

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİOLEFİNLERDE OKSİJEN GAZ GEÇİRGENLİĞİNE ETKİ EDEN
PARAMETRELERİN İNCELENMESİ**

PARAHAT ATAYEV

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. MUALLA ÖNER**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİOLEFİNLERDE OKSİJEN GAZ GEÇİRGENLİĞİNE ETKİ EDEN
PARAMETRELERİN İNCELENMESİ**

Parahat ATAYEV tarafından hazırlanan tez çalışması 06/05/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Z. Sema BAYKARA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. İsmail TEKE
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ferhat YARDIM
İstanbul Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Son yıllarda yapılan araştırmalar, nanopartiküllerin gıdaya direk katılması yerine nanoteknolojiyi “gıda dışındaki” uygulamalar için kullanılmasının halk tarafından daha çok benimsendiğini ortaya çıkarmıştır. Düzgün tasarlanmış gıda paketlenme sistemleri gıda ürünlerinin raf ömürlerini uzatmak için sunulan yöntem olup, gıda kalitesinin ve raf ömrünün belirlenmesinde oksijen anahtar rol oynamaktadır. Polipropilen, yüksek bozulma sıcaklığından ve kristalinitesinden dolayı gıda ve ilaç paketlemede çok geniş uygulamalar bulmaktadır ancak neme karşı yüksek bariyer özelliği sunmasına rağmen yüksek oksijen geçirgenliğine izin vermektedir. Bu yüzden çalışmamızda bütün termoplastik malzemeler arasında en iyi fiyat/performans karakteristiği olan polipropilenin zayıf olan oksijen bariyer özelliğinin uygun nano-dolgu malzemelerle geliştirilmeye çalışılmıştır.

Yüksek lisans ve doktora eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, bana her türlü pratik ve teorik yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Mualla Öner’e içtenlikle teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda kendi bilgi ve tecrübelerini paylaştıklarından, deneysel çalışmalarımda verdikleri tavsiyelerden ve bana kardeşleri gibi yol gösterdiklerinden dolayı benim için önemli değere sahip olan meslektaşlarım Dr. Süleyman Deveci’ye ve Dr. Muhammed Bora Akın’a ayrı ayrı teşekkür etmeyi borç bilirim.

Deneysel çalışmalarımın mekanik ve termal analizlerinin gerçekleştirilmesinde, ihtiyacım olan önemli bileşenlerin sağlanmasında emeği geçen tüm DİZAYN Teknik A.Ş. yetkililerine teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, tüm hayatım boyunca bana her türlü maddi ve manevi desteklerini daima hissettiren sevgili annem Maya Atayeva’ya, değerli abim Begenç Atayev’e ve kız kardeşlerim Jahan ve Laçın Atayeva’ya, akademik hayatımın istediğim gibi gitmesini arzu eden ve bu yüzden kendilerine ayırmam gereken zamanı eğitime ayırmamı tercih edip fedakârlık gösteren, doktora çalışmalarımı başarı ile tamamlayıp aralarında bulunmamı sabırla bekleyen sevgili eşim Gözel Atayeva’ya, kızlarım Aygöl ve Zeynep Atayeva’ya ve oğlum Osman Atayev’e gönülden teşekkürlerimi ve minnettarlığımı arz ederim.

Nisan, 2013

Parahat ATAYEV

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
ABSTRACT	xvi
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2.....	4
POLİMERLER VE KOMPOZİTLER	4
2.1 Polimer Nanokompozitler	6
2.1.1 Kil Nanopartikülleri	9
2.1.2 Metal Oksit Nanopartikülleri	12
2.2 Polimer – Kil Nanokompozit Çeşitleri	13
2.2.1 Mikrokompozit Yapı.....	14
2.2.2 Aralanmış Tabakalı Nanokompozit Yapı	15
2.2.3 Dağıtılmış Tabakalı Nanokompozit Yapı	15
2.2.4 Polimer-Kil Nanokompozit Sentezleme Yöntemleri	15
2.2.4.1 Eş-Anlı (In-Situ) Polimerizasyon	16
2.2.4.2 Çözeltide Harmanlama Metodu.....	17
2.2.4.3 Eriyikle Harmanlama (Melt Intercalation) Metodu	18
Ekstrüksiyon Sistemi	19
2.3 Poliolefin Nanokompozitler	21

2.3.1	Polipropilenin Yapısı ve Özellikleri.....	22
2.3.1.1	Polipropilenin Avantajları.....	22
2.3.1.2	Polipropilenin Kullanım Alanları.....	24
2.3.1.3	Polipopilen – Kil Nanokompozitler.....	25
2.3.2	Polietilen Nanokompozitler	26
2.4	Uyumlaştırıcı Ajan	26
2.4.1	Maleik Anhidritin (MAH) Fonksiyonlaştırılması	28
2.5	Polimerlerin Gaz Geçiş Özellikleri	29
2.5.1	Polimerlerin Gaz Geçirgenliği.....	29
2.5.2	Gaz Geçirgenliği Teorisi.....	34
2.5.3	Geçirgenliği Etkileyen Faktörler	36
2.5.3.1	Polimerin Matris Yapısı ile İlgili Parametreler.....	37
	Serbest hacim	40
2.5.3.2	Gaz Yapısı ile İlgili Parametreler	44
	Çevresel Faktörler	45
	Sıcaklık parametresi	45
	Rutubet (bağıl nem) parametresi	46
	Basınç parametresi	46
2.5.4	Gaz Geçiş Engelleyiciler.....	46
2.5.5	Polimer Nanokompozitlerinin Gaz Geçirgenliği ile İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar	49
2.5.5.1	Gıda Paketlemesinde Polimerlerde Sıcaklığın Gaz Geçirgenliği Üzerindeki Etkisi.....	50
BÖLÜM 3		53
DENEYSEL YÖNTEMLER		53
3.1	Kullanılan Malzemeler	53
3.2	Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar	55
3.3	DeneySEL Çalışmalar	55
3.3.1	ZnO Üretimi.....	55
3.3.2	ZnO yüzey modifikasyonu	56
3.3.3	Nanokompozitlerin Hazırlanması.....	56
3.3.3.1	Termomikserde Nanokompozitlerin Hazırlanması.....	57
3.3.3.2	Çift Vidalı Ekstrüderde Nanokompozitlerin Hazırlanması.....	58
3.3.4	Oksijen Geçirgenlik Ölçümleri.....	62
3.3.4.1	Oksijen Geçirgenliği Analiz Cihazı (Systech 8001).....	63
3.3.4.2	Çalışma prensibi:	64
3.3.5	Poliolenin Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu	65
3.3.5.1	Morfolojik Analiz	65
3.3.5.2	Termal Analiz.....	66
3.3.5.3	Mekanik Analiz	67
BÖLÜM 4		69
SONUÇLAR		69

4.1	PP/kil Nanokompozitinin Oksijen Bariyer Özelliklerine Sıcaklığın ve Nemin Etkisi	69
4.2	PP/ZnO İkili ve PP/kil/ZnO Üçlü Nanokompozitlerinin Oksijen Bariyer Özellikleri	83
4.2.1	Farklı Morfolojideki ZnO Dolgu Malzemelerinin Oksijen Gaz Geçirgenliğine Etkileri	83
4.2.2	Yüzey Modifikasyonlu ve Modifikasyonsuz ZnO Dolgu Malzemesinin PP Oksijen Bariyer Özelliğine Etkisi	90
4.3	Polietilen Nanokompozitlerin Oksijen Bariyer Özellikleri	96
4.4	Poliolenin Nanokompozitlerin Özelliklerinin Karakterizasyonu	97
4.4.1	Polipropilen ve Polietilen Nanokompozitlerinin Morfolojik Özellikleri	97
4.4.2	Poliolenin Nanokompozitlerin Termal Özellikleri	100
4.4.3	Poliolenin Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri	102
4.4.3.1	Çekme Dayanımı	102
BÖLÜM 5		106
SONUÇLAR VE ÖNERİLER		106
KAYNAKLAR		109
EK-A		122
PP’NİN SYSTECH 8001 CİHAZINDA ÖLÇÜLEN “ZAMAN- OTR” VERİLERİ		122
EK -B		125
POLİOLEFİN NANOKOMPOZİTLERİNİN DSC DİYAGRAMLARI		125
EK-C		132
POLİOLEFİN NANOKOMPOZİTLERİNİN ÇEKME DAYANIMI DİYAGRAMLARI		132
ÖZGEÇMİŞ		140

SİMGE LİSTESİ

T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
N _A	A gazının akısı
D	Difüzyon katsayısı
c _A	A gazının konsantrasyonu
z	Filmin kesit uzunluğunu (m)
P	Geçirgenlik sabiti (permeability coefficient)
S	Gazın polimer matristeki çözünürlük (solubility)
D	Difüzyon (diffusion) sabiti
p _f	Filmin üst kısmındaki basıncı
p _p	Filmin alt kısmındaki basıncı,
Δp	Basınç farkını
d	Film kalınlığı
S ₀	Gazın polimerdeki çözünürlük katsayısına
Ø	Dolgunun hacim fraksiyonu
d'	Gazın kompozit film boyunca izlediği yolun,
d	Gazın en kısa geçiş yolu,
τ	Yol gecikme faktörü olarak (tortuosity factor)
D ₀	Gazın polimerdeki difüzyon sabiti
P ₀	Geçirgenlik ön üstel faktör
D ₀	Difüzyon ön üstel faktör
S ₀	Çözünürlük ön üstel faktör
E _P	Geçirgenlik aktivasyon enerjisi
E _D	Difüzyon aktivasyon enerjisi
H _s	Absorpsiyon ısı
R	İdeal gaz sabiti
T	Mutlak sıcaklık
t	Zaman
T _c	Kristallenme sıcaklığı
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
T _m	Erime sıcaklığı
u	Gaz moleküllerinin hızı
v _f	Spesifik serbest hacim
v	Spesifik hacim
v ₀	Doldurulmuş spesifik hacim
γ	Serbest hacmin kaplanmasıyla ilişkili faktör

f_v	Fraksiyonel serbest hacim
ρ_g	Soğurulan gazın yoğunluğu
r	Boşlukların ortalama yarıçapı
a^*	Gazın moleküler çapına
g	Geometrik faktör
π	3.14
k_0	Arrhenius ön üstel faktörü,
E_a	Arrhenius aktivasyon enerjisi
L	Film kalınlığı
$\%X_c$	Kristalizasyon yüzdesi
ΔH°_m	Polipropilen ve polietilenin %100 kristalin yapısının erime entalpisi
ΔH_m	Isıtma endotermi
E	Young (elastiklik) modülü
σ	Çekme sonucu oluşan gerilim
E	Çekme sonucu numunenin uzama yüzdesi
	Bağıl Denge Basıncı

KISALTMA LİSTESİ

DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
EVOH	Etilen – vinil alkol kopolimeri
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
HPLC	High-performance liquid chromatography
LDPE	Alçak yoğunluklu p yoğunluklu polietilen
LLDPE	Lineer alçak yoğunluklu polietilen
MAH	Maleik Anhidrit
MMT	Montmorillonit
NK	Nano boyutta kil
OTR	Oksijen geçirgenlik hızı (oxygen transmission rate)
OP	Oksijen geçirgenlik sabiti (oxygen permeability coefficient)
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVAc	Polivinil asetik asit
PVF	Polivinil florür
PAN	Poliakrilonitril
PVdC	Polivinildien klorür
PVA	Polivinilalkol
PMMA	polimetilmetakrilat
PET	Polietilentetraftalat
PVC	Plivinilklorür
SA	Stearik asit
SEM	Elektron tarama mikroskobu
ZnO	Çinko oksit

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Nanokompozitlerin sınıflandırılması [24]..... 6
Şekil 2.2	Nanokompozitlerin dolgu malzemesine göre sınıflandırılması [32] 8
Şekil 2.3	2:1 yüzeyli silikatın yapısı [40] 10
Şekil 2.4	Montmorillonit kilinin kimyasal yapısı [47, 48]. 12
Şekil 2.5	Kil tabakalarının polimer fazı içindeki dağılımları. 14
Şekil 2.6	Çeşitli üretim metotlarıyla üretilen nanokompozit çeşitleri [59]. 16
Şekil 2.7	In-Situ polimerizasyon metodu. 17
Şekil 2.8	Eş-Anlı polimerizasyonda polimer-dolgu maddesi dağılımı 17
Şekil 2.9	Çözelti harmanlama metodu [62]. 18
Şekil 2.10	Çözelti harmanlama metodunda polimer-dolgu maddesi dağılımı 18
Şekil 2.11	Eriyikte harmanlama nanokompozit hazırlama metodu [63, 64]. 19
Şekil 2.12	Ekstrüder [8]. 20
Şekil 2.13	Ekstrüder vidasının farklı işlem bölgeleri [67]. 21
Şekil 2.14	Polipropilenin stereokimyasal konfigürasyonları..... 23
Şekil 2.15	Uyumlaştırıcı miktarının polimer-dolgu kompozitlerine etkisi [103]. 27
Şekil 2.16	PP-g-MAH'ın yapısı ve hidroksil gruplarıyla reaksiyonu..... 28
Şekil 2.17	PP-MAH aralama prosesinin şematik gösterimi [60]. 28
Şekil 2.18	Geçirgenlik [112]. 29
Şekil 2.19	Geçirgen bir film üzerinden difüzyon prosesinin şematik gösterimi [120]. 31
Şekil 2.20	Gaz geçiş prosesi [121] 32
Şekil 2.21	Yarı kristal yapılarda Kristal ve amorf yapının oksijen geçiş özelliklerine etkisi [122] 33
Şekil 2.22	Nano kil ile doldurulmuş polimer içerisinde geçiş yolları 35
Şekil 2.23	Polimerde difüzyonu etkileyen parametreler [125]. 37
Şekil 2.24	Kohezyon enerji yoğunluğu ile oksijen transfer katsayısı arasındaki ilişki [127]. 39
Şekil 2.25	Polimerlerin oksijen geçirgenliği [126]. 40
Şekil 2.26	Polimer zinciri demeti 41
Şekil 2.27	Farklı tipteki plastiklerin serbest hacimleri [129]. 42
Şekil 2.28	PE, PVA moleküllerinin serbest hacmi ve oksijenin molekül büyüklüğü [130]. 42
Şekil 2.29	Polimerlerde serbest hacmin tersi ile OTR arasındaki ilişki [130]. 43

Şekil 2.30	Çeşitli durumlarda gaz geçiş miktarı; (1) standart, (2) soldan sağa doğru çok yüksek bir basınç değişimi olduğunda, (3) geçiş alanı çok büyük olduğunda, (4) çok uzun periyotlu bir zamanın üstünde, (5) tel çok kalın olduğunda [140].	48
Şekil 2.31	Oksijen geçirgenliği ve kalınlık arasındaki ilişki [140].	48
Şekil 3.1	ZnO üretim sistemi [158]	56
Şekil 3.2	Termo-kinetik mikser	57
Şekil 3.3	Sıcak-soğuk pres	58
Şekil 3.4	Çift vidalı ekstrüder	59
Şekil 3.5	Sıcak soğuk pres makinası	60
Şekil 3.6	Oksijen geçirgenlik ölçümü için poliolefin nanokompozit film numunelerinin kesim şekli	62
Şekil 3.7	Oksijen geçirgenliği analiz makinesi [165]	63
Şekil 3.8	Oksijen geçirgenliği analiz makinesi Systech 8001 modelinin iç tasarımı [167]	64
Şekil 3.9	Oksijen geçirgenliği analiz makinesi çalışma prensibi	64
Şekil 3.10	Oksijen geçirgenliği ölçümünün sonuç grafiği	65
Şekil 3.11	DSC analizi diyagramı	66
Şekil 3.12	Çekme dayanımı deneyi için hazırlanan numune	67
Şekil 3.13	Elastik malzemenin gerilme-şekil değiştirme diyagramı [171].	68
Şekil 4.1	PP numunesinin 25°C sıcaklıkta Systech 8001 cihazında okunan OTR grafiği	70
Şekil 4.2	PP3NK numunesinin 25°C sıcaklıkta Systech 8001 cihazında okunan OTR grafiği	70
Şekil 4.3	PP5NK numunesinin 25°C sıcaklıkta Systech 8001 cihazında okunan OTR grafiği	71
Şekil 4.4	PP7NK numunesinin 25°C sıcaklıkta Systech 8001 cihazında okunan OTR grafiği	71
Şekil 4.5	PP'ye katılan NK oranlarının OTR'ye etkisi	72
Şekil 4.6	1/T değerine karşı lnOTR değerleri a)PP b)PP3NK c)PP5NK d)PP7NK	74
Şekil 4.7	1/T değerine karşı lnOP değerleri a) PP b) PP3NK c) PP5NK d) PP7NK	77
Şekil 4.8	Çeşitli sıcaklıklarda PP ve nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik sabiti (OP) değerleri	78
Şekil 4.9	%50 nemli hava ortamında 1/T - lnOP değerleri a)PP, b)PP3NK, c)PP5NK ve d)PP7NK	80
Şekil 4.10	Polipropilenin çeşitli sıcaklıklarda kuru ve nemli hava durumlarında OP değerleri a) PP, b) PP3NK, c)PP5NK, d) PP7NK	81
Şekil 4.12	Çeşitli büyütme ölçeklerinde ticari ZnO'nun SEM görüntüleri	83
Şekil 4.13	YTÜ ZnO SEM görüntüleri [182]	84
Şekil 4.14	PP5NK05CZ üçlü nanokompozitinin zaman-OTR eğrisi	85
Şekil 4.15	PP5NK05YZ üçlü nanokompozitinin zaman-OTR eğrisi	85
Şekil 4.16	Kuru halde karıştırılan üçlü nanokompozitlerin ZnO oranının oksijen geçirgenliği etkisi	87
Şekil 4.17	Alkol ile karıştırılarak hazırlanan üçlü nanokompozitlerin ZnO oranının oksijen geçirgenliği etkisi	88
Şekil 4.18	(PP5NK1YZ) üçlü nanokompozitinin DSC diyagramı	89

Şekil 4.19	PP5NK1CZ üçlü nanakompozitinin DSC diyagramı.....	89
Şekil 4.20	Polipropilen/ZnO nanokompozitlerinin çeşitli sıcaklıklarda oksijen geçirgenlik değerleri a) 25°C ve b) 50°C.....	92
Şekil 4.21	Çeşitli sıcaklıklarda PP/NK/ZnO nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik (OP) değerleri	94
Şekil 4.22	25°C sıcaklıklarda PP nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik (OP) değerleri	95
Şekil 4.23	50°C sıcaklıklarda PP nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik (OP) değerleri	95
Şekil 4.24	25°C sıcaklıklarda PE nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik (OP) değerleri	97
Şekil 4.25	50°C sıcaklıklarda PE nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik (OP) değerleri	97
Şekil 4.26	Poliiolefin nanokompozitlerin EM görüntüleri a)PP5NK b)PE5NK.....	98
Şekil 4.27	Poliiolefin nanokompozitlerin SEM görüntüleri a) PP1TZ b) PE1TZ.....	98
Şekil 4.28	Poliiolefin nanokompozitlerin SEM görüntüleri a)PP1MZ b) PE1MZ.....	99
Şekil 4.29	Poliiolefin nanokompozitlerin SEM görüntüleri a) PP5NK1TZ, b) PE5NK1TZ	99
Şekil 4.30	PP5NK nanokompozitinin DSC diyagramı	100
Şekil 4.31	PE5NK nanokompozitinin DSC diyagramı	101
Şekil 4.32	PP numunesinin a) Çekme dayanımı, b) Young modülü, c) Akma gerilimi ve Uzama diyagramları.....	103
Şekil 4.33	PE numunesinin a) Çekme dayanımı, b) Young modülü, c) Akma gerilimi ve Uzama diyagramları.....	104

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Simektit (Smectite) killerin kimyasal yapıları, M: monovalent katyon, x: oktahedral tabakada katyonların izomorfik yer değiştirme derecesi 11
Çizelge 2.2	Vinil grubu polimerlerin fonksiyonel grup çeşitleri 38
Çizelge 2.3	Araştırmalarda kullanılan gazların özellikleri [132] 44
Çizelge 3.1	Polipropilenin özellikleri 53
Çizelge 3.2	Dolgu malzemesinin özellikleri 53
Çizelge 3.3	Kullanılan poliolefin malzemelerinin özellikleri 54
Çizelge 3.4	Uyumlaştırıcı olarak kullanılan kimyasalların özellikleri 54
Çizelge 3.5	Polipropilen kil nanokompozit numunelerin formülasyonu 58
Çizelge 3.6	Polipropilenin nanokil ve ZnO nanokompozitlerinin formülasyonu 60
Çizelge 3.7	Polipropilenin yüzeyi modifiyeli/ modifiyesiz ZnO dolgu malzemeleri ve %5 nanokil ile ikili nanokompozitlerinin hazırlanma formülasyonları 61
Çizelge 3.8	Polipropilenin yüzey modifiyeli/modifiyesiz ZnO dolgu malzemeleri ve %5 nanokil ile üçlü nanokompozitlerinin hazırlanma formülasyonları... 61
Çizelge 3.9	Polietilenin yüzeyi modifiyeli/ modifiyesiz ZnO dolgu malzemeleri ve %5 nanokil ile ikili/ üçlü nanokompozitlerinin hazırlanma formülasyonları. 62
Çizelge 4.1	Systech 8001 cihazından okunan ortalama OTR değerleri 72
Çizelge 4.2	Kuru ortamda numunelerin Arrhenius denklemindeki k_0 , E_a ve R_2 değerleri 75
Çizelge 4.3	PP/kil nanokompozit numunelerinin kalınlıkları 75
Çizelge 4.4	Çeşitli sıcaklıklarda PP ve nanokompozitlerinin kuru ortamda ortalama OP değerleri 76
Çizelge 4.5	Kuru ortamda numunelerin Arrhenius denklemindeki P_0 , E_p ve R_2 değerleri 77
Çizelge 4.6	%50 nemli durumda çeşitli sıcaklıklarda PP ve nanokompozitlerinin ortalama OP değerleri 79
Çizelge 4.7	Nemli ortamda polipropilen-nanokil numunelerinin Arrhenius denklemindeki P_0 , E_p ve R_2 değerleri 80
Çizelge 4.8	Kuru halde karıştırılan üçlü nanokompozitlerin OTR, kalınlık ve OP değerleri 86
Çizelge 4.9	Alkolde karıştırılan üçlü nanokompozitlerin OTR, kalınlık ve OP değerleri 87
Çizelge 4.10	DSC grafiğinden okunan erime sıcaklıkları. 90

Çizelge 4.11	Çeşitli sıcaklıklarda Polipropilen/ZnO nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik (OP) değerleri.....	91
Çizelge 4.12	Çeşitli sıcaklıklarda PP/NK/ZnO nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik (OP) değerleri	93
Çizelge 4.13	PE nanokompozit numunelerinin L, OTR ve OP değerleri.....	96
Çizelge 4.14	PP ve PE nanokompozitlerinin DSC sonuçları ve OP değerleri.....	102
Çizelge 4.15	PP ve PE nanokompozitlerinin mekanik özellikleri ve OP değerleri.....	105

POLİOLEFİNLERDE OKSİJEN GAZ GEÇİRGENLİĞİNE ETKİ EDEN PARAMETRELERİN İNCELENMESİ

Parahat ATAYEV

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Son yıllarda büyük miktarlarda polietilen (PE) ve polipropilen (PP) malzemelerini içeren poliolefin pazarı, otomobil, dayanıklı tüketim malları, esnek paketlenme ve sağlık endüstrilerindeki gittikçe artan kullanımından dolayı çok hızlı büyümektedir. Polipropilen, polietilen ile kıyaslandığında düşük fiyatlı oluşu ve daha iyi ısısal kararlılık gösterdiğinden dolayı paketlenme uygulamaları için ilgi çekici aday malzemedir. Çalışmamızda poliolefinlerin oksijen bariyer ve diğer özelliklerinin geliştirilmesi için polipropilen ve polietilenden kil ve ZnO kullanılarak nanokompozit üretilmesi ve geliştirilmesi amaçlanmıştır. Nanopartiküllerin optimum miktarını belirlemek için çeşitli oranlarda PP/kil, PE/kil, PP/ZnO, PE/kil ikili nanokompozitleri ve PP/kil/ZnO, PE/kil/ZnO üçlü nanokompozitleri, hazırlanmıştır. Kompozitlerin farklı sıcaklıklardaki oksijen bariyer özellikleri belirlenmiştir. Sonuçlar dolgulu poliolefin malzemelerin dolgusuz poliolefinlere göre daha düşük oksijen geçirgenliğine sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: poliolefin, polipropilen, polietilen, nanokil, nano-ZnO, nanokompozitler, plastik paketlenme filmi, oksijen geçirgenliği, Arrhenius eşitliği

ABSTRACT

INVESTIGATION OF PARAMETERS AFFECTING OXYGEN GAS PERMEATION IN POLIOLEFINS

Parahat ATAYEV

Department of Chemical Engineering

PhD Thesis

Advisor: Prof. Dr. Mualla ÖNER

The polyolefin market, which comprises large volume of materials such as polyethylene (PE) and polypropylene (PP), has experienced highest growth in recent years due to increased utilization in the automobile, consumer durables, flexible packaging and health industries. Polypropylene (PP) is an attractive candidate material for packaging applications because of its low cost and improved thermal stability compared with polyethylene. This research has concentrated on the development of methods for creating clay and ZnO nanocomposites with polypropylene (PP) and polyethylene (PE) for the purpose of improving oxygen barrier and other properties of polyolefins. PP/clay, PE/clay, PP/ZnO, PE/ZnO binary nanocomposites and PP/clay/ZnO, PE/clay/ZnO ternary nanocomposites were produced with different compositions to determine the optimum amount of nanoparticles. The oxygen barrier properties of the composites were determined at different temperature. The results showed that the filled polypropylene exhibits lower gas permeability compared to the unfilled polypropylene.

Keywords: polyolefin, polypropylene, polyethylene, nanoclay, nano-ZnO, nanocomposites, plastic packaging film, oxygen permeability, Arrhenius equation

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde çeşitli yöntemlerle ürünlere dönüştürülen plastik, ürünlerin gerek maliyetini azaltmak gerekse kalitesini iyileştirmek için şekillendirme esnasında bazı katkı ve dolgu maddeleri ilave edilerek üretilmektedir. Plastik filmler, metaller, cam ve kağıt gibi malzemelere göre fiziksel, kimyasal, mekanik ve ekonomik özelliklerindeki avantajlarından dolayı gıda paketlenmesinde artan oranla kullanılmaktadır [1].

Nanoteknoloji son yıllarda pek çok endüstride kullanılmakta ve malzemeler üzerinde iyileştirme çalışmalarında da karşımıza çıkmaktadır. Gıda sanayisinde nanoteknoloji yeni gıda malzemelerinin ve akıllı ambalaj sistemlerinin üretimi şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Özellikle son dönemde geliştirilen nanokompozit ambalajlar gibi ileri teknolojik uygulamalarla gıdaların güvenliği ve raf ömrü daha da uzatılabilmektedir. Tüketiciler nanoteknolojinin gıda yerine gıda ambalajlarında kullanılmasını istemektedirler. Nanoteknolojinin gıda yerine gıda ambalajında kullanılarak uygulanması durumu, tüketiciler tarafından daha çok benimsenmiş olduğu yapılan araştırmaların sonucuna dayanmaktadır.

İnsan sağlığının ön planda tutulması şart olan gıda ve ilaç ambalajlarında kullanılması ve kullanım sonrası imha edilmesi sırasında çevreye zarar vermesi ile tartışmalara neden olan polietilentetraftalat (PET) ve polivinilklorür (PVC) gibi malzemelerin yerine farklı malzemelerin kullanılması konusunda çalışmalar hızla devam etmektedir.

