir.



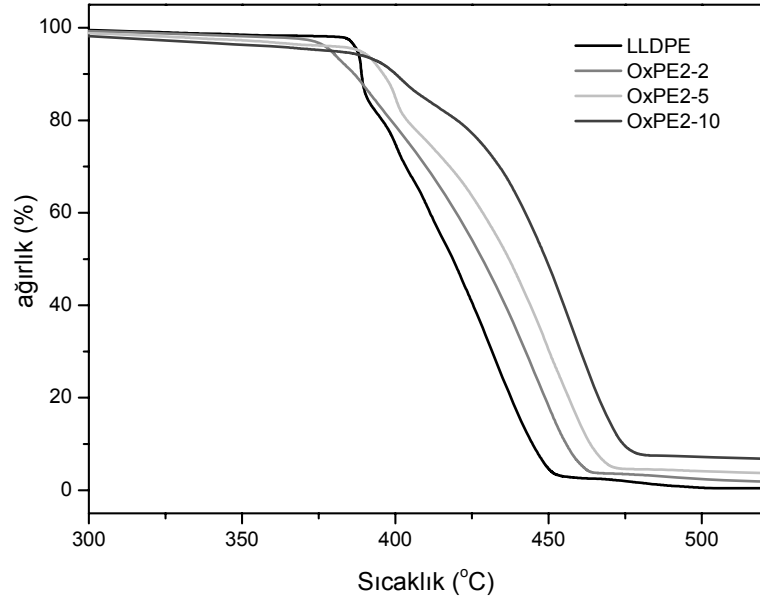
Şekil 4.119 LLDPE, MA1-5, MA2-5 ve OxPE2-5 örneklerinin DTG eğrileri



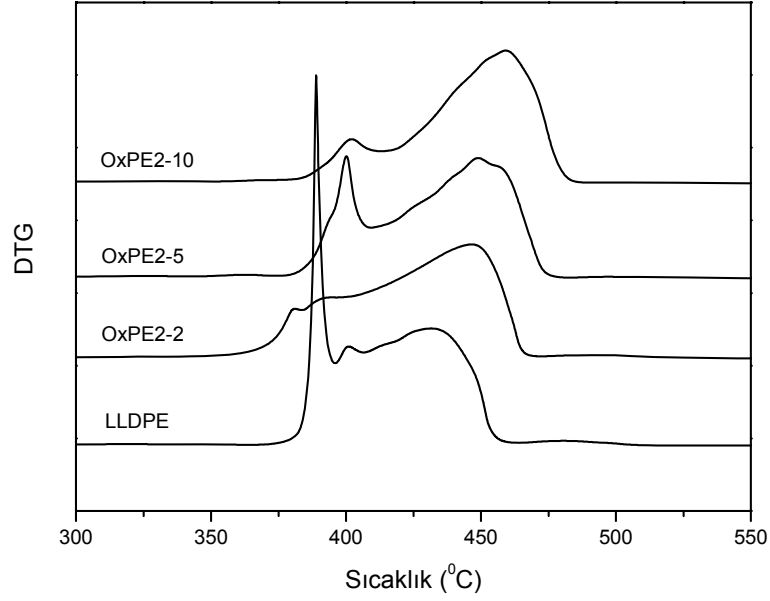
Şekil 4.120 LLDPE, MA2-2, MA2-5 ve MA2-10 örneklerinin TGA eğrileri



Şekil 4.121 LLDPE, MA2-2, MA2-5 ve MA2-10 örneklerinin DTG eğrileri



Şekil 4.122 LLDPE, OxPE2-2, OxPE2-5 ve OxPE2-10 örneklerinin TGA eğrileri



Şekil 4.123 LLDPE, OxPE2-2, OxPE2-5 ve OxPE2-10 örneklerinin DTG eğrileri

Tablo 4.14
LLDPE ve farklı oranlarda org-kil içeren örneklerin
termogravimetrik analiz sonuçları

Örnek	$T_{0,9}$ (°C)	$T_{0,5}$ (°C)	DTG pik sıcaklığı (°C)
LLDPE	389.0	418.6	431.5
MA1-5	412.0	454.0	462.0
MA2-2	391.4	433.0	449.0
MA2-5	422.4	449.5	460.0
MA2-10	412.0	447.6	459.0
OxPE2-2	386.5	428.6	446.6
OxPE2-5	396.0	437.0	449.0
OxPE2-10	400.0	449.2	459.2

$T_{0,9}$: örnek ağırlığının, başlangıç ağırlığının %90'ına düştüğü sıcaklık

$T_{0,5}$: örnek ağırlığının, başlangıç ağırlığının %50'sine düştüğü sıcaklık

Yukarıdaki şekillerde ve Tablo 4.14'deki değerlerde görüldüğü gibi, nanokompozit örneklerinin ısıl bozunma sıcaklıklarının LLDPE'nin ısıl bozunma sıcaklığından daha yüksektir. Örnek ağırlığının, başlangıç ağırlığının %90'ına düştüğü sıcaklık

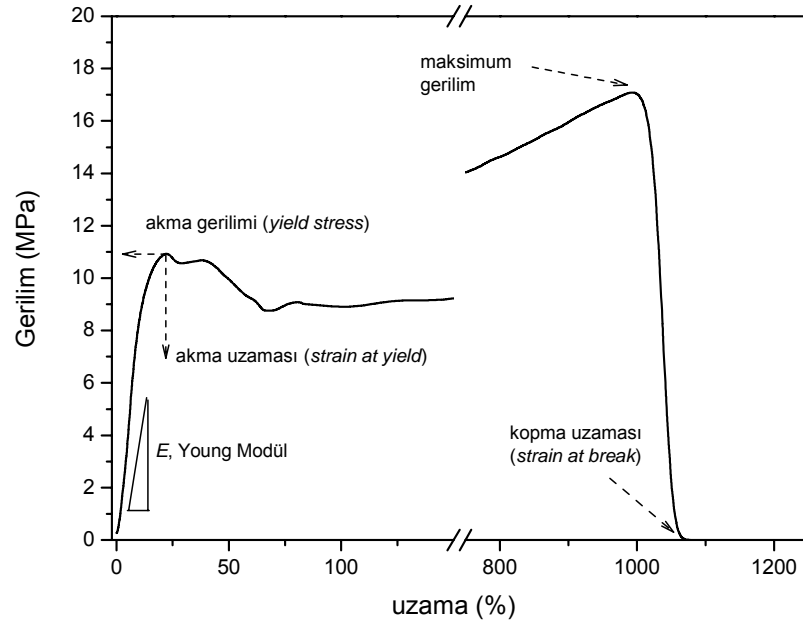
değerleri ($T_{0.9}$) karşılaştırıldığında, ısıl bozunma sıcaklığındaki artışın, diğer yapısal analiz yöntemleri ile karakterize edilen kil dağılım derecesi ile orantılı olduğu görülmektedir. LLDPE'ye göre, MA2-5 örneğinin bu noktadaki ısıl bozunma sıcaklığı 33 °C artarken, MA1-5 örneğinde 23 °C ve OxPE2-5 örneğinde ise 7 °C'lik bir artış tesbit edilmiştir. Aynı uyumlaştırıcı tipi için, farklı oranda kil içeren örneklerin ısıl bozunma davranışları incelendiğinde de, ilginç bir bulgu ile karşılaşılmıştır. Farklı kil oranlarındaki MA2- x örnek serisi için, MA2-5 örneğinin $T_{0.9}$ ve $T_{0.5}$ değerlerinin LLDPE ve MA2-2'den daha yüksek olduğu fakat kil miktarının artmasıyla (MA2-10) bu değerlerin MA2-5 örneğine göre bir miktar düştüğü bulunmuştur. Diğer yandan OxPE ile hazırlanan örneklerde, kil miktarındaki artma ile bu noktalardaki sıcaklıkların arttığı görülmektedir. Bu durum dağılmış ve aralanmış tabakalı örneklerde, polimer fazının ısıl bozunma davranışının da farklı olabileceğini belirtmektedir. Polimer/kil nanokompozitlerinin ısıl bozunma davranışları konusunda yapılan bazı çalışmalarda, kil tabakalarının yüzey modifikasyonunda kullanılan organik amin bileşiklerinin ve kil tabakalarının polimer fazının bozunma davranışı ve kinetiğini etkiledikleri tesbit edilmiştir [212-214]. Bu çalışmalarda, org-killerin tabakaları arasındaki amin bileşiklerinin, yüksek sıcaklıklarda Hoffmann eliminasyon reaksiyonlarıyla bozunduğu ve bozunma ürünlerinin polimer fazın ısıl bozunmasını katalizleyici etkilerinin olduğu tesbit edilmiştir. Ayrıca, bazı katalitik reaksiyonlarda heterojen katalizör yada katalizör desteği olarak da kullanılan kil tabakalarının yüzeylerindeki serbest asit gruplarının da polimerlerin ısıl bozunmalarını katalizleyebileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada farklı uyumlaştırıcılar ile hazırlanan nanokompozitlerin termogravimetrik analiz sonuçlarına göre, büyük oranda dağılmış yapılı PE-g-MA ve aralanmış tabakalı yapıdaki, OxPE ile hazırlanan örneklerin ısıl bozunma davranışlarındaki farklılığın, kil tabakaları arasındaki organik amin bileşiğinin (*hidrojene tallow amin*) miktarı ve kil tabakalarının açıklığı ile bu grupların ısıl bozunmalarının ilişkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kullanılan org-kilin (Cloisite® 20A) organik grup içeriğinin ağırlıkça %38 olduğu (Tablo 3.2) göz önüne alındığında, 5 phr org-kil içeren nanokompozitlerde organik amin bileşiği miktarının ağırlıkça ~ %2, 10 phr org-kil içeren örneklerde ise ağırlıkça ~ %4 olduğu bilinmektedir. Ayrıca, görece yüksek oranda org-kil içeren (10 phr) nanokompozit örneklerinin ağırlıkça %30 oranında uyumlaştırıcı içerdiği ve uyumlaştırıcıların –COOH gruplarının oksidatif ortamda ısıl bozunma reaksiyonlarında,

ilk zincir bölünmelerine ve bozunduruucu parçalanmalara açık gruplar olması nedeniyle, bileşime bağlı olarak nanokompozitlerin ısı bozunma davranışlarının daha ayrıntılı incelenmesi gerektiği açıktır. Aralanmış tabakalı yapıdaki örneklerde, kil miktarının artması uyumlaştırıcı ve tabakalar arasındaki organik amin bileşiklerinin miktarını da arttırmasına rağmen, OxPE2-10 örneğinin düşük org-kil içeren örneklere göre daha geç bozunmaya başlaması, tabakalar arasındaki uyumlaştırıcı ve amin bileşiklerine oksijen difüzyonunun kil tabaka yada tabaka yığılımları tarafından geciktirildiğini göstermektedir. Kil tabakalarının dağılımının daha iyi olduğu ve MA2-*x* grubu örnekler ise, tabaka dağılımı açısından daha açık bir sistem olduğundan, tabaka yüzeylerindeki uyumlaştırıcı ve amin bileşiklerine oksijen difüzyonu daha kolaydır. Bileşimdeki kil oranının artmasıyla bu grupların miktarındaki artış ve bozunmalarının katalizleyici etkisinin, kil tabakalarının ısı bozunmayı geciktirici etkisini bastırıldığı düşünülmektedir. Bu konuda daha ayrıntılı çalışmalar, farklı bileşimlerdeki ve mikro yapıdaki örneklerin ısı bozunma kinetikleri, bozunma mekanizmaları incelenerek ve bozunma ürünlerinin yapısal analizi ve dağılımı belirlenerek gerçekleştirilecektir.

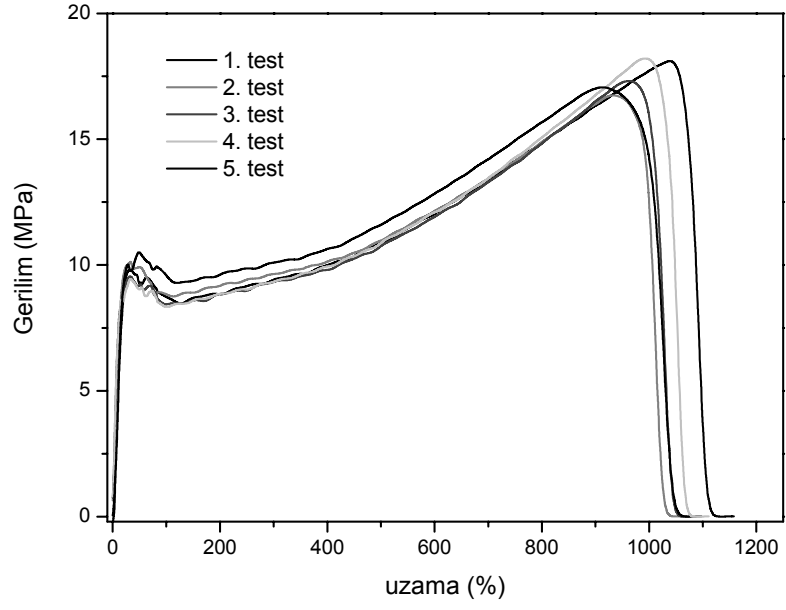
4.5 MEKANİK ÖZELLİKLER

Bu bölümde, farklı uyumlaştırıcılar ile hazırlanmış örneklerin mekanik özellikleri, örneklerin gerilim-uzama testi sonuçlarına dayanılarak verilecektir. Şekil 4.124' de gerilim-uzama testi grafiklerinde, örneklerin mekanik özelliklerini belirten tanımlamalar görülmektedir.

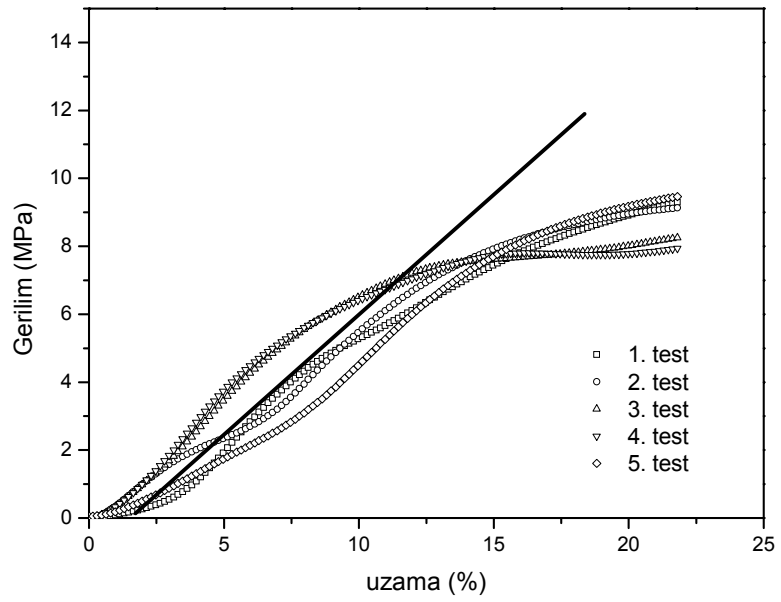


Şekil 4.124 Örneklerin mekanik özelliklerinin gerilim-uzama testi grafiği üzerinde tanımlanması

Şekil 4.125' de, LLDPE' in gerilim-uzama eğrileri görülmektedir. Şekil 4.126' da ise LLDPE örneklerinin Young modül (E) değerlerinin hesaplandığı, elastik bölgedeki gerilim-uzama davranışları verilmiştir.

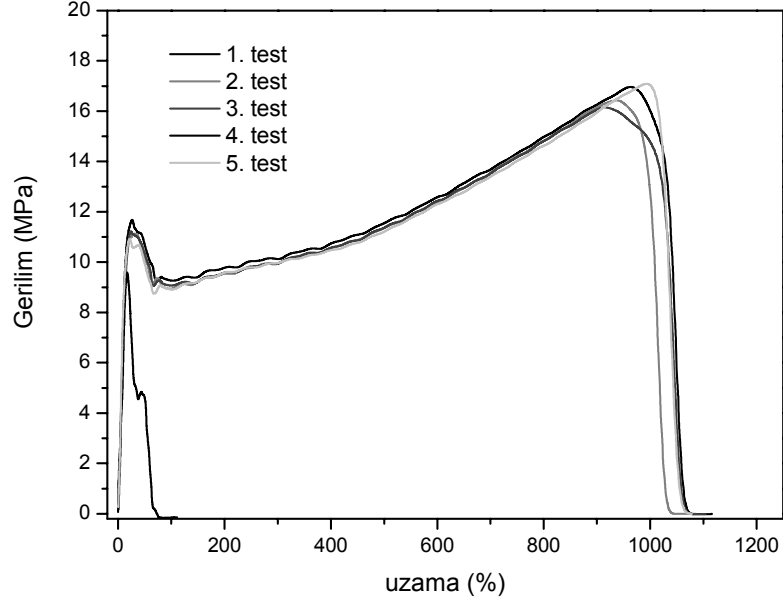


Şekil 4.125 LLDPE örneklerinin gerilim-uzama grafikleri

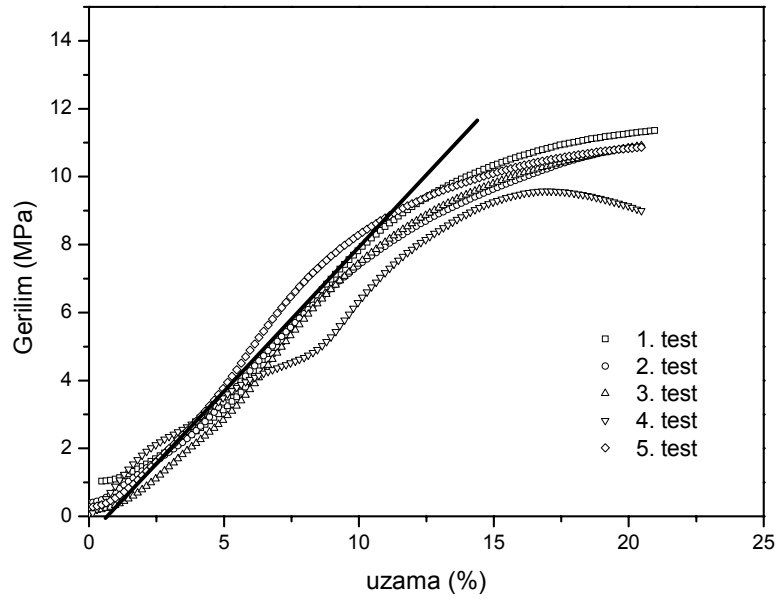


Şekil 4.126 LLDPE örneklerinin elastik bölgedeki gerilim-uzama grafikleri

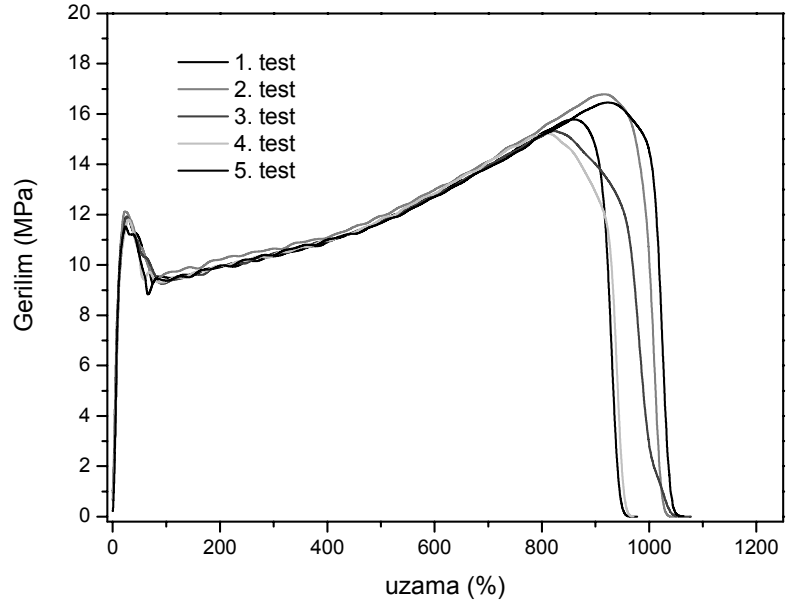
Şekil 4.127-Şekil 4.136' da ise farklı uyumlaştırıcılar ile hazırlanan ve 5 phr org-kil içeren örneklerin tüm uzama bölgesindeki ve elastik bölgedeki gerilim-uzama eğrileri görülmektedir.