Araştırmalar göstermektedir ki, gıda kalitesinin ve raf ömrünün belirlenmesinde oksijen anahtar rol oynamaktadır [2]. Oksijen geçirgenlik özellikleri, ürünlerin kalitesindeki

değişimi ve ayrıca filmin paketlenme kalitesini belirlemektedir [3]. Nanokompozit malzemelerin; poliamid, polietilen, polistiren, epoksi, poliüretan gibi çok çeşitli polimerlerin kullanılmasıyla hazırlanabilmesi mümkün olmasına rağmen, polipropilen sahip olduğu ucuzluk, ısı kararlılık ve korozyon direnci yüksekliği ile en çok tercih edilen polimer olarak karşımıza çıkmaktadır [4]. Proses tekniklerinin çeşitliliği ile çalışma sıcaklık aralığının geniş olması üretiminin kolaylaşmasını sağlarken, mekaniksel özelliklerinin iyi olması ve termoplastik malzemeler arasındaki fiyat/performans oranının iyi olması polipropileni nanokompozit çalışmaları için en uygun malzeme yapmaktadır [5]. Tüm avantajlarının yanında, oksijen bariyer özelliğinin iyi olmaması, oksijen geçişinin istenmediği uygulamalarda polipropilenin tek başına kullanılmasını kısıtlamaktadır. Bu nedenle oksijen bariyer özelliğini arttırmak amacıyla başka bir malzeme ile beraber kullanılması gerekliliği bulunmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Tüketici bilinçlenmesiyle artan isteklerden biri de gıdanın ilk tazeliğinin korunması yolunda gıdaya katılan korucu madde miktarlarının düşürülmesi ve raf ömrünün geliştirilmesi yönündedir [6]. Tüketicinin bu isteği doğrudan olarak gıdayı saran ve dış etkenlerden koruyan ambalaj malzemesini işaret etmektedir. Sıcaklık arttıkça zamana bağlı kalite kayıpları da artmaktadır. Gıdanın bulunduğu ortamda oksijen varlığı mikrobiyal üremeyi etkilemekte olup bunun yanında gıdalarda yağların acılaşmasına, vitaminlerin parçalanmasına ve et gibi bazı ürünlerde görsel değişimlere neden olmaktadır. Oksijen varlığının sebep olduğu mikrobiyal üremenin önlenmesi ve raf ömrünün uzatılması adına modifiye atmosfer, vakum altında paketlenme yöntemleri kullanılır ve kullanılan ambalajın oksijen ve nem geçirgenliği dikkate alınarak ambalaj seçimi yapılır [7].

Polimer malzemelerden gaz transferi özellikle ambalaj sektöründe, atık arıtma tesislerinde, medikal uygulamalarda ve membran gaz ayırma sistemlerinde önem taşımaktadır. Polipropilen iyi mekanik özellikleri ve güçlü su buharı bariyer özelliği yüzünden ticari olarak oldukça fazla tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, mekanik, fiziksel ve termal yönden gelişmiş özelliklere sahip, çevreyi kirlenme özelliği diğer polimerlerle karşılaştırıldığında daha az olan poliolefinlerin, kil ve

ZnO ile oluşturulan nanokompozitlerin farklı nem ve sıcaklıklarda oksijen bariyer özelliğinin incelenmesi ve bu sayede oksijen geçirgenlik hızına etki eden parametrelerin belirlenmesi hedeflenmektedir. Bu amaçla geliştirilen poliolefinler hem çevre dostu olmasıyla tüketiciye hem de maliyetin azalmasıyla imalatçıya avantajlar sağlayacaktır. Gıdalarda uzun süreli tazelik ve güçlü koruma sağlanması israfı önleyeceğinden ülke ekonomisine ayrıca bir katkı sağlayacaktır.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada katkı kullanılmaksızın ve nano-boyutta katkı maddeleri içeren nanokompozit poliolefin numuneler hazırlanmıştır. Katkı maddesi olarak nano boyutta kil (NK) ve çinko oksit (ZnO) maddeleri kullanılmıştır. Uyumlaştırıcı olarak Maleik Anhidrit (MAH) ve ZnO yüzey düzenleyici maddesi olarak stearik asit (SA) kullanılmıştır.

Nanokompozit hazırlama yöntemi olarak birinci kısımda; polipropilen/kil nanokompozitler eriyik harmanlama metodu kullanılarak termokinetik bir mikser ile karıştırılmış ardından hazırlanan film halindeki numuneler için sıcak-soğuk izostatik pres kullanılmış, ikinci kısımda ise Polipropilen/kil/ZnO nanokompozitleri sanayide çok kullanılan çift vidalı ekstrüzyon kullanılarak karıştırılmış ardından numuneler sıcak-soğuk izostatik pres ile film haline getirilmiştir. Numuneler hazırlandıktan sonra çekilen elektron tarama mikroskobu (SEM) fotoğraflarından boyut dağılım analizi, DSC ile termal analiz ve oksijen geçirgenlik cihazı ile film numunelerinin farklı nem ve sıcaklık durumlarında oksijen geçirgenlik (bariyer özelliği) analizi yapılmıştır. Elde edilen oksijen geçiş hızı (OTR) değerlerinin sıcaklıkla değişiminin Arrhenius yasasına uygunluğu araştırılmıştır.

Poliolefin nanokompozit numunelerin oksijen gazı bariyer özelliği geliştirilirken, mekanik ve termal özelliklerinin korunması gerekmektedir. Bu yüzden polimerlere katılan nano-dolgu maddeleri daha önce yapılan araştırmalar dikkate alınarak optimum oranlarda ayarlanmıştır. Termal, dağılım ve mekanik özellikleri, yapılan DSC, SEM ve mekanik analizleri yardımıyla belirlenmiştir.

POLİMERLER VE KOMPOZİTLER

Polimerlerin farklı türde doğal ya da sentetik dolgu maddeleri ile kolayca harmanlanması işlemi, kompozit malzemeler olarak tanımlanmakta ve yeni malzemelerin ekonomik şekilde üretimine imkan vermesi nedeniyle en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Elde edilen polimer kompozit malzemeler, uzun yıllardır endüstriyel amaçlı kullanımları olmakla birlikte üretim süreçleri ve yapısal özelliklerinin incelenmesi bilimsel olarak devam etmektedir [8].

Kompozit malzeme bileşenleri makroskopik seviyede birleşmektedir ve birbirleri içerisinde çözünmemektedirler [9]. Kompozit malzemelerin avantajı, bileşenlerinin en iyi özelliklerini gösterdikleri halde istenmeyen özellikleri barındırmamalarıdır [10]. Kompozit malzemeler değişik yapısal, fiziksel ve kimyasal özellikteki malzemelerden oluşan çok fazlı katı malzemelerdir. Bu nedenle kompozitler diğer karışım ve alaşımlardan farklıdır. Kompozitler, başta tüketim ürünlerinde olmak üzere gıda, ulaşım ve inşaat gibi çeşitli alanlarda geniş olarak kullanılmaktadır [11, 12].

Kompozitler, kompoziti oluşturan malzemelerin tek başına sağlaması mümkün olmayan ağırlık direnci, geçirgenlik, iletkenlik, biyobozunurluk ve optik özellikler gibi özelliklerde iyileşmeler göstermektedir. Kompozitler, birden fazla malzeme katılarak üretilen malzemeler oldukları için gereksinimlere göre özelliklerinde ayarlamalar yapılabilir. Kompozit malzemenin özel mühendislik beklentilerini karşılaması için optimum tasarımı ve üretim prosesi çok önemlidir. Kompozit malzeme oluşturulurken bir bileşen devamlıdır ve bu bileşen “matris” olarak adlandırılmaktadır, diğeri ise dağılım fazını oluşturan dolgu malzemesidir. Kompozit malzemeler matris fazının doğasına bağlı olarak polimerik, seramik, ve metalik kompozit olabilirler. Genellikle dolgu fazı, matris fazının içine gömülmekte böylece kompozit malzemeye her iki fazın bireysel

özelliklerinden uzak yeni bir özellik kazandırılmaktadır. Polimerler, metal ve seramiklerle oluşturulan kompozit malzemelere bazı avantajlara sahiptir. Bu avantajlar; üretimlerinin kolay olması, hafiflikleri ve şekillendirilebilirlikleri olarak karşımıza çıkmakta ve polimerler bu avantajlar nedeniyle de teknik uygulamalarda genişçe kullanılmaktadır. Diğer taraftan, polimerik kompozitlerin metaller ve seramiklere kıyasla mekanik, modül ve direnç özellikleri daha düşüktür. Polimerlerin ticari önemi ve kullanım oranlarının artması, istenen duruma getirilmesi talebini ortaya çıkarmakta ve böylelikle düşük özelliklerinin devamlı geliştirilmesi için araştırmalar devam etmektedir. Kompozit üretim teknolojisi ile polimerlerin hafifliği ve şekillendirilebilirliği korunurken eksik özellikleri de geliştirilebilmektedir [13].

Çağdaş teknolojiler özel özellikleri olan yeni malzemelere gereksinim duymaktadır. Geçen asırda nanoteknoloji ve nanobilim kullanılarak belirlenen biyomedikal kullanım için yoğun çabalar harcanmıştır [14-16].

Son asırda, artan akademik ve sanayii araştırma grupları araştırmalarını termoplastik ve termoset polimer-tabakalı silikat, polimer-metal oksit ve nanotüpler gibi nanokompozit malzemeler üzerine odaklamışlardır. Bu ilgi, nanokompozit malzemelerin fiziksel, kimyasal, mekanik, termal ve diğer önemli özelliklerinin geliştirilebilme imkanın anlaşılmasıyla ivme kazanarak artmıştır [17].

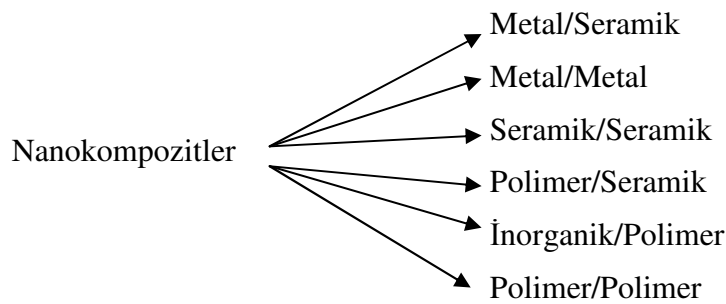
Polimer kompozitler, polimere sentetik veya doğal inorganik dolgu malzemelerin katılmasıyla oluşmaktadır. Dolgular istenen özelliklerin sağlanması ve maliyetin düşürülmesi için katılmaktadır. Günümüzde, polimer kompozitler mühendislik malzemeleri olarak uygulamalarda önemli bir ayrıcalık sağlamaktadır. Mekanik, termal, bariyer ve tutuşma direnci gibi özellikleri geliştirilmiş polimer kompozitler, çok geniş alanlarda çeşitli uygulamalarda kullanılabilmektedir. Ancak bu önemli gelişmeleri sağlamak için talk, kalsiyum karbonat ve fiberler gibi konvansiyonel dolgu malzemelerinin kullanılması aşırı miktarda dolgu malzemesi katılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum katılık veya donukluğun kaybolması gibi diğer istenmeyen özelliklerin oluşmasıyla sonuçlanabilmektedir [18].

Güçlendirilmiş polimer kompozitler doğadan, bileşenlerin özelliklerinden, bileşenlerin büyüklüklerinden, bileşenlerin mikro yapılarından, matris ve dağılmış fazın etkileşiminden etkilenmektedir [19-21]. Kompozitlerin özelliklerinin gelişmesi dolgu

olarak kullanılan malzemenin özelliklerinin geliştirilmesiyle yakın şekilde ilişkilidir. Matris ve dolgu malzemesinin uyumu ve özellikle dolgu malzemesinin en-boy oranları bu bağlamda çok büyük önem taşımaktadır. Dolgunun en-boy oranı özellikle elektriksel, mekanik ve termal özelliklerin gelişmesi için çok büyük önem taşımaktadır. Kil, karbon nanotüpler ve nanofiberler gibi yüksek en-boy oranına sahip ve nano dolgulu polimer kompozitler, multifonksiyonel ve gelişmiş özelliklerinden dolayı çok yoğun ilgi görmektedir. Nano ölçekli ve yüksek en boy oranlı dolgu malzemeleri kendilerinin polimer matrisi içinde nano ölçekli dağılımından dolayı çok az hacimsel miktarda katılması ile dahi önemli gelişmelere sebep olmaktadır. Çok az dolgu malzemesi kullanmanın sonucu olarak son nanokompozit sisteminde polimerde makroskobik homojenlik ve düşük yoğunluk sağlanmasının yanında opaklığı da korunmaktadır. Polimer nanokompozitlerinin bu çeşidi hibrit malzemelerin yeni sınıfı olarak kabul edilmektedir [22].

2.1 Polimer Nanokompozitler

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 [23].



Şekil 2.1 Nanokompozitlerin sınıflandırılması [24]

Nanokompozit terimi, malzeme bilimi ve teknolojisi alanında ve mükemmel malzeme için yeni bir terim olmasına rağmen, nanokompozitler doğa tarafından yüzyıllardır kullanılmaktadır. Karbonhidratlar, yağlar ve proteinler gibi doğal malzemeler ve

polimerler yüzyıllardır kemik ve ağaç gibi güçlü nanokompozitler oluşturmaktadırlar. Nano boyutlu yapıların karakterizasyonu ve kontrolü son yıllarda doğadaki olaylardan esinlenerek araştırılmış ve uygulamaya çalışılmıştır. Böylece nanokompozit teknolojisi sayesinde sentetik polimerlerin yapısal ve fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesi ve güncellenmesi sağlanmıştır [25].

Polimer nanokompozitler, özellikle nano boyutlu kil, silika veya bazı metal oksit dolgu maddeleri ile polimerlerin sentezinden elde edilebilirler. Polimer nanokompozitler yapılarında bulunan organik ve inorganik bileşenlerin özelliklerinden farklı özellikler gösterirler. Bu nanokompozitler termal iletkenlik, termal kararlılık, yüksek refraktif indeks, yüksek mekanik dayanım ve yüksek camsı geçiş sıcaklığı (T_g) gibi özellikler yönünden çoğunlukla hazırlandıkları malzemelerden daha üstün özellikler göstermektedirler. Yapıları gereği organik yapıda polimer kısım ve inorganik yapıda katkı maddeleri içerdiği için, en genel sınıfları organik-inorganik hibrit nanokompozitlerdir [26].

Nano boyuttaki partiküllerin sahip oldukları yüksek spesifik yüzey alanları nedeniyle daha büyük ebatlardaki taneciklere nazaran daha yüksek verimlilik göstermektedirler [27].

1930 yılından beri çeşitli nedenlerden dolayı doğal mineraller termoplastik polimerlerin içine katılmıştır. Genellikle bu katılmanın nedeni son ürünün maliyetini düşürme amacını taşımaktadır. Kalsiyum karbonat, talk, mika, silika, alumina ve magnezyum hidroksit gibi bilinen dolgu malzemeleri ile istenen gelişmeleri sağlamak için yüksek miktarda yüklemeye gereksinim duyulmaktadır. Özellikle polimerin hafifliği ile karşılaştırıldığında, son ürünün ağırlığının artması istenmeyen bir durum oluşturmaktadır. İstenmeyen bu durumun çözümü için, son yıllarda 100 nm'den küçük olan dolgu malzemelerinin kullanımı tercih edilmekte ve bu sayede yeni sınıf güçlendirilmiş termoplastiklerin geliştirilmesi konusu araştırılmaktadır [28, 29].

İlk polimerik nanokompozit malzeme Toyota Merkez Araştırma Laboratuvarlarında geliştirilmiş ve kil/naylon6 nanokompozit malzemeler, tabakalar arası polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiş ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak, malzemenin mukavemet değerlerinde artış olduğu gözlenmiştir. Örneğin, çekme mukavemetinde %40, eğilme mukavemetinde %60, çekme modülünde %68 ve

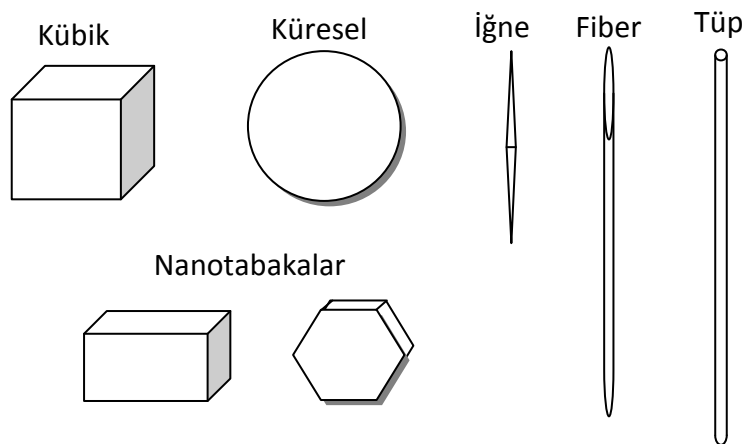
eğilme modülü değerinde %126 artış gözlemlendiği belirtilmiştir [30]. 1989 yılında bu çalışmanın sonuçlarının yayınlanmasından sonra tüm dünyada polimer nanokompozit çalışmaları hızla yaygınlaşmış ve farklı yapıdaki polimerlerin ve dolgu maddelerinin nanokompozit yapısı ve özelliklerine etkilerinin araştırılması yönünde büyük bir ivme kazanmıştır [31].

Nanomalzemesler dağılmış partiküllerin boyutlarına göre üç kategoride sınıflandırılmaktadır

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

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

(c) Nanotabakalar: Üçüncü çeşit nanokompozit ise sadece tek boyutta nanometrik seviyededir. Bu tür nanokompozitlerde dolgu malzemesi bir defter yaprağı gibi yalnızca tek bir boyutta nanometrik seviyededir, diğer boyutlarda ise yüzlerce ya da binlerce nanometre boyutundadır. Killer (tabakalı silikatlar), tabakalı çift hidroksitler (layered double hydroxides (LDHs)), buna örneklerdir [32].

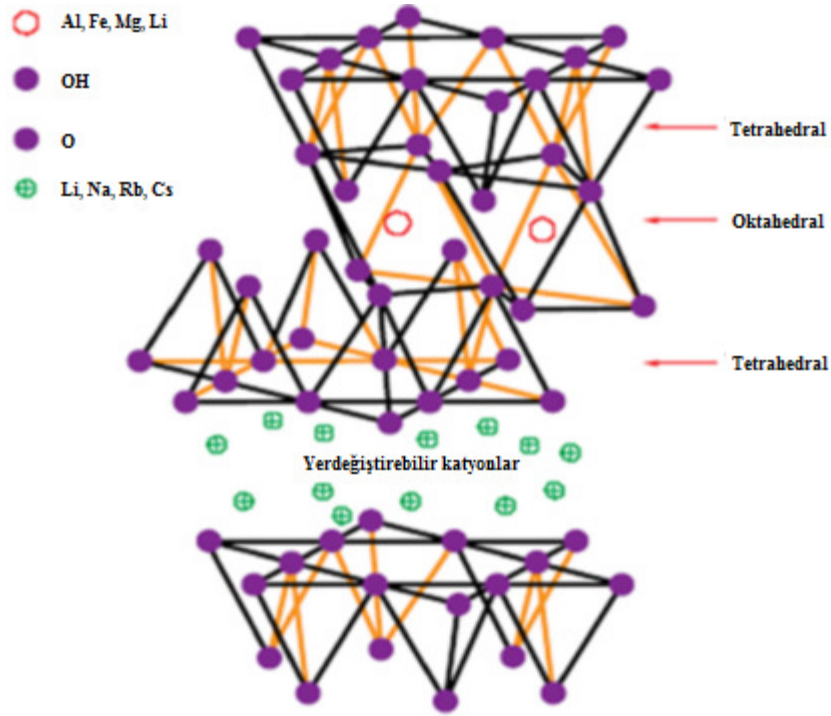


Şekil 2.2 Nanokompozitlerin dolgu malzemesine göre sınıflandırılması [32]

Termoplastik ya da termoset polimerlerin nano boyutlu dolgu maddeleri ile harmanlanarak hazırlanan nanokompozitler başlıca üç ana bileşenden oluşur. Bunlar; asıl malzeme matrisini oluşturan polimer, nano boyutlu dolgu/katkı maddesi ve bazı durumlarda polimer fazı ile dolgu maddesi arasında ara yüzey etkileşimleri sağlamak ya da bu etkileşimleri arttırmak amacıyla kullanılan uyumlaştırıcılardır [32].

2.1.1 Kil Nanopartikülleri

Geçen on yılda, mikro ve makrokompozitlerine ve katkısız polimer matrislerine göre polimer/kil nanokompozitleri, gösterdikleri iyi mekanik özelliklerinden, nem adsorpsiyonundaki azalmasından, tutuşmaya karşı süper direncinden ve geçirgenliğindeki düşüşten dolayı araştırmacılarının çok ilgisini çekmiştir. Kil nanopartikülleri veya başka bir deyişle ince nanopartiküller hidro alüminyum silikatın birkaç türünden oluşmaktadırlar. Her bir türü kimyasal bileşimine ve kristal yapısına göre farklılık göstermektedir [33-39]. Kil nanopartikülleri elektrik, ısı ve kimyasal dayanıma sahiptirler. Örneğin; ısı yardımıyla erime ve çözünme işlemi esnasında organik emici madde ve/veya mekanik olarak karıştırılmış nanokiller, polipropilen matrisine eklenerek polimer yapısının ısı ve kimyasal stabilitesini sağlarlar. Kil nanopartikülleri ayrıca ultraviyole (UV) ışığı bloke etme yeteneğine sahiptirler. Bu sayede içerisine kil nanopartikülleri yerleştirilmiş lifler güç tutuşma, anti UV ve anti korozyon özellikler gösterirler [32].



Şekil 2.3 2:1 yüzeysel silikatın yapısı [40]

Güç tutuşma davranışına örnek vermek gerekirse; naylon 6.6 filmlerine fonksiyonel nanokil ilave edildiğinde, filmlerin ısı açığa çıkarma oranının düştüğü görülmüştür. Montmorillonit nanopartikülleri UV engelleyici olarak da naylon liflerine uygulanmaktadır [41-45]. Nanokil, malzemelerinin dayanım modülünü geliştirici fonksiyona sahiptir. Örneğin kütle kesiri sadece %5'lik bir kilin mekanik özellikleri; %40'lık daha yüksek gerilme mukavemeti, %68 daha yüksek gerilme modülü, %60 daha yüksek eğilme dayanımı ve %126'lık bir artışla elastiklik modülü göstermektedir. Buna ek olarak, yük altında eğilme sıcaklığının (HDT) 65 °C'den 152 °C'ye kadar arttığı görülmektedir. Nano boyuttaki kil parçacıkları, yoğun biçimde ve sıra ile düzenlenmiştir. Dolayısıyla, kompozit madde suya, kimyasallara veya diğer zararlı maddelere karşı bariyer görevi görmektedir [42]. Kil mineralleri polimer kompozit teknolojisinde nanotabaka yapılı partikül dolgu grubuna aittir. Montmorillonit (MMT), hektorit ve saponit polimer nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan iyi bilinen simektittir (smectite). Montmorillonit, kolay elde edilebilirliği, mükemmel yerleşim/dağılım kimyasından, yüksek yüzey alanı ve yüzey reaktifliğinden dolayı geniş kabul edilebilirliği bulunmaktadır. MMT tabakasının en-boy oranı tabakaları kırmadan iyi dağılmış matriste 1000'e kadar çıkabilirken spesifik yüzey alanı 750 m²/g civarına ulaşabilmektedir. Genellikle nanokompozitlerin hazırlanması sırasında kil tabakalarının

küçük plakalar halinde kırılmasından dolayı, MMT'nin en-boy oranı 300-500 civarına kadar düşmektedir [40].

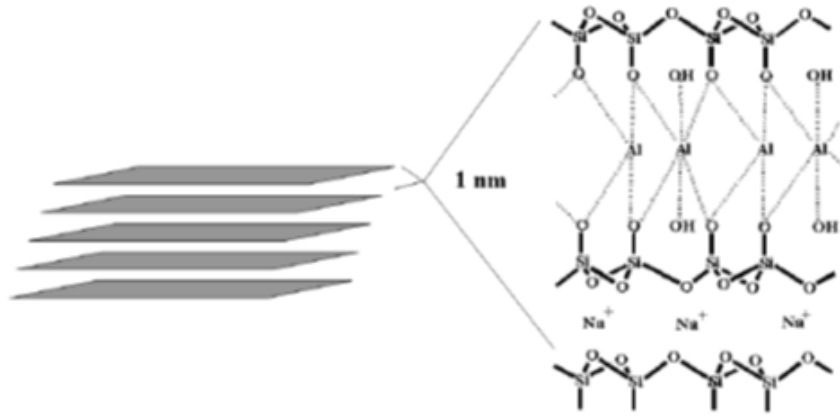
Çizelge 2.1 Simektit (Smectite) killerin kimyasal yapıları, M: monovalent katyon, x: oktahedral tabakada katyonların izomorfik yer değiştirme derecesi

Simektit (Smectite) Killeri	Kimyasal Formül
Montnorillonit	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hektorit	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponit	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

Diğer 1:1 yapılı, 2:1 yapılı (*phyllosilicates*) killer ve mika gibi kil malzemeleri polimer nanokompozitleri için pek sık kullanılmamaktadır. Çünkü dağılma özellikleri bulunmamaktadır ya da kolaylıkla tabakalara ayrılmamaktadırlar [40]. Tabaka üzerindeki yüksek şarj yoğunluğundan dolayı birbirine güçlü bir şekilde bağlı durumdadırlar ve iç tabaka katyonlarının hidrasyonu veya polimer zincirlerinin tabaka aralarına sızması çok zordur, hatta imkânsızdır [46].

Nanopartiküller, Şekil 2.4'te gösterildiği gibi, çok küçük boyutlarda ve yüksek yüzey alanına sahip olduklarından dolayı montmorillonit ve bazı modifiye edilmiş nanokiller; anyonik, katyonik ve nötr boyalar için emici madde olarak da kullanılmaktadırlar. Boya emilimini geliştirmek için emici madde, kompozit oluşturması için polimer matrikse fiziksel olarak eklenir.

Nanokilden yapılmış emici maddenin boya emme yeteneğinden dolayı bu kompozitten yapılmış olan tekstil yüzeyleri çok iyi bir boyanabilme, renk haslığı, boyamada daha az problem gibi özelliklere sahiptirler. Örneğin kil nanopartikülleri polipropilen boyanmasında kullanılmaktadırlar.



Şekil 2.4 Montmorillonit kilinin kimyasal yapısı [47, 48].

Polipropilen lifi içerisinde boyayı çeken kısımlar ve boyayı tutan boşluklar oluşturarak asit ve dispers boyalar ile boyanmayı gerçekleştirirler. Kuantener amonyum tuzu ile modifiye edilmiş kil nanopartikülleri, lif çekilmeden önce polipropilen içerisine ilave edilirler [41, 42].