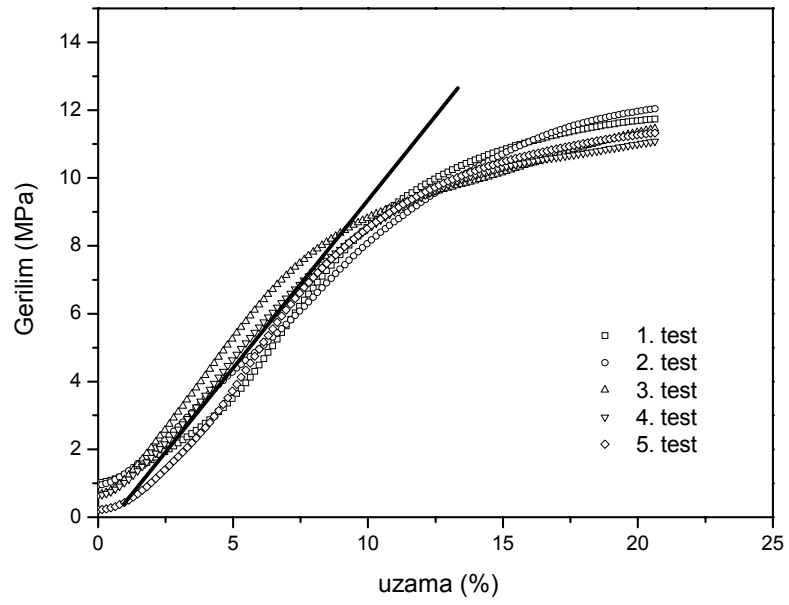
Şekil 4.127 MA1-5 örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



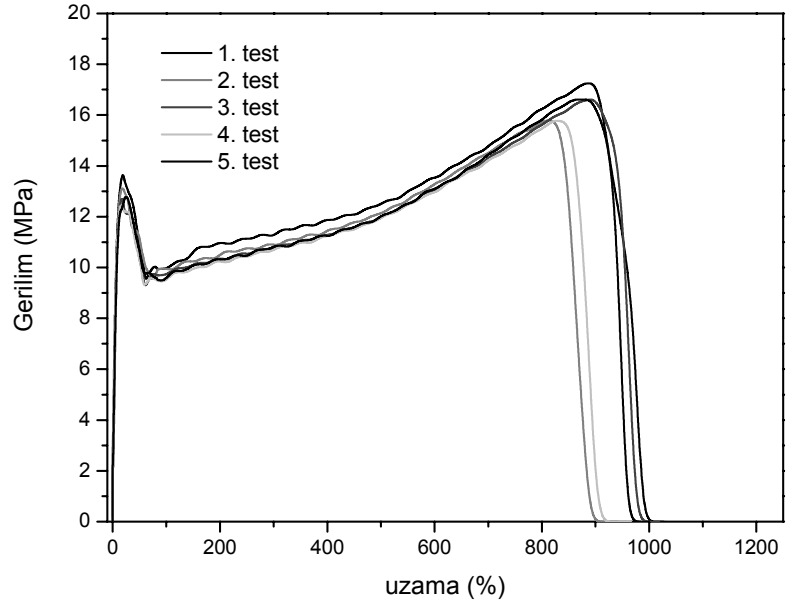
Şekil 4.128 MA1-5 örneklerinin elastik bölgedeki gerilim-uzama grafikleri



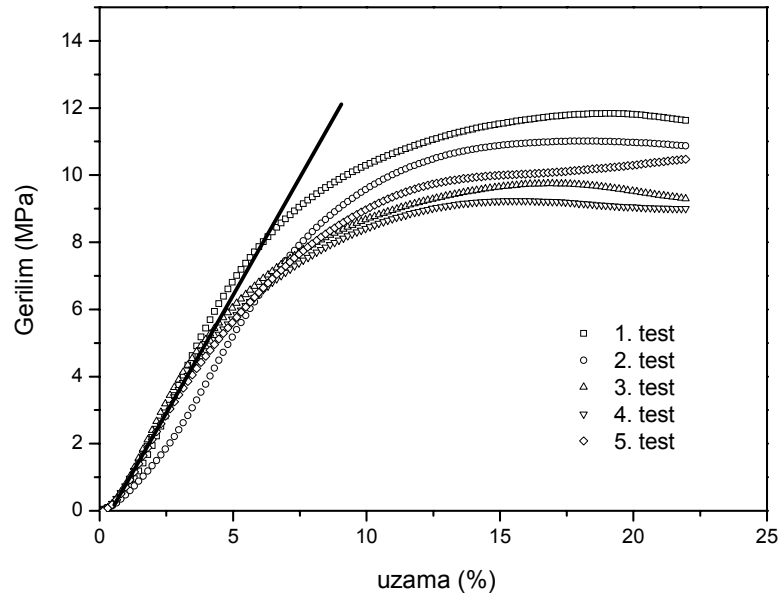
Şekil 4.129 MA2-5 örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



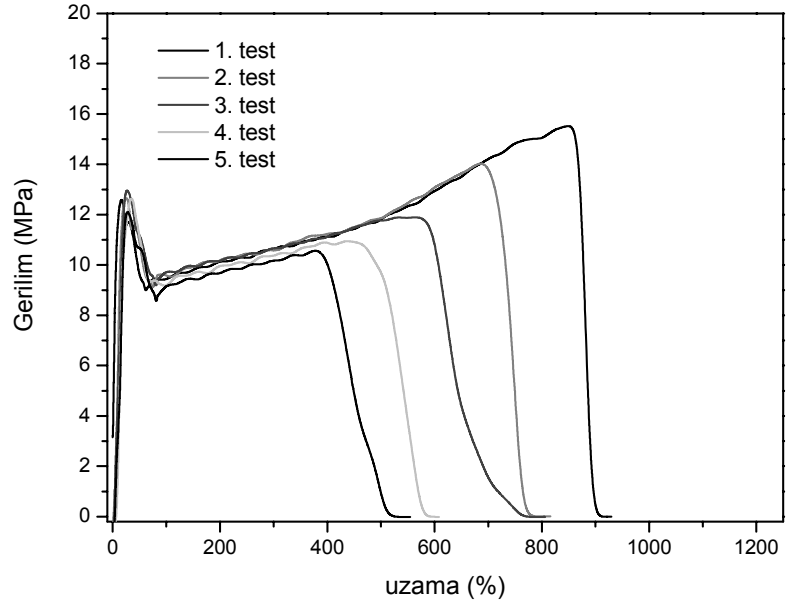
Şekil 4.130 MA2-5 örneklerinin elastik bölgedeki gerilim-uzama grafikleri



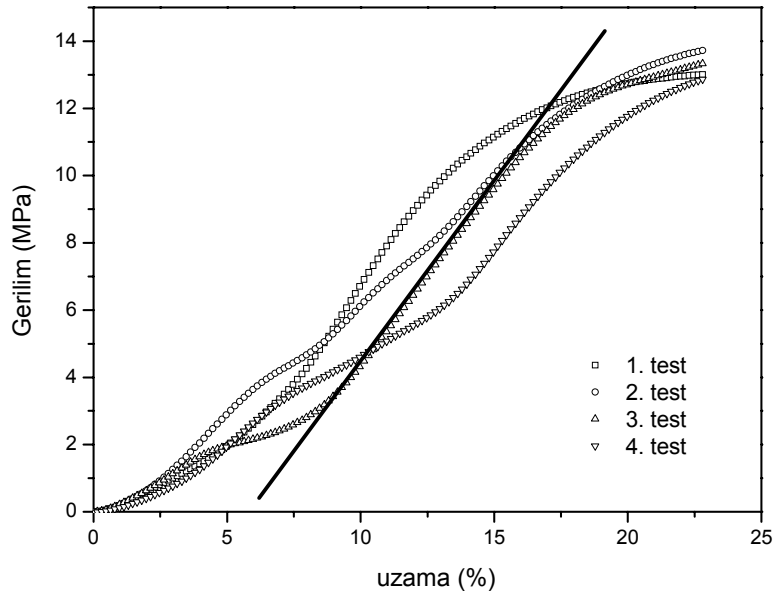
Şekil 4.131 OxPE1-5 örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



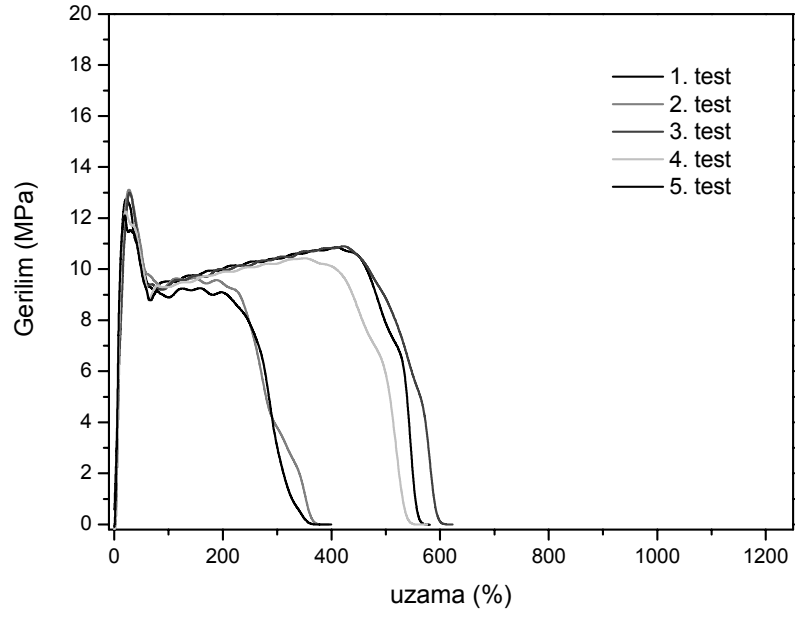
Şekil 4.132 OxPE1-5 örneklerinin elastik bölgedeki gerilim-uzama grafikleri



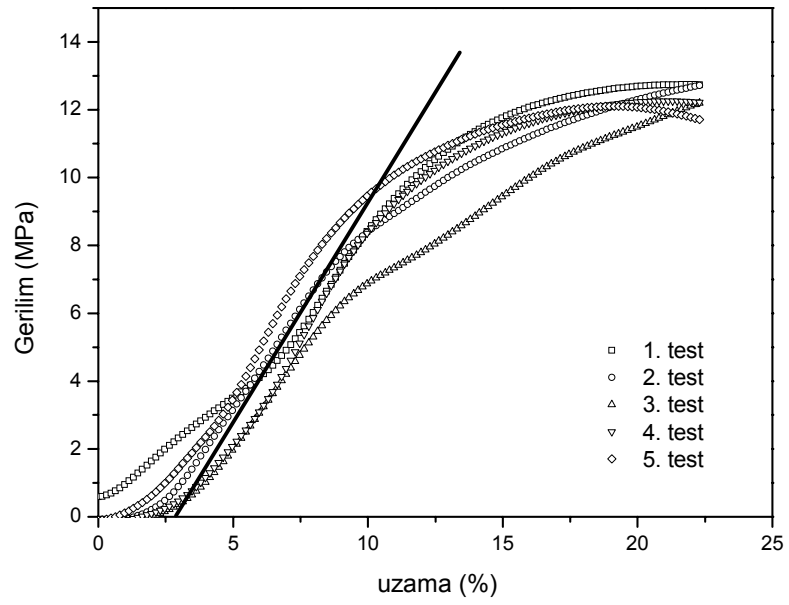
Şekil 4.133 OxPE2-5 örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



Şekil 4.134 OxPE2-5 örneklerinin elastik bölgedeki gerilim-uzama grafikleri



Şekil 4.135 OxPE3-5 örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



Şekil 4.136 OxPE3-5 örneklerinin elastik bölgedeki gerilim-uzama grafikleri

Örneklerin gerilim-uzama eğrilerinde, öncelikle bir elastik bölge gözlenmektedir. Elastik uzamayı takiben belirli bir akma gerilimine ulaşan örnekler, uygulanan uzamanın artışıyla soğuk akış bölgesine geçmektedir. Akma noktası, test numunelerinde boyun oluşumu ile de gözlenmektedir. Örneklerin akış davranışı, kopma noktasına kadar uzama sertleşmesi (*strain hardening*) ile birlikte yürümektedir.

Bu örneklerin test sonuçlarından elde edilen mekanik değerleri Tablo 4.15’ de görülmektedir.

Tablo 4.15

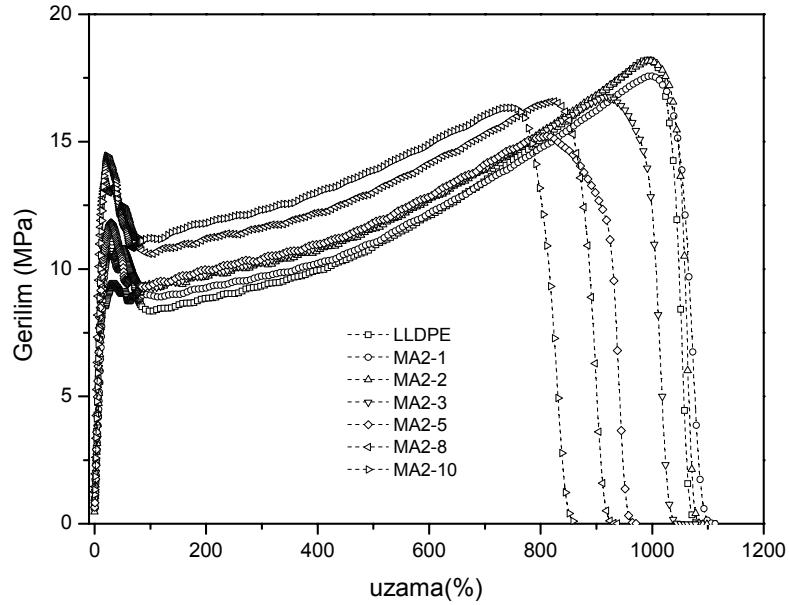
LLDPE’nin ve sabit uyumlaştırıcı/kil oranında ($\alpha=3$) farklı uyumlaştırıcılar ile hazırlanmış, 5 phr org-kil içeren örneklerin mekanik test sonuçları

Örnek Kodu	Young Modülü [MPa]	Akma gerilimi [MPa]	Akma uzaması [%]	Kopma uzaması [%]
LLDPE	64±1.5	9.9±0.32	32.7±2.3	1045±33.5
MA1-5	118±13.3	11.3±0.31	25.8±3.6	1043±12.8
MA2-5	117±13.0	11.9±0.21	25.4±2.8	994±43.1
OxPE1-5	193±15.0	13.0±0.47	19.8±3.2	940±42.4
OxPE2-5	114±14.1	12.7±0.16	23.7±4.9	802±70.7
OxPE3-5	156±22.9	12.7±0.44	24.6±3.1	557±26.0

Tablodaki değerlere göre, 5 phr org-kil kullanımıyla hazırlanan kompozit örneklerinin Young modül değerlerinin, polimerin modülüne göre önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Aynı şekilde nanokompozit örneklerinin akma gerilimi değerleri de, LLDPE’in akma gerilimine göre artış göstermiştir. Beklendiği gibi nanokompozit örneklerinin akma ve kopma uzaması değerlerinde ise, LLDPE’ nin değerleri ile karşılaştırıldığında, azalma olmaktadır. 5 phr org-kil içeren örneklerin Young modül değerleri, PE-g-MA uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerde ~ %87 artarken, OxPE1 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örnekte ~ 3 kat, OxPE 3 ile hazırlanan örnekte ise ~ 2.5 katlık bir artış gözlenmiştir. OxPE2 ile hazırlanan örnekte ise ~ %85 lik bir artış gerçekleşmiştir. Örneklerin akma gerilimi değerleri karşılaştırıldığında, OxPE ile hazırlanan örneklerdeki artışın PE-g-MA ile hazırlanan örneklerden daha fazla olduğu görülmektedir. LLDPE’ye oranla MA1-5 örneğinin akma gerilimi, %14 artarken, MA2-5 örneğinde bu artış %20 olarak gerçekleşmiştir. Diğer yandan OxPE ile hazırlanan örneklerin akma gerilimlerinde, LLDPE’ ye göre ~ %30 oranında artış

gerçekleşmiştir. OxPE'ler ile hazırlanan örnekler aralanmış tabakalı mikro yapıda olmalarına rağmen, mekanik özelliklerindeki bu artışın, yüksek kristalinite de olmaları ve görece yüksek miktarda polar grup içermeleri nedeniyle polimer/uyumlaştırıcı arayüzey etkileşimlerinin de önemli ölçüde arttırmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ayrıca, Reometre, XRD, TEM gibi diğer analiz metodları ile kil dağılımı açısından en iyi sonucu gösteren, PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örnek grubu için, kil miktarına bağlı olarak, hazırlanan nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin değişimi incelenmiştir. Bu örneklerin uygulanan kopma testi grafiklerini temsil eden birer gerilim-uzama eğrisi Şekil 4.137' de görülmektedir. MA2-x serisi nanokompozit örneklerinin mekanik özellikleri Tablo 4.16' da verilmiştir.



Şekil 4.137 Sabit uyumlaştırıcı/kil oranında ($\alpha=3$), PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerin gerilim-uzama grafikleri

Tablo 4.16

LLDPE'nin ve sabit uyumlaştırıcı/kil oranında ($\alpha=3$), PE-g-MA 2 ile hazırlanmış, farklı oranlarda org-kil içeren örneklerin mekanik test sonuçları

Örnek Kodu	Young Modülü [MPa]	Akma gerilimi [MPa]	Akma uzaması [%]	Kopma uzaması [%]
LLDPE	64±1.5	9.9±0.32	32.7±2.3	1045±33.5
MA2-1	77±9.0	10.4±0.25	28.7±2.7	1095±32.3
MA2-2	102±22.2	11.3±0.30	26.0±2.2	1073±17.8
MA2-3	103±1.6	11.4±0.11	26.8±2.2	1025±50.3
MA2-5	117±13.0	11.9±0.21	25.4±2.8	994±43.1
MA2-8	172±6.0	13.1±0.44	20.6±1.4	916±54.4
MA2-10	178±23.1	13.8±0.52	22.8±0.8	801±56.6

Tablodaki değerlerde görüldüğü gibi, yaklaşık ağırlıkça %10 org-kil içeren ve PE-g-MA2 uyumlaştırıcısı ile, uyumlaştırıcı/kil oranı (α) 3 olarak hazırlanan nanokompozit örneğinin Young Modül (E) değeri, polimerin modül değerine göre 3 kat artmaktadır. Bu nanokompozit örneğinin akma gerilimi de polimerin akma gerilimi değerine oranla, ~ %40 artış göstermektedir. Mekanik özelliklerdeki bu iyileşmenin yanında, yüksek kil içeren nanokompozit örneklerinin kopma uzaması değerlerindeki azalmanın ~ %12 olduğu, yani konvansiyonel dolgularla karşılaştırıldığında nanokompozit malzemelerde dolgudan kaynaklanan sertleşmelerin fazla olmadığı ve muhtemelen darbe dayanım özelliklerinde ciddi kayıplar meydana gelmeyeceği söylenebilir.

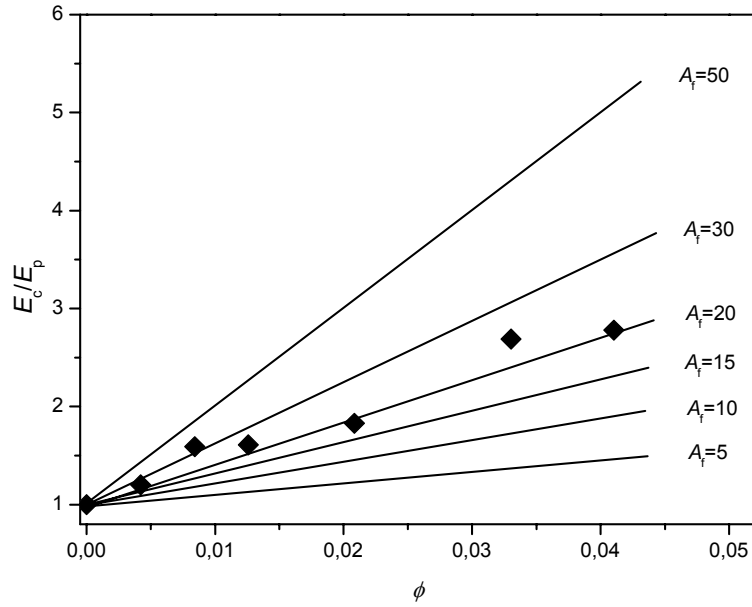
Modüldeki artış ve nanokompozit malzemelerin bileşimindeki kil miktarı ve dağılımına bağlı olarak mekanik özelliklerin değişimi incelenerek kil dağılım oranının hesaplanması mümkündür. Bu konudaki en temel model, kompozit malzemelerin Young modülündeki değişimi dolgu fraksiyonu ve dağılım oranının fonksiyonu olarak ifade eden **Halpin-Tsai** modelidir [215-217].

$$\frac{E_c}{E_p} = \frac{1 + 2A_f \mu \phi_f}{1 - \mu \phi_f} \quad (4.10)$$

Denklemden, E_c ve E_p kompozitin ve polimerin Young Modülünü, μ geometrik faktör ve ϕ_f kilin hacim fraksiyonunu ifade etmektedir. Modelde relatif modülün (E_c/E_p) dolgu fazın dağılım oranı (A_f) ile orantılı olduğu görülmektedir. Geometrik şekil faktörü aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$\mu = \frac{E_f/E_p - 1}{E_f/E_p + 2A_f} \quad (4.11)$$

ve E_f dolgu olarak kullanılan fazın Young modülüdür. Denklemden görüldüğü gibi geometrik şekil faktörü de dağılım oranının bir fonksiyonudur. Şekil 4.138’de MA2-x örnek serisi için Halpin-Tsai modeline göre öngörülen dağılım oranı hesabı görülmektedir. Modelde kil tabakalarının modül değeri (E_f) 200 GPa olarak alınmıştır [218].



Şekil 4.138 Halpin-Tsai mikro-mekanik modeli ile MA2-x serisi örneklerin dağılım oranının hesaplanması

Halpin-Tsai modeline göre, MA2 serisi nanokompozitlerin mekanik özelliklerindeki iyileşmeye dayanılarak hesaplanan dağılım oranının ~ 25 olarak kabul edilebileceği tesbit edilmiştir.