2.1.2 Metal Oksit Nanopartikülleri

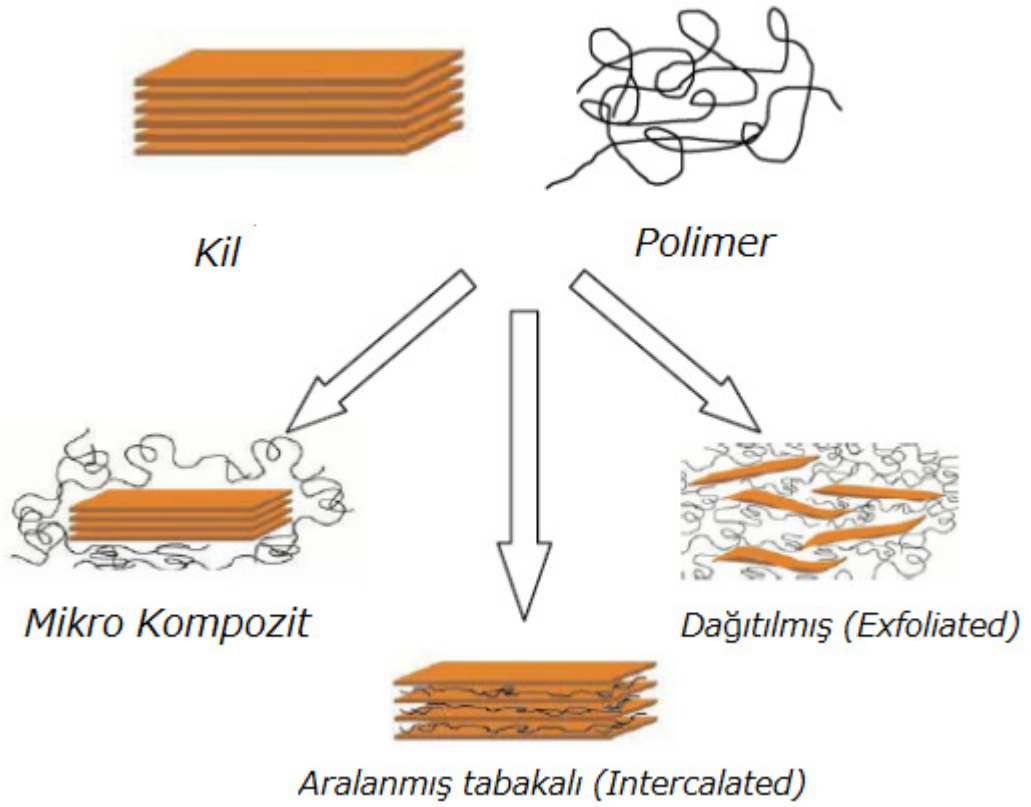
TiO₂, Al₂O₃, ZnO ve MgO gibi metal oksitler fotokatalitik, elektrik iletkenliği, UV absorpsiyonu ve foto-oksidasyon özelliğine sahiptirler [41]. Nanoboyutta metal oksitlerin fotokatalitik etkisi zehirli ve zararlı etkiye sahip kimyasal ve biyolojik yapıları bozmaktadır. Bu sayede vücuttaki bakterilerin oluşturduğu kötü kokular antibakteriyel işlem uygulanmış tekstil ürünleriyle önlenabilir, ya da kendi kendini temizleyen giysiler üretilebilir [49]. Fotooksidasyon özelliği özellikle kimyasal veya biyolojik maddelere karşı koruyucu giysi üretimlerinde kullanılacak kumaşlarda bulaşmaya karşı kullanım açısından son derece uygundur. Metal oksitlerin nanopartiküllerine ilişkin çalışmalar ağırlıklı askeri ve sağlık alanlarındaki kullanımları üzerinde yoğunlaşmıştır. Bunlar arasında antimikrobiyal özellik, kendi kendini temizleyebilme ve UV koruma sayılabilmektedir [43]. ZnO içeren naylon lifleri UV koruma sağlarlarken aynı zamanda lifin statik elektriğinin azalmasını da sağlamaktadırlar. TiO₂/MgO nanopartikülleri içeren kompozit bir lif kendi kendine sterilizasyon fonksiyonunu sağlamaktadır. Fotokatalitik özelliği ile koruyucu giysi yapımında da aktif karbon uygulamalarının yerini almaya başlamışlardır. Metal oksitlerin nano-dolgu malzemesi olarak kullanılabilmeleri için bu nanopartiküllerin yüzeylerini fonksiyonel hale getirilmeye ihtiyaç vardır. Guo ve diğerleri çalışmalarında, Fe₂O₃ ve diğer oksitlerinin tetrahidrofuranın içinde

metakriloksipropil trimetoksi di-fonksiyonel işlemini gerçekleştirmişlerdir. Nano-oksitlerde amaç, maksimum yerleşme ve tamamen dağılma elde edebilmektir [50, 51].

TiO₂'e kıyasla nano-ZnO'nin PP'e katılmasıyla bozunmanın büyük bir bölümü önemli derecede azalmıştır. Bunun sebebi ZnO nanopartiküllerinin UV ışığı karşılama (screening) etkisinin olmasındandır. UV ışınımı bozunmaya neden olmuştur ve bu katkısız PP ile kıyaslandığında şekillendirilebilirliğin önemli derecede düşmüş olduğunu göstermiştir. Öte yandan, nano-ZnO ile hazırlanan nanokompozitlerde şekillenebilirlikte ve bununla beraber gerilme direncinde bazı gelişmeler gözlenmiştir. ZnO miktarı arttıkça UV ışıması içinde modifiye edilen nanokompozitin uzamayla kırılma değerinde artma sağlanmıştır [52, 53].

2.2 Polimer – Kil Nanokompozit Çeşitleri

Üreticiler malzemelerin sertlik, dayanıklılık ve bariyer özelliğini geliştirmek, yanmaya karşı direncini arttırmak ve alevlenme yada tüm bu özellik gelişimlerinden bağımsız olarak basitçe üretim maliyetini düşürmek için polimerlere dolgu malzemelerini katmaktadırlar. Öte yandan, partiküllerin dolgu malzemeleri olarak katılması kırılma ya da donukluk gibi bazı istenmeyen özelliklere de neden olabilmektedir [54]. Polimer-kil nanokompozitlerde, polimer ile kil tabakaları arasındaki etkileşimlere ve ara yüzey ilişkilerine, dolayısıyla kil tabakalarının polimer fazı içindeki dağılımlarına bağlı olarak temelde üç tip mikro yapı tanımlanmaktadır. Bunlar; mikrokompzit yapı, tabakalar arası ya da aralanmış tabakalı nanokompzit yapı (intercalated) ve dağıtılmış nanokompzit (exfoliated) yapılarıdır [55].



Şekil 2.5 Kil tabakalarının polimer fazı içindeki dağılımları.

2.2.1 Mikrokompozit Yapı

Mikro yapıda kompozit oluşumu, polimer ve kil arasındaki yüzey etkileşimlerinin en zayıf olduğu ve kil tabakalarının polimer içinde dağılımının en düşük oranda gerçekleştiği kompozit yapı tipini tanımlamak için kullanılır. Genellikle, gerektiği halde uyumlaştırıcının kullanılmadığı ya da gereğinden daha az kullanıldığı durumlarda karşılaşılan morfolojik yapı bu türdendir ve bu malzemelerden gerçek bir nanokompozit olarak bahsetmek pek mümkün değildir. Bu yapıda tek bir kil tabakasının boyutlarıyla karşılaştırıldığında, çok daha büyük mikro ölçekli dolgu maddelerine yakın boyutlarda topaklanan kil içerdiğinden ve düşük oranlarda dolgu kullanımı (ağırlıkça %3–5) yüzünden polimer-dolgu ara yüzey etkileşimleri zayıflar, bu nedenle de elde edilen kompozitin fiziksel özelliklerinde herhangi bir iyileşme sağlanamaz [31].

2.2.2 Aralanmış Tabakalı Nanokompozit Yapı

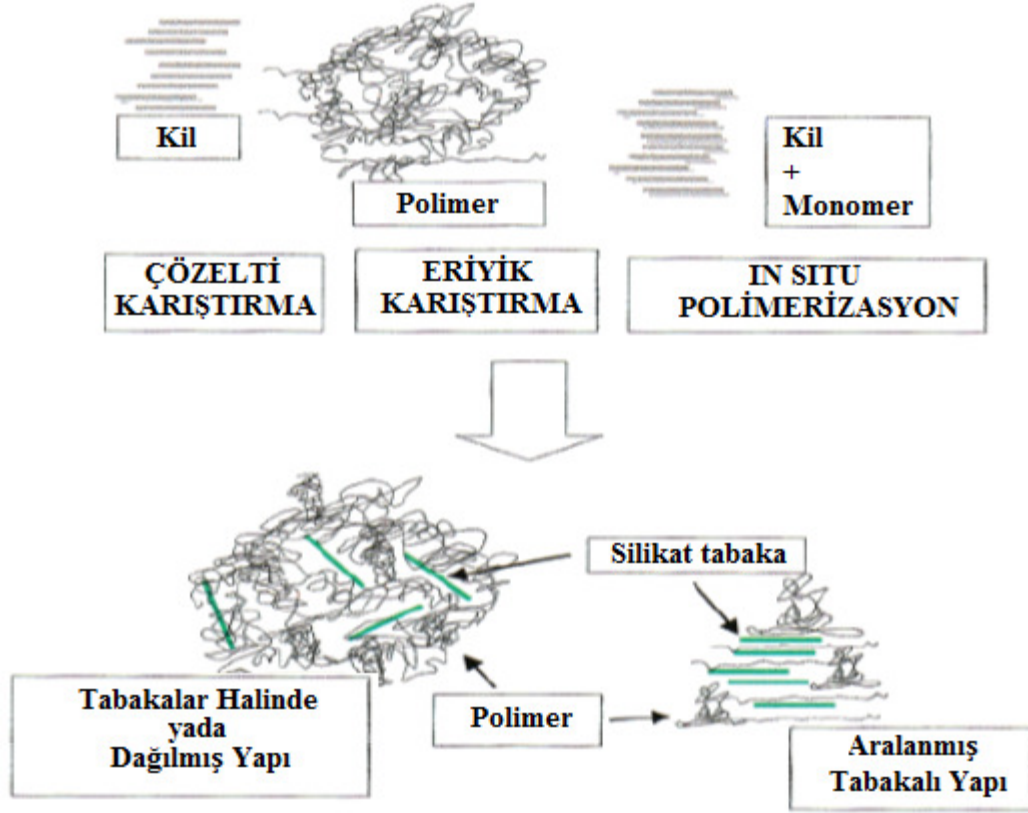
Aralanmış tabakalı nanokompozit yapı, polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği durumdur. Bu yapıda da tabakaların kristal düzenleri halen tam olarak bozulmamaktadır [31]. Aralanmış tabakalı nanokompozit yapı, kil tabakaları arasına az miktarda polimerin girmesi sonucu kil tabakaları arasındaki mesafenin 2 veya 3 nanometre artması ile oluşan yapı şeklindedir. Aralanmış tabakalı nanokompozitler polimerlerin direk araya katılmaları ya da aralanmış tabakalı nanokompozit monomerlerinin “eş-anlı” polimerizasyonu ile sentezlenirler [46]. Aralanmış nanokompozit yapı gösteren polimer/kil nanokompozitlerde, kil tabakalarının genişlemesi yanında, organokilin (org-kilin) başlangıçtaki çoklu tabaka yığınının, proses şartları ve bileşim etkilerine bağlı olarak genellikle daha küçük yığınlar (tactoid) halinde parçalandığı gözlenir [56].

2.2.3 Dağıtılmış Tabakalı Nanokompozit Yapı

Dağıtılmış tabakalı yapı, kil tabakaları arasındaki mesafe 8–10 nanometre veya daha fazla olacak şekilde polimer matris içerisinde tamamen ve düzensiz olarak dağılması ile oluşan nanokompozit yapıdır [57]. Dağılım biçimi polimer-kil etkileşimlerini azami dereceye çıkardığından dolayı oldukça önemlidir. Dağıtılmış yapı sayesinde polimer tabakalar arasındaki yüzeylerle temas edebilmekte; mekaniksel ve fiziksel özellikler üzerinde önemli değişimler göstermektedir [58].

2.2.4 Polimer-Kil Nanokompozit Sentezleme Yöntemleri

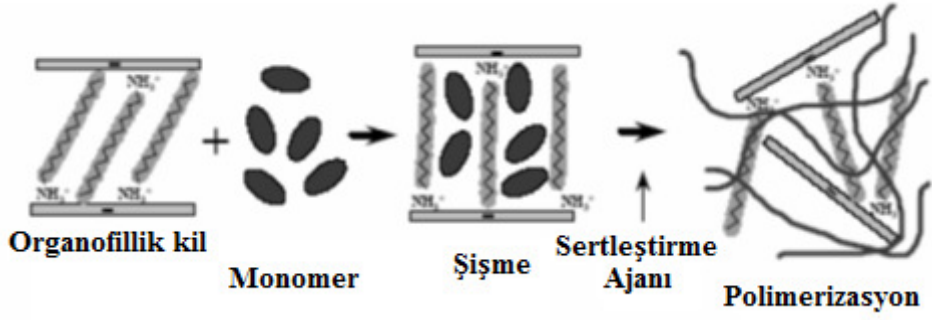
Polimer-kil nanokompozitlerin sentezlenme yöntemleri, eş-anlı polimerizasyon, çözeltide harmanlama ve eriyikle harmanlama metotları olmak üzere üç ana başlık altında toplanabilir.



Şekil 2.6 Çeşitli üretim metotlarıyla üretilen nanokompozit çeşitleri [59].

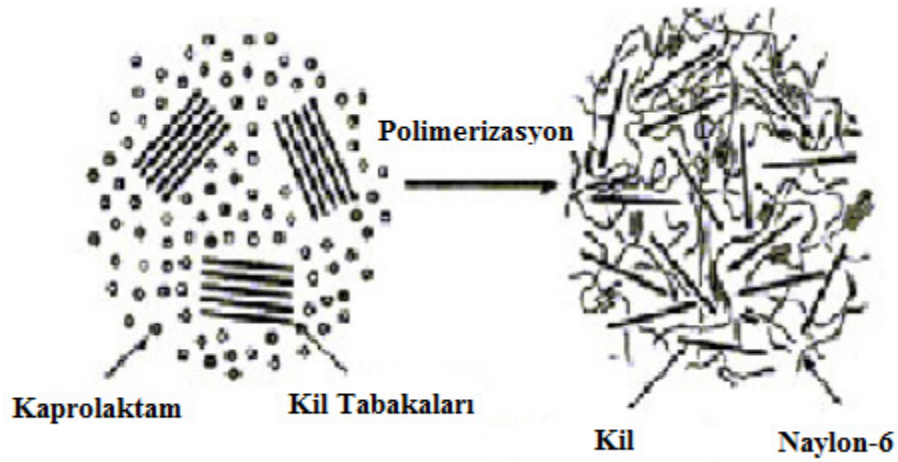
2.2.4.1 Eş-Anlı (In-Situ) Polimerizasyon

Bu yöntemde, öncelikle monomer veya monomerlerin uygun ortamda ve şartlarda (çözelti fazı vs.) kil tabakaları arasına difüzyonu sağlanır. Daha sonra kil tabakaları arasındaki monomer veya monomerlerin uygun reaksiyon şartları (sıcaklık, radyasyon vs.) ve/veya kimyasallar (başlatıcı sistemleri vs.) etkisiyle polimerizasyonu sağlanır. Böylece elde edilen polimerin, zincir büyüme reaksiyonları sırasında kil tabakalarını zorlayarak açması sağlanarak kil tabakalarının polimer matris içinde dağıtılması mümkün olmaktadır [31]. Toyota araştırma grubunun hazırladığı ilk Naylon 6-kil nanokompoziti de, “kil tabakaları arasına monomer (ϵ -kaprolaktam) difüzyonu ve eşanlı polimerizasyon” yöntemine göre hazırlanmıştır.



Şekil 2.7 In-Situ polimerizasyon metodu.

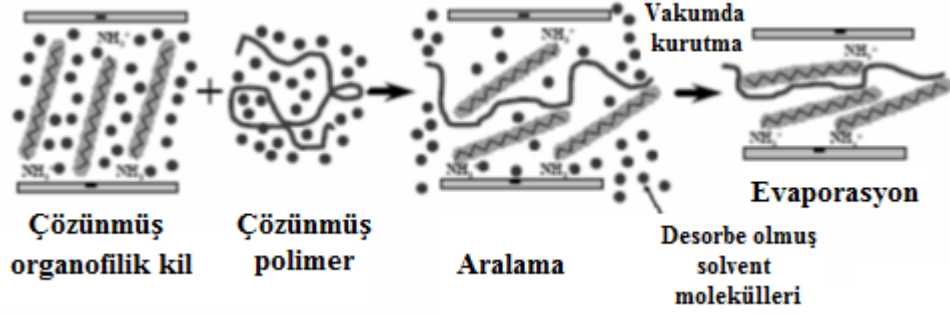
Monomer moleküllerinin polaritesine, organokilin yüzey modifikasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak, monomer yutma basamağı belirli miktarda süre gerektirebilmektedir. Monomer molekülünün tabakalar arasına difüzyonu kilin yüksek yüzey enerjisi ve polar monomer arasındaki uyuma bağlı olarak denge durumuna ulaşana kadar devam etmektedir [60].



Şekil 2.8 Eş-Anlı polimerizasyonda polimer-dolgu maddesi dağılımı

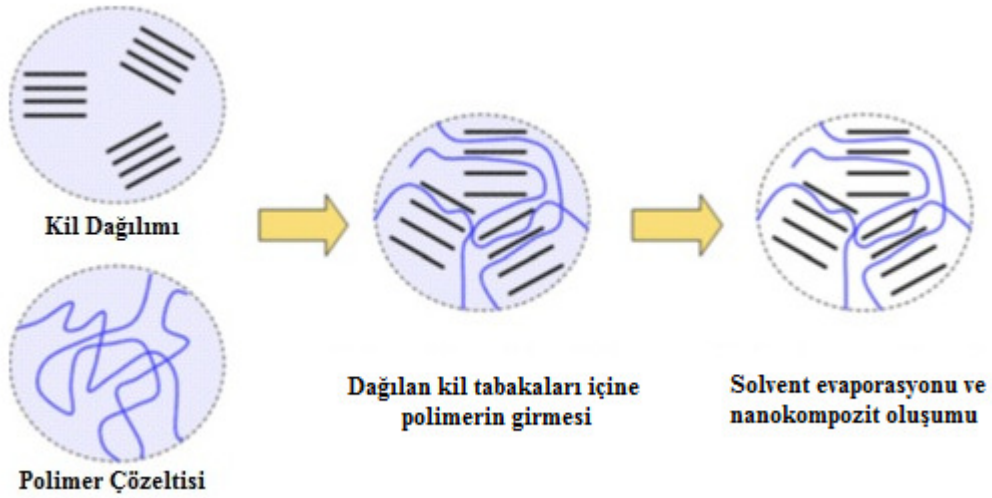
2.2.4.2 Çözeltide Harmanlama Metodu

Çözeltide harmanlama metodu, polimerin çözünür, silikatın da şişebilir olduğu çözücü sisteminin temel olduğu yöntemdir. Öncelikle tabakalı silikat; toluen, kloroform veya su gibi çözücülerde şişirilmektedir. Ardından silikat çözeltisi polimer ile karıştırılarak, polimerin silikat tabakaları arasındaki çözücü ile etkileşimi gerçekleşir. Çözücü buharlaştırıldığında polimer silikat nanokompozit yapısı elde edilmiş olur [61].



Şekil 2.9 Çözelti harmanlama metodu [62].

Polimerlerin çözelti ortamında org-kil ile karıştırılmaları kil tabakaları arasında polimer zincirlerinin difüzyonu ve kil tabakalarının polimer içinde dağılımı için termodinamik açıdan en uygun proses olmasına karşın, ticari polimer şekillendirme yöntemlerine göre oldukça zor ve fazla miktarda organik çözücü kullanımı gerektirdiğinden ekonomik olmaması nedeniyle fazla tercih edilmemektedir. Bu yöntem, daha çok lâteks ve boya formülasyonlarına katılan kil katkıların dispersiyonunda önemli bir kullanım alanı bulmaktadır [31].

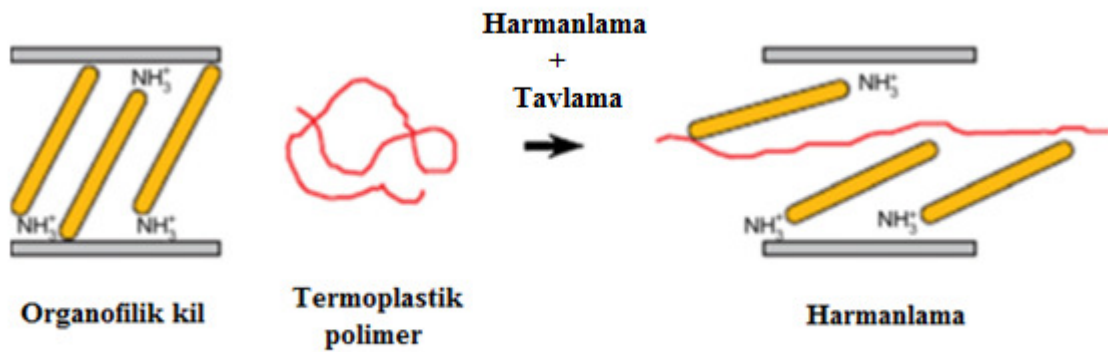


Şekil 2.10 Çözelti harmanlama metodunda polimer-dolgu maddesi dağılımı

2.2.4.3 Eriyikle Harmanlama (Melt Intercalation) Metodu

Bu yöntem, polimerin erime sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta (eriyik halde), organik silikat ve diğer bileşenlerle çift vidalı ekstrüder veya diğer durağan karıştırıcılar (static mixers) kullanılarak gerçekleştirilir. Son yıllarda polimer/silikat nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan eriyik fazda karıştırma yöntemi bir standart haline gelmiştir.

Çözelti içinde gerçekleştirilen yöntemlerde, silikat molekülleri çok miktarda çözücü absorblamak zorunda kalmaktadır. Eriyik faz yönteminde hiç çözücü kullanılmıyor olması, yöntemin endüstriyel uygulamalarını hem daha çevreci hem de daha ekonomik hale getirmektedir [61]. Eriyikte harmanlama yönteminin pratik ve ekonomik olması yanında, ekstrüzyon gibi sürekli çalışan ticari plastik şekillendirme proseslerinde genellikle malzemenin ekstrüderde kalma zamanının kısa oluşu ve bu durumun etkin ve homojen bir kil-polimer karışımı oluşumu ve kil tabakalarının polimer yapı içinde tamamen dağılmasını sınırlaması gibi sorunlar da mevcut bulunmaktadır [31].



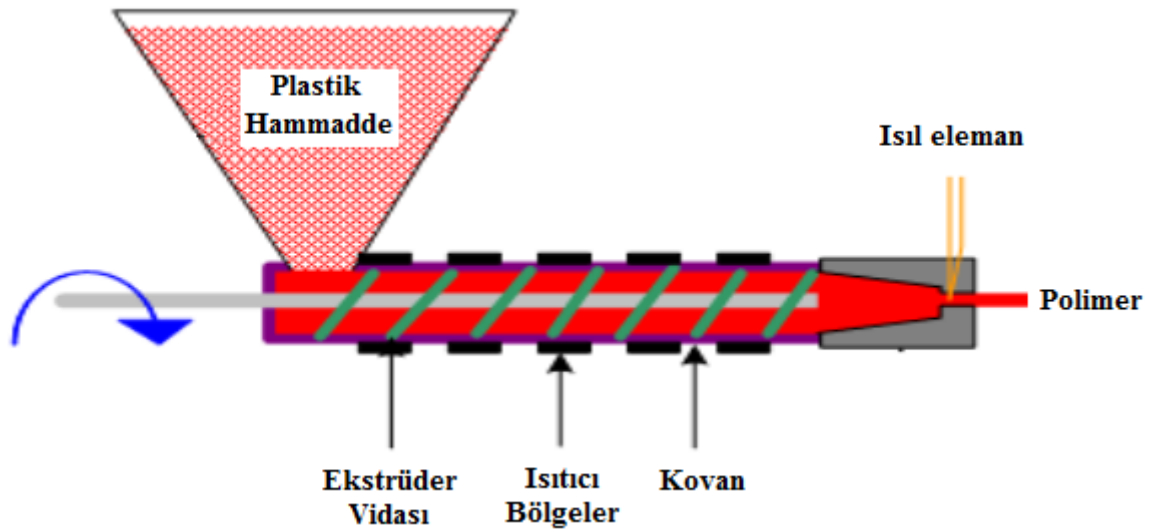
Şekil 2.11 Eriyikte harmanlama nanokompozit hazırlama metodu [63, 64].

Nanokompozit sentezinde genel bir yöntemin bulunmamasının başlıca nedeni sistemler arasındaki fiziksel ve kimyasal farklılıklarla yöntemlerde kullanılan ekipmanların birbirinden farklı olmasıdır. Her polimer sistemi, istenilen ürün özellikleri ve proses verimliliğine dayalı olarak farklı proses koşulları gerektirmektedir. Bu farklılıklardan dolayı da çalışmaların sonuçları birbirine eşdeğer olmamaktadır. Eriyik fazda karıştırma yönteminin en önemli avantajlarından biri de sanayide çok kullanılmakta olan ekstrüzyon ve enjeksiyon gibi çalışır sistemlere kolayca uygulanabilir olmasıdır [61].

Ekstrüksiyon Sistemi

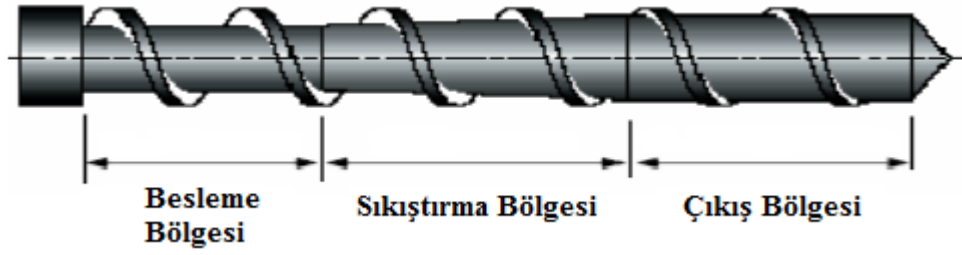
Termoplastik malzemelerin şekillendirilmesinde en çok kullanılan yöntemlerden biri polimeri ekstrüksiyon işlemiyle şekillendirmektir. Ekstrüksiyon işleminde hammadde polimere termal ve mekanik etkilerle son ürünün kullanım amacına uygun şekil

verilmektedir. Plastiklerin ekstrüzyon işleminin temelinde, belli bir hacim içinde sonsuz vida olarak dönen vida veya vidaların, katı haldeki polimeri giriş bölgesinden, çıkış tarafına doğru eriterek taşıması ve eriyik hale gelen polimerin şekillendirilmesi bulunmaktadır [65]. Termoplastik malzemelerin ekstrüzyonu için ilk makine 1935 yıllarında Paul Troseter tarafından Almanya’da yapılmıştır [66].



Şekil 2.12 Ekstrüder [8].

Polimer ekstrüdere besleme hunisinden çoğunlukla katı halde tanecik, toz, geri kazanılmış ürünler için kırılmış yonga olarak beslenmektedir. Bazı özel proseslerde eriyik olarak beslenmesine de rastlanılmaktadır [65]. Plastik malzeme, vida kovanı boyunca, kovan etrafındaki ısıtıcılar ve vidanın dönmesi ile içeride oluşan “kesme (shear) kuvvetleri” ile ısınarak ileri doğru hareket eder. Plastiğin sıkışması için vida dişlerinin derinliği vida boyunca azalmaktadır. Ekstrüder çıkışında plastik eriyiği istenilen şekilde bir plastik malzeme (ekstrüdat) oluşturulmak üzere bir kalıptan geçirilmektedir [66]. Ekstrüderin besleme ve çıkış bölgeleri arasında üç farklı bölge bulunmaktadır. Bunlar giriş bölgesi, sıkıştırma ya da erime bölgesi ve çıkış bölgesidir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Ekstrüder vidasının farklı işlem bölgeleri [67].

Vidanın içinde döndüğü silindirik hacim dış kısmından elektrikli ısıtıcılar vasıtasıyla polimerin erimesini sağlayacak sıcaklıklara ısıtılır. Polimer ekstrüder içinde ilerledikçe vida ile ekstrüder iç çeperi arasındaki sıkışma etkisine maruz kalır ve bu sıkışmadan dolayı oluşan kuvvetler malzemenin erimesine ve homojen olarak karışmasını sağlamaktadır. Besleme bölgesinden çıkış bölgesine doğru ilerledikçe sıkıştırma etkisi artmaktadır. Bunun başlıca sebebi vida kalınlığının sıkıştırma ve çıkış bölgelerinde daha fazla oluşu ve gövde cidarı ile vida arasındaki hacmin azalmasıdır. Vidanın sürüklemesi etkisiyle ekstrüder çeperine sürtünen polimer tanecikleri bir miktar ısı oluşturmaktadır. Önce iç çeperle temasta olan polimer partikülleri erir ve çeperde bir eriyik polimer filmi oluşur. Bu eriyik film, vida tarafından vida adım boşluklarını dolduracak yönde sürüklenmektedir. Bir süre sonra vida adım boşluğu tamamen erimiş polimerle dolmakta ve eriyik tabakası adım boşluğundan daha kalın hale gelmektedir. Vidanın yüzey sıcaklığı polimerin erime sıcaklığının üstüne çıktığında çeperdeki erimiş filmin oluşum mekanizmasının aynısı vida yüzeyinde gerçekleşmektedir [65].