Kompozit malzemelerin Young modülü (E)-dolgu oranı (ϕ) ilişkilerinin açıklanmasında kullanılan bir diğer model **Guth** modelidir [219]. Guth modeli, küresel partikül dolgulu kompozitler için;

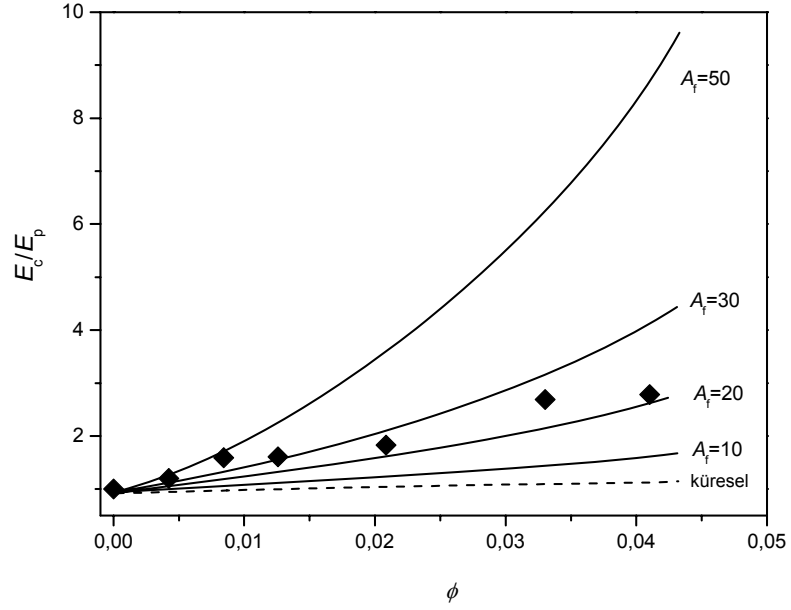
$$E_c = E_p (1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad (4.12)$$

şeklindedir. Model temelde, kompozit malzemelerin birçok fiziksel özelliklerindeki değişimleri açıklamakta kullanılan Einstein tipi bir eşitlik olduğu için yüksek dolgu oranlarındaki kompozit malzemelerin modüllerinin değişimiyle mikro yapısal ilişkileri hesaplamak için kullanılmaktadır. Denklemin lineer kısmı matematiksel olarak, herbir partikülün modül üzerindeki iyileştirme etkisini, ikinci üstel kısım ise, dolgu partikülleri arasındaki ilişkilerden kaynaklanan etkileri ifade etmektedir. Guth modeli, küresel olmayan dolgu geometrileri için, dolgunun dağılım oranını (A_f) da bir parametre olarak kabul ederek aşağıdaki şekilde modifiye edilmiştir.

$$E_c = E_p (1 + 0.67A_f\phi + 1.62A_f^2\phi^2) \quad (4.13)$$

Şekil 4.139' da **modifiye-Guth** modeli ile farklı dağılım oranlarında öngörülen E - ϕ ilişkilerinin, MA2- x örnek serisine ait deneysel verilere uygulanışı görülmektedir.

Modifiye-Guth modeline göre de, PE-g-MA2 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan nanokompozitlerin dağılım oranlarının (A_f) ~ 25 olduğu tesbit edilmiştir. Her iki modele göre yapılan hesaplamalarda, perkolasyon bileşiminin altındaki düşük org-kil hacim oranlarında dağılım oranı değerlerinin daha yüksek olmasının sebebi, bu kil oranlarında tabaka yığılımları arasındaki etkileşimlerin çok kuvvetli olmaması ve tabakaların daha iyi dağılım göstermeleri olarak yorumlanmaktadır.



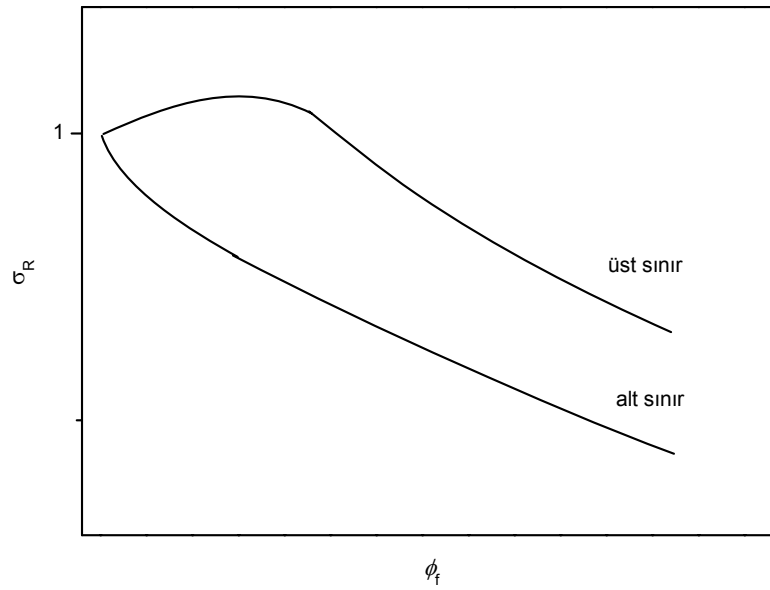
Şekil 4.139 Modifiye-Guth mikro-mekanik modeli ile MA2-x serisi örneklerin dağılım oranının hesaplanması

Polimer kompozitlerin akma dayanımlarındaki değişimlerin dolgu oranına bağlı olarak incelenmesi ile de dolgunun fazının dağılımı ve dolgu-polimer arayüzey etkileşimlerinin kuvvetini veren kantitatif modeller mevcuttur. Literatürde kompozitlerin akma dayanımlarının (*yield strength, tensile strength, σ*) kullanılan dolgu oranına bağlılığını veren en basit denklem 4.14 no.lu eşitlikte verilen Nicolais-Nicodemo denklemdir [220, 221].

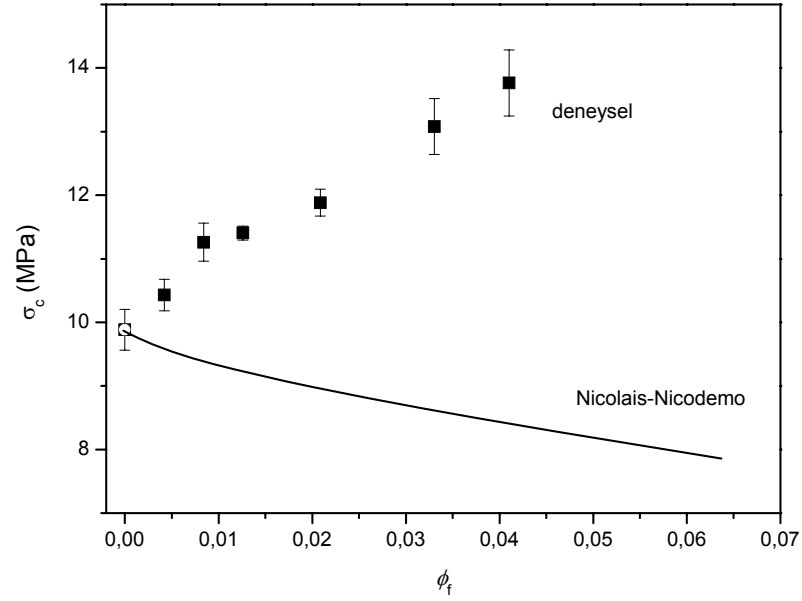
$$\frac{\sigma_c}{\sigma_p} = \sigma_R = 1 - a\phi_f^b \quad (4.14)$$

Denklemde, σ_c kompozitin akma dayanımı, σ_p polimerin akma dayanımı, ϕ_f kompozit bileşimindeki dolgu hacim oranı, a uygulanan stress konsantrasyonu ve arayüzey kuvvetlerinin şiddetine bağlı bir sabit ve b dolgu geometrisine bağlı sabitleri ifade etmektedir. Modelde, polimer ile dolgu arasında arayüzey etkileşimlerinin olmadığı ve küresel partiküllerin kullanıldığı kompozitler için $a=1.21$, $b=2/3$ olarak tesbit edilmiştir. Bu durum, Nicolais-Nicodemo modelinin alt sınır değerini oluşturmaktadır. Modelin alt

ve üst sınırları Şekil 4.140’da gösterilmiştir. Bu model ve daha sonra modifiye edilmiş çeşitli türevlerinin (*Leidner-Woodhams* [222, 223], $\sigma_R = 1 - a\phi_f^b + c\phi_f^d$) konvansiyonel dolgulu polimer kompozitlerin akma dayanımlarının dolgu fraksiyonu ile değişimlerinin incelenmesinde kullanıldıkları için, dolgu oranın artmasıyla relatif akma dayanımının ($\sigma_R = \sigma_c/\sigma_p$) azaldığı öngörülmektedir. Bu durum konvansiyonel dolgulu kompozitlerde, belirli dolgu oranlarına kadar modüldeki artmaya karşın malzemenin sertleşmesi akma ve darbe dayanımında önemli düşüşler sergilemesi nedeniyledir. Fakat, Tablo 4.13’de verilen değerlerde görüldüğü gibi, nanokompozitlerin akma gerilimi değerleri artmaktadır ve konvansiyonel kompozitlerin akma gerilimi değerleri için geliştirilen modellerin uygulanması mümkün değildir. Bu durum, PE-g-MA 2 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örnek serisinin akma gerilimi değerleri için Şekil 4.141’de görülmektedir.



Şekil 4.140 Polimer kompozit malzemelerin Nicolais-Nicodemo modeliyle öngörülen relatif akma gerilimi (σ_R)-dolgu hacim fraksiyonu (ϕ_f) ilişkisi



Şekil 4.141 MA2-x serisi nanokompozit örneklerinin akma gerilimi-dolgu hacim fraksiyonu değişiminin klasik kompozit modelleriyle (*Nicolais-Nicodemo*) uyumsuzluğu

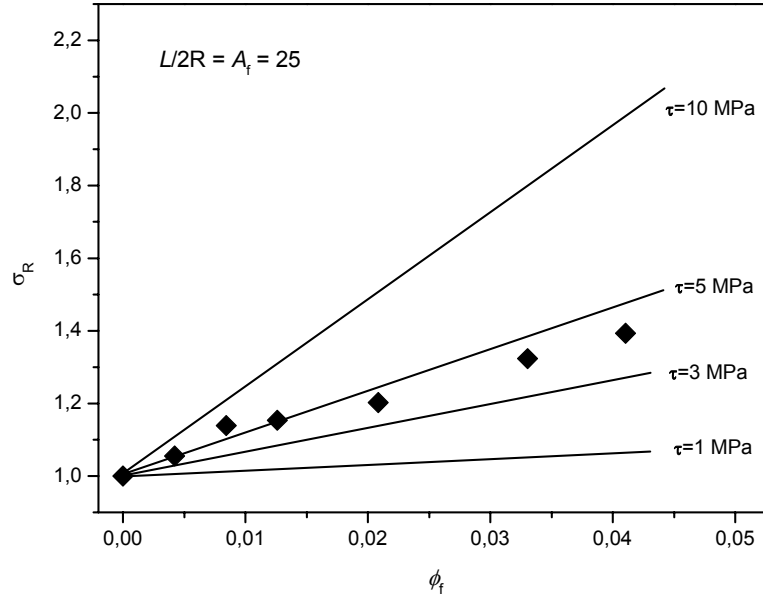
Fakat son yıllarda, özellikle polimer/karbon nanotüp nanokompozitlerinin akma dayanımlarında nanotüp bileşimine bağlı olarak gözlenen artmaların incelendiği çalışmalarda, bazı yeni modeller ortaya konulmuştur. Homojen matrisli olduğu kabul edilen, kısa-elyaf dolgulu polimer kompozitlerin akma gerilimi değerlerinin dolgu fraksiyonu ile değişiminin incelendiği çalışmalarda öngörülen ve 4.15 no.lu eşitlikte verilen model, karbon nanotüp dolgulu polimer nanokompozitlerin akma gerilimlerinin değişiminin incelenmesinde de başarıyla kullanılmıştır [224].

$$\sigma_c = \sigma_p + \left(\frac{L_f \tau}{2R} - \sigma_p \right) \phi_f \quad (4.15)$$

Denklemden, L_f dolgunun (*elyaf*) uzunluğunu, R dolgunun ortalama yarıçapını, τ polimer/dolgu arayüzey etkileşiminin şiddetini belirtmektedir. Denkleme göre, kompozitin akma geriliminin dolgu hacim fraksiyonu ile lineer olarak değiştiği kabul edilmektedir. Denklem relatif modüle göre yeniden tanımlanır ve dolgunun boyutlarını belirten parametreler ($L_f/2R$), dolgu dağılım oranı (A_f) olarak alınır;

$$\sigma_R = 1 + \phi_f \left(\frac{A_f \tau}{\sigma_p} - 1 \right) \quad (4.16)$$

4.16 no.lu eşitlik elde edilir. Denklemden, nanokompozitin akma gerilimindeki artmanın, dolgunun dağılım oranı ve polimer-dolgu arayüzey etkileşimleri ile orantılı olduğu görülmektedir. PE-g-MA2 uyumlaştırıcısı ile farklı org-kil oranlarında hazırlanan nanokompozit örneklerinin Halpin-Tsai ve diğer reolojik modellerle hesaplanan dağılım oranı değeri (A_f) 25 alınarak, akma gerilim değerlerinin modele uygulanması Şekil 4.142’de verilmiştir.



Şekil 4.142 MA2-x serisi nanokompozit örneklerinde polimer/org-kil arayüzey etkileşim şiddetinin (τ) hesaplanması

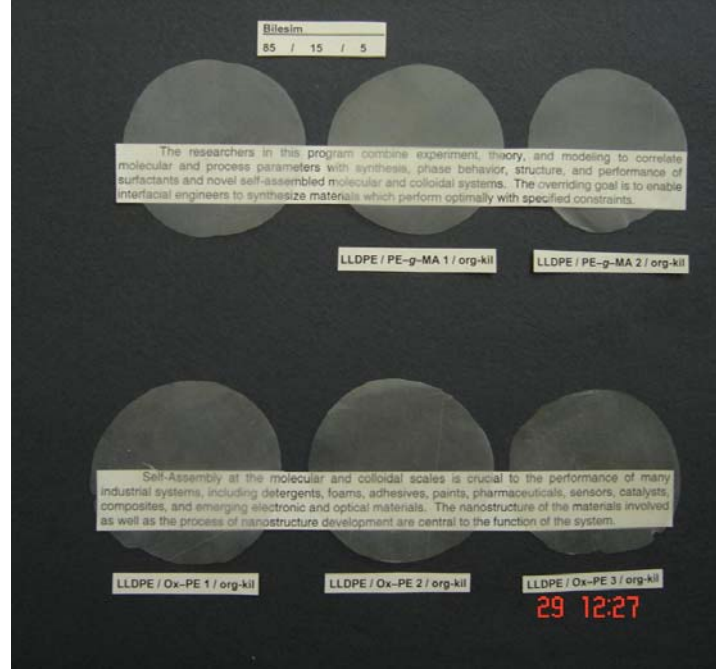
Hesaplanan değerlere göre, MA2-x serisi nanokompozitlerde polimer/org-kil arayüzey etkileşimlerinin yaklaşık 5 MPa şiddetinde olduğu tesbit edilmiştir. Bu değer, kompozit oluşumunda fiziksel etkileşimlerin etkin olduğu malzemeler için bulunan değerler ($\tau < 10$ MPa) ile oldukça uyumludur. Polietilen/karbon nanotüp nanokompozitlerinin arayüzey etkileşimlerinin yapısal faktörlere bağlı olarak moleküler simülasyon ve modelleme çalışmaları ile hesaplandığı bir çalışmada, aralarında kovalent bağ

bulunmayan ve başlıca fiziksel etkileşimlerle (*Vander Walls kuvvetleri*) oluşan polietilen/karbon nanotüp nanokompozitleri için arayüzey etkileşimi kuvvetinin 2.7 MPa olduğu bildirilmiştir [225]. Aynı çalışmada bu değer, polimer zincirlerinin, fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş karbon nanotüp yüzeyleriyle lokal bağlanmalar oluşturduğu nanokompozitler durumunda 30-110 MPa arasında değiştiği hesaplanmıştır. Ayrıca bir diğer çalışmada ise polietilen/karbon nanotüp arayüzey kuvvetlerinin şiddeti, arayüzeyden yırtılma testleri ve atomik kuvvet mikroskopisi (Atomic Force Microscopy, AFM) yöntemi ile incelenerek, arayüzey etkileşim kuvvetinin 47 MPa olduğu tesbit edilmiştir [226].

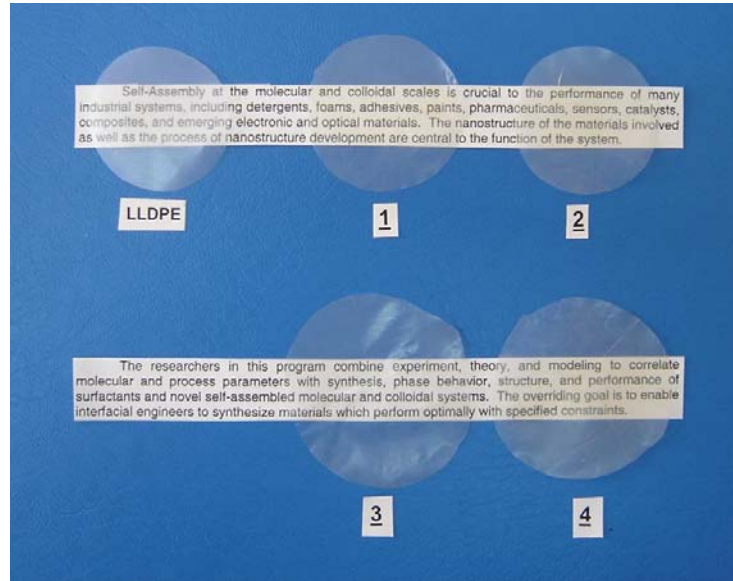
Farklı tipte uyumlaştırıcılar ile hazırlanan ve 5 phr org-kil içeren örneklerin, Tablo 4.12'de verilen, akma gerilimi değerleri karşılaştırıldığında OxPE ile hazırlanan örneklerin akma gerilimi değerlerinin PE-g-MA uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu modeldeki hesaplama mantığına göre düşünüldüğünde, deneysel hatalar ve sapmalar da göz önüne alındığında, OxPE uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerdeki polimer/org-kil arayüzey etkileşimlerinin PE-g-MA uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerden bir miktar daha iyi olabileceği düşünülmektedir. Bu sonuç, OxPE tipindeki uyumlaştırıcıların polar grupların daha fazla oluşu ile açıklanabilir. Buna göre, örneklerin arayüzey kuvvetleri üzerinde uyumlaştırıcı polaritesi yada ortamdaki fonksiyonel grup miktarının etkisinin, kil dağılım oranının etkisine göre daha baskın olduğu söylenebilir.

4.6 OPTİK ÖZELLİKLER

Şekil 4.143' de, farklı uyumlaştırıcılar ile hazırlanan ve 5 phr org-kil içeren nanokompozit filmlerin fotoğrafı verilmiştir. Sıcak presleme yöntemiyle hazırlanan filmlerin oldukça şeffaf oldukları ve görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.143 Şeffaf nanokompozit filmlerin fotoğrafı
(1) MA1-5, (2) MA1-10, (3) MA2-5 ve (4) MA2-10

4.7 O₂ GEÇİRGENLİĞİ

4.7.1 Gaz geçirgenliği teorisi

Homojen bir polimer matristen herhangi bir gazın geçişi, kararlı-hal durumu için çözünme-difüzyon teorisine (Graham, 1866) göre tanımlanır ve gazın geçirgenlik sabiti (P , *permeability coefficient*) gazın polimer matristeki çözünürlük (S , *solubility*) ve difüzyon (D , *diffusion*) sabitlerine bağlıdır.

$$P = D.S \quad (4.17)$$

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

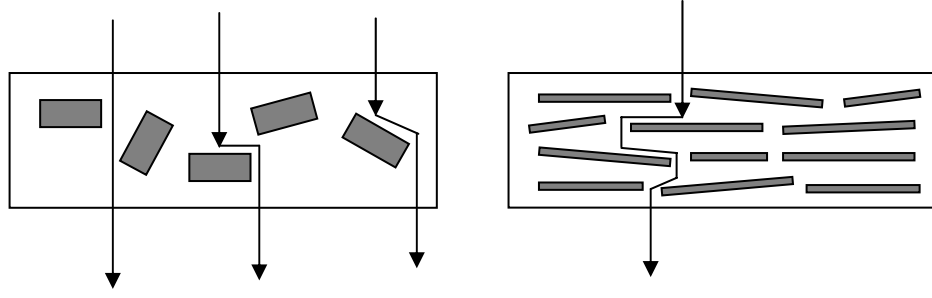
$$J = D.S \left(\frac{p_f - p_p}{d} \right) = P \left(\frac{\Delta p}{d} \right) \quad (4.18)$$

şeklinde ifade edilmiştir [227]. Denklemden p_f ve p_p sırasıyla filmin üst ve alt kısmındaki basınçları, Δp ; film kalınlığı (d) boyunca gerçekleşen basınç farkını göstermektedir.

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

$$S = S_0(1 - \phi) \quad (4.19)$$

Diğer yandan, difüzyon daha karmaşık bir süreçtir. Polimer içinde tam dağılmış ve gazın geçiş yönüne dikey, malzeme (film) yüzeyine yatay olarak yönelmiş dolguların, Şekil 4.144' de şematik olarak gösterildiği gibi gazın geçişi için, engeller oluşturduğu ve gazın geçiş yolunu uzattığı (dolaşımli yol modeli, *tortuous path model*) düşünülür. Gazın kompozit film boyunca izlediği yolun (d'), en kısa geçiş yoluna (d) oranı, yol gecikme faktörü olarak (τ , *tortuosity factor*) tanımlanır.