2.3 Poliolefin Nanokompozitler

Polimer nanokompozitlerin üretiminde termoplastik ve termoset sınıfı polimerlerden birçoğunun kullanımı mümkündür. 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. Poliolefin nanokompozitlerin hazırlanması alanındaki çalışmaların önemli bir kısmı üstün fiziksel özelliklere sahip polipropilen/ kil nanokompozitlerinin üretimi konusunda yoğunlaşmaktadır [66-71]. Bunun yanında,

polietilen (HDPE, LDPE, LLDPE) kil nanokompozitlerinin üretimi ve fiziksel özelliklerinin karakterizasyonu konusunda da birçok çalışmalar mevcuttur [71-75],

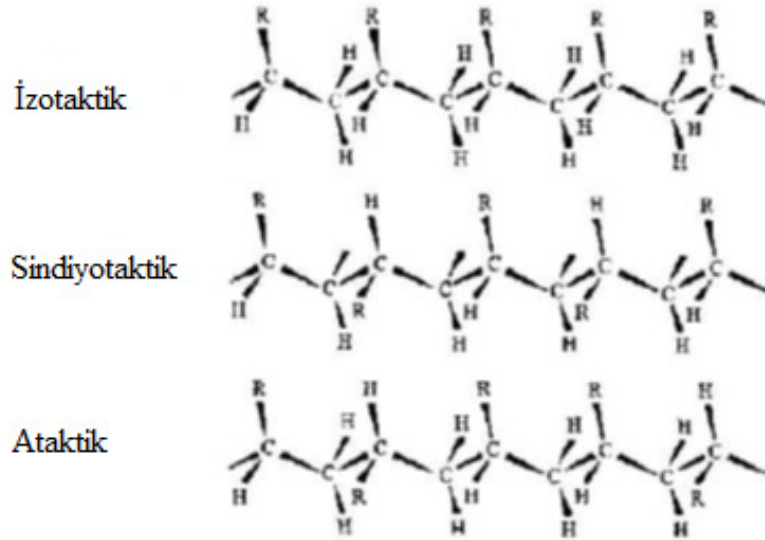
2.3.1 Polipropilenin Yapısı ve Özellikleri

Polipropilen ilk kez 1957 yılında “Motecatini” tarafından endüstriyel kullanıma sunulmuştur. 1968 yılına kadar kullanım alanlarının artması ve maliyetinin düşürülmesini sağlayan çalışmalar sürmüştür ve bu tarihten sonrada üretim ve kullanımı hızla artmıştır [65].

Polipropilen sert ve ısıya dayanıklı bir plastiktir. Yüksek gerilme dayanımına sahip oluşu, neme ve kimyasallara karşı dayanımının yüksek oluşu nedeniyle polipropilen, boru ve boru bağlantı parçaları üretiminde üstün ve vazgeçilmez bir polimerdir [65]. Propilen gazının basınç altında, titan esaslı Ziegler–Natta katalizörleri ve trietil alüminyum bazlı katalizör kullanılarak polimerleştirilmesiyle üretilen polipropilen yarı kristal yapıda bir plastiktir. Son zamanlarda ürün özelliklerini daha da geliştiren özel katalizörler de kullanılmaya başlanmıştır. Polipropilen üretiminde, çözelti fazı, gaz fazı ve bulamaç gibi temel polimerizasyon işlemlerinden yararlanılmaktadır [81].

2.3.1.1 Polipropilenin Avantajları

Polipropilen (PP), propilen monomerlerinden üretilen termoplastik bir poliolefindir. Propilen, petrol rafinesinde ürün olarak elde edildiğinde gaz halinde bulunmaktadır. Propilen monomerlerinin üretimi kataliz varlığında, ısı ve basıncın kontrol altında tutulduğu şartlarda gerçekleştirilmektedir [82, 83]. Polipropilen, K. Zieglerin başarılı bir stereo-özellikli katalizör elde ettiği çalışmasından sonra ilk olarak 1954 yılında G. Natta’nın araştırma grubu tarafından üretilmiştir. Bu katalizörler, küvvet veya moment etkisi altında şekil değiştirmeyen malzemeler için kullanılan polipropilene çeşitli yapısal özellikler kazandırmaktadır [79, 80, 84].



Şekil 2.14 Polipropilenin stereokimyasal konfigürasyonları

Polipropilenin stereo-kimyasal özellikleri “taktiklik” terimi ile açıklanmaktadır (Şekil 2.14). Yaygın olarak polipropilen ticari alanda yüksek taktikliği ile tanınmaktadır ve “yüksek izotaktik bileşen” olarak isimlendirilmektedir. Taktiklik bazı fiziksel, mekanik ve termal özellikler açısından istenen yapıdır. Ataktik malzemeler yumuşak, sakızimsı ve genellikle yapışkanlık istenen uygulamalarda tercih edilmektedir. Sindiyotaktik PP geniş kullanım alanına sahiptir ve izotaktik PP’e göre kristallliği azdır [74].

İzotaktik polipropilen (iPP) en çok bilinen hammadde termoplastiklerinden biridir ve dünyada üretilen poliolefin türlerinin %20’sini oluşturmaktadır. PP’nin yüksek izotaktikliği, gelişmiş mekanik özellikleri, daha kısıtlı moleküler ağırlığı dağılımı ve yüksek berraklığa sahip olması polimerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin dengelenmesine sebep olmaktadır. Bunların yanında çevre dostu (geri dönüştürülebilir) olması ve düşük maliyeti gibi avantajları ise polipropilenin kullanılmasını daha cazip hale getirmektedir. Örneğin düşük maliyeti, düşük yoğunluğu, yüksek termal stabilitesi ve korozyona karşı direncinden dolayı iPP fiberler, gıda ambalajlama filmleri, şişe ve tüp üretimi gibi birçok uygulamalarda genişçe kullanılmaktadır [85]. Ancak stereo-düzenliliğin (stereoregulatory), bu avantajlara rağmen, uygulamalarında yetersizlikler de bulunmaktadır. Örneğin kırılmanın başlamasına (çatlak oluşması) karşı direnci yüksek de olsa, kırılmanın yayılmasına karşı iPP matrisinin direnci çok düşüktür. Bu yüzden kırık ya da mekanik yetersizlik oluştuğunda matris kolayca kırılmaktadır. Özellikle düşük sıcaklıklarda, bu çok büyük

sorun haline gelmektedir. Bu olayı çözmek için iPP genellikle elastomerler ile modifiye edilmektedir. Ancak bu durumda da PP'in sertlik ve termal özellikleri düşmektedir. Nanokompozitlerin formülasyonu tüm özelliklerin optimum durumda elde edilebilmesi için yeni malzeme türlerini ortaya koymaktadır [86].

Polipropilen, yüksek-hacimli eşya plastiği olarak da bilinmektedir. Mekaniksel strese maruz bırakılmadığı durumlarda daha yüksek sertlik ve sıcaklıklara karşı direnç sergiler. Üstelik polipropilen, yorgunluk direnci, kimyasal direnç, çevresel stresle çatlama direnci, deterjan direnci, sertlik ve temas saydamlığı sağlamasında iyi özellikler göstermesinin yanı sıra enjeksiyonla biçimlendirme ve ekstrüzyon gibi farklı yöntemlerle üretilebilirliği konusunda kolaylık gösterir. Rengi opak ve beyaz olmasına rağmen birçok renge boyanabilir [80]. Çok iyi elektriksel özellikleri sahip olan PP, kimyasal maddelere karşı da iyi direnç gösterir. Suya ve sıradan çözücülere dirençlidir. Halojenli çözücülerde biraz şişse de hafif ısıtılarak bu çözücüler uzaklaştırıldığında yine eski halini alır. Asit, alkali ve tuz çözeltilerine dirençli olmakla beraber nitrat asidi, peroksitler, sulu aktif klor bu polimeri etkiler. Hava ve ışığa karşı direnci vasat derecededir. Ancak bazı dolgu maddeleriyle bu direnç daha da artırılabilir. Polimere katılan %2 oranında karbon siyahı ile UV ışıma direnci 20 yıl korunabilir. Polipropilen bir termoplastik ürün olarak birçok biçimlendirme süreçlerine uygun düşer. Levha, film, profil ve tel haline getirilebilir. Enjeksiyonla parça yapımına da çok elverişlidir. İyi işlendiğinde parlak bir yüzey elde edilir. Kolayca kaynak edilebilir, talaşlı işlenir. Yüzey hazırlığı yapılarak uygun yapıştırıcılarla yapıştırılabilir, baskı ve markalama yapılabilir [87].

2.3.1.2 Polipropilenin Kullanım Alanları

Üretilen polipropilenin yaklaşık yarısından fazlası enjeksiyon kalıplama metoduyla şekillendirilen parçalar olarak kullanılmaktadır. Sıcak su boruları, boru bağlantı elemanları, otomobil parçaları, radyo televizyon kasaları, paketleme kutuları gibi birçok alanda kullanımı mevcuttur [65].

Polipropilenin en yaygın olarak kullanıldığı alanların başında esnek ambalajlar gelmektedir. Çift yönlü gerdirilmiş polipropilen filmlerin kullanım alanlarını üç alanda toplamak mümkündür. Bunlar; gıda başta olmak üzere, tütün ve tekstildir. Gıda

ambalajlama sektöründe özellikle cips ve bisküvi ambalajı olarak kullanılan esnek polipropilen ambalajların kullanımı polipropilen filmlerin özelliklerinin geliştirilmesi ile artmıştır. Günümüzde polipropilen gıda ambalaj malzemesi olarak şekerlemeler, kurutulmuş meyveler, kuruyemişler, unlu mamuller, kahve, kakaolu ürünler ve benzerlerinin ambalajlanmasında başarı ile kullanılmaktadır [81].

Polipropilen birçok makine ve beyaz eşya parçaları ile otomotiv sanayinde kopolimer olarak akümülatör gövdesi yapımında kullanılır. Sağlık hizmetleri için enjektörlerle birçok hastane araç gereçleri polipropilenden elde edilir. Elektrik alanında kablo, ayakkabı sanayinde topuk, ince ve kalın lif, halat, boru, levha ve köpük malzeme yapımında polipropilenden yararlanılır. Makine halılarında arka yüzeyde dokuyu sağlamlaştırmak için de amorf polipropilen kullanılır [87].

2.3.1.3 Polipropilen – Kil Nanokompozitler

Toyota Grup tarafından geliştirilen naylon/kil nanokompozitlerin başarısından sonra polimer matrislerde dolgu malzemesi olarak kil kullanımı oldukça geniş alanlara yayılmaya başlamıştır. Nanokompozitler, poliamid, polietilen, polistiren, epoksi, poliüretan gibi çok çeşitli polimerler kullanılarak hazırlanabilirken polipropilen bunların arasında sahip olduğu düşük fiyatı, yüksek termal stabilitesi ve korozyona olan direncinden dolayı en çok tercih edilen polimerdir [88]. Ayrıca kolay üretilebilir olması, sahip olduğu iyi mekaniksel özellikleri, proses tekniklerinin çeşitliliği ile çalışma sıcaklık aralığının geniş olması bütün termoplastik malzemeler arasında en iyi fiyat/performans karakteristiği polipropileni en uygun malzeme yapmaktadır [57].

Günümüzde artık PP'in sertlik, dayanıklılık, katılık, kimyasal direnç ve bariyer gibi özelliklerini geliştirmek için inorganik dolgu malzemeleri kullanılarak geliştirilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır [89]. Talk, mika, kil ve kalsiyum karbonat gibi inorganik dolguların PP'in fiziksel, mekanik özelliklerini düzeltme etkileri dolgu boyutuna, en-boy oranına, şekline, etkileşimlerine, yüzey karakterizasyonlarına ve dağılma derecesine güçlü bir şekilde bağlıdır [90-92].

TiO₂, CaCO₃, kil ya da ZnO gibi nano katkı maddeleri, kaplama, paketleme gibi çeşitli plastik malzemelerin bariyer özelliğini, mekanik veya termoplastik özelliklerini

geliştirmek için katılmaktadır. Bu dolgu maddeleri çeşitli uygulamalarda PP ile proses halinde iken çok fazla kullanılmaktadır [93].

2.3.2 Polietilen Nanokompozitler

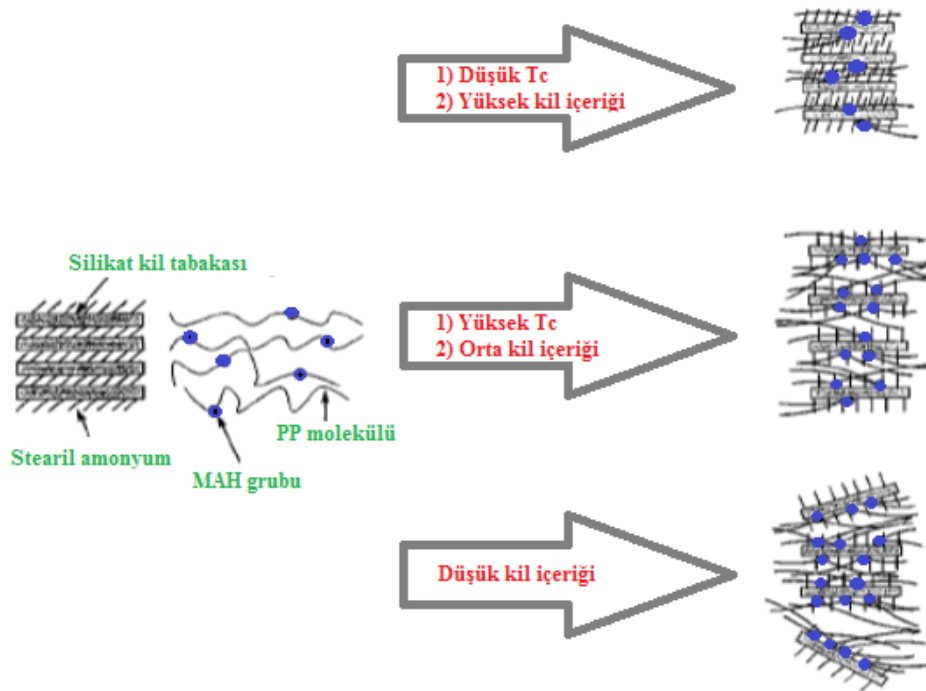
Nanokompozit hazırlanmasında çok genişçe kullanıma sahip olan polyolefin olan polietilen (PE), gıda paketlenmesinde kullanılan ilk plastiklerden biridir. Alexandre ve ark. PE/tabakalı silikat nanokompozitlerini [94] polimerizasyon-dolgu tekniğiyle hazırlamışken, Shin ve ark. [95] eş anlı polimerizasyon ile hazırlamışlardır. Wang ve ark. [96–98] LLDPE/kil nanokompozitlerini polar olan MAH ile kaplayarak gelişmiş özelliklerde nanokompozit elde etmişlerdir. Aynı zamanda Gopakumar ve ark. da PE/kil nanokompozitlerini erimeyle harmanlama metodunda hazırlamış ve izotermal kristalizasyon hızlarını incelemişlerdir [99].

2.4 Uyumlaştırıcı Ajan

Polimer nanokompozitlerin üretiminde, hidrofilik kil tabakaları ile organik polimer zincirleri arasındaki uyumsuzluğu giderebilmek ve dolgu-polimer ara yüzey etkileşimlerini arttırmak amacıyla, bileşenler arası ara yüzeyde uyumluluk sağlayacak katkıların kullanımı gerekebilmektedir. Özellikle poliolefinler gibi apolar yapılı ve ana zincir üzerinde herhangi bir reaktif grup içermeyen polimerlerin nanokompozitlerinin üretiminde, ana matrisin yapısına benzeyen ve uyumlaştırıcı (compatibilizer) olarak tanımlanan bu polar/reaktif polimer ya da bileşiklerin kullanımı zorunludur [31]. Bu uyumlaştırıcı ajanlar kil plakalarının etkili bir şekilde polimer eriyiği içinde karışması ve dağılmasını sağlamaktadır. Ayrıca, alkil amonyum gibi organik kilin yerdeğişimi yaparak modifiye edilmesi gerekmektedir. Organofilik kil partikülleri böylece organik iyonların yüksek serbest hacminden dolayı genişlemiş kristalin yapıya dönüşmektedir. Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında uyumlaştırıcı olarak kullanılan bileşiklerin kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri ve nanokompozit bileşimindeki oranları kil dağılımı ve elde edilen nanokompozitlerin fiziksel özellikleri üzerinde de doğrudan etkilidir [31]. Polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılacak uyumlaştırıcı ile ilgili literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Lopez ve diğerlerinin yapmış olduğu çalışmada, polipropilen-kil nanokompozitler için uyumlaştırıcı olarak iki farklı uyumlaştırıcı ve iki farklı kil kullanılarak uyumlaştırıcı ajanların kil dağılımı üzerine

etkisini araştırmışlardır [100]. Kawasume ve diğerlerinin çalışmalarında PP/kil nanokompozitini eriyikle karıştırma yolu ile hazırlamak için uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit ile modifiye edilmiş PP oligomerlerini kullanmışlardır. Kil plakalarının dağılımı MAH'ın PP matrisinin içinde iyi karışmasına bağlı olarak değişmiştir. Hasegawa ve diğerlerinin çalışmalarına göre, PP oktadekil amin ile modifiye edilmiş ve montmorillonit kil hazırlamak için uyumlaştırıcı olarak MAH-g-PP kullanmışlardır ve silikat tabakaları kısmen mono tabakalar halinde dağıtıldığı gözlenmiştir [101].

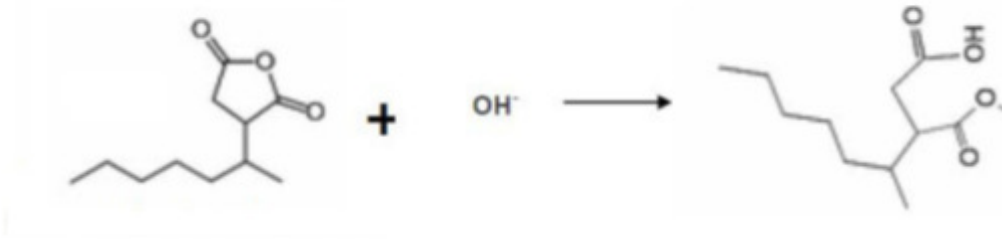
Kil hidrofilik yapıya ve polipropilen de hidrofobik yapıya sahip olduğu için, PP-kil nanokompozitini hazırlamak oldukça zordur. Bunu gerçekleştirmek için çeşitli yöntemler bulunmakla beraber üçüncü bir malzeme olarak uyumlaştırıcı kullanmak özelliklerin optimum olması bakımından çok önemlidir. Yapılan çalışmalar sonucu anhidrid (MA)-grafted PP oligomerler en uygun uyumlaştırıcılardan biri olarak tercih edilmektedir. Ayrıca aşırı miktarda katılan MAH, PP ile kil arasındaki uyumlaşma derecesini düşürmekte olduğu tespit edilmiştir [102].



Şekil 2.15 Uyumlaştırıcı miktarının polimer-dolgu kompozitlerine etkisi [103].

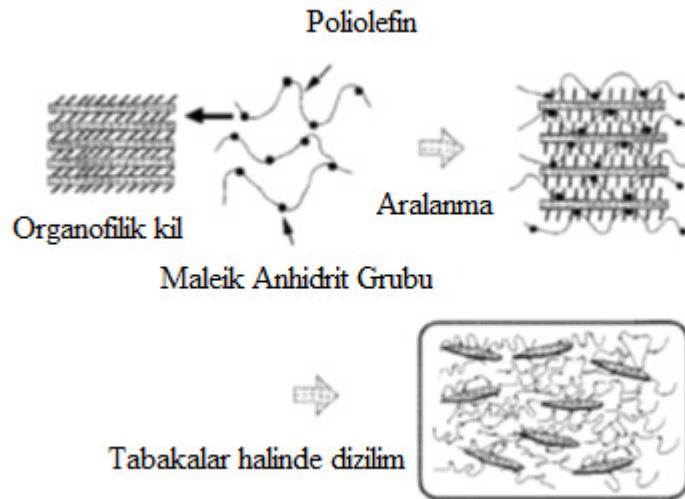
2.4.1 Maleik Anhidritin (MAH) Fonksiyonlaştırılması

Maleik Anhidridin fonksiyonu matris ile dolgu maddesi arasında uyumlaştırıcı görevini yapmaktadır. Anhidridin polar karakteri, silikat yüzeyinin etkinliğini arttırmaktadır. Aralanma için esas itici güç, maleik anhidrit grubunun arasında güçlü hidrojen bağlarının olmasıdır. Silikokarboksil (-COOH) ya da hidroksil (-OH) gruplar MAH'ın hidrolizi sonucu oluşmaktadır ve silikatların oksijen grubu Şekil 2.16'de gösterildiği gibi gerçekleşmektedir [104, 105].



Şekil 2.16 PP-g-MAH'ın yapısı ve hidroksil gruplarıyla reaksiyonu

Polar etkiye sahip PP-g-MAH silikat tabakaları arasına aralanabilmekte ve polipropilen makro moleküllerinin girmesi için genişletmekte ve fazlar arası uyumlaştırıcı görevini sağlamaktadır. Şekil 2.17 kilin galerileri içine PP-g-MAH'ın aralanma prosesini göstermektedir.



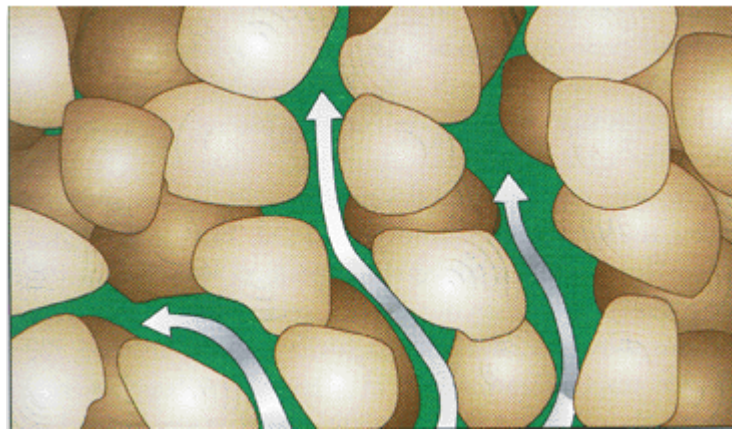
Şekil 2.17 PP-MAH aralama prosesinin şematik gösterimi [60].

Polimerin eksik özellikleri nanokompozit teknolojisi sayesinde geliştirilebilir. Bu özellikler mekanik, termal, bariyer, şekillenebilirlik, kimyasal stabilite, güç tutuşurluk, biyobozunurluk olabildiği gibi optik, manyetik ve elektriksel özellikler de olabilir. Nanokompozitlerin son özellikleri bileşenlerin özelliklerine, bileşen miktarına, mikro-yapı ve iç yüzey etkileşimine bağlı olarak şekillenmektedir. Ancak araştırmalara göre nanokompozitlerin özellikleri dolgu fazının büyüklüğüne ve mikro yapısından güçlü bir şekilde etkilendiği anlaşılmıştır. Başka bir ifadeyle, dolgu malzemesinin doğası polimer nanokompozitinin özelliklerinin ve morfolojisinin son halinin şekillenmesinde de esas etkiye sahiptir [106-109].

2.5 Polimerlerin Gaz Geçiş Özellikleri

2.5.1 Polimerlerin Gaz Geçirgenliği

Polimerlerin gazlara ve sıvılara geçirgenliği yıllarca paketleme ve ambalaj sanayiinde çeşitli uygulamalar için önemli bir performans özelliği olarak kabul edilmektedir [110]. Bariyer malzemelerin; gazların, buharların ve organik sıvıların geçişini sınırlandırma yetenekleri mevcuttur. Plastik filmler ve tabakalar, kaplamalar, kumaşlar, metal levhalar ve diğer birçok malzemeler ekonomik ve etkili bariyer özellikli katman oluşturmaları için tasarlanırlar. Polimer malzemeler, başta paketleme endüstrisi olmak üzere birçok alanda üstün özellikleri ve düşük maliyetleri sayesinde, bariyer malzemesi olarak tercih edilirler [111]. Şekil 2.18 bariyer malzemesinden gazın geçişini göstermektedir.



Şekil 2.18 Geçirgenlik [112].

Geçirgenlik, nanokompozit karakterizasyonunun bir başka yolu olarak sayılabilir. Ellis ve ark. bu metodun dağılma ve aralanma seviyesini belirlemek için mükemmel bir indikatör olduğunu belirtmişlerdir. Bariyer performansındaki bu gelişme ile alakalı dolgu malzemesinin düzenli bir şekilde yerleşiminin mi yoksa rastgele yerleşiminin mi daha iyi olduğu konusunda tartışmalar sürmektedir. Ancak buradaki esas mesele, dolgu tabakalarının gaz ya da sıvı geçişine dik olarak yerleşimini ayarlayabilmektedir [113].

Gazların geçirgenliği ya da geçiş hızları ve polimerik malzemelerden buhar geçişi; gaz ya da buharın çözünürlüğü ve bariyerden difüzyonu olmak üzere iki etmene bağlıdır. Çözünürlük fonksiyonu, difüze olacak molekül ile polimer arasındaki kimyasal etkileşime bağlı iken; difüzyon hızı, difüze olacak molekülün büyüklüğüne ve polimerin amorf yapısına bağlıdır. Geçirgenlik katsayısı, bağlı geçirgenlik davranışını ölçer ve farklı polimerlerden geçişin karşılaştırılması için kullanılır. Bu konuda üzerinde en çok çalışılan gaz ve buharlar; oksijen, karbondioksit ve azottur [114].

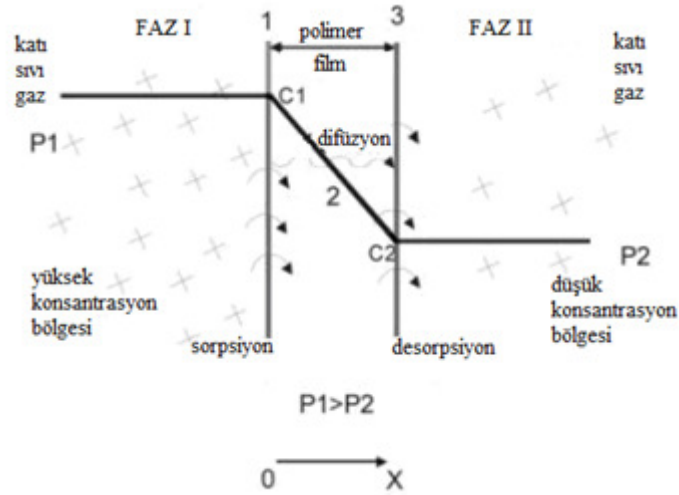
Oksijen gazı geçiş hızı (OTR); genellikle 24 saatte, belirli bir sıcaklıkta, oksijenin yüksek basınçtan düşük basınca doğru 1 m²'lik kesit alanından geçişini gösterir.

Polimer/kil nanokompozitleriyle hazırlanan malzemelerin gaz (oksijen, azot, karbondioksit, su buharı, hidrokarbon gibi) geçirgenliklerinin konvansiyonel dolgulu kompozitlere ve polimer fazına göre çok daha düşük olduğu tespit 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 [115].

Polimer filmlerde gazların geçirgenliği, gaz moleküllerinin film yüzeyinden soğurulması, gazın film içerisinde çözünmesi, difüzyon ve son olarak gazın filmin diğer yüzeyinden desorpsiyonunu içeren olaylar dizininden oluşan karmaşık süreçlerin bütünüdür [116]. Geçirgenlik, polimer yüzeyinde çözünmüş bazı maddelerin iç atmosferden dış atmosfere veya tam tersi yönde taşınması suretiyle gerçekleşen bir kütle transfer olayıdır. Bir molekülün polimer içinde transferinin gerçekleşebilmesi için öncelikle bulunduğu ortamda çözünmesi gerekir. Eğer maddeler çözünmüyorsa difüzyonun

gerçekleşmesi olanaksızdır. Çözünme termodinamik bir proses olup, çözünürlük polimer üzerinde bulunan toplam çözünen molekül miktarı ile bu proses için gerekli miktar arasındaki farktır. Polimer yüzeyi üzerinde bulunan çözünmüş moleküller belirli bir doygunluğa ulaştığı anda polimer içine difüzyon yoluyla geçmeye başlar [117, 118].