Şekil 4.144 Dolaşımli yol modeli

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

$$\tau = \frac{d'}{d} \quad (4.20)$$

$$D = D_0 \tau \quad (4.21)$$

Kompozit teorisine göre, yol gecikme faktörü; dolgu miktarına, geometrisine, dağılım oranına ve dolgu maddelerinin kompozit içindeki yönlenmelerine bağlı, dolgu maddesinin partikül büyüklüğü ve geçen gazdan bağımsızdır [228]. Çözünürlük ve difüzyon katsayılarının birleştirilmesiyle, kompozit malzemelerin gaz geçirgenlik ifadesi türetilmiş olur.

$$P = D.S = (1 - \phi)S_0 D_0 \tau = (1 - \phi)P_0 \tau \quad (4.22)$$

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

Bu yaklaşımlardan en temel olarak bilinen **Nielsen** modeli, fiziksel olarak yukarıda açıklanan kompozit teorisini kullanır [229]. Modelde dolaşım faktörü, kil tabakalarının ortalama yatay boyutu (L), kalınlıkları (w) ve kilin nanokompozit bileşimindeki hacim fraksiyonuna (ϕ_f) bağlı olarak tanımlanır.

$$\tau = \frac{d}{d'} = 1 + \frac{L}{2w} \phi_f \quad (4.23)$$

Dolaşım faktörünün gaz geçirgenliğine etkisi de;

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1 - \phi_f}{\tau} \quad (4.24)$$

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

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1 - \phi_f}{1 + (A_f/2)\phi_f} \quad (4.25)$$

Cussler, kompozitlerin gaz geçirgenlikleri için önerilen modellerin, dolguların geometrik yapısı, şekli ve polimer içindeki konsantrasyonlarıyla ilişkili olduğunu öne sürmektedir. Örneğin, flake/tabaka şekilli bariyer dolguların, küresel yada silindirik dolgular için geliştirilen modellerle ifade edilemeyeceğini, geometrik faktörün (μ) de bir parametre olduğunu açıklamıştır [230]. Aynı zamanda tabakalı dolguların kompozit içindeki miktarını seyreltik, yarı-seyreltik şeklinde sınıflandırarak farklı denklemler ortaya koymuştur. Dolgu maddesine göre seyreltik bir bileşimde, ϕ çok küçük bir değerdir ($\phi \ll 1$). Bu durumda A_f 'e bağlı iki sınır durum söz konusudur. Eğer $\phi A_f < 1$ ise (seyreltik durum), geçirgenlik 4.26 nolu denklem ile, $\phi A_f > 1$ ise (yarı-seyreltik durum) 4.27 nolu denklem ile ifade edilebilir. 4.26 denklemleri aynı zamanda Yano modeli olarak bilinmektedir [231].

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{1 + \phi A_f} \quad (4.26)$$

$$\frac{P}{P_0} = 1 + \mu \frac{1 - \phi}{A_f^2 \phi^2} \quad (4.27)$$

Dolgu geometri faktörü, çok iyi anlaşılacakla birlikte, yatay boyutları kalınlıklarından çok daha büyük olan tabakalı dolgular için 1, düzenli hegzagonallerden oluşan tabakalar için 4/9 olarak alınır. μ , rastgele, düzensiz/şekilsiz tabakalar için $2/27$ ile $\pi^2/16 \ln^2 A_f$ arasında değişir.

4.7.2 Nanokompozit örneklerinin O₂ geçirgenliği

Öncelikle 5 phr org-kil içeren film örneklerinin gaz geçirgenlikleri test edilerek karşılaştırılmıştır. Bu örneklerin geçirgenlik değerleri Tablo 4.17' de görülmektedir. Bu örneklerin bileşimleri 85 LLDPE / 15 uyumlaştırıcı / 5 org-kil olarak hazırlanmıştır.

Tablo 4.17

5 phr org-kil içeren örneklerin O₂ geçirgenlik değerleri

Örnek	<i>P</i> (Barrer)	% iyileşme
LLDPE	5.36±0.16	-
MA2-5	3.70±0.15	31.0
OxPE1-5	2.91±0.17	45.7
OxPE2-5	2.47±0.12	53.9
OxPE3-5	2.42±0.19	54.8

Bu sonuçlardan, tüm örneklerde yaklaşık %5 kil kullanımının LLDPE'nin O₂ geçirgenliğini yaklaşık yarıya düşürdüğü tesbit edilmiştir. Diğer yandan, kullanılan uyumlaştırıcıların yapısına göre gaz geçirgenlik değerlerindeki iyileşmenin, dolaşımli yol modeline göre öngörülen kil dağılımlarıyla uyumlu olmadığı görülmektedir. Literatürde, polimer/kil nanokompozitlerinin gaz geçirgenlik özelliklerindeki iyileşme genellikle, kil dağılımına kil tabakalarının boyut ve geometrisine ve dağılım oranına bağlanmaktadır. Hazırlanan nanokompozitlerin daha önceki bölümlerde ayrıntılı olarak verilen viskoelastik özelliklerindeki değişim, reolojik modellerden hesaplanan dağılım oranları, XRD ve TEM bulguları göz önüne alındığında, belirli bir org-kil oranı için,

PE-g-MA2 ile hazırlanan film örneğinin O₂ geçirgenliğinin en düşük olması beklenmektedir. Oysa Tablo 4.17' deki sonuçlara göre OxPE'ler ile hazırlanan filmlerin geçirgenliklerindeki azalmanın, PE-g-MA ile hazırlanan filmin gaz geçirgenlik değerindeki azalmadan daha fazla olduğu görülmektedir. Hatta OxPE'lerin kendi aralarındaki O₂ geçirgenliği değerleri karşılaştırıldığında, yapısal olarak bu polimerlerin fonksiyonel grup miktarlarındaki artmanın (*asit indisi artışı, OxPE3>OxPE2>OxPE1*) gaz geçirgenliklerindeki iyileşme ile orantılı olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre, sadece kil miktarı ve dağılımının değil, uyumlaştırıcı yapısının da nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlikleri üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu amaçla nanokompozit bileşimindeki kil miktarı, dağılımının ve uyumlaştırıcı yapısı ve miktarının örneklerin gaz geçirgenliklerine etkisinin ayrı ayrı ortaya konulabilmesi için bir seri yeni örnek hazırlanmış ve O₂ geçirgenlikleri test edilmiştir. Bu örneklerde uyumlaştırıcı yapısının etkisini incelemek ve karşılaştırmak için, PE-g-MA 2 ve OxPE 2 uyumlaştırıcıları kullanılmıştır. Örneklerin bir grubunda, kil içermeyen fakat uyumlaştırıcı miktarının değiştiği ikili LLDPE/uyumlaştırıcı harmanları hazırlanmış, ve gaz geçirgenlikleri test edilmiştir. İkinci grup denemede, bileşimdeki kil miktarı sabit (5 phr) tutularak uyumlaştırıcı miktarı değiştirilmiş (%6, %9 ve %15 olarak), üçüncü grup denemede ise uyumlaştırıcı miktarı sabit tutularak (% 6) bileşimdeki org-kil içeriği farklılaştırılmıştır (2 phr, 5 phr, 10phr). Bu örneklerin gaz geçirgenlik değerleri Tablo 4.18 ve Tablo 4.19' da görülmektedir.

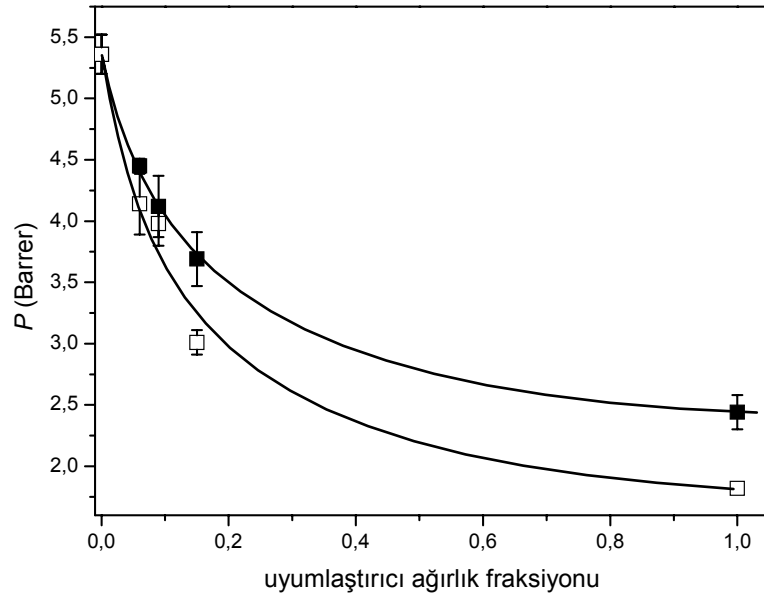
Tablo 4.18

Farklı polimer/uyumlaştırıcı harmanlarının O₂ geçirgenlik değerleri

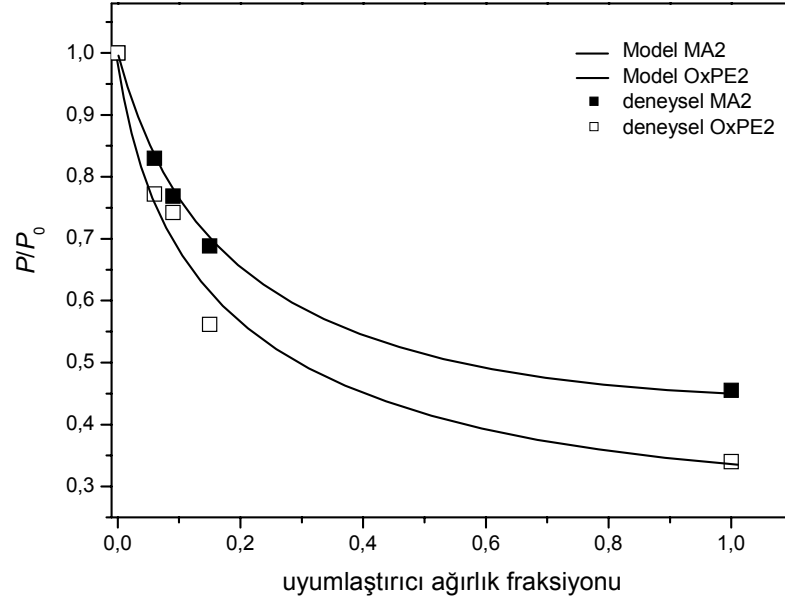
Örnek kodu	örnek bileşimi			P (Barrer)
	polimer (%w)	uyumlaştırıcı (%w)		
		LLDPE	PE-g-MA 2	
PE	100	-	-	5.36±0.16
MA2-6u	94	6	-	4.45±0.06
MA2-9u	91	9	-	4.12±0.25
MA2-15u	85	15	-	3.69±0.22
PE-g-MA2	-	100	-	2.44±0.14
OxPE2-6u	94	-	6	4.14±0.25
OxPE2-9u	91	-	9	3.98±0.18
OxPE2-15u	85	-	15	3.01±0.02
OxPE2	-	-	100	1.82*

* modelden hesaplanan değer

Polimer/uyumlaştırıcı harmanlarından hazırlanan filmlerin gaz geçirgenlik değerlerinin bileşimdeki uyumlaştırıcı fraksiyonu ile değişimi Şekil 4.145’ de ayrıca grafik olarak da gösterilmiştir. Şekil 4.146’ da ise, bu harmanların relatif geçirgenlik değerlerinin bileşimdeki uyumlaştırıcı fraksiyonu ile değişimi görülmektedir.



Şekil 4.145 Farklı bileşimlerde LLDPE/uyumlaştırıcı harmanlarından hazırlanan filmlerin O₂ geçirgenliğinin uyumlaştırıcı oranıyla değişimi. (■) PE-g-MA2, (□) OxPE2



Şekil 4.146 Farklı bileşimlerde LLDPE/uyumlaştırıcı harmanlarından hazırlanan filmlerin relatif O₂ geçirgenliği değerlerinin (P/P_0) uyumlaştırıcı oranıyla değişimi. (■) PE-g-MA2, (□) OxPE2

Bu grafiklerde görüldüğü gibi, hazırlanan filmlerin gaz geçirgenliğinin uyumlaştırıcı fraksiyonu ile ters exponansiyel ($P \propto e^{-\phi}$) bir ilişki sergiledikleri tesbit edilmiştir. Polimer/uyumlaştırıcı harmanları için relatif geçirgenliğin uyumlaştırıcının ağırlık fraksiyonu (ϕ) ile değişiminin, PE-g-MA2 örneklerinde;

$$\frac{P}{P_0} = \frac{P_u}{P_0} + 0.54e^{-\phi/0.17} \quad (4.28)$$

eşitliğiyle, OxPE2 örneklerinde ise;

$$\frac{P}{P_0} = \frac{P_u}{P_0} + 0.66e^{-\phi/0.15} \quad (4.29)$$

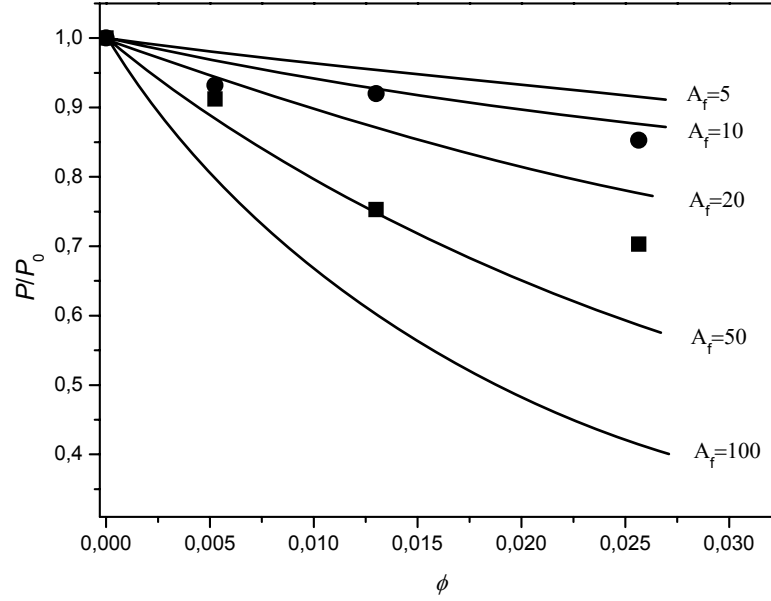
eşitliğiyle ifade edilebileceği tesbit edilmiştir. Denklemde, P harmanın, P_0 polimerin ve P_u uyumlaştırıcıdan hazırlanan filmin O₂ geçirgenlik değerleridir.

Tablo 4.19’ da sabit polimer/uyumlaştırıcı (94/6 wt%) matrisine farklı oranlarda org-kil ilavesiyle hazırlanmış örneklerin O₂ geçirgenlik değerleri verilmiştir. Bu örneklerde, bileşimdeki kil miktarı artarken, uyumlaştırıcı/kil oranı (α) azalmaktadır. Bileşimdeki kil oranları 2, 5 ve 10 phr iken, α değerleri sırasıyla 3, 1.2 ve 0.6’dır. Tablodaki sonuçlarda görüldüğü gibi, kil dağılımının nanokompozit filmlerin gaz geçirgenliğini azaltıcı etkisi PE-g-MA2 ile hazırlanan örneklerde daha belirgindir.

Tablo 4.19
Sabit uyumlaştırıcı, farklı kil oranlarında hazırlanan örneklerin O₂ geçirgenlik değerleri

Örnek kodu	örnek bileşimi				<i>P</i> (Barrer)
	polimer (%w)	uyumlaştırıcı (%w)		org-kil (phr)	
		LLDPE	PE-g-MA2		
PE	100	-	-	-	5.36±0.16
MA2-6-0	94	6	-	-	4.45±0.06
MA2-6-2	94	6	-	2	4.06±0.22
MA2-6-5	94	6	-	5	3.35±0.19
MA2-6-10	94	6	-	10	3.13±0.10
OxPE2-6-0	94	-	6	-	4.14±0.25
OxPE2-6-2	94	-	6	2	3.86±0.22
OxPE2-6-5	94	-	6	5	3.81±0.17
OxPE2-6-10	94	-	6	10	3.53±0.23

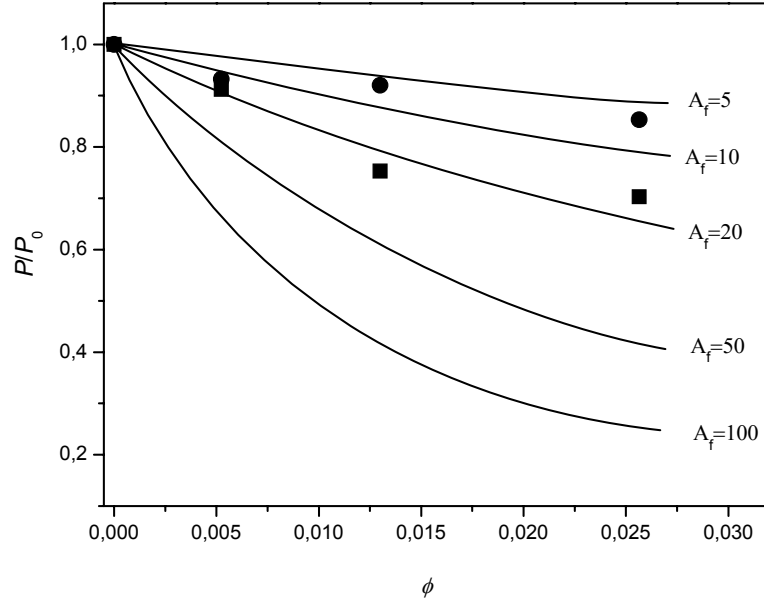
Bu serideki örneklerin relatif geçirgenliklerinin (P/P_0) org-kilin hacim fraksiyonu ile değişimi grafiğinden (Şekil 4.147) Nielsen modeline göre dağılım oranları hesaplanmıştır. Hesaplamalarda P_0 değeri olarak PE-g-MA2 serisi için 4.45 Barrer, OxPE2 serisi için 4.14 Barrer değerleri alınmıştır.



Şekil 4.147 Nielsen modeline göre nanokompozit filmlerin dağılım oranları
 (■) PE-g-MA2 serisi, (●) OxPE2 serisi

Nielsen modeline göre, nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik değerlerinden hesaplanan dağılım oranları (A_f) PE-g-MA2 serisi için $\sim 25-30$, OxPE2 serisi için $\sim 12-15$ olduğu tesbit edilmiştir. Yüksek kil fraksiyonunda PE-g-MA2 örneğinde görülen negatif sapmanın, düşük uyumlaştırıcı/org-kil oranından ($\alpha=0.6$) kaynaklandığı düşünülmektedir. PE-g-MA tipinde uyumlaştırıcılar için, α değerinin düşmesi kil dağılımının da kötüleşmesi anlamına gelmektedir. Hesaplanan dağılım oranlarının, aynı serideki örneklerin reolojik veriler kullanılarak (*Ren modeli*) hesaplanan dağılım oranı değerleriyle oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

Polimer/kil nanokompozitlerinde, konvansiyonel kompozitlere göre genelde daha düşük dolgu oranlarında çalışıldığından (seyreltik) ve bu çalışmada diğer yapısal karakterizasyon yöntemleri ile öngörülen dağılım oranları MA2-x serisi örneklerde 25, OxPE2-x serisi örneklerde 10-15 arası tesbit edildiğinden ($A_f\phi=25 \times 0.025=0.625 < 1$) Cussler modeli yerine, seyreltik dolgu oranlarında geçirgenliğin kil hacim fraksiyonu ve dağılım oranıyla ilişkisini veren Yano denklemi (4.26) kullanılmıştır. Şekil 4.148'de Yano modeline göre, MA2-6-x ve OxPE2-6-x örnek serilerinin geçirgenlik verilerinin farklı dağılım oranlarıyla uyumu görülmektedir.



Şekil 4.148 Yano modeline göre nanokompozit filmlerin dağılım oranları
 (■) PE-g-MA2 serisi, (●) OxPE2 serisi

Gaz geçirgenlik modelleri karşılaştırıldığında, bileşimleri Tablo 4.19’da verilen MA2-6- x ve OxPE2-6- x serisi nanokompozitlerin, Yano modeliyle öngörülen dağılım oranlarının gerçek dağılım oranlarından daha düşük olduğu tesbit edilmiştir. Buna göre, Nielsen modelinin diğer yapısal karakterizasyon yöntemleriyle hesaplanan ve TEM fotoğraflarında gözlenen kil dağılım oranlarına daha yakın/gerçekçi sonuçlar verdiği ve deneysel verilerin modellenmesinde, Yano modelinden daha başarılı olduğu söylenebilir.

Diğer bir grup denemede ise, sabit kil oranında (5 phr) ve değişen uyumlaştırıcı miktarlarında hazırlanan nanokompozit filmlerin O_2 geçirgenlik değerleri test edilmiştir. Bu serideki örneklerin bileşimleri ve gaz geçirgenlik değerleri Tablo 4.20’de görülmektedir. Tablodaki değerlerde de görüldüğü gibi, sabit kil oranında (5 phr) uyumlaştırıcı miktarındaki artmayla, PE-g-MA2 nin kullanıldığı örnek serisinde kil dağılımı daha iyi olmasına rağmen, OxPE2 ile hazırlanan örneklerin O_2 geçirgenlik değerlerinin, MA- x -5 serisinin O_2 geçirgenlik değerlerine göre daha düşük olduğu tesbit edilmiştir. Bu durum, kil dağılımı ve dolaşımıyla öngörülen dağılım

oranları ile, farklı bileşimlerdeki polimer/kil nanokompozitlerinin gaz geçirgenlik özelliklerinin modellenmesinin her zaman doğru sonuçlar vermeyeceğini ve polimer fazının fiziksel özelliklerinin de, malzemelerin gaz geçirgenlik özellikleri üzerinde etkilerinin yeni parametrelerle tanımlandığı modellere ihtiyaç olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.20

Farklı uyumlaştırıcı, sabit kil oranlarında hazırlanan örneklerin O₂ geçirgenlik değerleri

Örnek kodu	örnek bileşimi				<i>P</i> (Barrer)
	polimer (%w)	uyumlaştırıcı (%w)		org-kil (phr)	
		LLDPE	PE-g-MA2		
PE	100	-	-	-	5.36±0.16
MA2-6-5	94	6		5	3.35±0.19
MA2-9-5	91	9		5	3.25±0.25
MA2-15-5	85	15		5	3.70±0.15
OxPE2-6-5	94		6	5	3.81±0.17
OxPE2-9-5	91		9	5	3.00±0.09
OxPE2-15-5	85		15	5	2.47±0.12

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, farklı yapıda (PE-g-MA ve OxPE) ve molekül ağırlığı, fonksiyonel grup miktarı ve polarite, eriyik viskozitesi gibi farklı fiziksel özelliklere sahip uyumlaştırıcıların, LLDPE/org-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasındaki ve bazı fiziksel özelliklerine etkileri incelenmiştir.

Eriyik harmanlama prosesi ile hazırlanan LLDPE/org-kil nanokompozitlerinin eriyik harmanlama sırasındaki viskozitelerinin değişimi ve harmanlama tork davranışları incelendiğinde, nanokompozit bileşimi ve uyumlaştırıcının fiziksel özelliklerine bağlı olarak nanokompozitlerin farklı tork davranışları sergilediği tesbit edilmiştir. Her iki tür uyumlaştırıcı için, uyumlaştırıcıların fonksiyonalitesindeki artma ile birlikte, molekül ağırlıklarındaki azalmanın, eriyik viskozitesini etkilediği ve bu durumun özellikle OxPE uyumlaştırıcılar ile hazırlanan örneklerde daha belirgin olduğu bulunmuştur. Ayrıca, PE-g-MA uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerin eriyik torkları zamanla bir miktar azalma gösterirken, OxPE'ler ile hazırlanan örneklerin harmanlama torklarının, eriyik prosesi boyunca arttıkları gözlenmiştir. Bu artış, özellikle OxPE uyumlaştırıcıların asit indisi değerlerinin ve nanokompozit bileşimindeki miktarlarının artması ile daha da kuvvetlenmektedir. Uyumlaştırıcı tipine bağlı olarak örneklerin harmanlama tork davranışlarında gözlenen bu farklılığın, uyumlaştırıcı/kil arayüzey etkileşimleri ve kil tabakalarının delaminasyon hızlarındaki farklanmalardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Artzi ve arkadaşları, EVOH/kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında uyumlaştırıcı (EVA-g-MA) kullanılan ve kullanılmayan bileşimler için, eriyik torklarının değişimiyle mikro yapı oluşum ilişkilerini inceledikleri çalışmalarda, eriyik torklarının zamanla artmasını, kil tabakalarının delaminasyonu ve kil partikülünü oluşturan tabaka yığılımlarının parçalanması olarak yorumlamışlardır [46, 47]. Diğer yandan, polimer/kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında uyumlaştırıcı molekülleri ile kil tabakaları arasındaki kimyasal yada fiziksel etkileşimler yanında, eriyik harmanlama

proseslerinde, viskozitenin ve tork şiddetinin kil tabakalarının polimer içinde fiziksel kuvvetler yardımıyla (*shear intensity*) dağıtılması için oldukça önemli olduğu bilinmektedir [232]. Düşük eriyik torklarının bu tür fiziksel kuvvetlerle kil tabakalarının dağılımını zorlaştırması yada yavaşlatması beklenmektedir. OxPE' ler ile hazırlanan örneklerde görülen düşük eriyik torklarının, bu uyumlaştırıcıların polariteleri PE-g-MA tipindeki uyumlaştırıcılardan daha yüksek olmasına rağmen, kil tabakalarını bir arada tutan fiziksel kuvvetleri aşmak için gerekli shear etkisini oluşturamadıkları söylenebilir. Oysa, bu uyumlaştırıcıların molekül ağırlıklarının düşük ve polaritelerinin daha yüksek olduğu göz önüne alındığında, harmanlama prosesinde daha hareketli zincirler olarak kil tabakaları arasına kolaylıkla difüzlenebilecekleri düşünülmektedir. Sonuç olarak, polimer/kil nanokompozitlerinin eriyik prosesleriyle hazırlanmasında uyumlaştırıcı kullanım oranının ve mikro yapıya etkilerinin, kil tabakaları arasında uyumlaştırıcı zincirlerinin difüzyon hızı ve proses viskozitesinden kaynaklanan shear kuvvetlerinin şiddeti arasında bir optimizasyona bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Farklı proses yöntemleri ile hazırlanan nanokompozitlerin eriyik harmanlama tork davranışlarında da, uyumlaştırıcı tipi ve proses yöntemine göre önemli farklılıklar olduğu tesbit edilmiştir. PE-g-MA yapısında bir uyumlaştırıcının kullanıldığı ve 5 phr org-kil içeren örneğin hazırlanmasında, org-kilin önceden harmanlanmış polimer/uyumlaştırıcı harmanına ilavesi eriyik torkunu ani olarak artırırken, aynı yöntemle OxPE uyumlaştırıcısı kullanıldığı durumda, org-kil ilavesi harmanlama torkunu düşürmektedir.

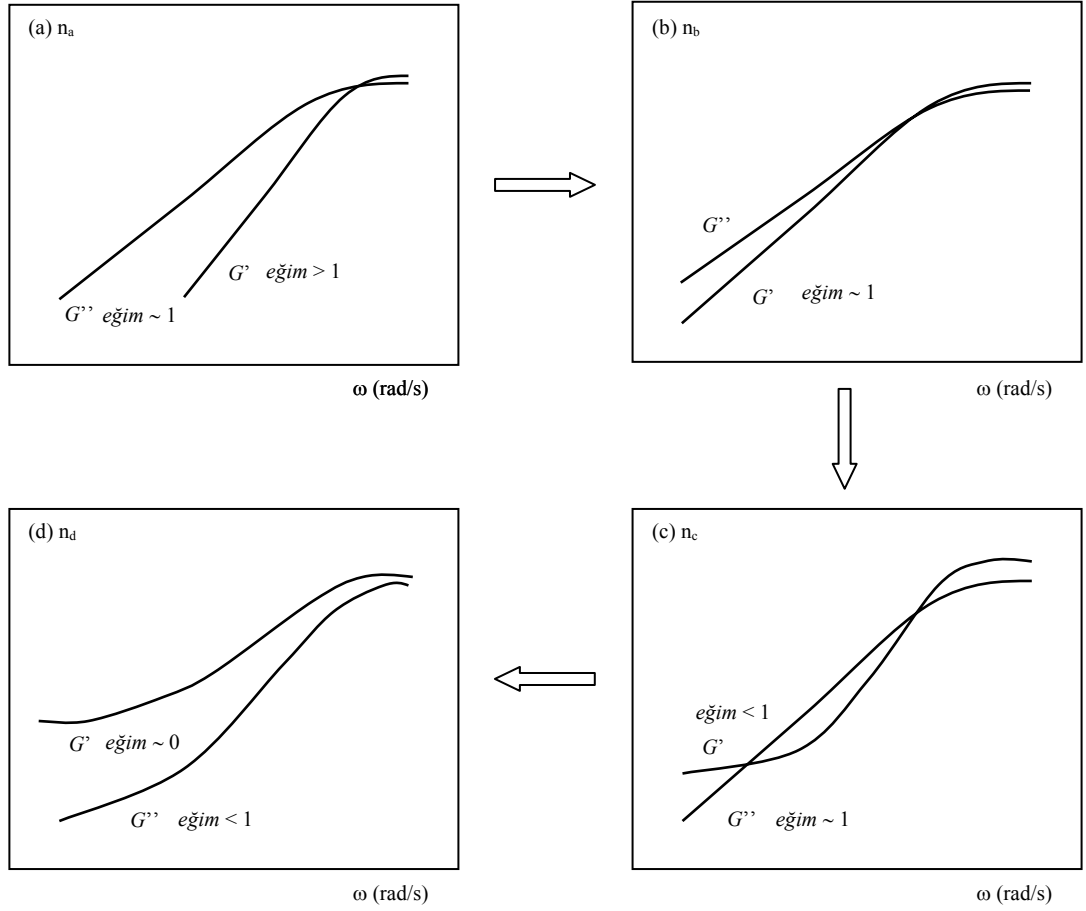
Farklı uyumlaştırıcılar ile hazırlanan örneklerin lineer viskoelastik uzama bölgesindeki reolojik davranışlarının incelenmesi ile, uyumlaştırıcı yapısı ve kil dağılımı ile nanokompozitlerin mikro yapı özellikleri arasındaki ilişkiler kantitatif olarak belirlenmiştir. LLDPE'e, uyumlaştırıcı kullanılmadan ağırlıkça yaklaşık %5 org-kil ilavesinin (LL-5 örneği), polimerin fiziksel özelliklerinde herhangi bir iyileşme sağlamadığı ve kil tabakalarının polimer içindeki dağılımlarının değiştirmedeği bulunmuştur. Makro kompozit olarak değerlendirilen bu örneğin reolojik özellikleri, uyumlaştırıcı kullanımıyla hazırlanan örneklerin reolojik özellikleri ile karşılaştırıldığında, uyumlaştırıcı kullanımının, hazırlanan kompozit örneklerin eriyik

reolojilerini önemli ölçüde değiştirdiği ve örneklerin elastik özelliklerinde (G') iyileşmeye sebep olduğu tesbit edilmiştir.

Örneklere uygulanan uzama testi sonuçlarına göre, nanokompozitlerin viskoelastik uzama sınırının yada Newtonian davranış sergilediği viskoelastik bölgenin (*kritik uzama*, γ_c) kil miktarındaki artmayla daraldığı tesbit edilmiştir. Uygulanan kesme uzaması (*shear strain*) ile örneklerin saklanan modül değerlerinin değişimi grafiklerinden, nanokompozit örneklerinin kritik uzama (γ_c) değerlerinin kil miktarında yada dağılımındaki artma ile logaritmik olarak azaldığı tesbit edilmiştir. Kritik uzamanın PE-g-MA uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerde ($\gamma_c \propto \phi^{-1}$), OxPE ile hazırlanan örneklere ($\gamma_c \propto \phi^{-0.85}$) göre bileşimdeki kil hacim fraksiyonuna daha fazla bağımlı olduğu bulunmuştur. Bu durum, aynı kil bileşimindeki örnekler için PE-g-MA ile hazırlanan örneklerde kil dağılımının daha iyi olduğunu belirtmektedir.

Aynı oranda org-kil içeren ve farklı proses yöntemleri ile hazırlanmış örneklerin uzama testi sonuçlarına göre, örneklerin saklanan modül (G') ve kritik uzama (γ_c) sonuçları değerlendirildiğinde (Tablo 4.7), PE-g-MA uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde, polimer/uyumlaştırıcı harmanına sonradan (5. dk) org-kil ilavesinin kil dağılımı açısından en iyi sonucu verdiği, OxPE yapısında düşük molekül ağırlıklı uyumlaştırıcıların kullanımı durumunda ise, iki kademeli masterbatch prosesinin uygulanması yada kil harmanlama sürelerinin uzatılmasının kil dağılımını arttırdığı tesbit edilmiştir.

Sabit uyumlaştırıcı/org-kil ($\alpha=3$) oranında hazırlanan örneklerin frekans testlerinde, nanokompozitlerin düşük frekans bölgesinde katı-faz davranışı ($G' \propto \omega^0$) sergiledikleri ve dinamik viskozitelerinin arttığı gözlenmiştir. Bileşimdeki kil hacim fraksiyonuna göre nanokompozit örneklerin frekans testinde ölçülen saklanan modül (G') ve kayıp modül (G'') değişimleri, Şekil 4.149' da görülmektedir.



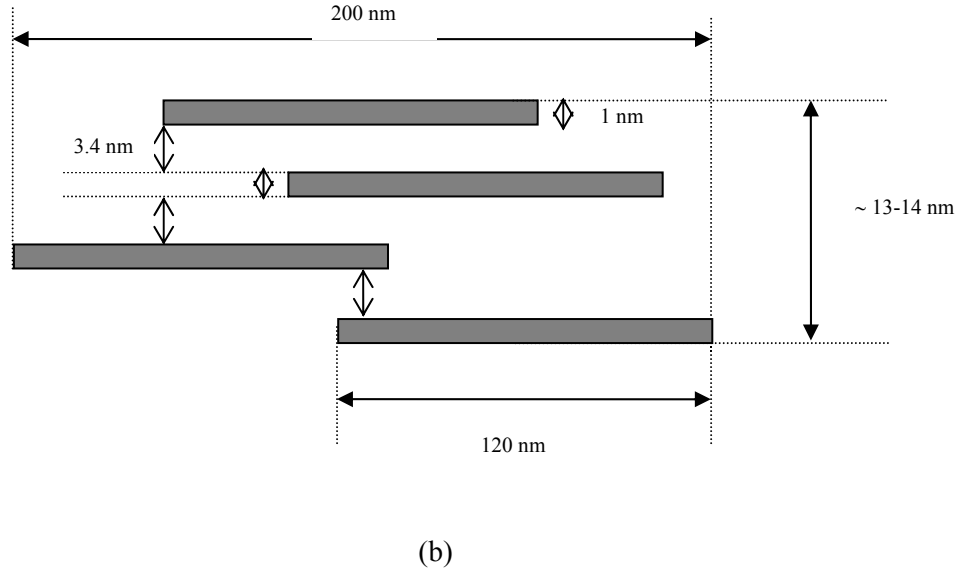
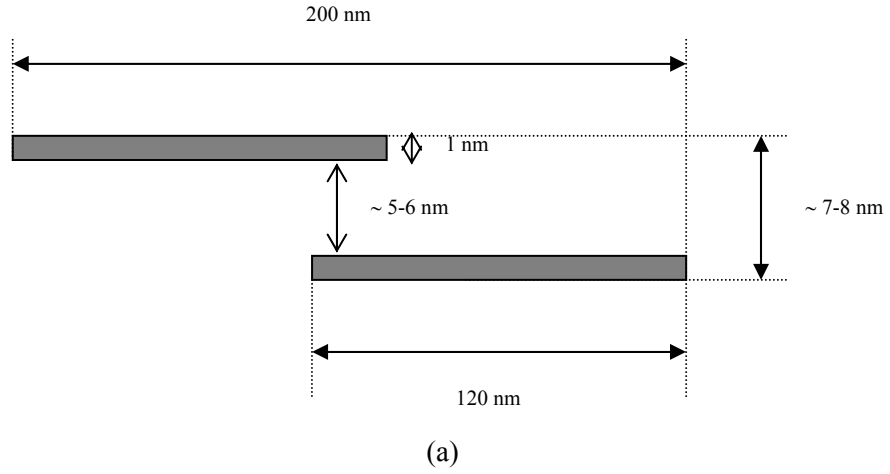
Şekil 4.149 Polimer/kil nanokompozitlerinde kil fraksiyonuna bağlı olarak G' ve G'' modül değişimleri

Birim hacimdeki kil tabaka/partikül sayısı n ile belirtildiğinde ve n_p nin de perkolasyon noktasındaki tabaka/partikül sayısını ifade ettiği kabul edildiğinde; (a) ve (b) şekilleri, n_a ve n_b ($n_b > n_a$) nin perkolasyon hacim fraksiyonunun altında olduğu durumu (n_a ve $n_b < n_p$) belirtmektedir. (c) durumunda ise perkolasyon noktası civarında modüllerin değişimi ($n_c > n_b$ ve $n_c \sim n_p$) ve saklanan modülün eğimindeki azalma görülmektedir. (d) şeklinde ise perkolasyon bileşiminin ötesindeki modül değişimleri belirtilmektedir ($n_d > n_c$ ve $n_d > n_p$).

Katı-faz davranışı, nanokompozitlerin düşük frekanslarda kuvvetli kesme incilmesi (*shear thinning*) davranışı sergilediklerini ve kil miktarı arttıkça viskozitenin Newtonian davranıştan power law davranışa geçtiğini de göstermektedir. Kullanılan uyumlaştırıcının yapısı ve etkinliğinin sonucu, polimer fazındaki kil dağılımına bağlı

olarak, frekans testlerinde gözlenen bu modül ve viskozite davranışı kil tabakaları ile polimer fazı arasındaki arayüzey etkileşimlerinin de derecesini belirtmektedir. Farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanan örnek serilerinin, düşük frekans modüllerinin (G'_p) kil fraksiyonuyla değişimine göre tesbit edilen perkolasyon hacim fraksiyonlarının (ϕ_p), OxPE3>OxPE1>OxPE2> PE-g-MA1> PE-g-MA2 sırasıyla azaldığı tesbit edilmiştir. Bu sıralama aynı zamanda, uyumlaştırıcıların kil dağılımı üzerindeki etkinliklerini de belirtmektedir. Örneklerin perkolasyon hacim fraksiyonları kullanarak, Ren modeli ile hesaplanan kil dağılım oranlarının (A_f) da aynı sıralamayla azaldığı ve PE-g-MA uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerin dağılım oranlarının ~ 25 , OxPE uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerin dağılım oranlarının 10-17 arasında olduğu tesbit edilmiştir (Tablo 4.4). Farklı asit indisi değerlerindeki OxPE' ler ile hazırlanan örneklerde, OxPE2 uyumlaştırıcısının (AI=32 mg KOH/g) kil dağılımı açısından, diğer OxPE' lerden bir miktar daha iyi sonuç verdiği tesbit edilmiştir. Bu sonuç örneklerin hem reolojik testlerinde (perkolasyon hacim fraksiyonu ve dağılım oranı değerleri, (Tablo 4.4) hem de XRD sonuçlarında (Şekil 4.108) görülmektedir. Bu sonuç, düşük molekül ağırlıklı uyumlaştırıcılar ile hazırlanan polimer/kil nanokompozitlerinde, uyumlaştırıcının molekül ağırlığı ve buna bağlı olarak eriyik harmanlama prosesindeki viskozitesi ile, polar grup miktarı arasında bir optimum bileşimin önemini göstermektedir.

Ayrıca, örneklerin frekans testi sonuçları kullanılarak, $\tan\delta-\omega$ grafiklerinden Winter-Chambon yöntemine göre elde edilen fiziksel jellenme bileşimleri tesbit edilmiş ve bu kil oranında kil tabaka yığılımlarının fiziksel durumu hesaplanmıştır. Bu hesaplama sonucunda, PE-g-MA tipi uyumlaştırıcılarla hazırlanan nanokompozit örneklerinin yaklaşık iki tabakanın birlikte oluşturduğu yığılımlar şeklinde dağıldığı, OxPE uyumlaştırıcıları ile hazırlanan nanokompozit örneklerinin ise, yaklaşık 4 tabakanın birarada bulunmasıyla oluşan tactoidlerden oluştuğu bulunmuştur. Bu bulgulara göre, PE-g-MA ve OxPE ile hazırlanmış dağılımı-aralanmış tabakalı karma ve aralanmış tabakalı yapıdaki nanokompozit örneklerindeki kil dağılımlarının fiziksel olarak, Şekil 4.150' de belirtilen şekilde olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.150 (a) PE-g-MA ile hazırlanmış dağılmış-aralanmış tabakalı karma ve (b) OxPE ile hazırlanmış aralanmış tabakalı yapıda nanokompozit örneklerinde, kil tabaka/tabaka yığılımları için düşünülen fiziksel model

Kil tabaka yada tabaka yığılımlarının polimer fazı içinde fiziksel ağlaşma oluşturduğu tesbitine dayanılarak, nanokompozit yapıyı oluşturan fiziksel tabaka ağlaşmalarının hidrodinamik boyutları hesaplanmıştır. Shih fraktal analiz modeliyle yapılan hesaplamalarda PE-g-MA1 ve PE-g-MA2 uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerin hidrodinamik fraktal büyüklüklerinin, sırasıyla 1.63 ve 1.42, OxPE1, OxPE2 ve OxPE3 ile hazırlanan örneklerin fraktal büyüklüklerinin ise, sırasıyla 1.80, 1.88 ve 2.2 olduğu tesbit edilmiştir. Bu sonuçlar, PE-g-MA ile hazırlanan örneklerde kil dağılımının daha iyi olduğunu ve daha açık sistemler oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, aynı

uyumlaştırıcı tipi için, Shih analiziyle hesaplanan fraktal boyutları karşılaştırıldığında, PE-g-MA yapısındaki uyumlaştırıcılar için, uyumlaştırıcının polaritesindeki artmanın fraktal boyutu (d_f) azalttığı yani kil dağılımında iyileşmeye sebep olduğu tesbit edilmiştir.