Difüzyon: Polimer yüzeyinde adsorbe olan moleküllerin konsantrasyon ve kısmi basınca bağlı olarak iç atmosferden dış atmosfere veya dış atmosferden iç atmosfere geçmesi işlemidir. Difüzyon; polimer yüzeyine geçen çözünmüş moleküllerin daha az konsantrasyondaki yöne hareketleri ile denge konsantrasyonun oluşmasına denir [119]. Polimerler üzerinden gaz geçişi üzerine deneysel çalışmalar uzun zamandan beri süregelmektedir. Bu çalışmaların ilki 1829'da Thomas Graham yöneticiliğinde, domuz mesanesine doldurulan CO_2 'nin hacmindeki düşüşün gözlemlenmesidir. Graham 1886'da difüzyon prosesini; Şekil 2.19'de görüldüğü gibi, difüze olacak molekülün membranda çözünmesi, transferi ve çözünmüş molekülün membrandan ayrılması olmak üzere aşamalarla tanımlamıştır. Bu tanımlama, küçük moleküllerin polimerlerde difüzyonunun hem polimer çeşidine hem de difüze olacak molekül çeşidine bağlı olduğu bulunana kadar geçerli sayılmıştır.



Şekil 2.19 Geçirgen bir film üzerinden difüzyon prosesinin şematik gösterimi [120].

Film içinden geçiş işlemi şu aşamaları takip ederek gerçekleşir (Şekil 2.20):

1. Gaz molekülünün film yüzeyine çarpması,
2. Sorpsiyon,

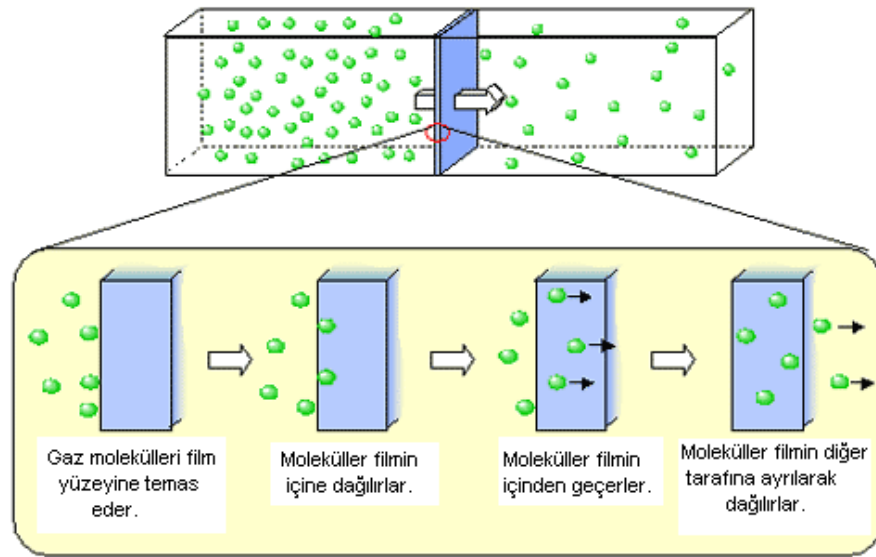
4. Konsantrasyon farkından ötürü gazın, filmin diğer tarafına difüze oluşu,

5. Desorpsiyon.

Gözeneksiz bir yapıdan gazın nüfuzu mekanizmasına “etkinleştirilmiş difüzyon mekanizması” denir ve plastiğin gaz geçişi için de temel oluşturan teoridir. Bu gaz geçiş mekanizması kullanılan plastiğin tipi, sıcaklığı ve nem miktarıyla etkilendir.

Bu mekanizmada, Şekil 2.20’de gösterildiği gibi, eğer sol kısımdaki basınç sağdakinden daha yüksek kabul edilirse, gaz yüksek basınçtan alçak basınca doğru geçmektedir.

Şekil 2.20’e bakıldığında şeklin aşağı kısmı; filmin genişletilmiş halini gösterir. Gaz geçişi; şeklin aşağı kısmında ifade edilen proses şeklinde ilerler. Önce, yüksek basınçlı gaz molekülleri film yüzeyinde yoğunlaşır. Sonra film içinde çözünürler. Film içinde çözünen gaz molekülü konsantrasyonu, gaz basıncı ile orantılıdır. Bu şekilde çözünmüş gaz molekülleri; daha düşük gaz molekülü konsantrasyonuna sahip diğer odaya difüze olur. Filmin diğer tarafına ulaşan moleküller film yüzeyinden geri emilir [121].



Şekil 2.20 Gaz geçiş prosesi [121]

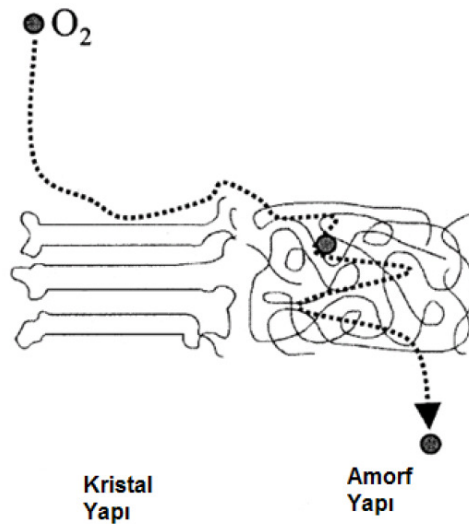
Difüzyon, geçiş işleminin en yavaş ve en kritik adımıdır. Geçirgenlik ve çözünme arasında yakın bir bağlantı vardır. Bir gaz çeşitli filmlerden geçerken, geçirgenlik katsayısı difüzyon katsayısına bağlıdır. Farklı gazlar aynı tür filmde geçerken ise geçirgenlik katsayısı, gazın çözünme katsayısına bağlıdır. Aynı tür film için geçirgenlik katsayısı, gaz transfer hızıyla orantılıdır. Fick yasasına göre, eğer difüzyon katsayısı çok

küçük değerler alırsa, gazın filminden geçişi için çok uzun bir süre gerekmekte ve bu durumda filmin bariyer özelliğinin iyi olduğunu göstermektedir. Tam tersi olarak eğer difüzyon katsayısı çok büyük değerler alırsa, gaz filminden çok kısa bir sürede geçer ve bu durum filmin performansının düşük olduğunu göstermektedir [120].

Difüzyonu etkileyen pek çok faktör vardır. Bunlar:

- a) Polimerin morfolojisi,
- b) Tek katmanlı filmlerin yüzey ya da yüzeyler arası enerjileri,
- c) Polimer matris ve çözünecek maddenin uyumluluğu,
- d) Difüze olacak moleküllerin büyüklüğü ve fiziksel durumu,
- e) Difüze olacak maddenin uçuculuğu [111].

Polietilen ve polipropilen gibi yarı kristal polimerlerin çok düzenli, rijit zincir kısımları bulunmaktadır. Bu kısımlar küçük gaz moleküllerinin çözünmesini zorlaştırır. Yarı kristal polimerlerin bünyelerinde, geçirgen olmayan kristal faz ve geçirgen olan amorf faz olmak üzere iki faz bulunur. İlk çalışmalar, gaz çözünürlüğünün doğrudan polimerin kristal yapısına bağlı olduğunu ortaya çıkarmıştır. Daha sonraki çalışmalar, basit anlamdaki iki fazlı modelden sapmaları göstermiştir. Ortalamadan daha yüksek yoğunluktaki kristal yapı gazların geçişine engel olmaktadır.



Şekil 2.21 Yarı kristal yapılarda Kristal ve amorf yapının oksijen geçiş özelliklerine etkisi [122]

Dolgulu polimerlerden difüzyon ve geçirgenlik ise, dolgu maddesinin özelliğine ve polimer matris ile uyumuna bağlı olarak değişir. Eğer dolgu maddesi ve polimer birbiriyle uyumlu yapıda ise, dolgu maddesi polimerdeki boşlukları doldurarak, difüze olacak moleküllerin yolunu uzatır. Eğer dolgu maddesi polimer ile uyumlu değil ise, dolgu işlemi sonrasında polimerde boşluklar oluşur, serbest hacim artar ve böylece geçirgenlik yükselir [123].

2.5.2 Gaz Geçirgenliği Teorisi

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

$$N_A = -D \frac{dc_A}{dz} \quad (2.1)$$

N_A , A gazının akısı ($\text{kmol A/m}^2.\text{s}$); D , difüzyon katsayısı (m^2/s); c_A , A gazının konsantrasyonu (kmol A/cm^3); z , filmin kesit uzunluğunu (m) ifade eder.

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

$$P = D.S \quad (2.2)$$

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

$$J = D.S \left(\frac{P_f - P_p}{d} \right) = P \left(\frac{\Delta P}{d} \right) \quad (2.3)$$

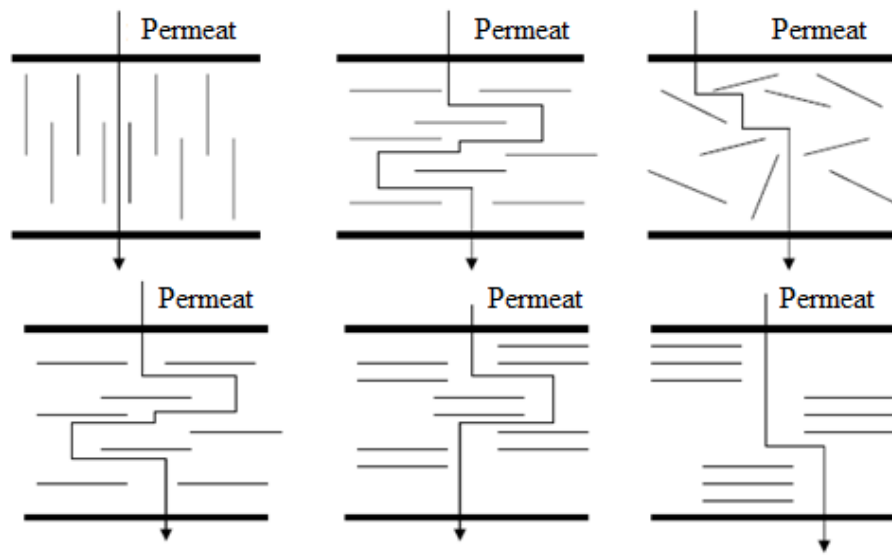
Şeklinde ifade edilmiştir. Denklemden p_f ve p_p sırasıyla filmin üst ve alt kısmındaki basınçları, Δp ; film kalınlığı (d) boyunca gerçekleşen basınç farkını göstermektedir.

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.

$$S = S_0 (1 - \phi) \quad (2.4)$$

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

Difüzyon prosesinde, polimer içinde tam dağılmış ve gazın geçiş yönüne dikey, malzeme (film) yüzeyine yatay olarak yönelmiş dolguların, Şekil 2.22’de şematik olarak gösterildiği gibi gazın geçişi için, engeller oluşturduğu ve gazın geçiş yolunu uzattığı (dolambaçlı yol modeli, tortuous path model) düşünülür.



Şekil 2.22 Nano kil ile doldurulmuş polimer içerisinde geçiş yolları

Matrisin düzenli polimer gibi her özelliğini ve karakteristiğini sürdürdüğü düşünülür. Bu yüzden, difüze olan moleküller için oluşan dolambaçlı yol yüzünden difüzyondaki azalmaya ek olarak azaltılan polimer matris hacminden dolayı çözünürlüğün azalması nanokompozitte de beklenen bir sonuçtur. Difüzyon katsayısındaki azalma, çözünürlük katsayısından daha yüksektir. Gerçekte, nanokillerin hacim fraksiyonu düşüktür ve bundan dolayı matris hacminin azalması küçüktür. Temel faktör, nano-dolgu malzemelerinin şekli ve dağılımının derecesi ile doğrudan ilişkili olan dolambaçlılıktır. Nanodolguların dağılım derecesi, dolgunun partiküller arası dizilim derecesi ile kararlaştırılır. Tamamıyla dağılmış nanokompozit, dolaşım faktörü için çok daha yüksek değer sağlar ve kısmen dağılmış yapı ile mukayesede en-boy oranı ve gazlar için bariyer membran olarak kullanılmak için çok daha etkilidir [124].

Gazın kompozit film boyunca izlediği yolun (d'), en kısa geçiş yoluna (d) oranı, yol gecikme faktörü olarak (τ , tortuosity factor) tanımlanır.

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

$$\tau = \frac{d'}{d} \quad (2.5)$$

$$D = D_0 \tau \quad (2.6)$$

D_0 , gazın polimerdeki difüzyon sabitidir. Kompozit teorisine göre, yol gecikme faktörü; dolgu miktarına, geometrisine, dağılım oranına ve dolgu maddelerinin kompozit içindeki yönelmelerine bağlı, dolgu maddesinin partikül büyüklüğü ve geçen gazdan bağımsızdır. Çözünürlük ve difüzyon katsayılarının birleştirilmesiyle, kompozit malzemelerin gaz geçirgenlik ifadesi türetilmiş olur.

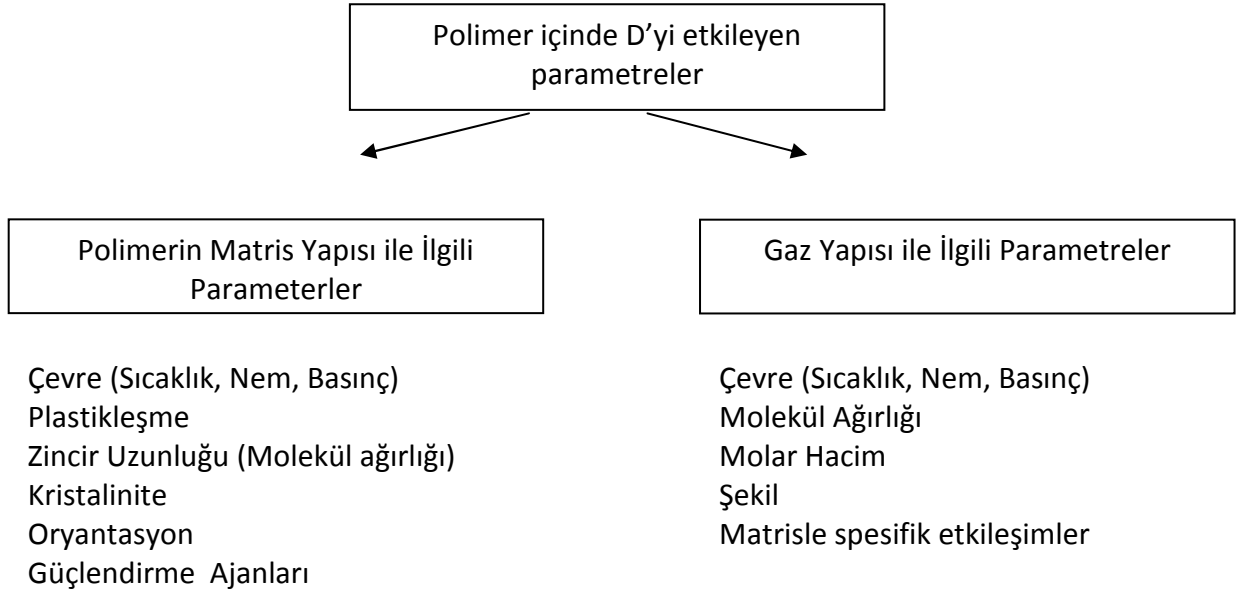
$$P = D \cdot S = (1 - \phi) S_0 D_0 \tau = (1 - \phi) P_0 \tau \quad (2.7)$$

Polimer nanokompozitlerin gaz geçirgenlikleri konusundaki araştırmalar da, temelde bu kompozit teorisine dayanır.

Difüzivite küçük moleküllü gazlar için yüksektir. Çözünürlük ise gaz molekülü ile polimer arasındaki kimyasal etkileşime bağlıdır. Membran içinde hareket edebilecek molekül sayısı çözünen molekül sayısına bağlı olduğundan geçirgenlik bu iki faktörün toplam etkisi tarafından belirlenir. Bu iki faktörün toplam etkisinin iki farklı gaz için birbirine yakın olması ayırmayı zorlaştırmaktadır [124].

2.5.3 Geçirgenliği Etkileyen Faktörler

Gaz geçirgenliğini etkileyen parametreler, polimerik faktörlerden kaynaklanan parametreler, difüze olacak maddenin özellikleri ve çevresel faktörler şeklinde değerlendirilebilir. Bu parametreler genel itibarıyla geçirgenliği oluşturan difüzivite ve çözünürlüğü etkileyen faktörlerdir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23 Polimerde difüzyonu etkileyen parametreler [125].

2.5.3.1 Polimerin Matris Yapısı ile İlgili Parameterler

Polimer matrislerinin kimyasal kompozisyonu, polaritesi, serbest hacim (boşluk) miktarı, kristal-amorf yapısı, fiziksel yaşlandırma işlemi, yoğunluğu, gerdirilme işlemi ve kullanılan dolgu maddeleri geçirgenliği etkiler. Polar yapılı polimerlerin polar yapılı molekülleri çekme özelliği çok yüksektir. Polar polimer matrislerinde, polar organik moleküllerin daha çok çözünmelerine bağlı olarak difüzyon katsayısında bir artış görülebilmektedir. Serbest hacim polimer matrislerinde bulunan boşlukları ifade etmekte olup bu boşluklar polimerlerden geçiş yapmak isteyen maddeler için yol oluşturmaktadır. Serbest hacim miktarı arttıkça difüzyon dolayısıyla geçirgenlik de artacaktır. Polimerler kristal ve amorf yapılardan oluşur. Kristal yapı arttıkça geçirgenlik düşmektedir. Bazı organik çözücülerle temas ettiğinde polimerik malzemeler şişebilir. Yarı kristal yapıdaki polimerlerin bünyesine su girişi, polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının kopması nedeniyle amorf yapıdaki kısımları etkiler. Bu durum polimerlerin bariyer özelliklerinin azalmasına neden olur. Fiziksel yaşlandırma ve gerdirilme işlemi ile yoğunluğun yüksek olması serbest hacim oranını azaltacağından geçirgenliği düşürürken, dolgu maddelerinin kullanımı geçirgenliği arttırmaktadır [124]. Formülasyon, işlem özellikleri, çapraz bağlanma, bağlayıcıların oluşumu gibi sonuçlar geçirgenlik özelliklerini etkiler. Kristaller geçirgenliği önlediği için, kristallik önemli bir etmendir. Bu nedenle difüze olacak moleküller, geçişi gerçekleştirmek için amorf

bölgelerden geçmelidir. Daha düşük kristallik derecesi daha yüksek geçirgenlik sağlar. En yüksek kristallikteki polimer en az geçirgenlikte olduğu için daha iyi bariyer özellik gösterirler. Polimerler, poliamid ve poliester serileri gibi kimyasal katkılarla sınıflandırılabilir. Başka bir örnek verilecek olursa; $CH_2 = CXY$ formülüne sahip monomerlerden sentezlenen vinil sistem polimeridir. Hidrojen, klorür, hidroksil grubu, metil grup ve fenil grup X ve Y'ye girer. X ve Y atomları (fonksiyonel gruplar) ve bazı polimer fonksiyonel grup çeşitleri Çizelge 2.2'dedir [126].

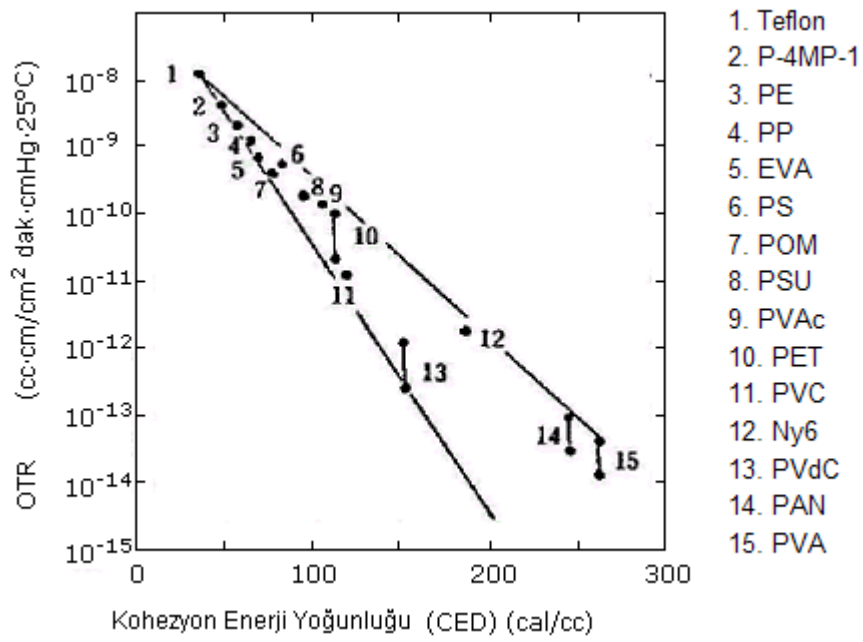
Çizelge 2.2 Vinil grubu polimerlerin fonksiyonel grup çeşitleri

Polimer İsimleri	X	Y
Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)	H	H
Polistiren (PS)	H	
Polipropilen (PP)	H	CH ₃
Polivinil asetik asit (PVAc)	H	OCOCH ₃
Polivinil klorür (PVC)	H	Cl
Polivinil florür (PVF)	H	F
Poliakrilonitril (PAN)	H	CN
Polivinildien klorür (PVdC)	Cl	Cl
Etilen – vinil alkol kopolimeri (EVOH)	H	H veya OH
Polivinilalkol (PVA)	H	OH

OH ya da CN grupları, elektriksel olarak nötr değildir. Negatif ve pozitif olarak kutuplanmışlardır ve bunlara “polar radikal” denir. Eğer oksijen geçiş hızı polar bir radikalın perspektifinden görüldüğünde, ne kadar fazla polar radikal varsa; o kadar çok oksijen geçişi vardır demektir.

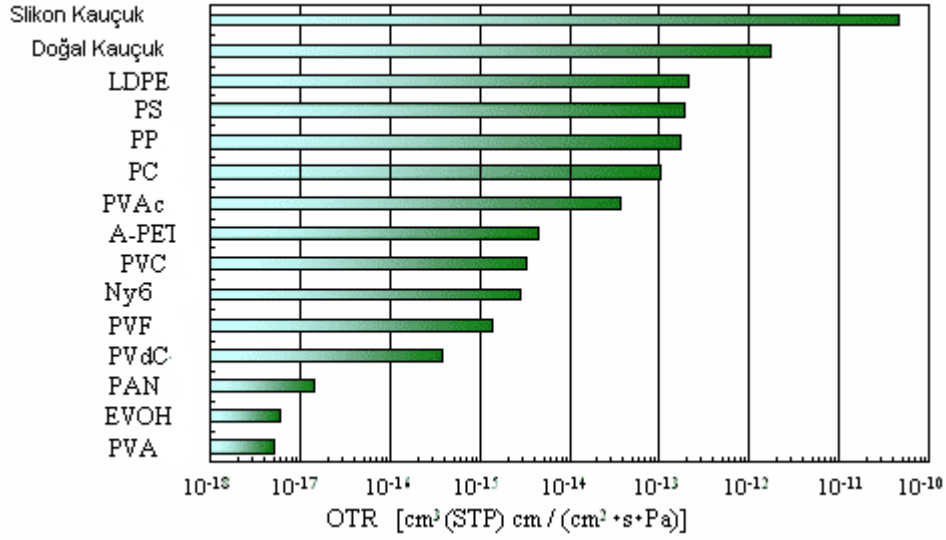
Molekölün elektriksel yükü; polimerler için önemlidir. Pozitif ve negatif yükler birbirini çekerek, molekül kuvvetlerini daha güçlü hale getirirler. Molekülleri birbirinden ayıran kuvvete “kohezyon enerji yoğunluğu” denir.

Şekil 2.24 kohezyon enerji yoğunluğu ve oksijen geçiş hızı arasındaki ilişkiyi gösterir. Kohezyon enerji yoğunluğu arttıkça; oksijen geçiş hızı da o kadar düşecektir. Çünkü molekül içi bağlar güçlü olduğunda, gaz molekülünün polimer zincirini açması daha zor olacaktır ve bu da oksijen geçişini düşürür [126].



Şekil 2.24 Kohezyon enerji yoğunluğu ile oksijen transfer katsayısı arasındaki ilişki [127].

Şekil 2.25’de gösterilen çeşitli polimerlerin OTR değerlerine bakılarak oksijen geçiş hızının polimer tipine bağlı olarak değiştiği söylenebilmektedir.



Şekil 2.25 Polimerlerin oksijen geçirgenliği [126]

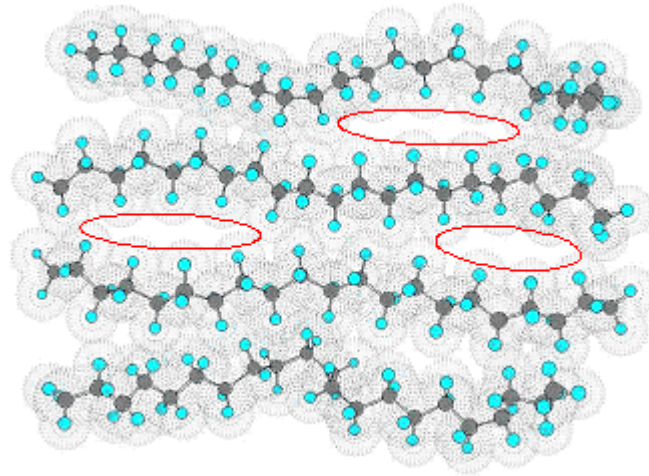
Serbest hacim

Membranlarda gaz geçişi oldukça kompleks bir süreçtir ve en önemli iki adımı ise; ilk olarak gaz moleküllerinin membran yüzeyi üzerinden absorbe edilmesi daha sonrasında da membran boyunca difüze edilmesidir. Absorpsiyon sırasında gaz molekülleri polimerdeki serbest hacim boşluklarına yerleşirler. Difüzyon süreci, komşu boşluklar boyunca birinden diğerine atlamak suretiyle meydana gelir. Bu olayın gerçekleşmesi boşlukların sayısı ve genişliğine (statik serbest hacim) ve atlamaların frekansına (dinamik serbest hacim) bağlıdır. Statik serbest hacim makromoleküllerin termal hareketlerinden bağımsızdır ve gazın çözünürlüğü ile ilişkiliyken, dinamik serbest hacim polimer zincirlerin bölgesel hareketlerinden kaynaklanır ve gazın difüzivitesiyle ilişkilidir. Bundan dolayıdır ki; S, çözünürlük katsayısı, polimer ve gaz molekülleri arasındaki etkileşimlerle ilişkili termodinamik bir faktörken, difüzyon katsayısı, polimerik fazda gaz moleküllerinin hareketliliğini yansıtan kinetik bir faktördür [115].

Doğrusal ve dallanmış zincirlerden oluşan amorf ve yarı – kristal polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde yumuşarlar. Isıtılma sürdürülürse, yarı – kristal ve kristal polimerler erime noktasında erirler. Bu ısı geçişler sırasında polimerlerin özgül hacim (cm³/g), özgül ısınma ısı (cal/g.K) gibi bazı özellikleri değişir. Isınmakta olan (veya soğutulan) bir polimer örneğinin özgül hacmi izlenerek, camsı geçiş ve erime sıcaklıkları

bulunabilir. Ticari polimerler genelde yarı kristaldir ve örgülerinde kristal bölgeler yanında amorf bölgeler de bulunur. Bu özellikleri nedeniyle yarı-kristal polimerlerin sıcaklık-ölgül hacim grafikleri, amorf ve tam kristal maddelerin grafiklerinin birleşimine benzer [128].

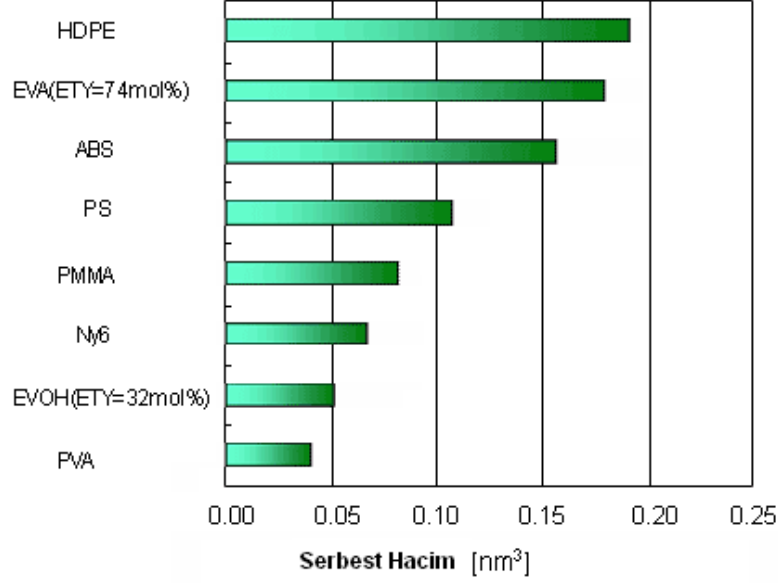
Şekil 2.26 zincir moleküllerinin yapısıyla ilgili bilgi verir. Şekildeki kırmızı elipslerle gösterilen şekilde moleküller toplanırken boşluklar oluşur. Bu boşluklar serbest hacimdir. Serbest hacim, moleküler zincirler termal dalgalanmadan etkilendiği için sürekli değışir [129].