Aubry yaklaşımı ile, nanokompozitlerin akış enerjilerinin (E_y , *yield energy*) kil hacim fraksiyonuyla değişimi hesaplanmıştır. Buna göre, PE-g-MA1 ve PE-g-MA2 uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerin E_y değerlerinin sırasıyla yaklaşık $\phi^{1.6}$ ve ϕ^2 , şeklinde, OxPE uyumlaştırıcıları ile hazırlanan örneklerin E_y değerlerinin ise asit indisi arttıkça, $\phi^{1.2}$, $\phi^{1.7}$ ve $\phi^{2.3}$ olarak değiştiği hesaplanmıştır. Buna göre hazırlanan nanokompozitlerin akma davranışlarında, kil dağılımının ve kullanılan uyumlaştırıcının polaritesine bağlı olarak kil yüzeyleri ile polimer fazı arasındaki arayüzey etkileşimlerinin şiddetinin etkin olduğu ve bu etkileşimlerin kantitatif değerleri tesbit edilmiştir. Sonuç olarak, Aubry hesaplamaları da, aynı şekilde sadece reolojik verilere dayanılarak, birbirine yakın asit indisi değerlerine sahip farklı tip uyumlaştırıcılar için (örneğin PE-g-MA2 ve OxPE1) karşılaştırma yapıldığında, kil dağılımının PE-g-MA örnek serilerinde OxPE serilerine göre daha iyi olduğunu göstermektedir.

Farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanan örneklerin X-ışını kırınımı sonuçları ve TEM analizlerinde de, örneklerin reolojik bulgular ve modellerle hesaplanan mikro yapısal analizleri doğrulanmış ve PE-g-MA2 uyumlaştırıcısı ile hazırlanan ve perkolasyon bileşiminin üzerinde org-kil içeren (5 phr) örneğin dağılmış yapılı, aynı bileşimde OxPE ile hazırlanan örneğin ise aralanmış tabakalı yapıda olduğu tesbit edilmiştir.

Nanokompozit örneklerinin termal özellikleri DSC ve TGA yöntemleri ile analiz edilmiştir. 5 phr org-kil içeren ve farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanmış örneklerin, kristallenme ve ısıl bozunma davranışlarının bileşime ve mikro yapılarına göre farklılık gösterdiği tesbit edilmiştir. Kil tabaka ve tabaka yığılımlarının non-izotermal (sabit hızda soğutma) kristalizasyon şartlarında, nükleasyon merkezi olarak davranarak, örneklerin daha yüksek sıcaklıklarda kristallenmesine yol açtığı, fakat bu tabaka ve tabaka yığılımlarının polimerler zincirlerinin hareketliliğini sınırlandırmaları nedeniyle örneklerin kristal yüzdeleri de etkilediği ayrıca uyumlaştırıcıların kristalinitesinin de toplam kristalizasyon yüzdesi üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir.

Hem dağılmış hem de aralanmış tabakalı yapıdaki nanokompozitlerin oksidatif ortamdaki ısıl bozunmalarının ise polimere göre daha yüksek sıcaklıklarda başladığı ve kil tabaka ve tabaka yığılımlarının malzemelerin ısıl kararlılığını arttırdıkları tesbit edilmiştir. Dağılmış yapılı örneklerde, belirli bir kritik kil miktarından daha yüksek oranlarda kil kullanımının malzemelerin ısıl dayanımını arttırmadığı, fakat aralanmış tabakalı yapılı nanokompozitlerde kil miktarındaki artmanın örneklerin ısıl dayanımını arttırdığı görülmüştür.

Hazırlanan örneklerin mekanik özellikleri incelendiğinde, 5 phr org-kil içeren örneklerin Young modül ve akma geriliminin kil dağılımı ve bileşime bağlı olarak iyileştiği, akma ve kopma uzaması değerlerinde ise bir miktar azalma olduğu tesbit edilmiştir. Ayrıca, diğer yapısal analiz yöntemleri ile en iyi kil dağılımının gözlemlendiği MA2-x grubu örneklerin mekanik özelliklerinin, bileşimdeki kil oranına göre değişimi incelenmiş ve kil dağılım oranı hesaplanmıştır. Halpin-Tsai ve modifiye Guth modelleri ile yapılan hesaplamada, bu örnek serisi için dağılım oranının ~ 25 olduğu bulunmuştur. Bu değer, reolojik modellerle hesaplanan ve TEM analizlerinde gözlenen dağılım oranı değerleriyle son derece uyumlu olduğu tesbit edilmiştir.

Farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanan ve farklı mikro yapıdaki nanokompozit filmlerin tüm bileşimlerde oldukça şeffaf oldukları gözlenmiştir. Bu sonuç, nanokompozit filmlerin özellikle ambalaj plastikleri alanında kullanımları için en önemli bulgulardan birini oluşturmaktadır.

Ayrıca, farklı bileşimlerdeki nanokompozit örneklerinden hazırlanan filmlerin O₂ geçirgenlikleri test edilerek, örnek bileşiminin ve kil dağılımının filmlerini gaz geçirgenliklerine etkisi incelenmiş ve böylece nanokompozitleri düşük gaz geçirgenliğine sahip esnek plastik film ürünler olarak ambalaj sektöründe kullanımlarına yönelik diğer bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

Aynı polimer/uyumlaştırıcı/kil bileşimine sahip örneklerde, OxPE ile hazırlanan örneklerin gaz geçirgenlik değerlerinin PE-g-MA ile hazırlananlara göre daha düşük olduğu tesbit edilmiştir. Uyumlaştırıcı olarak OxPE' nin kullanıldığı örneklerin aralanmış tabakalı yapıda olmalarına rağmen, PE-g-MA ile hazırlanan dağılmış yapılı

örneklerden daha düşük gaz geçirgenlik değerlerine sahip olmaları, dolaşımly yol modelinin uyumlaştırıcı kullanımıyla hazırlanan polimer/kil nanokompozitlerinde her durum ve bileşim için doğru yaklaşım olmadığını göstermektedir. Literatürde, çeşitli uyumlaştırıcılar kullanılarak yada kullanılmadan hazırlanan bazı polimer/kil nanokompozitlerinin gaz geçirgenlik ölçümlerinde de benzer şekilde, aralanmış tabakalı yapıda olan örneklerin, dağılmış olanlardan daha iyi gaz bariyer özellik gösterdiklerine ilişkin sonuçlar elde edilmesine rağmen, bu sonuçlar dolaşımly yol modelinin ve kil dağılım morfolojisi üzerindeki spekülative yorumlarla açıklanmaya çalışılmıştır. Örneğin, Qutubiddin ve ark., iki farklı kil yüzey modifikasyon bileşiği (oktadesil dimetil betain zwitter iyon, C18DMB ve vinil benzil dimetil dodesil amonyumklorür, VDAC) kullanarak elde edilen org-kilin, eş-anlı polimerizasyonu ile hazırlanan PS/kil nanokompozitlerinin gaz geçirgenlik ölçümlerinde, aralanmış tabakalı yapıdaki PS/C18DMB nanokompozitinin gaz geçirgenlik değerinin dağılmış yapıly PS/VDAC nanokompozitinin gaz geçirgenlik değerinden daha düşük olduğunu tesbit etmiştir [233, 234]. Nielsen modeli ile öngörülen dağılım oranları, aralanmış tabakalı yapı gösteren örnek için 45, dağılmış yapıly örnek için 12 olarak hesaplanmıştır. Örneklerin XRD ve TEM bulguları ile çelişen bu durumu, Qutubiddin ve ark., aralanmış tabakalı yapıdaki örnekte bazı tabaka yığışımlarının, merdivenimsi diziliş (*staircase-like arrangement*) gösterdikleri ve bu durumun gaz molekülleri için daha uzun bir geçiş yoluna sebep olduğu, dağılmış yapıly örnekte ise, polimer yapı içinde bağımsız olarak dağılan kil tabakalarının bölgesel düzenlilikler sergilemeleri nedeniyle dağılım oranlarının düşük olabileceği ve yol dolaşım faktörünün azalabileceği şeklinde yorumlamışlardır.

Jacquelot ve ark. da, uyumlaştırıcı olarak HDPE-g-MA, LDPE-g-MA ve okside wax kullandıkları polietilen (*metallocene*, PE_{met})/kil nanokompozitlerinin gaz geçirgenlik ölçümlerinde, okside wax ile hazırlanan örneklerin en iyi sonucu verdiğini tesbit etmişlerdir [135]. Araştırmacılar, polimer/kil nanokompozitlerinin gaz geçirgenlik özelliklerinin sadece kil dağılımının fonksiyonu olarak düşünölemeyeceğini ve uyumlaştırıcı/kil ve uyumlaştırıcı/polimer etkileşimlerinin de göz önüne alınması gerektiğini belirtmişlerdir. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar da, farklı tipte uyumlaştırıcılar ile hazırlanan polietilen/kil nanokompozitlerinin gaz geçirgenlik özellikleri açasından, Jacquelot ve ark. tarafından yayınlanan bulgulara çok yakındır.

Ayrıca bu tez çalışmasında, tek başına uyumlaştırıcının, kil miktarı ve dağılımının nanokompozitlerin gaz geçirgenlikleri üzerine etkisi de ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Literatürde, bazı polimer/kil nanokompozitlerinin gaz geçirgenlik özellikleri için, dolaşımli yol modelinin açıklayamadığı ve kil dağılım oranı dışındaki yapısal faktörlerin etkisinin de incelendiği çalışmaları irdeleyen çok az sayıda, yeni teorik yaklaşım mevcuttur. Bunlardan en önemlisi, Beall tarafından geliştirilen kavramsal model (*new conceptual model*) yaklaşımıdır [235]. Beall, modelinde, temel olarak nanokompozit bileşenlerinin arayüzey karakteristiklerinin malzemenin gaz geçirgenlik özelliklerini belirleyici olduğunu öne sürmektedir. Kil tabakasını çevreleyen üç farklı katman olduğu kabul edilir. Tabakanın yüzeyindeki 1-2 nm'lik ilk katman uyumlaştırıcı bileşik tarafından işgal edilmektedir ve bu katman modifiye-yüzey bölgesi (*surface-modified region*) olarak tanımlanır. İkinci bölge kısıtlanmış polimer (*constrained polymer region*) bölgesi olarak adlandırılır ve bu bölgenin genişliği polimer/uyumlaştırıcı etkileşimlerinin kuvvetine bağlıdır. Üçüncü bölge ise, serbest polimer bölgesi (*unconstrained polymer region*) olarak tanımlanmaktadır. Bu bölgedeki polimer zincirlerinin kil tabakalarından doğrudan etkilenmediği ve bölgenin fiziksel özelliklerinin polimerin fiziksel özelliklerine bağlı olduğu kabul edilir. Beall, modelinde, gaz moleküllerinin bu bölgelerdeki difüzyon sabitlerine (D_s , D_c , D_p) bağlı olarak örneklerin relatif geçirgenlikleri ile kil dağılım oranları arasındaki ilişkileri ayrıntılı olarak tanımlamıştır. Nanokompozitin gaz geçirgenliğinin, polimerin geçirgenliğinden düşük olması, farklı bölgelerdeki difüzyon sabitlerinin belirlediği dört ayrı durumla açıklanmıştır. Bu farklılıklar;

- 1) D_c ve $D_s > D_p$
- 2) $D_c > D_p$ ve $D_s < D_p$
- 3) $D_c < D_p$ ve $D_s > D_p$
- 4) D_c ve $D_s < D_p$

şeklinde tanımlanır. 1. ve 4. hal sınır koşullar olarak değerlendirilebilir. 2. ve 3. hallerde ise kompozitin geçirgenlik değeri bu iki sınır değer arasında değerlere sahiptir. Beall, modelinde polimer/kil nanokompozitlerinin deneysel olarak ölçülen ve dolaşımli yol modelinden sapan relatif geçirgenlik değerlerinin, tanımlanan bu fazların relatif

difüzyon sabitleri ve nematik yapıları ile ilişkili olarak açıklanabileceğini belirterek dolaşımly yol modelinde öngörülen difüzyon sabitleri için bazı düzeltme faktörleri ortaya koymuştur.

Bu tez çalışmasında, uyumlaştırıcı oranı yanında, uyumlaştırıcı polaritesi yada polar grup içeriğinin de örneklerin gaz geçirgenliği üzerinde, dolgu dağılım oranına benzer bir etkisinin olduğu görülmüştür. Bu durum, kil içermeyen polimer/uyumlaştırıcı harmanlarından yada belirli bir kil oranında farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanan filmlerin O₂ geçirgenlik sonuçlarında açıkça görülmektedir. Maleik anhidrit aşılı polietilen uyumlaştırıcılar için karboksilik asit yada anhidrit grupları, okside polietilen uyumlaştırıcılar içinse oksijen içeren grup miktarı (karboksilik asit, ester, keton, aldehit vs.) olarak düşünülen bu polar grup miktarının artmasıyla, belirli bir uyumlaştırıcı yada kil fraksiyonu için fonksiyonel grup içeriği daha fazla olan örneğin O₂ geçirgenlik değerinin daha düşük olduğu saptanmıştır. Bu durumun ortamdaki fonksiyonel grup miktarı ile O₂ nin filmdeki çözünürlüğünün (*S*) değişmesi ve ilaveten uyumlaştırıcı/polimer fazındaki mikro-yapı değişimlerinin gazın nanokompozit filmde geçiş hızını (*difüzyon katsayısı, D*) azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu ilişkinin PE-g-MA2 ve OxPE2' den daha yüksek ve düşük asit indisine sahip farklı yapıdaki uyumlaştırıcılar için de söz konusu olacağı düşünülmektedir. Ayrıca uyumlaştırıcının yapısı ve polimer/uyumlaştırıcı harmanın morfolojisine (kristalin ve amorf bölgelerin dağılımı, polimer ve uyumlaştırıcı zincirlerin test ortamındaki segmentel hareketlilikleri ve film içindeki serbest hacim (yada fraksiyonel serbest hacim) değişimi gibi...) etkisi de, gaz geçirgenliğine etki eden diğer önemli parametreler olarak değerlendirilmelidir.

5.1 Tez çalışmalarının devamı için öngörülenler / planlar

Tez çalışmalarının devamında, özellikle düşük gaz geçirgenliğine sahip tek katlı polietilen/kil nanokompozit filmlerin üretilmesi için farklı yapıdaki uyumlaştırıcıların kil dağılımına etkileri incelenmeye devam edilecektir. OxPE ile hazırlanan nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik değerlerindeki azalmanın nedenleri daha ayrıntılı karakterizasyon yöntemleri ile aydınlatılacak (*pozitron annihilation lifetime PAL spektroskopisi* analizleri ile serbest hacim/serbest hacim oranının belirlenmesi, kristal yapı ve örnek morfolojilerinin daha detaylı incelenmesi gibi...) ve polimer/kil nanokompozitlerinin relatif gaz geçirgenlik değerinin hesaplanması için uyumlaştırıcının yapısal özellikleri ve polimer/uyumlaştırıcı arayüzey etkileşimlerinin de parametre olarak alındığı fiziksel modellerin geliştirilmesi konusunda çalışılacaktır.

Ayrıca hazırlanan nanokompozitlerin kristalizasyon ve ısıl bozunma davranışları ve kinetikleri ayrıntılı olarak incelenerek, kil dağılımındaki farklılıkların nanokompozitlerin kristalizasyon kinetiğine, polimer fazın morfolojisine ve malzemelerin ısıl bozunma hızlarına etkileri ortaya konulacaktır. Bunun yanında, özellikle yüksek asit indisi değerlerindeki OxPE' ler ile hazırlanan ve yüksek oranlarda uyumlaştırıcı ve kil içeren nanokompozit örneklerinin çevresel ve biyolojik bozundurma şartlarında (*termal yaşlandırma, biyodegradasyon vs.*) mekanik özelliklerinin değişimi ve bozunma davranışlarının incelenmesi düşünülmektedir.

Ayrıca, hazırlanan örneklerin non-lineer viskoelastik davranışları incelenerek, gerçek plastik şekillendirme şartlarında nanokompozitlerin mezo-faz yapısal değişimleri ve kil tabaka ve tabaka yığılımlarının deformasyon kuvvetleri karşısındaki davranışları incelenecektir.

6. KAYNAKLAR

1. ISHIDA, H., CAMPBELL, S., BLACKWELL, J., 2000, General approach to nanocomposite preparation, *Chemistry of Materials*, 12, 1260-1267.
2. LE BARON, P.C., WNAG, Z., PINNAVAIA, T.J., 1999, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Applied Clay Science*, 15, 11-29.
3. OKADA, A., KAWASUMI, M., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., 1987, *O.Poly.Prep.*, ACS Div. Polym. Chem., 28 (2), 447-450.
4. COLLISTER, J., *Commercialization of Polymer Nanocomposites*, 7-14, 2001, Polymer Nanocomposites : Synthesis, Characterization and Modelling, Ed. R. KHRISNAMOORTI, R.A. VAIA, ACS Symposium Series 804, ISBN : 0-8412-3768-9, Washington DC, USA.
5. Nanocomposites new low-cost, high-strength materials for automotive parts, National Institutes of Technology, *ATP Project*, 97-02-0047, 1997.
6. FORNES T.D., YOON, P.J., KESKKULA, H., PAUL, D.R., 2001, Nylon 6 nanocomposites : the effects of matrix molecular weight, *Polymer*, 42, 9929-9940.
7. FORNES T.D., HUNTER, D.L., PAUL, D.R., 2004, Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites, *Polymer*, 45, 2321-2331.
8. KATTI, K.S., SIKDAR, D., KATTI, D.R., GHOSH, P., VERMA, D., 2006, Molecular interactions in intercalated organically modified clay and clay–polycaprolactam nanocomposites: Experiments and modeling, *Polymer*, 47, 403-414.
9. SHAH, R.K., PAUL, D.R., 2004, Nylon 6 nanocomposites prepared by a melt mixing masterbatch process, *Polymer*, 45, 2991-3000.
10. ZHANG, X., YANG, G., LIN, J., 2006, Synthesis, rheology, and morphology of nylon-11/layered silicate nanocomposite, *Journal of Polymer Science, Part B: Polym Phys.*, 44, 2161–2172.
11. LI, Y., ISHIDA, H., 2005, A study of morphology and intercalation kinetics of polystyrene-organoclay nanocomposites, *Macromolecules*, 38, 6513-6519.

12. QI, R., JIN, X., NIE, J., YU, W., ZHOU, C., 2005, Synthesis and properties of polystyrene–clay nanocomposites via in-situ intercalative polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 201–207.
13. TANOUE, S., UTRACKI, L.A., GARCIA-REJON, A., TATIBOUËT, J., COLE, K.C., KAMAL, M.R., 2004, Melt compounding of different grades of polystyrene with organoclay. Part 1: Compounding and characterization, *Polymer Engineering and Science*, 44 (6), 1046-1060.
14. TANOUE, S., UTRACKI, L.A., GARCIA-REJON, A., SAMMUT, P., TON- HAT, M.T., PESNEAU, I., KAMAL, M.R., LYNGAAE-JØRGENSEN, J., 2004, Melt compounding of different grades of polystyrene with organoclay. Part 2: Rheological properties, *Polymer Engineering and Science*, 44 (6), 1061-1076.
15. SEPEHR, M., UTRACKI, L.A., ZHENG, X., WILKIE, C.A., 2005, Polystyrenes with macro-intercalated organoclay. Part I. Compounding and characterization, *Polymer*, 46, 11557-11568.
16. KUMAR, S., JOG, J.P., NATARAJAN, U., 2003, Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)–clay nanocomposites via melt intercalation: The effect of organoclay on the structure and thermal properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 1186–1194.
17. LI, Y., ZHAO, B., XIE, S., and ZHANG, S., 2003, Synthesis and properties of poly(methylmethacrylate)/montmorillonite (PMMA/MMT) nanocomposites, *Polymer International*, 52, 892–898.
18. HWU, J.M., JIANG, G.J., GAO, Z.M., XIE, W., PAN W.P., 2002, The characterization of organic modified clay and clay-filled PMMA nanocomposite, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1702–1710.
19. MIYAGAWA, H., RICH, M.J., DRZAL, L.T., 2004, Amine-cured epoxy/clay nanocomposites. II. The effect of the nanoclay aspect ratio, *Journal of Polymer Science, Part B: Polym Phys.*, 42, 4391–4400.
20. XU, W.B., BAO, S.P., HE, P.S., 2002, Intercalation and exfoliation behavior of epoxy resin/curing agent/montmorillonite nanocomposite, *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 842–849.

21. TRIANTAFALLIDIS, C.S., LEBARON, P.C., PINNAVAIA, T.J., 2002, Thermoset epoxy-clay nanocomposites: The dual role of α,ω -diamines as clay surface modifiers and polymer curing agents, *Journal of Solid State Chemistry*, 167, 354-362.
22. SOLIS, A.S., REJON, A.G., MANERO, O., 2003, Production of nanocomposites of PET-montmorillonite clay by an extrusion process, *Macromolecular Symposia*, 192, 281-292.
23. BOESEL, L.F., PESSAN, L.A., 2002, Poly(ethylene terephthalate)-organoclay nanocomposites: Morphological characterization, *Metastable and Nanostructured Materials, Nanomat-2001*, 403, 89-93.
24. KIM, S.H., PARK, S.H., KIM, S.C., 2005, Novel clay treatment and preparation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposite by in-situ polymerization, *Polymer Bulletin*, 53 (4), 285-292.
25. QU, C.F., HO, M.T., LIN, J.R., 2006, Synthesis and characterization of poly(ethylene terephthalate) nanocomposites with organoclay, *Journal of Applied Polymer Science*, 91 (1), 140-145.
26. CHOI, W.J., KIM, H.-J., YOON, K.H., KWON, O.H., HWANG, C.I., 2006, Preparation and barrier property of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposite using clay-supported catalyst, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 4875-4879.
27. WU, T.-M., LIU, C.-Y., 2005, Poly(ethylene 2,6-naphthalate)/layered silicate nanocomposites: fabrication, crystallization behavior and properties, *Polymer*, 46, 5621-5629.
28. AHN, S.H., KIM, S.H., KIM, B.C., SHIM, K.B., CHO, B.G., 2004, Mechanical properties of silica nanoparticle reinforced poly(ethylene 2,6-naphthalate), *Macromolecular Research*, 12, 293-302.
29. WU, D., ZHOU, C., ZHENG, H., 2006, A rheological study on kinetics of poly(butylene terephthalate) melt Intercalation, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 1865-1871.
30. WU, D., ZHOU, C., ZHENG, H., MAO, D., BIAN, Z., 2005, Study on rheological behaviour of poly(butylene terephthalate)/montmorillonite nanocomposites, *European Polymer Journal*, 41, 2199-2207.

31. SCATTEIA, L., SCARFATO, P., ACIERNO, D., 2004, Rheology of PBT-layered silicate nanocomposites prepared by melt compounding, *Plastics, Rubbers and Composites*, 33, 85-91.
32. LOYENS, W., JANNASCH, P., MAURER, F.H.J., 2005, Poly(ethylene oxide)/Laponite nanocomposites via melt-compounding : effect of clay modification and matrix molar mass, *Polymer*, 46, 915-928.
33. HOMMINGA, D., GODERIS, B., DOLBANYA, I., REYNAERS, H., GROENINCKX, G., 2005, Crystallization behavior of polymer/montmorillonite nanocomposites. Part I. Intercalated poly(ethylene oxide)/montmorillonite nanocomposites, *Polymer*, 46, 11359-11365.
34. RATNA, D., DIVEKAR, S., SAMUI, A.B., CHAKRABORTY, B.C., BANTHIA, A.K., 2006, Poly(ethylene oxide)/clay nanocomposite: Thermomechanical properties and morphology, *Polymer*, 47, 4068-4074.
35. RAY, S.S., YAMADA, K., OKAMOTO, M., UEDA, K., 2002, Polylactide-layered silicate nanocomposite: A novel biodegradable material, *Nano Letters*, 2, 1093-1096.
36. CHANG, J.H., AN, Y.U., CHO, D.H., GIANNELIS, E.P., 2003, Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica(II), *Polymer*, 44, 3715-3720.
37. DI, Y.W., IANNACE, S., DI MAIO, E., NICOLAIS, L., 2005, Poly(lactic acid)/organoclay nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam processing, *Journal of Polymer Science, Part B: Polym Phys.*, 43, 689-698.
38. GONG, F.L., ZHAO, C.G., FENG, M., QIN, H.L., YANG, M. S., 2004, Synthesis and characterization of PVC/montmorillonite nanocomposite, *Journal of Material Science*, 39, 293– 294.
39. WAN, C., QIAO, X., ZHANG, Y., ZHANG, Y., 2003, Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites, *Polymer Testing*, 22, 453–461.
40. YUA, Y.H., LINA, C.Y., YEHA, J.M., LIN, W.H., 2003, Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)–clay nanocomposite materials, *Polymer*, 44, 3553–3560.
41. XU, J., MENG, Y.Z., LI, R.K.Y., XU, Y., RAJULU, A.V., 2003, Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)–vermiculite nanocomposites, *Journal of Polymer Science, Part B: Polym Phys.*, 41, 749–755.

42. ZANETTIA, M., CAMINO, G., THOMANN, R., MULHAUPT, R., 2001, Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites, *Polymer*, 42, 4501-4507.
43. ZHANG, W., CHEN, D., ZHAO, Q., FANG, Y., 2003, Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites, *Polymer*, 44, 7953–7961.
44. PEETERBROECK, S., ALEXANDRE, M., JEROME, R., DUBOIS, P., 2005, Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: Effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties, *Polymer Degradation and Stability*, 90, 288-294.
45. CABEDA, L., GIMENEZ, E., LAGARON, J.M., GAVARA, R., SAURA, J.J., 2004, Development of EVOH-kaolinite nanocomposites, *Polymer*, 45, 5233–5238.
46. ARTZI, N., NIR, Y., NARKIS, M., SIEGMANN, A., 2002, Melt blending of ethylene–vinyl alcohol copolymer/clay nanocomposites: effect of the clay type and processing conditions, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 40, 1741-1753.
47. ARTZI, N., NARKIS, M., SIEGMANN, A., 2005, Review of melt-processed nanocomposites based on EVOH/organoclay, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 43, 1931-1943.
48. RHONEY, I., BROWN, S., HUDSON, N.E., PETHRICK, R.A., 2004, Influence of processing method on the exfoliation process for organically modified clay systems. I. Polyurethanes, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 1335–1343.
49. WIDYA, T., MACOSKO, C.W., 2005, Nanoclay-modified rigid polyurethane foam, *Journal of Macromolecular Science-Physics B44* (6), 897-908.
50. OH, S.B., KIM, B.S., KIM, J.H., 2006, Preparation and properties of polyimide/organoclay nanocomposites from soluble polyisoimide, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 12 (2), 275-279.
51. PARK, C., SMITH, J.G., CONNELL, J.W., LOWTHER, S.E., WORKING, D.C., SIOCHI, E.J., 2005, Polyimide/silica hybrid-clay nanocomposites, *Polymer*, 46 (23), 9694-9701.
52. CHEN, B.K., CHIU, T.M., TSAY, S.Y., 2004, Synthesis and characterization of polyimide/silica hybrid nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 382–393.

53. ZHENG, H., ZHANG, Y., PENG, Z., ZHANG, Y., 2004, Influence of clay modification on the structure and mechanical properties of EPDM/montmorillonite nanocomposites, *Polymer Testing*, 23, 217–223.
54. AHMADI, S.J., HUANG, Y., LI, W., 2005, Fabrication and physical properties of EPDM–organoclay nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 65, 1069–1076.
55. AHMADI, S.J., HUANG, Y., LI, W., 2004, Synthesis of EPDM/organoclay nanocomposites: effect of the clay exfoliation on structure and physical properties, *Iranian Polymer Journal*, 13 (5), 415-422.
56. DE AZEVEDO, W.M., SCHWARTZ, M.O.E., DO NASCIMENTO, G.C., DA SILVA, E.F., 2004, Synthesis and characterization of polyaniline/clay nanocomposite, *Physica Status Solidi : C*, 1 (S2), S249 - S255.
57. WANG, Y.Z., LI, Y.X., YANG, S.T., ZHANG, G.L., AN, D.M., WANG, C., YANG, Q.B., CHEN, X.S., JING, X.B., WEI, Y., 2006, A convenient route to polyvinyl pyrrolidone/silver nanocomposite by electrospinning, *Nanotechnology*, 17, 3304-3307
58. GARCES, J.M., MOLL, D.J., BICERANO, J., FIBIGER, R., McLEOD, D.G., 2000, Polymeric nanocomposites for automotive applications, *Advanced Materials*, 12, 1835-1839.
59. KAWASUMI, M., HASEGAWA, N., KATO, M., USUKI, A., OKADA, A., 1997, Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids, *Macromolecules*, 30, 6333-6338.
60. MANIAS, E., TOUNY, A., WU, L., STRAWHECKER, K., LU, B., CHUNG, T.C., 2001, Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties, *Chemistry of Materials*, 13, 3516-3523.
61. SVOBODA, P., ZENG, C.C., WANG, HUA., LEE, L.J., TOMASKO, D.L., 2002, Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 1562–1570.
62. WANG, W., ZENG, X.F., WANG, G., CHEN, J.F., 2006, Preparation and properties of polypropylene filled with organo-montmorillonite nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 2875–2880.

63. BENETTI, E.M., CAUSIN, V., MAREGA, C., MARIGO, A., FERRARA, G., FERRARO, A., CONSALVI, M., FANTINEL, F., 2005, Morphological and structural characterization of polypropylene based nanocomposites, *Polymer*, 46, 8275–8285.
64. GABOUNE, A., RAY, S.S., AIT-KADI, A., RIEDL, B., BOUSMINA, M., 2006, Polyethylene/clay nanocomposites prepared by polymerization compounding method, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 530-535.
65. TANNIRU, M., YUAN, Q., MISRA, R.D.K., 2006, On significant retention of impact strength in clay-reinforced high-density polyethylene (HDPE) nanocomposites, *Polymer*, 47, 2133-2146.
66. MIN, K.D., KIM, M.Y., CHOI, K.-Y., LEE, J.H., LEE, S-G., 2006, Effect of layered silicates on the crystallinity and mechanical properties of HDPE/MMT nanocomposite blown films, *Polymer Bulletin*, 57, 101-108.
67. MORAWIEC, J., PAWLAK, A., SLOUF, M., GALESKI, A., PIORKOWSKA, E., KRASNIKOWA, N., 2005, Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites, *European Polymer Journal*, 41, 1115–1122.
68. LIANG, G.D., TJONG, S.C., 2006, Electrical properties of low-density polyethylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites, *Materials Chemistry and Physics*, 100, 132-137.
69. HOTTA, S., PAUL, D.R., 2004, Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays, *Polymer*, 45, 7639–7654.
70. RYU, S.H., CHANG, Y.W., 2005, Factors affecting the dispersion of montmorillonite in LLDPE nanocomposite, *Polymer Bulletin*, 55, 385-392.
71. ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., 2000, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering R: Reports A Review Journal*, 28, 1-63.
72. MURRAY, H.H., 1991, Overview-clay mineral applications, *Applied Clay Science*, 5, 379-395.
73. GIESE, R.F., VAN OSS, C.J., 2002, Colloid and surface properties of clay and related minerals, Marcel Dekker, NY, ISBN: 0-8247-9527-X.

74. GATOS, K.G., THOMANN, R., KARGER-KOCSIS, J., 2004, Characteristics of ethylene propylene diene monomer rubber/organoclay nanocomposites resulting from different processing conditions and formulations, *Polymer International*, 53(8), 1191–1197.
75. TJONG, S.C., MENG, Y.Z., 2003, Preparation and characterization of melt-compounded polyethylene/vermiculite nanocomposites, *Journal of Polymer Science, Part B: Polym Phys.*, 41, 1476–1484.
76. TJONG, S.C., MENG, Y.Z., 2003, Impact-modified polypropylene/vermiculite nanocomposites, *Journal of Polymer Science, Part B: Polym Phys.*, 41, 2332–2341.
77. WALLS, H.J., RILEY, M.W., SINGHAL, R.R., SPONTAK, R.J., FEDKIW, P.S., KHAN, S.A., 2003, Nanocomposite electrolytes with fumed silica and hectorite clay networks: passive versus active fillers, *Advanced Functional Materials*, 13 (9), 710-717.
78. SANDI, G., KIZILEL, R., CARRADO, K.A., FERNANDEZ-SAAVEDRA, R., CASTAGNOLA, N., 2005, Effect of the silica precursor on the conductivity of hectorite-derived polymer nanocomposites, *Electrochimica Acta*, 50 (19), 3891-3896.
79. SHEN, L., LIN, Y., DU, Q., ZHONG, W., YANG, Y., 2005, Preparation and rheology of polyamide-6/attapulgite nanocomposites and studies on their percolated structure, *Polymer*, 46, 5758-5766.
80. DUNDIGALLA, A., LIN-GIBSON, S., FERREIRO, V., MALWITZ, M.M., SCHMIDT, G., 2005, Unusual multilayered structures in poly(ethylene oxide)/laponite nanocomposite films, *Macromolecular Rapid Communications*, 26(3), 143-149.
81. TUNNEY, J.J., DETELLIER, C., 1996, Aluminosilicate nanocomposite materials. Poly(ethylene glycol)-kaolinite intercalates, *Chemistry of Materials*, 8 (4), 927-935.
82. CHASTEK, T.T., QUE, E.L., SHOREC, J.S., LOWY, R.J., MACOSKO, C., STEIN, A., 2005, Hexadecyl-functionalized lamellar mesostructured silicates and aluminosilicates designed for polymer–clay nanocomposites. Part I. Clay synthesis and structure, *Polymer*, 46, 4421–4430.
83. FANG, L.M., LENG, Y., GAO, P., 2006, Processing and mechanical properties of HA/UHMWPE nanocomposites, *Biomaterials*, 27 (20), 3701-3707.

84. LIN, J., WU, J., YANG, Z., PU, M., 2002, Synthesis and properties of poly(acrylic acid)/mica superabsorbent nanocomposite, *Macromolecular Rapid Communications*, 22(6), 422-424.
85. LI, B.G., HU, Y., LIU, J., CHEN, Z.Y., FAN, W.C., 2003, Preparation of poly (methyl methacrylate)/LDH nanocomposite by exfoliation-adsorption process, *Colloid and Polymer Science*, 281 (10), 998-1001.
86. LEE, W.D., IM, S.S., LIM, H.M., KIM, K.J., 2006, Preparation and properties of layered double hydroxide/poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by direct melt compounding, *Polymer*, 47 (4), 1364-1371.
87. MCNALLY, T., POTSCHEKE, P., HALLEY, P., MURPHY, M., MARTIN, D., BELL, S.E.J., BRENNAN, G.P., BEIN, D., LEMOINE, P., QUINN, J.P., 2005, Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites, *Polymer*, 46, 8222–8232.
88. ABDEL-GOAD, M., POTSCHEKE, P., 2005, Rheological characterization of melt processed polycarbonate/multiwalled carbon nanotube composites, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 128, 2–6.
89. POTSCHEKE, P., FORNES T.D., PAUL, D.R., 2002, Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites, *Polymer*, 43, 3247–3255.
90. EWELS, C., <http://www.ewels.info/img/science/nano.html>, [Ziyaret Tarihi: 11 Eylül 2006].
91. ZHAO, Y., SCHIRALDI, D.A., 2005, Thermal and mechanical properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/polycarbonate composites, *Polymer*, 46, 11640–11647.
92. ZHENG, L., FARRIS, R.J., COUGHLIN, E.B., 2001, Novel polyolefin nanocomposites: Synthesis and characterizations of metallocene-catalyzed polyolefin polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers, *Macromolecules*, 34 (23), 8034-8039.
93. SOMBATSOMPOP, N., YOTINWATTANAKUMTORN, C., THONGPIN, C., 2005, Influence of type and concentration of maleic anhydride grafted polypropylene and impact modifiers on mechanical properties of PP/wood sawdust composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 475-484.
94. SHI, D., JIANG, F.D., KE, Z., YIN, J.H., LI, R.K.Y., 2006, Melt rheological properties of polypropylene-polyamide6 blends compatibilized with maleic anhydride-grafted polypropylene, *Polymer International*, 55 (6): 701-707.

95. PERRIN-SARAZIN, F., TON-THAT, M.T., BUREAU, M.N., DENAULT, J., 2005, Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites, *Polymer*, 46, 11624-11634.
96. ARTZI, N., NIR, Y., NARKIS, M., SIEGMANN, A., 2003, The effect of maleated compatibilizers on the structure and properties of EVOH/clay nanocomposites, *Polymer Composites*, 24, 627-639.
97. NOORA, R., ULLA, V., SANTERI, P., MIKA, T., RITVA, S., JUKKA, S., 2005, Polypropylene/organoclay nanocomposites compatibilized with hydroxyl-functional polypropylenes, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 43, 1892-1903.
98. WANG, Y., CHEN, F-B., WU, K-C., WANG, J-C., 2006, Shear rheology and melt compounding of compatibilized-polypropylene nanomposites: effect of compatibilizer molecular weight, *Polymer Engineering and Science*, 46, 289–302
99. WANG, Y., CHEN, F.B., WU, K.C., 2005, Effect of the molecular weight of maleated polypropylenes on the melt compounding of polypropylene/organoclay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 1667-1680.
100. OKAMOTO, M., 2004, *Polymer/Clay Nanocomposites*, 791-843, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Volume : 8, Ed. H.S. Nalwa, ISBN : 1-58883-0640, American Scientific Publishers, California, USA.
101. JIN, H.Y., PARK, H.J., IM, S.S., KWAK, S.Y., KWAK, S., 2002, Polyethylene/clay nanocomposite by in-situ exfoliation of montmorillonite during Ziegler-Natta polymerization of ethylene, *Macromolecular Rapid Communication*, 23, 135-140.
102. ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., SUN, T., GARCES, J.M., JEROME, R., 2002, Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties, *Polymer*, 43, 2123–2132.
103. SUN, T., GARCES, J.M., 2002, High-performance polypropylene–clay nanocomposites by in-situ polymerization with metallocene/ clay catalysts, *Advanced Materials*, 14, 128–130.
104. VARGHESE, S., KARGER-KOCSIS, J., 2003, Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates, *Polymer*, 44, 4921-4927.

105. DENNIS, H.R., HUNTER, D.L., CHANG, D., KIM, S., WHITE, J.L., CHO, J.W., PAUL, D.R., 2001, Effects of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites, *Polymer*, 42, 9513-9522.
106. RAY, S.S., OKAMOTO, M., 2003, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641.
107. GU, S-Y., REN, J., WANG, Q-F., 2004, Rheology of poly(propylene)/clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 2427-2434.
108. DING, C., GUO, B., HE, H., JIA, D., HONG, H., 2005, Preparation and structure of highly confined intercalated polystyrene/montmorillonite nanocomposite via a two-step method, *European Polymer Journal*, *European Polymer Journal*, 41, 1781-1786.
109. XU, B., ZHENG, Q., SONG, Y., SHANGGUAN, Y., 2006, Calculating barrier properties of polymer/clay nanocomposites: Effects of clay layers, *Polymer*, 47, 2904-2910.
110. ZHONG, Y., ZHU, Z., WANG, S-Q., 2005, Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite, *Polymer*, 46, 3006-3013.
111. REN, J., KRISHNAMOORTI, R., 2003, Nonlinear viscoelastic properties of layered-silicate-based intercalated nanocomposites, *Macromolecules*, 36, 4443-4451.
112. LEE, J.A., KONTOPOULOU, M., PARENT, J.S., 2004, Time and shear dependent rheology of maleated polyethylene and its nanocomposites, *Polymer*, 45, 6595-6600.
113. PORTER, D., METCALFE, E., THOMAS, M.J.K., 2000, Nanocomposite Fire Retardants : A Review, *Fire and Materials*, 24, 45-52.
114. KOJIMA, Y., USUKI, A., KAWASUMI, A., OKADA, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., 1993, Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam, *Journal of Polymer Science, Part A: Polym Chem.*, 31 (4), 983-986.
115. MANIAS, E., TOUNY, A., STRAWHECKER, K.E., LU, B., CHUNG, T.C., 2001, Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties, *Chemistry of Materials*, 13, 3516-3523.

116. CHEN B.K., SU, C.T., TSENG, M.C., TSAY, S.Y., 2006, Preparation of Polyetherimide Nanocomposites with Improved Thermal, Mechanical and Dielectric Properties, *Polymer Bulletin*, 57, 671-681.
117. STRAWHECKER, K.E., MANIAS, E., 2000, Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺ montmorillonite nanocomposites, *Chemistry of Materials*, 12, 2943-2949.
118. YANO, K., USUKI, A., OKADA, A., KURAYCHI, T., KAMIGAITO, O., 1993, Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid, *Journal of Polymer Science, Part A: Polym Chem.*, 31(10), 2493-2498.
119. CHAVARRIA, F., PAUL, D.R., 2004, Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66, *Polymer*, 45, 8501–8515.
120. VILCAKOVA, J., 2000, *Electrical Percolation Threshold of Composite Materials*, Thesis (PhD), BRNO University of Technology, Czech Republic.
121. OKAMOTO, M., NAM, P.H., MAITI, P., KOTAKA, T., HASEGAWA, N., USUKI, A., 2001, A house of cards structure in polypropylene/clay nanocomposites under elongational flow, *Nano Letters*, 1, 295-298.
122. ARROYO, M., SUAREZ, R.V., HERRERO, B., LOPEZ-MANCHADO, M.A., 2003, Optimisation of nanocomposites based on polypropylene/polyethylene blends and organo-bentonite, *Journal of Materials Chemistry*, 13, 2915–2921.
123. TANG, Y., HU, Y., ZHANG, R., GUI, Z., WANG, Z., CHEN, Z., FAN, W., 2004, Investigation on polypropylene and polyamide-6 alloys/montmorillonite nanocomposites, *Polymer*, 45, 5317–5326.
124. CHOW, W.S., ISHAK, Z.A.M., KARGER-KOCSIS, J., 2005, Morphological and Rheological Properties of Polyamide 6/Poly(propylene)/Organoclay Nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 290, 122–127.
125. GAHLEITNER, M., KRETZSCHMAR, B., VAN VLIET, G., DEVAUX, J., POSPIECH, D., BERNREITNER, K., INGOLIC, E., 2005, Rheology/morphology interactions in polypropylene/polyamide-6 nanocomposites, *Rheologica Acta*, 45, 322-330.
126. RAY, S.S., POULIOT, S., BOUSMINA, M., UTRACKI, L.A., 2004, Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends, *Polymer*, 45, 8403–8413.