Şekil 2.26 Polimer zinciri demeti

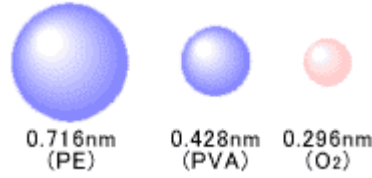
Polimerlerin kırılğan yapıdan yumuşak bir yapıya geçebilmesi için polimer zincirlerinin kendi etrafında eğilip-bükölme hareketlerini yapabilmeye yetecek kadar bir hacme gereksinimleri vardır. Serbest hacim; toplam polimer hacmi içerisinde polimer zincirlerinin kendi hacimleri dışında kullanabilecekleri diğler boş yerlerin tamamı anlamındadır. Bir başka tanımı, toplam polimer hacmi içerisinde polimer molekülleri tarafından kullanılmayan hacim şeklinde yapılabilir [128].

Şekil 2.27, farklı tipte plastiklerin serbest hacimlerini gösterir. Serbest hacim polimer tipine göre değışir.



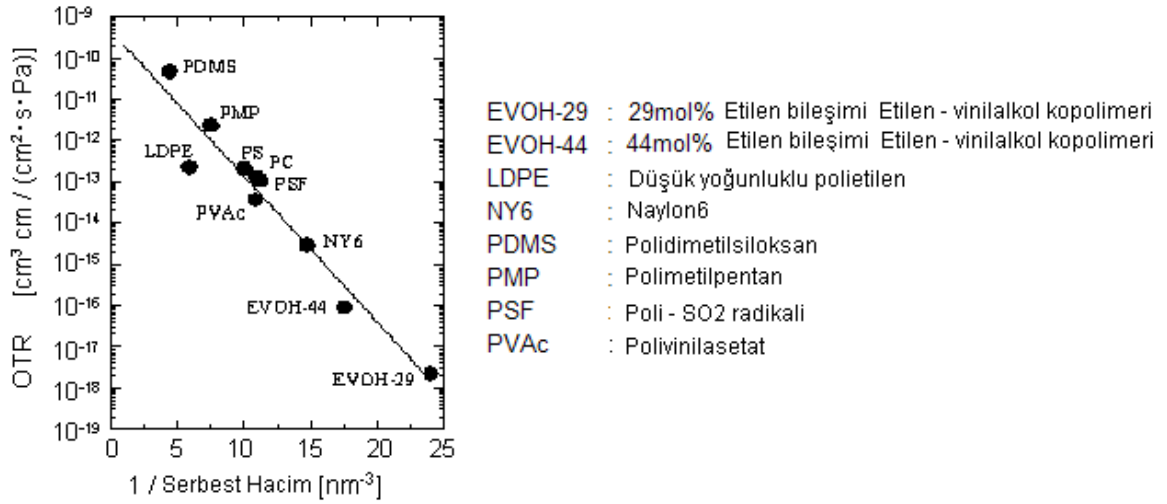
Şekil 2.27 Farklı tipteki plastiklerin serbest hacimleri [129].

Şekil 2.27’de görüldüğü üzere, serbest hacim ne kadar küçük ise oksijen geçiş hızı o kadar düşük olacaktır. Serbest hacim teorisine göre; çözünürlük polimer tipine göre fazla değişmemekle birlikte serbest hacmin tersi ile gaz geçiş hızının logaritması arasında lineer bir ilişki vardır [130]. Serbest hacim Şekil 2.28’da görüldüğü gibi boşluk miktarı olsa da, bunun moleküler hareketlilik olduğu da anlaşılabilir.



Şekil 2.28 PE, PVA moleküllerinin serbest hacmi ve oksijenin molekül büyüklüğü [130].

Bir başka deyişle; molekül içi kohezyon ne kadar güçlüyse, molekül içi etkileşimler o kadar fazla olur ve serbest hacim düşer. Aynı zamanda molekül içi kohezyon güçlüyse, gaz molekülleri difüze olduğunda polimer bağlarını açması zor olur ve gaz geçiş hızı düşer [130].



Şekil 2.29 Polimerlerde serbest hacmin tersi ile OTR arasındaki ilişki [130].

Spesifik serbest hacim v_f şu şekilde tanımlanabilir.

$$v_f \equiv v - v_0 = \frac{s}{\rho_g} \quad (2.8)$$

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

$$f_v = \frac{v_f}{v} = \frac{s}{\rho_g v} \quad (2.9)$$

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

$$r = a \sqrt[3]{\frac{3f_v}{4\pi}} \quad (2.10)$$

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

$$D = g a^* u \cdot \exp\left(-\frac{\gamma v_0}{v_f}\right) \quad (2.11)$$

Burada; g , geometrik faktör ve γ , serbest hacmin kaplanmasıyla ilişkili bir faktördür.

Bariyer özelliğindeki gelişme, kil tabakaları tarafından oluşturulan difüzyon yönüne doğru polimer filminin dolambaçlılık derecesine bağlıdır. Dolambaçlılık faktörü difüziv

molekölün geçtiği gerçek yol ile en kısa mesafe yani polimer filminin kalınlığına oranıdır [131].

2.5.3.2 Gaz Yapısı ile İlgili Parametreler

Geçirgenlik, difüze olacak maddenin doğasına bağlıdır. Polimer tabakadan geçiş hızı; difüze olacak maddenin polimerdeki çözünürlüğü, molekül büyüklüğü ile polimerdeki boşluklar arası ilişkiye bağlıdır. Difüze olacak maddenin cinsi, geçirgenliği büyük ölçüde etkiler. Örneğin; polivinil alkol, mükemmel gaz bariyeri olmasına rağmen, su buharının geçişini engellemekte başarısızdır. Bunun tam tersi olarak, apolar hidrokarbon polimerler su buharına karşı iyi bariyer özellik gösterirken, gazlar söz konusu olduğunda bu özelliği gösterememektedirler. Çizelge 2.3'te araştırmalarda kullanılan gazların karakteristik özellikleri yer almaktadır.

Çizelge 2.3 Araştırmalarda kullanılan gazların özellikleri [132]

Özellikler	Azot	Karbon Dioksit	Oksijen	Hava	Ref.
Molekül çapı (cm 10^{-8})	3,15	3,34	2,98		[133, 134]
Ortalama serbest yol (cm 10^{-6})	9,29	6,15	9,93		
Ortalama hız (cm $s^{-1} 10^2$)	471	376	440		
van der Waals sabiti a (L ² bar mol ⁻²)	1,390	3,592	1,36	1,372516	
van der Waals sabiti b (L mol ⁻¹)	0,03913	0,04267	0,03183	0,0372516	
Gaz sabiti (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	0,2968	0,1889	0,2598	0,2870	[135]
Mol kütlesi (kg kmol ⁻¹)	28,013	44,01	31,999	28,97	
Kritik sıcaklık (K)	126,2	304,2	154,8	132,5	
Kritik basınç (MPa)	3,39	7,39	5,08	3,77	
Kritik hacim (cm ³ mol ⁻¹)	88,9	94,3	78	88,3	
Efektif çap (cm 10^{-8})	3,66	3,63	3,44		[124]
Lennard-Jones güç sabiti	91,5	190	113		
Çarpışma çapı (cm 10^{-8})	3,68	4,00	3,43		
Kinetik çap (cm 10^{-8})	3,64	3,30	3,46		
20 °C'de su içinde gaz difüzyon katsayıları (cm ² s ⁻¹ 10 ⁵)	1,64	1,77	1,8		[136]
Gaz yoğunluğu (kg m ⁻³)	1,25055	1,9769	1,42895	1,2929	
Molekül hacmi (cm ³ mol ⁻¹)	31,2	34	25,6	20,1	
Vizkozite (μP)	176	147	204	0	[137]

Çevresel Faktörler

Polimer ve geçirgen gaz yapısının karakteristik özelliklerinin yanında gaz geçirgenliğini etkileyen çevresel faktörler vardır. Bunlar: sıcaklık, basınç ve bağıl nemdir. Sıcaklık özellikle küçük moleküllerin geçirgenliğini etkiler. Polimerlerin geçirgenliğinin sıcaklık ile artmasının nedeni polimer moleküllerinin enerjilerinin artması ve segmentlerin daha hareketli hale gelmesidir. Polimer membranı ise difüzyona daha elverişli hale gelir. Sabit sıcaklıkta farklı bağıl nemdeki ortamlarda tutulan gıdaların denge nem miktarları ortamın bağıl nemine bağlı olarak artar. Bu nedenle su buharı geçirgenliğinde ortamın bağıl nemi önemli bir parametredir [107].

Sıcaklık parametresi

Arrhenius ilişkisine göre; geçirgenlik hızı, sıcaklıktan etkilenmektedir. Sıcaklık, geçirgenliğe iki şekilde etki eder. Gaz akışı, sıcaklık değişiminden doğrudan etkilenir, ya da sıcaklık kısmi basınç farkına sebep olarak etkiler. Filmin içinde ve dışında rutubet farkı olduğunda, bariyer yüzeyin iki tarafında farklı kısmi basınçlar gözlenir. Nitekim difüzyon katsayısı ya da buhar geçiş hızı, test sıcaklığı göz önünde bulundurulmadan inceleme yapılamaz. Oksijen ya da büyük çözünürlükteki gaz ve buharlar, yükselen sıcaklıkla birlikte geçirgenliğin artmasına sebep olur.

Geçirgenliğin sıcaklığa bağlılığı, Arrhenius denklemi dikkate alınarak aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir;

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \quad (2.12)$$

Difüzyon için:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (2.13)$$

Çözünürlük için :

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

Burada P, D ve S sırasıyla geçirgenlik katsayısı, difüzyon katsayısı ve çözünürlük katsayısıdır. P_0 , D_0 ve S_0 ön üstel faktörlerdir, E_p ve E_d sırasıyla geçirgenlik ve difüzyon

aktivasyon enerjileridir ($J \text{ mol}^{-1}$), H_s ise absorpsiyon ısıdır ($J \text{ mol}^{-1}$), R ideal gaz sabiti ($J \text{ mol}^{-1} \cdot K^{-1}$), ve T mutlak sıcaklıktır (K) [138].

Bariyer malzemedeki nem içeriğine bağlı olarak, su buharının geçişi sıcaklıkla birlikte artış gösterir. Organik buharların geçişi genellikle sıcaklıkla beraber yükselir ancak polimerin şişmesine sebep olabileceğinden, karmaşık bir durum söz konusudur.

Rutubet (bağıl nem) parametresi

Bazı bariyer malzemelerde absorbe edilmiş su, sündürmeye sebep olduğundan, geçirgenliği yükseltebilir. Polivinil alkol gibi polar polimerler; suyla yoğrularak elde edildiğinde ya da yüksek neme maruz kaldığında, bariyer özelliklerini kaybederler. Diğer bir yandan, suyun bazı maddelerden konsantrasyona bağlı difüzyonu ve su buharı transfer hızı bağıl nem farklılığından etkilenmektedir. Bundan dolayı, test ortamındaki bağıl nem miktarı geçirgenlik özelliklerinin ölçümü ve doğru yorumlanabilmesi için iyi bilinmelidir.

Basınç parametresi

Henry yasasına uygun standartlara yakın basınçtaki geçiş yapacak olan gazların çözünürlük katsayıları, kısmi basınçları ile orantılıdır. Başta hava, oksijen, argon ve karbondioksit olmak üzere; standart basınç ve sıcaklıktan ($0^\circ C$ ve 1 atm) daha uzak koşullarda sıvılaştıran gazlar için Henry yasası uygundur. Su buharının poliolefinlerde çözüldüğü gibi, çok çözünen buharların geçişi, bariyerin iki tarafındaki buhar basıncına uyumlu olarak değişir. Yüksek çözünürlükteki moleküllerin geçiş hızları, Henry yasasına uyum sağlamaz. Bu moleküller için test basıncı, geçirgenlikle ilgili verilerin geçerli olabilmesi için, mutlaka belirtilmelidir [139].

2.5.4 Gaz Geçişi Engelleyiciler

Paketleme, bir şeyi ortalama dışarıdan içeriye doğru ayırmada kullanılır. Bu işlem içeriği nem, ışık, basınç ve hava gibi dış etkilere korumak amacıyla yapılır.

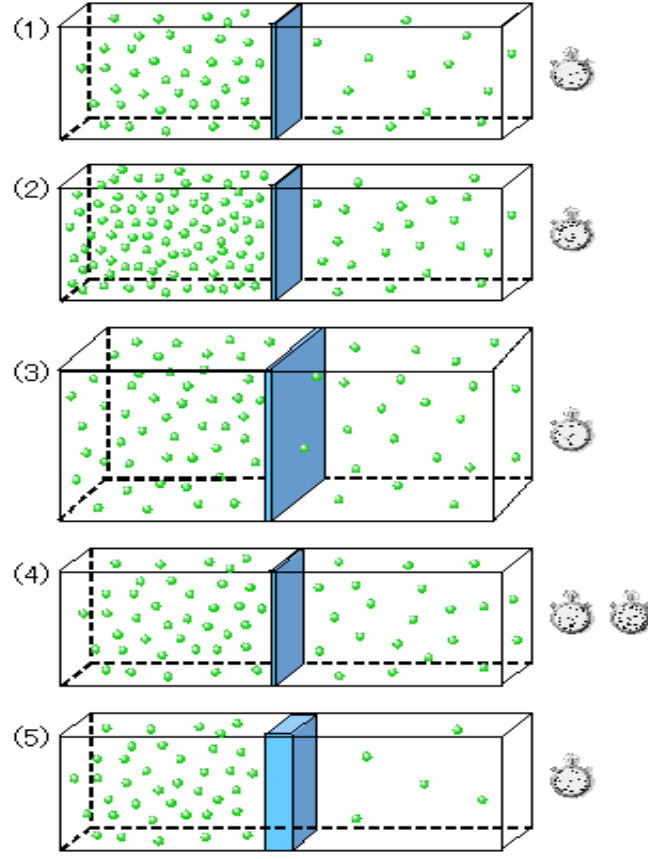
Bariyer, içeriği dış etkilere korumak ve böylece bozunmayı önlemek amacıyla kullanılan bir terimdir. Oksijen, azot, su buharı, karbondioksit ve diğer gazların; yiyecek

ürünler ve ilaçlar üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. Bu yüzden bariyer özelliklerinin bu gazlardaki önemi büyüktür.

Yıllarca şişeleme ve kutulama işlemleri içeriği koruma metodu olarak kullanılmıştır. 20. yüzyılda plastikler icat edildiğinde, paketleme metodu haline gelmişlerdir. Mükemmel gaz engelleyici plastikler geliştirilmiştir ve hayatımızda paketleme işlemi olarak sadece gıdalarda değil; aynı zamanda kozmetik ve eczacılık sektöründe de desteklenmiştir.

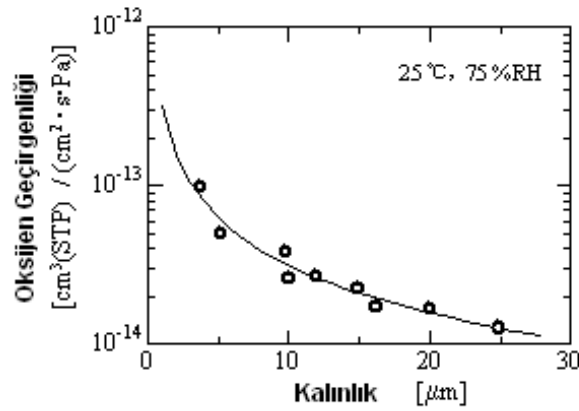
Gaz geçiş miktarının açıklamasında ilk akla gelen metot; gaz hacmi açısından gaz geçişini göstermektir. Bununla birlikte eğer bu yöntem kullanılırsa, geçen gaz ile basınç farkı, film alanı, film kalınlığı ve zaman periyodu arasındaki ilişki bilinmelidir. Bu faktörlere bakmak gaz geçiş miktarının anlaşılmasını daha da kuvvetlendirir.

Öncelikle gaz basıncı farkını ele almak gerekirse; aynı gazı içeren, birbirinden bir film engelle ayrılmış sağda ve solda olmak üzere iki oda olduğu kabul edilsin. Şekil 2.31 (1) ile (2)'nin incelenirse bu odalardan soldakinde basıncın fazla ve sağdakinde ise düşük olduğunu da kabul edilsin. Soldaki odadaki gazın fazla olması, gaz molekülü miktarının fazla olduğunu gösterir . Gaz molekülü sayısının artmasıyla gaz basıncı ve iletilen gaz miktarı da artar. Bu da gaz geçiş miktarını karşılaştırmak için gaz basıncının eşit olması gerektiğini göstermektedir. İkinci olarak gaz geçiş alanı incelenecek olursa; Şekil 2.30 (3)'te gösterildiği gibi, film alanı daha büyük olduğunda, doğal olarak geçiş miktarı da artar. Şekil 2.30 (4)'e göre; geçen gaz miktarı iki günlük bir periyotta tek günlük bir periyottan daha fazla olacaktır. Son olarak Şekil 2.30 (5); film kalın olduğunda geçiş azalacağını gösterir [140].



Şekil 2.30 Çeşitli durumlarda gaz geçiş miktarı; (1) standart, (2) soldan sağa doğru çok yüksek bir basınç değişimi olduğunda, (3) geçiş alanı çok büyük olduğunda, (4) çok uzun periyotlu bir zamanın üstünde, (5) tel çok kalın olduğunda [140].

Şekil 2.31; oksijen geçirgenliği ile kalınlık arasındaki ilişkiyi gösterir. Bu değerler ters orantılıdır. Kalınlık iki katına çıktığında geçen gaz miktarı yarıya düşer. Buna göre gaz geçiş miktarı karşılaştırıldığında film kalınlığı da aynı olmalıdır [140].



Şekil 2.31 Oksijen geçirgenliği ve kalınlık arasındaki ilişki [140].

Günümüzde jöle kaplarında, mayonez şişelerinde, diş macunu tüplerinde ve çeşitli ilaç ambalajlarında kullanılan plastik malzemelerin gaz bariyer özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

Polimer tabakayla yüksek uyumlulukta ve bağlanabilirlikteki dolgu maddeleri geçirgenliği düşürür ve bariyer özelliklerini geliştirir. Plastikleştiriciler genel olarak filmlerin geçirgenliğini arttırır. Difüze olacak madde ve bariyer malzeme arasındaki hidrojen bağı oluşumu ya da polar ve fonksiyonel gruplar arası etkileşim gibi fiziksel etkileşimler, geçirgenliği düşürür.

Malzemelerin büyüklüğünü mikrometreden nanometre ölçüsüne kadar düşürmek birim hacimdeki yüzey alanını her 3 boyutta da etkilemektedir. Bu yüzden partiküllerin etkili bir şekilde dağılımı özelliklerin gelişmesi açısından çok büyük önem taşımaktadır [141].

2.5.5 Polimer Nanokompozitlerinin Gaz Geçirgenliği ile İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar

Son yıllarda yapılan araştırmalarda daha küçük boyutlardaki malzemeler daha büyük ölçüde kontrol edilebilir olduğunu göstermiştir. Nano-kompozit malzemelerin kullanımı mekanik ve oksidasyon kararlılığını sağlamakta ve birde bariyer özelliklerini geliştirmektedir [142]. Polimerlere nanokompozitlerin ilavesinde ise ürünlerde esneklik, dayanıklılık, ısı/nem kararlılığı, bariyer özellikleri, ışığa ve aleve direnç, güçlü mekanik ve ısıl performans ve gazlara karşı yüksek bariyer özellikleri sağlanmaktadır [143]. Plastik veya film içinde bulunan nanoparçacıklar oksijen, karbon-dioksit ve nemin gıdaya geçmesini önleyen, antimikrobiyal özelliği olan önemli bir bariyer oluşturmaktadır. Bu amaçla kullanılan nanoparçacıklar aynı zamanda malzemenin hafif, yırtılmaz ve yüksek ısı dirençli olmasını sağlamaktadırlar. Nanokompozit uygulamaları film, kaplama, plastik şişe ve kap şeklide olabilmektedir. Özellikle et, peynir, balık, unlu mamuller, gazlı içecekler, meyve suları gibi gıda ambalajlarında aktif olarak kullanılmaktadır [144].

Hussain ve ark. dolgu malzemeleri olarak mikro boyuttaki partiküllerin yerine nanopartiküllerin kullanılmasının polimerlerin fiziksel özelliklerine çok iyi etkilerinin olduğunu tespit etmişlerdir. Nano ölçekli dolguların belirli hacimde geniş yüzey alanının sağlanması buna bir örnektir. Birçok kimyasal ve fiziksel etkileşimler yüzeyler ve yüzey

özellikleri tarafından üstlenilmektedir ve nanoyapılı malzemeler aynı miktardaki büyük ölçekli bileşenlerden tamamen farklı özellikler sergilemektedir. Silikat veya grafenler gibi tabakalı malzemeler için, birim hacme karşı yüzey alanı malzemenin çapı ile ters orantılıdır, bu yüzden çap ne kadar küçükse birim hacimdeki yüzey alanı da o kadar büyük olacaktır.

Araştırmalara göre çeşitli boyutlardaki inorganik dolgular PP'nin mekanik özelliklerini geliştirebilmektedir. Çeşitli inorganik dolgu malzemeleri arasında, nano ölçekli kalsiyum karbonat (nano- CaCO_3) polimer nano kompozitlerini hazırlamak için kullanılan küresel yapıdaki önemli nanomalzemelerden biridir. CaCO_3 geniş alanda partikül boyutlarında olabileceği için son ürünün ucuz polimerik malzeme üretme açısından maliyeti düşürmektedir. Bu yüzden mikro-ve nano- CaCO_3 dolgulu PP kompozitleri çeşitli özelliklerinin geliştirilmesi tarafından çalışılmıştır [145, 146].

2.5.5.1 Gıda Paketlemesinde Polimerlerde Sıcaklığın Gaz Geçirgenliği Üzerindeki Etkisi

Bu çalışmada gazların geçiş özellikleri ve polimerlerin DSC (differential scanning calorimetry) tanımlamaları, gıda paketleme için deneysel olarak incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda; polietilen (0,03 ve 0,1 mm), polipropilen (0,03 mm) ve sıkıştırılmış polipropilen (0,03 mm) üzerinde incelemeler yapılmıştır. Oksijen ve azotun polimerler üzerinden farklı sıcaklıklarda geçişi ise manometrik metot yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Bütün deneylerde ortam azottan iyice arındırılmış ve numunelerin oda sıcaklığında DSC analizleri üçer kez yapılmıştır. Gazların geçişinin sıcaklıkla yükselişi bütün numuneler için incelenmiş ve sonuç olarak geçirgenlikle ilgili elde edilen veriler Arrhenius eşitliğiyle uyumuştur. Sıcaklık yükselişi 40 °C'den başlatılmış ve 107 °C ile 173 °C arasında numuneler faz değişimine uğrarken 40 – 85 (J.g^{-1}) arasında entalpi değerleri almışlardır. Yeni paketleme malzemelerinin geliştirilmesi için plastik malzemelerin geçiş özelliklerinin bilimsel ve teknik anlamda çok büyük önemi vardır. Gaz geçiş ve çözünürlük katsayıları Arrhenius eşitliğine uygun değerlerde çıkmıştır. Test edilen polimerlerin 200 °C'ye kadar iyi bir yapısal kararlılıkta olduğu gözlemlenmiştir [147].

Bir diğ er çalışmada da; basınç farkı tekniği kullanılarak H₂, O₂ ve N₂ gazlarının bitümden geçişi incelenmiştir [148].

1) Geçirgenlik, sıcaklık artışına bağlı olarak sistematik olarak yükselmiştir. Bu durum, sıcaklık artışıyla birlikte difüzyon katsayısının da arttığını göstermektedir.

2) H₂ geçişi belirgin bir şekilde, N₂ ve O₂'ye nazaran, daha yüksek çıktığından; bu durum, H₂'nin diğ er gazlara göre kinetik açıdan daha hareketli ve küçük olmasıyla izah edilebilir [149].

Başka bir çalışmada kil katkılı polimetilmetakrilat (PMMA)  zerinden CO₂ geçişi incelenen bir organik kil katkısının CO₂    n rl ğ  üzerinde etkisi olmadığından,    n rl k sadece polimer içeren tabakada incelenmiştir. Difüzyon katsayıları, uygun transfer modelleri kullanılarak bulunmuş ve organik kil dolgusuyla birlikte C20A-PMMA kompozitindeki difüzyon katsayılarının arttığı saptanmıştır. C20A organik kilinin topaklaşması sonucu polimer zincirleri ıslanmış ve araya çok sayıda kil parçacıkları dolmuştur. Bu topaklaşmalar, camsı nanokompozitte büyük çaplı boşlukların oluşmasına ve PMMA matrisinin gaz transferine karşı düşük direnç göstermesine sebep olmuştur. Ayrıca kil katkısı ağırlıkça %10'a ulaşana kadar, PMMA'nın camsı geçiş sıcaklığında belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Bundan dolayı, nanokil parçacıklarının polimer zincir hareketini kısıtlayıcı bir etkisi olmadığı belirtilmiştir. CO₂'nin C20A-PMMA nanokompozitinden geçişi incelenirken, kil dolgusu arttıkça difüzyon katsayısının daha yüksek değerler aldığı görülmüştür [150].

Bir diğ er çalışmada da; 3 nm çaplı TiO₂ nanopartiküllerinin 1,2 – Polibütadien (PB) temelli nanokompozit malzemeden gaz geçişine etkileri incelenmiştir. Deneylerde, küresel brokit nano parçacıkları (TiO₂), moleküler ağırlığı yaklaşık 100.000 olan PB ve CH₄, CO₂, N₂ ve H₂ kullanılmıştır. Bazı düşük serbest hacimli polimerlerin geçirgenliği, dolgu malzemesi arttıkça artış göstermektedir. Çalışmanın sonucu olarak nano boyuttaki TiO₂ parçacıklarının, PB'nin seçicilik özelliklerine zarar vermeden, geçirgenliği büyük ölçüde arttırdığı saptanmıştır. Nanokompozitlerdeki geçirgenlik, gaz    n rl k katsayısının artışıyla beraber artmıştır. Başlangıçta difüzyon katsayısı parçacık dolgusuyla birlikte, nanokompozitlerdeki gazın geçişine engel olan parçacıkların artması ve gazın alacağı yolun uzaması ve dallanması sebebiyle artmıştır [151].

Schroeder ve ark. alüminyum trihidrat ile beraber TiO_2 ve ZnO kullanmıştır ve kaplama uygulamalarında duman ve tutuşma direncini artırırken maliyeti düşürmeyi amaçlamıştır. İnorganik malzemeler arasında cam, çinko oksit, demir oksit ve çinko borat en önemlileridir [152, 153].

DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde poliolefin nanokompozit malzemelerin hazırlanması sırasında kullanılan malzeme ve ekipmanlar hakkında bilgi verilecek, deney düzenekleri tanıtılacak ve karakterizasyon yöntemleri açıklanacaktır.

3.1 Kullanılan Malzemeler

Aşağıda özellikleri verilen Lipol A4-71E kodlu polipropilen, TNK-BP firmasından temin edilmiştir [154]. Kullanılan PP'e ait özellikler Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1 Polipropilenin özellikleri

Polimer Matris	MFI (g/10 dk)	Akma Noktasında Çekme Dayanımı (MPa)	Eğilme Katsayısı (MPa)	Tm (°C)	Kristalinite X(%)
PP	3,72 (230°C/2,16kg)	35	1500	170.37	44.88

Nano dolgu malzemesi olarak, % 93'ü alüminosilikat minerali olan nano montmorillonit (MMT) nanokil kullanılmıştır [155]. Nanokil, Nanocor Firmasından temin edilmiştir. Kullanılan nanokile ait özellikler Çizelge 3.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2 Dolgu malzemesinin özellikleri

Dolgu Malzemesi	Partikül Büyüklüğü (µm)	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)
Nanokil	15-20	48,35	58,53	166,33

Çalışmanın ilerleyen kısmında yüzeyi modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş farklı oranlarda PP/ZnO ikili nanokompozitlerinin ve PP/kil/ZnO üçlü nanokompozitlerinin

oksijen bariyer özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada kullanılan poliolefin grubu polimerlerden, polipropilen (PP F401) Rompetrol firmasından [156] ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE, HD 5403EA) SIDPEC Firmasından [157] sağlanmıştır. Kullanılan polimerlerin özellikleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3 Kullanılan poliolefin malzemelerinin özellikleri

Polimer Matris	MFI (g/10 dk)	Akma Noktasında Çekme Dayanımı (MPa)	Eğilme Katsayısı (MPa)	Tm (°C)	Yoğunluğu (g/cm ³)	Kristallik (%)
PP	3,5 (230°C/2,1kg)	Min 30	Min 900	200	0.917	44.8
HDPE	0.35 (230°C/2,1kg)	Min 26	Min 1070	135	0,955	57

Dolgu malzemeleri olarak nanokil (MMT, % 93 alüminosilikat minerali, Nanocor Firması) ve Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında tarafımızdan üretilen ZnO kullanılmıştır [158]. ZnO üretimi sırasında çinko nitrat heksahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ve heksametilentetramin'in ($C_6H_{12}N_4$ - HMT) Sigma-Aldrich'ten [159] sağlanmıştır. ZnO yüzey modifikasyonu işlemi için stearik asit ve çözücü olarak kloroform Merck'ten [160] sağlanmıştır.

Çalışmalarda PP ile dolgu malzemeleri arasında uyumlaştırıcı olarak PP-g-MAH (QF830E) kimyasalı, ve HDPE ile dolgu malzemeleri arasında uyumlaştırıcı olarak HDPE-g-MAH (AT2235E) kimyasalı, Mitsui Admer firmasından [161] sağlanılmıştır (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4 Uyumlaştırıcı olarak kullanılan kimyasalların özellikleri

	P (g/cm ³)	MFI (g/10 dk)	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	Çekme Dayanımı (MPa)
MAH	0,89	13 (230°C)	48,21	108,11	152,57	3

3.2 Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

ZnO üretimi ile ilgili yapılan çalışmalarda; deiyonize su cihazı (TKA Pasifik), iletkenlik ölçer (WTW, InoLab Cond730), pH ölçer (WTW, InoLab pH730), manyetik karıştırıcı ısıtıcı (Heidolph, MR-Hei Standard) ve otomatik kontrollü sirkülatörlü su banyosu (Haake, F8), süzme ve yıkama işlemlerinde vakum pompası (KNF) kullanılmıştır. Elde edilen kristallerin kurutulması için vakum etüvü (Binder) kullanılmıştır. Yüzey modifikasyon işleminde Yellowline OST 20 basic mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Polipropilen/kil nanokompozitler eriyik harmanlama metodu kullanılarak deneylerin ilk kısmında termokinetik mikser ve sıcak-soğuk izostatik pres ile hazırlanmıştır (Dizayn Teknoloji). Deneylerin ikinci kısmında da Rondol marka Microlab model çift vidalı ekstrüder ve film malzeme üretimi için sıcak soğuk izostatik pres (Gülнар Makine) kullanılmıştır. Film malzemelerden oksijen geçiş değerlerinin belirlenmesinde Systech marka 8001 model oksijen geçirgenlik cihazı kullanılmıştır.

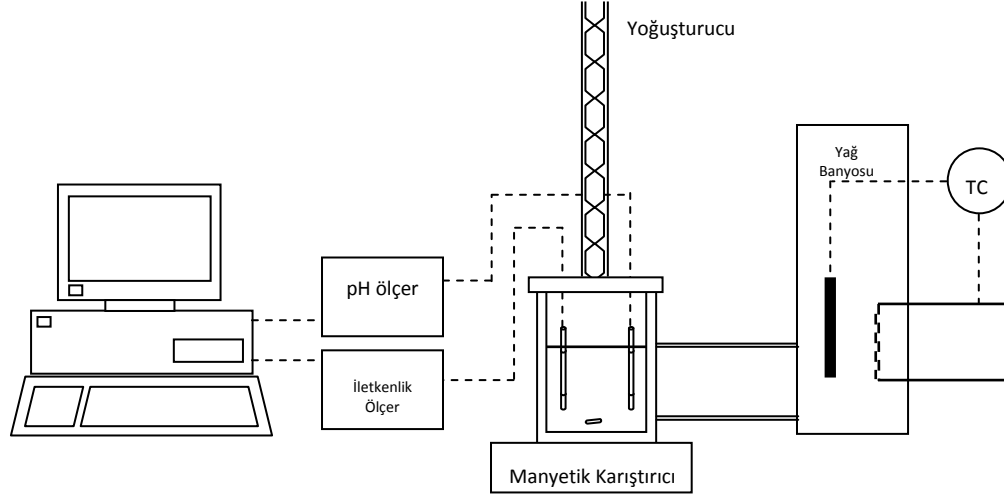
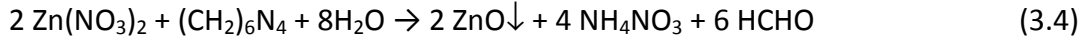
3.3 Deneysel Çalışmalar

3.3.1 ZnO Üretimi

ZnO üretimi 1 L hacme sahip çift cidarlı reaktör içerisinde yapılmıştır. Deneyler 95°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve HMT çözeltileri reaktörde eşit molar (0,03 M) olacak şekilde hazırlanmıştır. Deneylere her zaman $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin reaktöre ilavesi ile başlanmıştır. Şekil 3.1’de üretimde kullanılan deney sistemi gösterilmiştir. Reaksiyon süresi 90 dakikadır. Reaksiyon sonucu elde edilen malzeme 0,22 µm gözenekli filtre kâğıdı kullanılarak vakum altında süzölmüş ve süzme işlemi sonrasında elde edilen kristal bol miktarda deiyonize su ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde 50 °C’de 24 saat boyunca kurutulmuştur. ZnO üretimi sırasında oluşan reaksiyonlar (3.1), (3.2) ve (3.3) numaralı reaksiyonlarda verilmiştir. (3.4) numaralı reaksiyon tüm reaksiyonların toplamıdır.



Tüm ZnO oluşum reaksiyonu (3.4)'te verilmiştir.



Şekil 3.1 ZnO üretim sistemi [158]

3.3.2 ZnO yüzey modifikasyonu

ZnO dolgu malzemesinin yüzey modifikasyonu birçok yüzey aktif maddelerle yapılabilmekle beraber stearik asit ile yapılan modifikasyonda polimer matrisinin içinde iyi bir dağılma meydana geldiği ve bazı mekanik ve antibakteriyel özelliklerinde gelişmeler olduğu gözlemlenmiştir [162]. Bu çalışmada da ZnO dolgu maddesinin poliolefin matrislerinin içinde iyi dağılması ve oksijen bariyer özelliklerinin gelişmesi için ZnO nanoparçacıklarının stearik asit ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Bu işlemin gerçekleşmesi için ilk önce stearik asit kloroform içinde 24 saat boyunca oda sıcaklığında çözülmüştür. Daha sonra saf ZnO parçacıkları bu çözeltiye eklenmiştir ve tekrar 3 saat boyunca mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım 50°C'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Yüzey kaplama işleminde kullanılan stearik asit ZnO parçacıklarının %6'sı kadardır.

3.3.3 Nanokompozitlerin Hazırlanması

Çalışmamızın birinci kısmında değişik oranlarda polipropilen-kil nanokompozitleri eriyik harmanlama metodu kullanılarak Şekil 3.2'de görülen termokinetik mikser ile hazırlanmıştır (Gülner Makina). Polipropilen-kil nanokompozit numuneleri Şekil 3.3'deki sıcak-soğuk izostatik pres ile film haline getirilmiştir (Gülner Makina).

3.3.3.1 Termomikserde Nanokompozilerin Hazırlanması

Nanokompozitlerin hazırlanmasında öncelikle malzemeler termokinetik mikser içerisine aynı anda doldurulur. 4000 devir yapan mikser’de 30 saniye karıştırılarak jöle kıvamında bir hamur elde edilir. Elde edilen hamur soğumaya mahal vermeden teflon plakalar üzerine alınır. Teflon plakalar yaklaşık 90 bar basınç uygulayan sıcak-soğuk izostatik prese alınarak 180°C’de 3 dakika süreyle basılır. Daha sonrasında 3 dakika süreyle presin üst kısmına alınan nanokompozit numunelerin soğutulmasına yardımcı olmak amacıyla sıcaklık uygulanmadan tekrardan preslenir. Presten alındıktan sonra oda koşullarında kendiliğinden soğutulmaya bırakılan numuneler yaklaşık 1 mm kalınlıkta plakalar halinde elde edilir [163].



Şekil 3.2 Thermo-kinetik mikser



Şekil 3.3 Sıcak-soğuk pres

Birinci kısımda termokinetik mikserde hazırlanan polipropilen/kil nanokompozit numunelerin formülasyonu Çizelge 3.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.5 Polipropilen kil nanokompozit numunelerin formülasyonu

Numune Kodu	Formülasyon
PP	100 g PP
PP3NK	6 g Kil + 94 g PP
PP5NK	10 g Kil + 90 g PP
PP7NK	14 g Kil + 86 g PP

3.3.3.2 Çift Vidali Ekstrüderde Nanokompozitlerin Hazırlanması

Nanokompozit numunelerinin hazırlanması için kullanılan çift vidali ekstrüder diğer metodlara kıyasla en uygun yöntemlerden biridir. Ekstrüderin, L/D oranı 20 olup, nanokompozitler 85 rpm hızında hazırlanmıştır. Poliolefin nanokompozitlerin hazırlanmasında ekstrüderin operasyon sıcaklıkları (besleme bölümünden bitiş

noktasına doğru) sırasıyla 90°C, 130°C, 160°C, 180°C ve 210°C olacak şekilde ayarlanmıştır. Proses sırasında erime basıncı yaklaşık 10 bar civarındadır. Sıcak extrüdat 25°C'da soğutma banyosunda soğutularak hava ile kurutulmuş ve ufak granüller kesme aletinde kesilerek bir sonraki kullanımlara hazırlanmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Çift vidalı ekstrüder

Çalışmamızın ikinci kısmında çeşitli oranlarda PP/kil, PP/ZnO, PP/kil/ZnO, HDPE/kil, HDPE/ZnO, HDPE/kil/ZnO nanokompozit numuneleri çift vidalı ekstrüder kullanılarak hazırlanmıştır. Poliolefin nanokompozit numuneleri Şekil 3.5'te gösterilen sıcak-soğuk izostatik pres ile film haline getirilmiştir.

İkinci kısımda hazırlanan nanokompozit numunelerin formülasyonları aşağıda belirtilen sıra ile yapılmıştır.

Öncelikle farklı morfolojik yapılara sahip ticari ve YTÜ Kimya mühendisliği bölümümüz laboratuvarında üretilen ZnO dolgu malzemeleri ile birinci kısımdaki optimum oksijen geçirgenlik etkisine sahip olan %5 nanokil ve polipropilenden nanokompozit numuneler hazırlanmıştır. Nanokompozitlerin numune kodları ve formülasyonu Çizelge 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Sıcak soğuk pres makinası

Çizelge 3.6 Polipropilenin nanokil ve ZnO nanokompozitlerinin formülasyonu

Numune Kodu	Folmülasyon
PP	100 g PP
PP5NK05CZ	0.5 g ticari ZnO + 10 g Kil + 89.5g PP
PP5NK1CZ	1 g ticari ZnO + 10 g Kil + 89 g PP
PP5NK2CZ	2 g ticari ZnO + 10 g Kil + 88 g PP
PP5NK05YZ	0.5 g YTÜ ZnO + 10 g Kil + 89.5 g PP
PP5NK1YZ	1 g YTÜ ZnO + 10 g Kil + 89 g PP
PP5NK2YZ	2 g YTÜ ZnO + 10 g Kil + 88 g PP

Oksijen geçirgenliğin düşürülmesi için polimer içindeki dolgu malzemesinin iyi dağılmış olması gerekmektedir. Dolgu malzemesinin polipropilen matrisinin içinde iyi bir şekilde dağılmasını sağlamak için ZnO partikülleri stearik asit ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır.

Yüzey modifiyeli ve modifiyesiz ZnO dolgu malzemeleri ile hazırlanan polipropilen nanokompozitlerin formülasyonları Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.7 Polipropilenin yüzeyi modifiyeli/ modifiyesiz ZnO dolgu malzemeleri ve %5 nanokil ile ikili nanokompozitlerinin hazırlanma formülasyonları

Numune Kodu	Folmülasyon
PPM05Z	0.5 g ZnO + 1g MAH + 98.5 g PP
PPM1Z	1 g ZnO + 1g MAH + 98 g PP
PPM2Z	2 g ZnO + 1g MAH + 97 g PP
PP05TZ	0.5 g modifiye (Treated) ZnO + 99.5 g PP
PP1TZ	1 g modifiye (Treated) ZnO + 99 g PP
PP2TZ	2 g modifiye (Treated) ZnO + 98 g PP
PPM05TZ	0.5 g modifiye (Treated) ZnO + 1g MAH + 98.5 g PP
PPM1TZ	1 g modifiye (Treated) ZnO+ 1g MAH + 98 g PP
PPM2TZ	2 g modifiye (Treated) ZnO + 1g MAH + 97 g PP

Bariyer özelliklerini daha da geliştirebilmek için yüzey modifiyeli ve modifiyesiz ZnO kullanılarak polipropilen ve kil ile beraber üçlü nanokompozitler hazırlanmıştır. Bu nanokompozitlerin hazırlanma formülasyonları Çizelge 3.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.8 Polipropilenin yüzey modifiyeli/modifiyesiz ZnO dolgu malzemeleri ve %5 nanokil ile üçlü nanokompozitlerinin hazırlanma formülasyonları

Numune Kodu	Folmülasyon
PPM5NK05Z	0.5 g ZnO + 10 g Kil+ 1g MAH + 88.5 g PP
PPM5NK1Z	1 g ZnO + 10 g Kil+ 1g MAH + 88 g PP
PPM5NK2Z	2 g ZnO + 10 g Kil+ 1g MAH + 87 g PP
PP5NK05TZ	0.5 g modifiye (Treated) ZnO + 10 g Kil + 89.5 g PP
PP5NK1TZ	1 g modifiye (Treated) ZnO + 10 g Kil + 89 g PP
PP5NK2TZ	2 g modifiye (Treated) ZnO + 10 g Kil + 88 g PP
PPM5NK05TZ	0.5 g modifiye (Treated) ZnO + 10 g Kil +1g MAH + 88.5 g PP
PPM5NK1TZ	1 g modifiye (Treated) ZnO + 10 g Kil + 1g MAH + 88 g PP
PPM5NK2TZ	2 g modifiye (Treated) ZnO + 10 g Kil + 1g MAH + 87 g PP

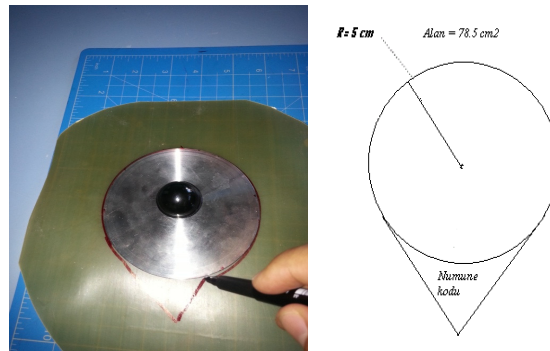
Polipropilen nanokompozit numunelerinin oksijen bariyer özelliklerini en etkili şekilde düşüren oranlarda polietilen nanokompozitlerinin oksijen bariyer özelliklerini incelemek için numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan polietilen nanokompozit numunelerin formülasyonu Çizelge 3.9'daki gibidir.

Çizelge 3.9 Polietilenin yüzeyi modifiyeli/ modifiyesiz ZnO dolgu malzemeleri ve %5 nanokil ile ikili/ üçlü nanokompozitlerinin hazırlanma formülasyonları

Numune Kodu	Folmülasyon
PE	100 g PE
PE5NK	10 g Kil + 90 g PE
PEM1Z	1 g ZnO + 1g MAH + 98 g PE
PE1TZ	1 g modifiye (Treated) ZnO + 99 g PE
PE5NK1TZ	1 g modifiye (Treated) ZnO + 10 g Kil + 89 g PE

3.3.4 Oksijen Geçirgenlik Ölçümleri

Hazırlanan numunelerin bariyer özelliklerinin testinde oksijen geçirgenlik cihazı kullanılmıştır. Film örnekleri difüzyon bölmesine alınmış ve bölmenin üst yarısından saf oksijen (%99,9) geçirilirken alt yarı kısmından oksijen içermeyen taşıyıcı gaz (N_2) geçirilmiştir. Film boyunca difüze olan oksijen molekülleri alt yarıda taşıyıcı gaz yardımıyla sensörlere taşınmıştır. Test ölçümleri 25°C', 30°C', 40°C', 50°C'de saf oksijen (%99,99 saflıkta) ve saf azot (%99,99 saflıkta) kullanılarak 5 dakikada bir ölçüm alınarak yapılmıştır. OTR grafiği sabit değeri gösterince deney bitirilmiştir. Her bir deney en az 2 defa tekrarlanmış ve ortalamaları alınmıştır.



Şekil 3.6 Oksijen geçirgenlik ölçümü için poliolefin nanokompozit film numunelerinin kesim şekli

Nemli ortamda bariyer özelliklerinin incelenmesi için yapılacak deneyler için oksijen geçirgenlik cihazında HPLC kalitesinde su kullanarak %50 nem oranı ayarlanmış ve nemli ortamdaki bariyer değerlerinin ölçümleri yapılmıştır.

3.3.4.1 Oksijen Geçirgenliği Analiz Cihazı (Systech 8001)

Oksijen geçirgenliği analiz makinesi 8001 Modeli hassas, çok yönlü ve çalıştırması kolay bir oksijen geçirgenlik analiz makinesidir (Şekil 3.7). Büyüme modülleri, aynı zamanda birçok ölçümü çok geniş bir geçirgenlik aralığında yapabilme işlevine sahiptir [164].

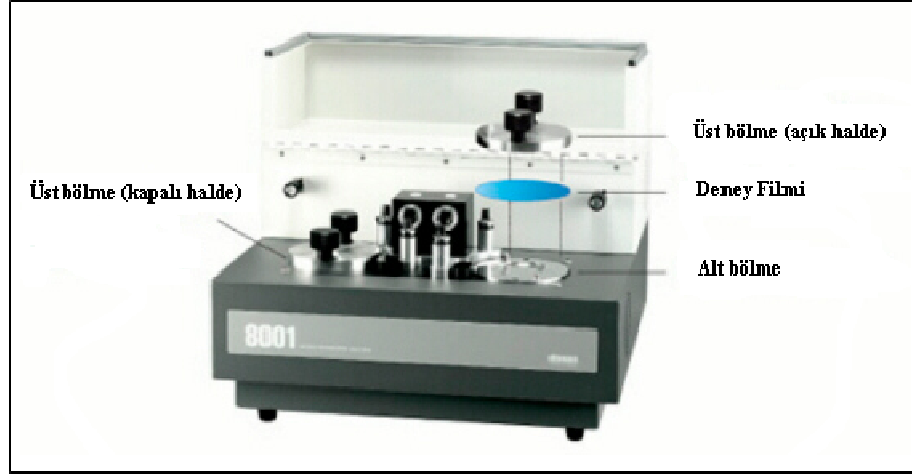


Şekil 3.7 Oksijen geçirgenliği analiz makinesi [165]

- Oksijen geçirme oranı (OTR) ölçümleri hızlı ve hassas alınabilir.
- Geniş ölçüm aralığı ($0,008 - 432000 \text{ (cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{gün)}$) vardır.
- Hassas sıcaklık kontrolü yapılabilir.
- Özel gaz karışımları gerektirmez.
- Taşıyıcı ve test gazı ağırlık akım kontrolü tarafından kontrol edilir.
- Tüm ölçüm aralıkları için aynı sensör kullanılabilir.
- Standart olan endüstriyel derecedeki nitrojen gazı kullanılabilir.
- Kalibrasyonu, sertifikalı gaz standartı veya ilgili film ile yapılabilir.

- Islak örnekten kuru örneğe hızlı değişim sağlar.

Systech 8001 cihazının iç tasarımı Şekil 3.8’de gösterilmektedir.

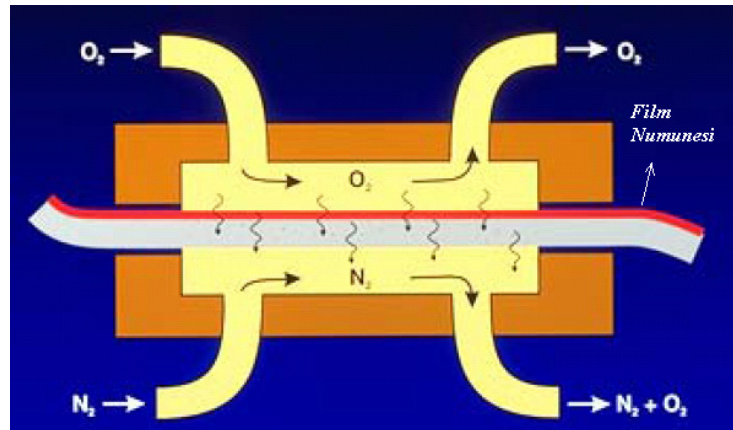


Şekil 3.8 Oksijen geçirgenliği analiz makinesi Systech 8001 modelinin iç tasarımı [167]

3.3.4.2 Çalışma prensibi:

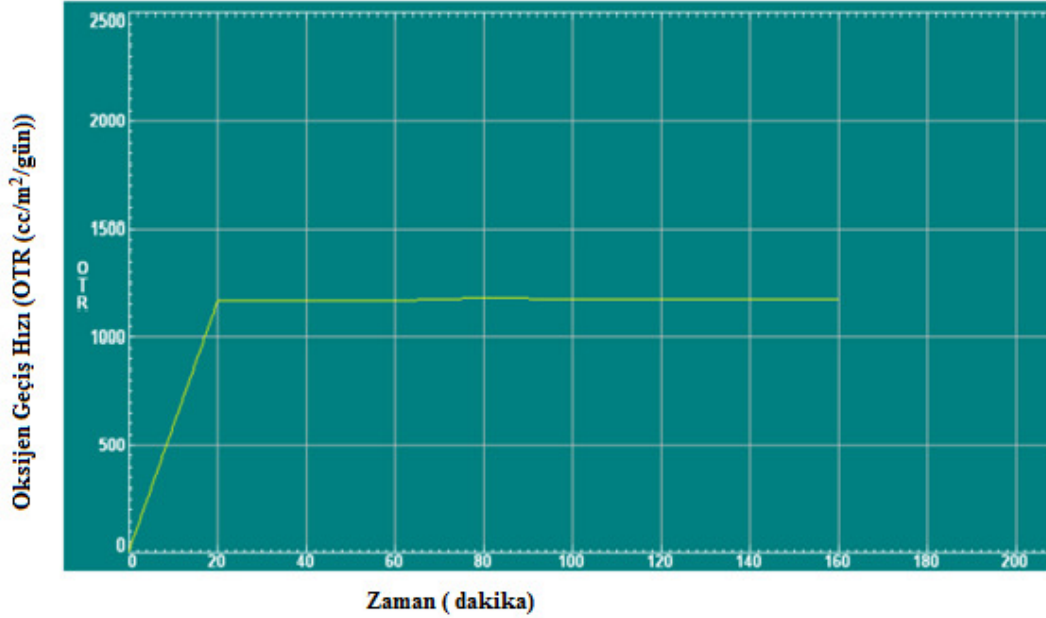
Oksijen geçirgenliği analiz makineleri, oksijen geçiş hızını (OTR); film örnekleri ve çeşitli paketler için ölçebilmektedir.

Numuneler kenetlenmiş veya difüzyon bölmesine tutturulmuşlardır. Serbest taşıyıcı gaz bölmenin altından geçerken, saf oksijen (% 99,9) de bölmenin üst kısmına verilir. Oksijen molekülleri alt bölmeye doğru difüzyon olurken; taşıyıcı gaz tarafından sensörden geçirilir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 Oksijen geçirgenliği analiz makinesi çalışma prensibi

Oksijen geçirgenliği analiz makinesi ile yapılan ölçümlerin sonuçları, Şekil 3.10'da görüldüğü gibi; oksijen geçiş hızının zamana bağılı grafiğı şeklinde gösterilmektedir.



Şekil 3.10 Oksijen geçirgenliğı ölçümünün sonuç grafiğı

3.3.5 Poliolefin Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

3.3.5.1 Morfolojik Analiz

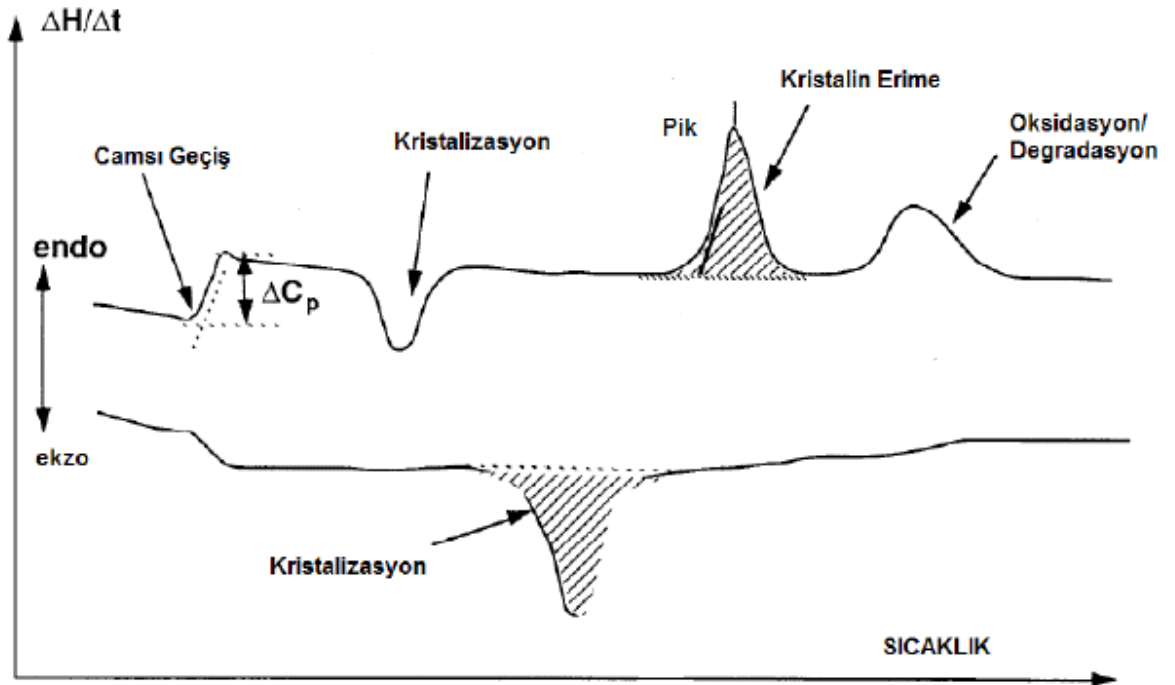
Bu çalışmada, polimer matrisi içinde dolgu malzemelerinin dağılım şeklini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Scanning Electron Microscope), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil (secondary) elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur. Nano boyutlu kil ve ZnO dolgu malzemelerinin poliolefin nanokompozitleri içinde dağılımını görmek için numuneler altın ile kaplanmıştır ve 100, 500, 2500, 5000 ve 10000 kat büyütülmüştür. SEM analizi TUBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde bulunan JEOL marka JSM 6335 F model SEM cihazında yapılmıştır.

3.3.5.2 Termal Analiz

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

DSC, termal analizde kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. Bu analizde numune ve referansın sıcaklığını arttırmak için verilmesi gereken ısı miktarı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu tekniğin altında yatan temel prensip; numune faz değiştirme gibi fiziksel bir dönüşüme gidiyorsa referansla aynı sıcaklıkta tutabilmek için numuneden daha az veya daha çok ısı akışı olacaktır. Daha az veya daha çok ısı akışı işlemin endotermik veya ekzotermik olmasına göre değişir. Örneğin katı bir numune eriyip sıvı hale geçiyorsa referansla aynı oranda sıcaklık artışına sahip olması için numuneden daha fazla ısı akışı gerçekleştirilmelidir. Bunun sebebi katı halden sıvı hale geçerken numune tarafından gerçekleştirilen ısı emilimidir. Numune ve referans arasındaki ısı akış değişimi kontrol edilerek DSC yöntemi ile hal değişimi sırasında yayılan veya emilen ısı miktarı ölçülebilir [168]. Şekil 3.11 DSC analizi sonucu oluşan diyagramı göstermektedir.