127. YOO, Y., PARK, C., LEE, S.G., CHOI, K.Y., KIM, D.S., LEE, J.H., 2005, Influence of addition of organoclays on morphologies in nylon 6/LLDPE blends, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206, 878–884.
128. PEETERBROECK, S., ALEXANDRE, M., NAGY, J. B., PIRLOT, C., FONSECA, A., MOREAU, N., PHILIPPIN, G., DELHALLE, J., MEKHALIF, Z., SPORKEN, R., BEYER, G., DUBOIS, Ph., 2004, Polymer-layered silicate–carbon nanotube nanocomposites: unique nanofiller synergistic effect, *Composites Science and Technology*, 64, 2317–2323.
129. XIAO, J., HU, Y., WANG, Z., TANG, Y., CHEN, Z., FAN, W., 2005, Preparation and characterization of poly(butylene terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite, *European Polymer Journal*, 41, 1030–1035.
130. COSTACHE, M.C., HEIDECKER, M.J., MANIAS, E., WILKIE, C.A., (*in press*), Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites by melt blending using thermally stable surfactants, *Polymers for Advanced Technologies*.
131. CHIGWADA, G., WANG, D., WILKIE, C.A., 2006, Polystyrene nanocomposites based on quinolinium and pyridinium surfactants, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 848–855.
132. ZHANG, J., JIANG, D.D., WILKIE, C.A., 2005, Polyethylene and polypropylene nanocomposites based upon an oligomerically modified clay, *Thermochimica Acta*, 430, 107–113.
133. ZHANG, J., JIANG, D.D., WILKIE, C.A., 2006, Polyethylene and polypropylene nanocomposites based on a three component oligomerically-modified clay, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 641–648.
134. MOAD, G., DEAN, K., EDMOND, L., KUKALEVA, N., LI, G., MAYADUNNE, R.T.A., PFAENDNER, R., SCHNEIDER, A., SIMON, G., WERMTER, H., 2006, Novel copolymers as dispersants/intercalants/exfoliants for polypropylene-clay nanocomposites, *Macromolecular Symposia*, 233, 170–179.
135. JACQUELOT, E., ESPUCHE, E., GERARD, J.F., DUCHET, J., MAZABRAUD, P., 2006, Morphology and gas barrier properties of polyethylene-based nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym Phys.*, 44, 431–440.

136. KATO, M., USUKI, A., OKADA, A., 1997, Synthesis of polypropylene oligomer–clay intercalation compounds, *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 1781-1785.
137. MISHRA, J.K., HWANG, K.J., HA, C.S., 2005, Preparation, mechanical and rheological properties of a thermoplastic polyolefin (TPO)/organoclay nanocomposite with reference to the effect of maleic anhydride modified polypropylene as a compatibilizer, *Polymer*, 2005, 1995–2002.
138. LEPOITTEVIN, B., PANTOUSTIER, N., DEVALCKENAERE, M., ALEXANDRE, M., CALBERG, C., JEROME, R., HENRIST, C., RULMONT, A., DUBOIS, Ph., 2003, Polymer/layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerization and melt intercalation: a masterbatch process, *Polymer*, 44, 2033–2040.
139. ZHANG, Y-Q., LEE, J-H., RHEE, J.M., RHEE, K.Y., 2004, Polypropylene–clay nanocomposites prepared by in situ grafting-intercalating in melt, *Composites Science and Technology*, 64, 1383–1389.
140. LI, J., ZHAO, L., GUO, S., 2005, Ultrasonic preparation of polymer/layered silicate nanocomposites during extrusion, *Polymer Bulletin*, 55, 217–223.
141. LAM, C.K., LAU, K.T., CHEUNG, H.Y., LING, H.Y., 2005, Effect of ultrasound sonication in nanoclay clusters of nanoclay/epoxy composites, *Materials Letters*, 59 (11), 1369-1372.
142. RYU, J.G., PARK, S.W., KIM, H., LEE, J.W., 2004, Power ultrasound effects for in situ compatibilization of polymer–clay nanocomposites, *Materials Science and Engineering: C*, 24 (1-2), 285-288.
143. GOPAKUMAR, T.G., PAGE, D.J.Y.S., 2005, Compounding of nanocomposites by thermokinetic mixing, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 1557-1563.
144. ADACHI, K., IWAMURA, T., CHUJO, Y., 2005, Microwave assisted synthesis of organic-inorganic polymer hybrids, *Polymer Bulletin*, 55, 309-315.
145. LIU, P., SU, Z., 2005, Thermal stabilities of polystyrene/silica hybrid nanocomposites via microwave-assisted in situ polymerization, *Materials Chemistry and Physics*, 94, 412-416.
146. TANG, W., SANTARE, M.H., ADVANI, S.G., 2003, Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotube/ high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite films, *Carbon*, 41, 2779-2785.

147. ZOU, Y., FENG, Y., WANG, L., LIU, X., 2004, Processing and properties of MWNT/HDPE composites, *Carbon*, 42, 271-277.
148. KODJIE S.L., LI L.Y., LI B., CAI W.W., LI C.Y., KEATING, M., 2006, Morphology and crystallization behavior of HDPE/CNT nanocomposite, *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, 45 (2), 231-245
149. SHOFNER ML, KHABASHESKU, V.N., BARRERA, E.V., 2006, Processing and mechanical properties of fluorinated single-wall carbon nanotube-polyethylene composites, *Chemistry of Materials*, 18 (4), 906-913.
150. SARNO, M., GORRASI, G., SANNINO, D., SORRENTINO, A., CIAMBELI, P., VITTORIA, V., 2004, Polymorphism and thermal behaviour of syndiotactic poly(propylene)/carbon nanotube composites, *Macromolecular Rapid Communications*, 25, 1963-1967.
151. YANG, J., LIN, Y., WANG, J., LAI, M., LI, J., LIU, J., TONG, X., CHENG, H., 2005, Morphology, thermal stability, and dynamic mechanical properties of atactic polypropylene/carbon nanotube composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 1087-1091.
152. KIM, S.W., KIM, J.K., LEE, S.H., PARK, S.J., KANG, K.H., 2006, Thermophysical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced polypropylene composites, *International Journal of Thermophysics*, 27 (1), 152-160.
153. XIA, H., WANG, Q., LI, K., HU, G-H., 2004, Preparation of polypropylene/carbon nanotube composite powder with a solid-state mechanochemical pulverization process, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 378-386.
154. WANG, Y., CHEN, F-B., LI, Y-C., WU, K-C., 2004, Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers, *Composites Part B: Engineering*, 35 (2), 111-124.
155. GIANELLI, W., FERRARA G., CAMINO, G., PELLEGGATTI, G., ROSENTHAL, J., TROMBINI, R.C., 2005, Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites, *Polymer*, 46, 7037-7046.

156. SANCHEZ-VALDES, S., LOPEZ-QUINTANILLA, M.L., VARGAS, E.R., MEDELLIN-RODRIGUEZ, F.J., GUTIERREZ-RODRIGUEZ J.M., 2006, Effect of ionomeric compatibilizer on clay dispersion in polyethylene/clay nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 128-136.
157. MAGAGNINI, P., FILIPPI, S., MARAZZATO, C., LA MANTIA, F.P., MINKOVA, L.I., 2005, Morphology of nanocomposites from ethylene-acrylic acid copolymers, *e-polymers* (www.e-polymers.org), makale no: 086.
158. XU, Y., FANG, Z., TONG, L., 2005, On promoting intercalation and exfoliation of bentonite in high-density polyethylene by grafting acrylic acid, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 2429-2434.
159. OSMAN, M.A., RUPP, J.E.P., SUTER, U.W., 2006, Effect of non-ionic surfactants on the exfoliation and properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites, *Polymer*, 46, 8202-8209.
160. LOPEZ-QUINTANILLA, M.L., SANCHEZ-VALDES, S., RAMOS de VALLE, L.F., MEDELLIN-RODRIGUEZ, F.J., 2006, Effect of some compatibilizing agents on clay dispersion of polypropylene-clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 4748-4756.
161. MONCADA, E., QUIJADA, R., LIEBERWIRTH, I., YAZDANI-PEDRAM, M., 2006, Use of PP grafted with itaconic acid as a new compatibilizer for PP/clay nanocomposites, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207, 1376-1386.
162. GARCIA-LOPEZ, D., PICAZO, O., MERINO, J.C., PASTOR, J.M., 2003, Polypropylene-clay nanocomposites : effects of compatibilizing agents on clay dispersion, *European Polymer Journal*, 39, 945-950.
163. VARELA, C., ROSALES, C., PERERA, R., MATOS, M., POIRIER, T., BLUNDA, J., ROJAS, H., 2006, Functionalized polypropylenes in the compatibilization and dispersion of clay nanocomposites, *Polymer Composites*, 27, 451-460.
164. KOTEK, J., KELNAR, I., STUDENOVSKY, M., BALDRIAN, J., 2005, Chlorosulfonated polypropylene: preparation and its application as a coupling agent in polypropylene–clay nanocomposites, *Polymer*, 46, 4876-4881.
165. ABDOUSS, M., SANJANI, N.S., AZIZINEJAD, F., SHABANI, M.J., 2004, Effects of compatibilization of oxidized polypropylene on PP blends of PP/PA6 and PP/talc, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 2871-2883.

166. BURILLO, G., HERRERA-FRANCO, J.P., VAZQUEZ, M., ADEM, E., 2002, Compatibilization of recycled and virgin PET with radiation-oxidized HDPE, *Radiation Physics and Chemistry*, 63, 241-244.
167. HERRERA-FRANCO, J.P., HERNANDEZ-SANCHEZ, F., ADEM, E., BURILLO, G., 2006, Dynamic mechanical properties of compatibilized PET with radiation oxidized HDPE, *Polymer Bulletin*, 56, 47-52.
168. KRUPA, I., LUYT, A.S., 2001, Physical properties of blends of LLDPE and an oxidized paraffin wax, *Polymer*, 42, 7285-7289.
169. KRUPA, I., LUYT, A.S., 2001, Thermal and mechanical properties of extruded LLDPE/wax blends, *Polymer Degradation and Stability*, 73, 157-161.
170. NOVAK, I., KRUPA, I., LUYT, A.S., 2005, Improvement of the polarity of polyethylene with oxidized Fischer-Tropsch paraffin wax and its influence on the final mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 95, 1164-1168.
171. NOVAK, I., KRUPA, I., LUYT, A.S., 2004, Modification of the polarity of isotactic polypropylene through blending with oxidized paraffin wax, *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 529-533.
172. http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%2020A.pdf
[Ziyaret Tarihi: 16 Eylül 2006]
173. BARNES, H.A., HUTTON, J.F., WALTERS, K., 1996, *An Introduction to Rheology*, 4th. Ed., Elsevier, Amsterdam, ISBN:0-444-87140-3.
174. MACOSKO, C.W., 1994, *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, Wiley/VCH, Poughkeepsie, NY.
175. ALAMO, R.G., GRAESSLEY, W.W., KRISHNAMOORTI, R., LOHSE, D.J., LONDONO J.D., MANDELKERN, L., STEHLING, F.C., WIGNALL, G.D., 1997, Small Angle Neutron Scattering Investigations of Melt Miscibility and Phase Segregation in Blends of Linear and Branched Polyethylenes as a Function of the Branch Content, *Macromolecules*, 30, 561-566.
176. PYE, D.G., HOEHN, H.H., PANAR, M., 1976, Measurement of gas permeability of polymers. I. Permeabilities in constant volume/variable pressure apparatus, *Journal of Applied Polymer Science*, 20, 1921-1931.

177. MOORE, T.T., DAMLE, S., WILLIAMS, P.J., KOROS, W.J., 2004, Characterization of low permeability gas separation membranes and barrier materials; design and operation considerations, *Journal of Membrane Science*, 245, 227-331.
178. COLE, K.S., COLE, R.H., 1941, Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics, *Journal of Chemical Physics*, 9, 341-351.
179. ZHAO, J., MORGAN, A.B., HARRIS, J.D., 2005, Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion, *Polymer*, 46, 8641-8660.
180. WINTER, H.H., CHAMBON, F., 1986, Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point, *Journal of Rheology*, 30 (2), 367-382.
181. CHAMBON, F., WINTER, H.H., 1987, Linear Viscoelasticity at the Gel Point of a Crosslinking PDMS with Imbalanced Stoichiometry, *Journal of Rheology*, 31 (8), 683-697.
182. KRISHNAMOORTI, R., YUREKLI, K., 2001, Rheology of polymer layered silicate nanocomposites, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6, 464-470.
183. REN, J., SILVA, A.S., KRISHNAMOORTI, R., 2000, Linear viscoelasticity of disordered polystyrene-polyisoprene block copolymer based layered-silicate nanocomposites, *Macromolecules*, 33, 3739-3746.
184. ISICHENKO, M.B., 1992, Percolation, statistical topography, and transport in random media, *Rev. Modern Phys.*, 64, 961-1043.
185. VERMANT, J., CECCIA, S., DOLGOVSKIJ, M.K., MAFFETTONE, P.L., MACOSKO, C.W., (*Journal of Rheology'e sunuldu*), Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology.
186. KOOIJ, F.M., BOEK, E.S., PHILIPSE, A.P., Rheology of Dilute Suspensions of Hard Platelike Colloids, 2001, *Journal of Colloid and Interface Science*, 235, 344-349.
187. WAGENER, R., REISINGER, T.J.G., 2003, A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites, *Polymer*, 44, 7513-7518.

188. BELLUCCI, F., CAMINO, G., FRACHE, A., RISTORI, V., SORRENTINO, L., IANNACE, S., BIAN, X., GUARDASOLE, M., VACCARO, S., 2006, Effect of organoclay impurities on mechanical properties of EVA-layered silicate nanocomposites, *e-polymers* (www.e-polymers.org), makale no: 014.
189. KRISHNAMOORTI, R., REN, J., SILVA, A.S., 2001, Shear response of layered silicate nanocomposites, *Journal of Chemical Physics*, 114, 4968-4973.
190. SHIH, W.H., SHIH, Y., KIM, S.I., AKSAY, A.I., 1990, Scaling behavior of the elastic properties of colloidal gels, *Physical Review : A*, 42, 4772-4779.
191. MUTHUKUMAR, M., 1985, Dynamics of polymeric fractals, *Journal of Chemical Physics*, 83 (6), 3161-3168.
192. AUBRY. T., RAZAFINIMARO, T., MEDERIC, P., 2005, *Journal of Rheology*, 49, 425-440.
193. RAMSAY, J.D.F., 1986, Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersions, Part I : Rheology, *Journal of Colloid & Interface Science*, 109, 441-447.
194. SOHM, R., TADROS, T.F., 1989, Viscoelastic properties of sodium montmorillonite (Gelwhite H) suspensions, *Journal of Colloid & Interface Science*, 132, 62-71.
195. WANG, K.Y., CHOI, M.H., KOO, C.M., CHOI, Y.S., GHUNG, I.J., 2001, Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites, *Polymer*, 42, 9819-9826.
196. FODOR, Z.S., IRING, M., TUDOS, F., KELEN, T., 1984, Determination of carbonyl-containing functional groups in oxidized polyethylene, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Ed.*, 22, 2539-2550.
197. MADEJOVA, J., 2003, FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1-10.
198. KLINKENBERG, M., DOHRMANN, R., KAUFHOLD, S., STANJEK, H., 2006, A new method for identifying Wyoming bentonite by ATR-FTIR, *Applied Clay Science*, 33, 195-206.
199. http://www.matter.org.uk/diffraction/x-ray/experimental_powder_diffraction.htm, [Ziyaret Tarihi: 16 Eylül 2006]

200. LIANG, G., XU, J., BAO, S., XU, W., 2004, Polyethylene/maleic anhydride grafted polyethylene/organic-montmorillonite nanocomposites. I. Preparation, microstructure, and mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 3974-3980.
201. LIANG, G., XU, J., XU, W., 2004, PE/PE-g-MAH/org-MMT nanocomposites. II. Nonisothermal crystallization kinetics, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 3054-3059.
202. MA, X-Y., LIANG, G-Z., LIU, H-L., FEI, J-Y., HUANG, Y., 2005, Novel intercalated nanocomposites of polypropylene/organic-rectorite/polyethylene-octene elastomer : rheology, crystallization kinetics, and thermal properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 1915-1921.
203. POZSGAY, A., FRATER, T., PAPP, L., SAJO, I., PUKANSZKY, B., 2002, Nucleating effects of montmorillonite nanoparticles in polypropylene, *Journal of Macromolecular Science-Physics B41* (4-6), 1249-1265.
204. LI, J., ZHOU, C., GANG, W., 2003, Study on nonisothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposite, *Polymer Testing*, 22, 217-223.
205. XU, W., LIANG, G., ZHAI, H., TANG, S., HANG, G., PAN, W-P., 2003, Preparation and crystallization behaviour of PP/PP-g-MAH/Org-MMT nanocomposite, *European Polymer Journal*, 39, 1467-1474.
206. PAPAGEORGIUO, G.Z., ACHILIAS, D.S., BIKIARIS, D.N., KARAYANNIDIS, G.P., 2005, Crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO₂ nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 427, 117-128.
207. YUAN, Q., AWATE, S., MISRA, R.D.K., 2006, Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene-clay nanocomposites, *European Polymer Journal*, 42, 1994-2003.
208. XIE, Y., YU, D., KONG, J., FAN, X., QIAO, W., 2006, Study on morphology, crystallization behaviors of highly filled maleated polyethylene-layered silicate nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 4004-4011.
209. YUAN, Q., AWATE, S., MISRA, R.D.K., 2006, Nonisothermal crystallization behavior of melt-intercalated polyethylene-clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 3809-3818.

210. XU, J-T., WANG, Q., FAN, Z.-Q., 2005, Non-isothermal crystallization kinetics of exfoliated and intercalated polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by in situ polymerization, *European Polymer Journal*, 41, 3011-3017.
211. PENEVA, Y., MINKOVA, L., 2006, Non-isothermal and isothermal crystallization of nanocomposites based on functionalized polyethylenes, *Polymer Testing*, 25, 366-376.
212. XIE, W., GAO, Z.M., LIU, K.L., PAN, W.P., VAIA, R., HUNTER, D., SINGH, A., 2001, Thermal characterization of organically modified montmorillonite, *Thermochimica Acta*, 367, 339-350.
213. JANG, B.N., WILKIE, C.A., 2005, The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites, *Polymer*, 46, 3264-3274.
214. SHAH, R.K., PAUL, D.R., 2006, Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites, *Polymer*, 47, 4075-4084.
215. HALPIN, J.C., 1969, *Journal of Composites Materials*, 3, 732-734.
216. HALPIN, J.C., KARDOS J.L., 1976, The Halpin-Tsai equations: A review, *Polymer Engineering and Science*, 16, 344-352.
217. NIELSEN, L.E., 1970, Generalized Equation for the Elastic Moduli of Composite Materials, *Journal of Applied Physics*, 41, 4626-4627.
218. CHEN, B., EVANS, J.R.G., 2006, Elastic moduli of clay platelets, *Scripta Materialia*, 54, 1581-1585.
219. GUTH, E., 1945, Theory of filler reinforcement, *Journal of Applied Physics*, 16, 20-25.
220. NICOLAIS, L., NICODEMO, L., 1973, Strength of particulate composite, *Polymer Engineering and Science*, 13, 469.
221. BIGG, D.M., 1987, Mechanical properties of particulate filled polymers, *Polymer Composites*, 8 (2), 115-122.
222. LEIDNER, J., WOODHAMS, R.T., 1974, Strain behavior of particulate-filled composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 18, 2637-2651.
223. NICOLAIS, L., MASHELKAR, R.A., 1976, The strength of polymeric composites containing spherical fillers, *Journal of Applied Polymer Science*, 20, 561-563.

224. COLEMAN, J.N., CADEK, M., BLAKE, R., NICOLOSI, V., RYAN, K.P., BELTON, C., FONSECA, A., NAGY, J.B., GUNKO, Y.K., BLAU, W.J., 2004, High-performance nanotube-reinforced plastics: Understanding the mechanism of strength increase, *Advanced Functional Materials*, 14, 791-798.
225. FRANKLAND, S.J.V., CAGLAR, A., BRENNER, D.W., GRIBEL, M., 2002, Molecular simulation of the influence of chemical cross-links shear on the strength of nanotube-polymer interfaces, *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 3046-3048.
226. BARBER, A.H., COHEN, S.R., WAGNER, H.D., 2003, Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength, *Applied Physics Letters*, 82, 4140-4142.
227. SHONAIKE, G.O., 2003, *Gas barrier properties of polymeric materials*, Chapter 9, *Advanced Polymeric Materials, Structure Property Relationships*, Ed. G.O. Shonaike, S.G. Advani, CRC Press, ISBN : 1-58716-047-1, Florida, USA.
228. TAKAHASHI, S., GOLDBERG, H.A., FEENEY, C.A., KARIM, D.P., FARRELL, M., O'LEARY, K., PAUL, D.R., 2006, Gas barrier properties of butyl rubber/vermiculite nanocomposite coatings, *Polymer*, 47, 3083-3093.
229. NIELSEN, L.E., 1967, Models for the permeability of filled polymer systems, *Journal of Macromolecular Science: Chem. A1*, 5, 929-942.
230. CUSSLER, E.L., HUGHES, S.E., WARD, W.J., ARIS, R., 1988, Barrier membranes, *Journal of Membrane Science*, 38, 161-174.
231. KAZUHISA, Y., ARIMITSU, U., AKANE, O., 1997, Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 35 (11), 2289-2294.
232. LERTWIMOLNUN, W., VERGNES, B., 2005, Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix, *Polymer*, 46, 3462-3471.
233. NAZARENKO, S., MENEGHETTI, P., PHOTINON, K., QUTUBIDDIN, S., 2004, Gas Barrier Behavior of Polystyrene-Clay Nanocomposites, *Annual APS March Meeting, March 22-26, Montreal, Quebec, Canada*,
234. MENEGHETTI, P., QUTUBIDDIN, S., 2006, Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 442, 74-77.

- 235.** BEALL, G.W., 2000, New conceptual model for interpreting nanocomposite behavior, Chapter 13, 267-279, *Polymer-clay nanocomposites*, Ed. T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, John Wiley & Sons Ltd, USA.