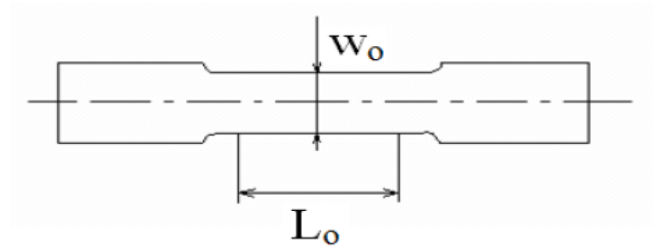


Şekil 3.11 DSC analizi diyagramı

Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi Dizayn Teknik Plastik Boru ve Elemanları San. ve Tic. A.Ş. Çorlu fabrikasında Perkin Elmer DSC 4000 markalı diferansiyel taramalı kalorimetre cihazında gerçekleştirilmiştir.

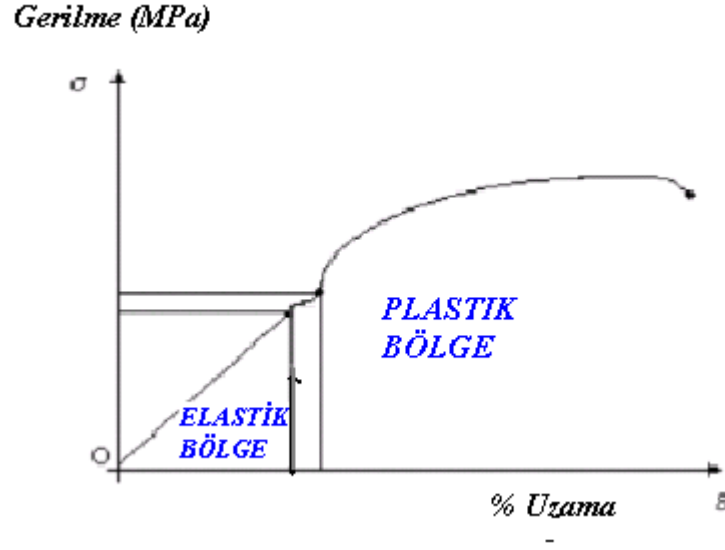
3.3.5.3 Mekanik Analiz

Bir parçanın yük altındaki davranışını belirleyen unsurlar seçilen malzemenin mekanik özellikleri, geometrisi ve maruz kaldığı yüklerden oluşmaktadır. Parçanın maruz kaldığı yüklerin tasarım aşamasından önce belirli olması dikkate alındığında, tasarımcının dizayn sırasında üzerinde değişiklik yapabileceği unsurlar geometri ve malzeme tipidir. Bu durumda tasarımcı ya tasarladığı geometri için uygun malzemeyi veya malzemeleri seçmeli ya da elinde bulunan malzemelerin mekanik özelliklerini göz önüne alarak uygun geometriyi tasarlamalıdır. Her iki durumda da kullanılacak mühendislik malzemelerinin mekanik özelliklerinin bilinmesi zorunluluğu ortadadır. Yapılan mekanik deneyler arasında en yaygın olanı çekme deneyidir. Çekme deneyinin amacı; malzemelerin statik yük altındaki elastik ve plastik davranışlarını belirlemektir. Bunun için boyutları standartlara uygun daire veya dikdörtgen kesitli deney parçası; çekme cihazına bağlanarak, eksenel ve değişken kuvvetler uygulanır [169, 170]. Şekil 3.12’de çekme dayanımı deneyi için hazırlanan numune şeklini gösterilmiştir.



Şekil 3.12 Çekme dayanımı deneyi için hazırlanan numune

Deney sırasında çekme numunesine sürekli olarak artan çekme kuvveti uygulanır ve kopma anına kadar uygulanan kuvvet (N) ve numunede meydana gelen uzama kaydedilir. Çekme deneyi sonucu oluşan diyagram bölgeleri Şekil 3.13’te verilmiştir.



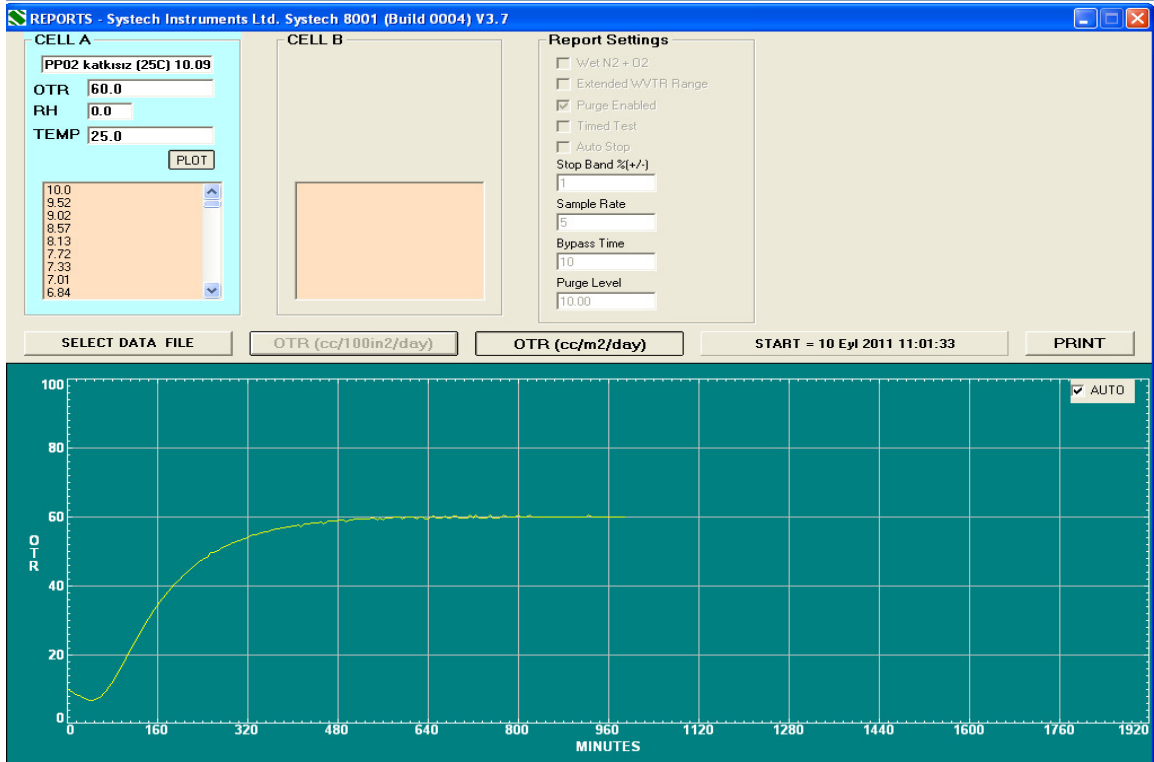
Şekil 3.13 Elastik malzemenin gerilme-şekil değiştirme diyagramı [171].

Kuvvet ile cihazdan alınan uzama verileri kullanılarak gerilme-şekil değiştirme diyagramının elde edilmiş ve bu diyagramlardan poliolefin nanokompozit numunelerinin elastiklik modülleri hesaplanmıştır.

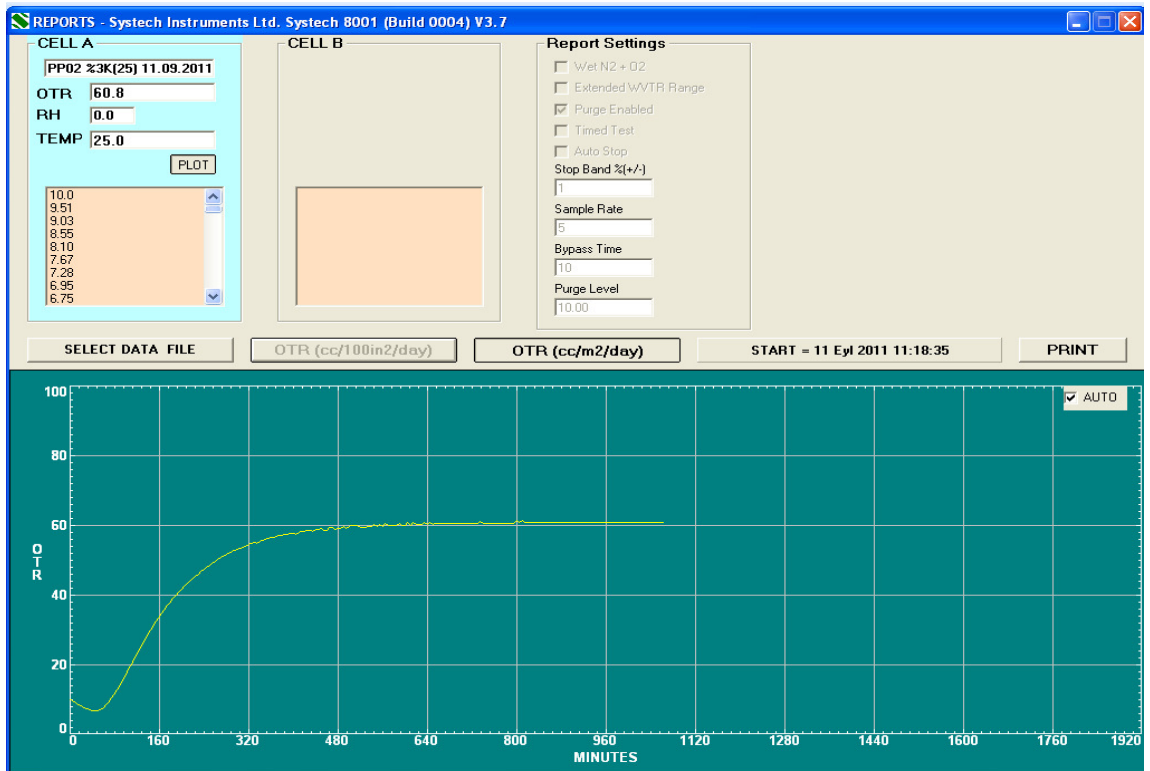
Çekme deneyleri DİZAYN Teknik A.Ş.'nin YTÜ laboratuvarında 20 kN yük kapasiteli Mares marka Tst-se-d2T model çekme cihazında yapılmıştır.

4.1 PP/kil Nanokompozitinin Oksijen Bariyer Özelliklerine Sıcaklığın ve Nemin Etkisi

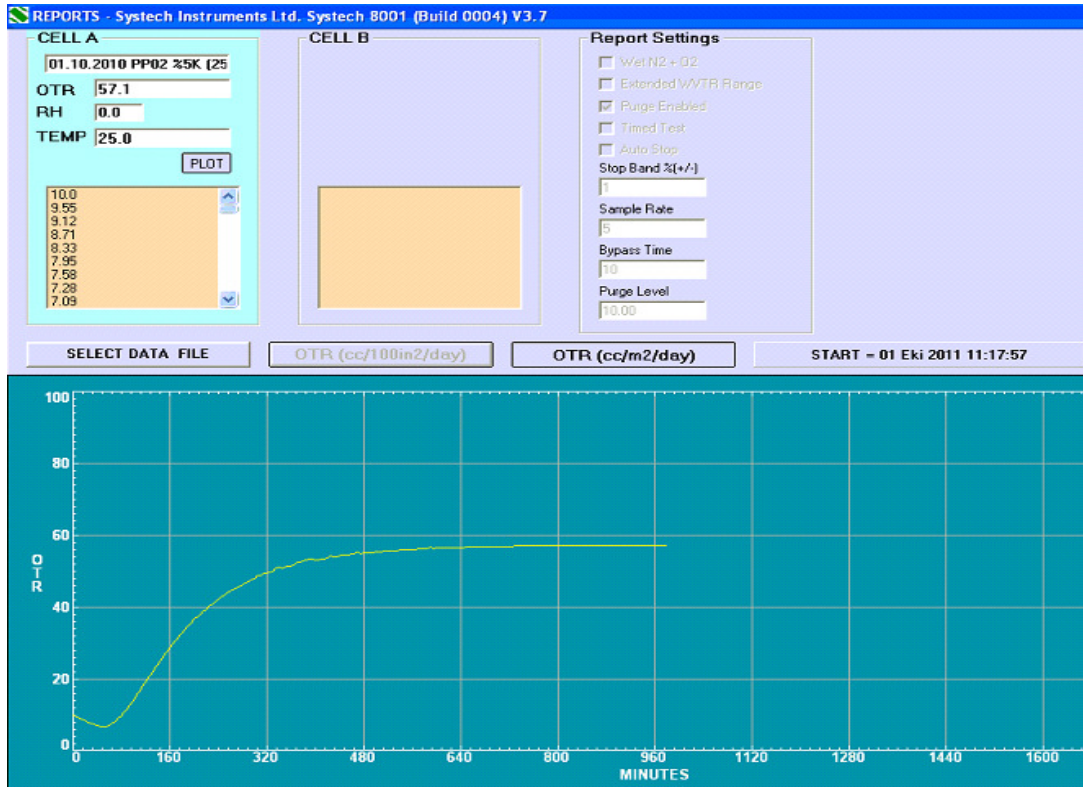
Poliolefinlerin oksijen geçirgenliğini pek çok faktör etkilemektedir. Bu faktörlerin arasında Bölüm-2’de tartışıldığı üzere en önemli etkiye sahip olan parametre sıcaklıktır. Bu sebeple çalışmamızın birinci kısmında polipropilen-kil nanokompozitlerinin oksijen gazına karşı bariyer özelliklerinin sıcaklıkla değişimi ve oksijen geçirgenlik hızının sıcaklıkla değişiminin Arrhenius eşitliğine uygunluğu araştırılmıştır. Arrhenius eşitliği kullanılarak yüksek sıcaklıkta yapılan deneylerin verileri kullanılarak daha düşük ya da yüksek sıcaklıklar için gaz geçirgenlik hızını tespit etmek mümkündür [172-175]. Bu amaçla farklı sıcaklıklarda oksijen geçirgenlik hızı (OTR) ölçülmüş ve ilgili eşitlikler kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’te 25°C sıcaklıkta Systech 8001 oksijen geçirgenlik cihazından sırasıyla PP, PP3NK, PP5NK ve PP7NK numuneleri için elde edilen “zaman-OTR” grafikleri yer almaktadır. Şekillerde görüldüğü gibi film numunesinin OTR değerleri başta zamanla değişmekte belirli bir değerden sonra yükselmekte daha sonra yatışkın hale gelmektedir. Oksijen geçirgenlik hesaplamalarında yatışkın halde olan bu OTR değerleri kullanılmıştır.



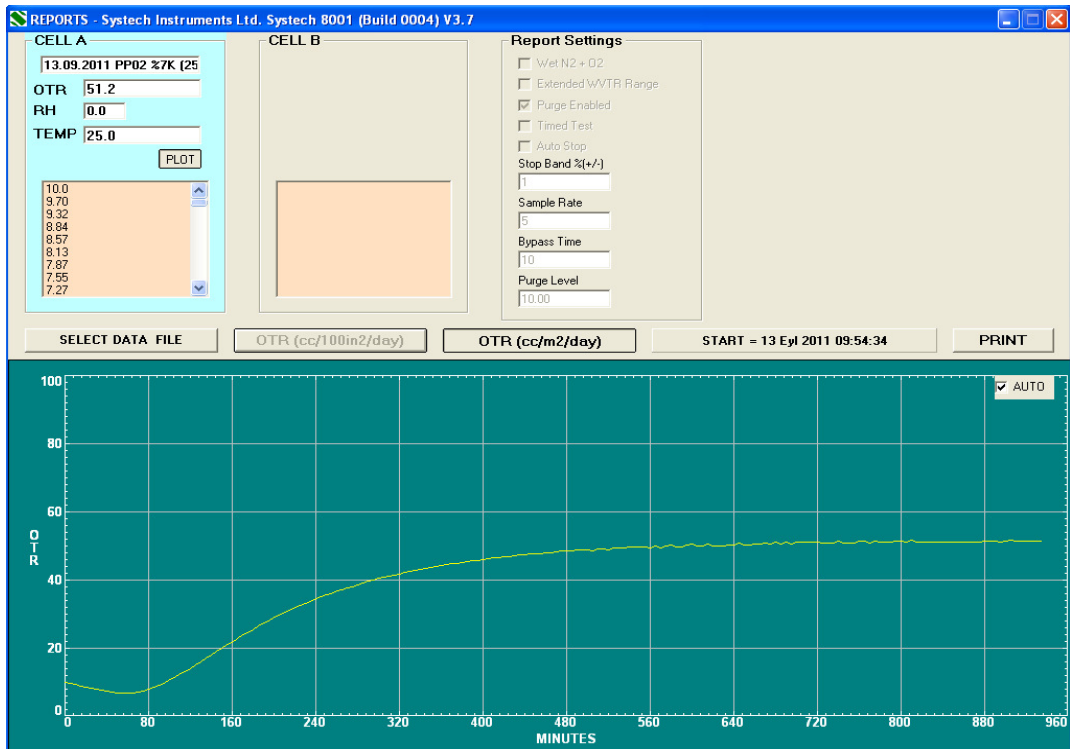
Şekil 4.1 PP numunesinin 25°C sıcaklıkta Systech 8001 cihazında okunan OTR grafiği



Şekil 4.2 PP3NK numunesinin 25°C sıcaklıkta Systech 8001 cihazında okunan OTR grafiği



Şekil 4.3 PP5NK numunesinin 25°C sıcaklıkta Systech 8001 cihazında okunan OTR grafiği



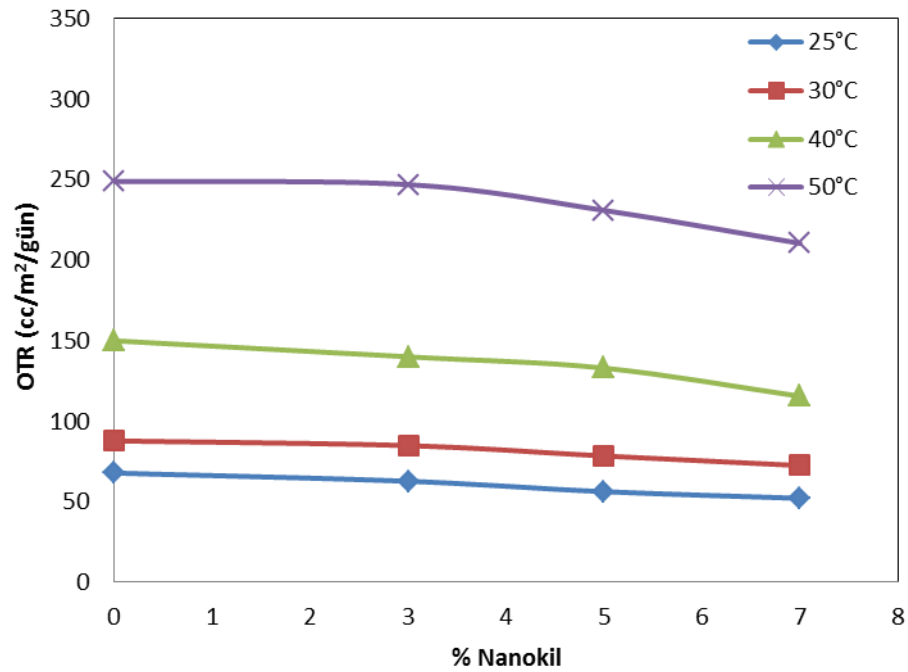
Şekil 4.4 PP7NK numunesinin 25°C sıcaklıkta Systech 8001 cihazında okunan OTR grafiği

Her deney, farklı orandaki nanokompozit numuneler ve farklı sıcaklıklar için en az iki defa tekrarlanmıştır. Çizelge 4.1’de verilen değerler tekrarlanan deneylerden elde edilen ortalama OTR değerleridir.

Çizelge 4.1 Systech 8001 cihazından okunan ortalama OTR değerleri

Sıcaklık (°C)	OTR (cc/m ² /gün)			
	PP	PP3NK	PP5NK	PP7NK
25	62.2	62.6	56.2	52.1
30	82.6	84.8	78.4	72.4
40	138	140	133	115.5
50	248	247	231	210.5

Polipropilene katılan nanokil oranına karşı ölçülen ortalama OTR değerleri dikkate alınarak grafiğe geçirildiğinde nanokil oranının artmasıyla oksijen geçirgenlik hızının değişimi Şekil 4.2’de görüldüğü gibi sonuç vermektedir.



Şekil 4.5 PP’ye katılan NK oranlarının OTR’ye etkisi

Bu sonuçlardan görüldüğü üzere katılan nanokil oranının artmasıyla farklı sıcaklıklarda oksijen geçirgenlik hızı belirli oranda düşmektedir. 25°C-30°C gibi düşük sıcaklıklarda nanokil oranının oksijen geçirgenlik hızlarına etkisi ihmal edilebilir derecede düşük iken, 40 °C- 50 °C sıcaklıklarında değişimler daha belirgin biçimde görülmektedir.

Genellikle hızın sıcaklığa bağlılığı Arrhenius eşitliği ile belirlenebilmektedir [176-178]. Oksijen geçirgenlik hızı (OTR), Arrhenius denkleminde göre sıcaklığın fonksiyonu olarak aşağıdaki şekilde gösterilebilir [179].

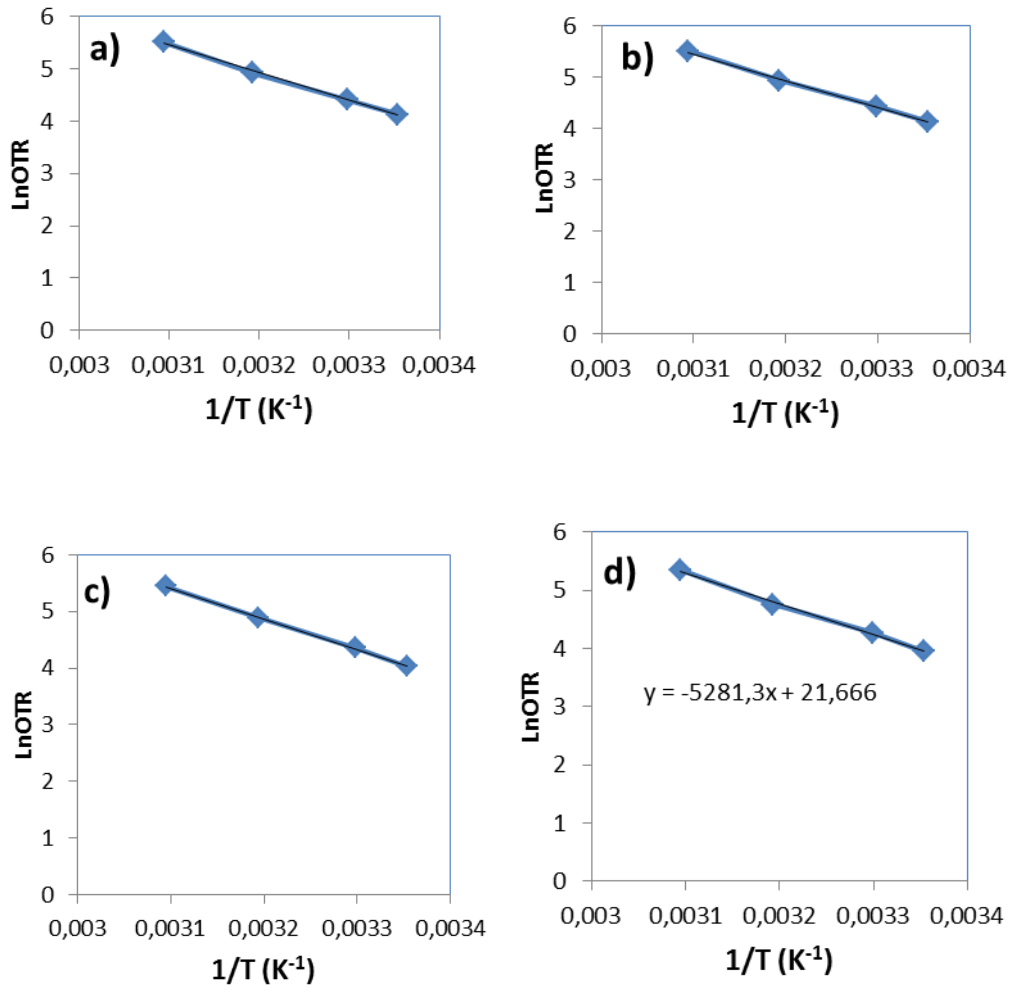
$$OTR = k_0 \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad (4.1)$$

Burada OTR (cc/m²/gün) oksijen geçirgenlik hızı, k₀ (cc/m²/gün) Arrhenius ön üstel faktörü, E_a (J/mol) Arrhenius aktivasyon enerjisi, R (8.314 J/mol. K) ideal gaz yasası sabiti ve T (K) mutlak sıcaklıktır [179].

Eşitlik (4.1) aşağıdaki şekilde düzenlenebilir;

$$\ln OTR = \ln k_0 - E_a/RT \quad (4.2)$$

Bu çalışmada ele geçen OTR değerleri (4.2) eşitliği kullanılarak farklı nanokil oranlarında numuneler için Şekil 4.6 a-d'de görüldüğü gibi çizilmiştir.



Şekil 4.6 $1/T$ değerine karşı $\ln OTR$ değerleri a)PP b)PP3NK c)PP5NK d)PP7NK

Şekil 4.6'daki doğruların denklemlerinden elde edilen k_0 , E_a ve R^2 değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Kuru ortamda numunelerin Arrhenius denklemindeki k_0 , E_a ve R^2 değerleri

Numune	$k_0 \cdot 10^{-9}$ (cc/m ² /gün)	E_a (kJ/mol)	R^2
PP	2.5	43.936	0.9979
PP3NK	2.5	43.421	0.9984
PP5NK	2.9	44.750	0.9992
PP7NK	2.5	43.909	0.9965

Bu değerler her bir numunenin kalınlıkları ile çarpıldığında gaz geçirgenlik değerleri birbiriyle kıyaslama yapılabilir duruma gelmektedir.

Hazırlanan PP/kil nanokompozit numunelerinin kalınlık değerleri aşağıdaki Çizelge 4.3'ta belirtildiği gibidir.

Çizelge 4.3 PP/kil nanokompozit numunelerinin kalınlıkları

Numune	PP	PP3NK	PP5NK	PP7NK
Kalınlık (mm)	0.83	0.82	0.81	0.78

Bariyer özelliğinin belirlenmesi için genellikle kullanılan oksijen geçirgenlik sabiti değerine OTR değerinden aşağıdaki ifade yardımıyla geçilebilir [180];

$$OP = OTR \cdot L / \Delta P \quad (4.3)$$

Burada OP (cc.mm.m⁻²gün⁻¹.bar⁻¹) oksijen geçirgenlik sabiti (oxygen permeability coefficient), OTR (cc/m²/gün) oksijen geçirgenlik hızı (oxygen transmission rate), L (mm) film kalınlığı, ΔP (bar) basınç farkını tanımlamaktadır.

Ölçümlerin yapıldığı Systech 8001 cihazı basınç farkı $\Delta P = 1 \text{ bar}$ olarak otomatik ayarlamaktadır. Bu durumda eşitlik (4.3) aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$OP = OTR \cdot L \quad (4.4)$$

Eşitlik (4.4) kullanılarak hesaplanan OP değerleri Çizelge 4.4'te görüldüğü gibidir.

Çizelge 4.4 Çeşitli sıcaklıklarda PP ve nanokompozitlerinin kuru ortamda ortalama OP değerleri

Sıcaklık (°C)	OP (cc.mm.m ⁻² gün ⁻¹ .bar ⁻¹)			
	PP	PP3NK	PP5NK	PP7NK
25	51.6	51.4	45.5	40.6
30	68.6	68.5	63.5	55.7
40	114.5	114.3	107.7	90.1
50	205.8	202.5	187.1	164.2

Bu durumda oksijen geçirgenliğin sıcaklıkla değişimi Arrhenius eşitliği ile aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [180, 181];

$$OP = P_0 \cdot e^{(-E_p/RT)} \quad (4.5)$$

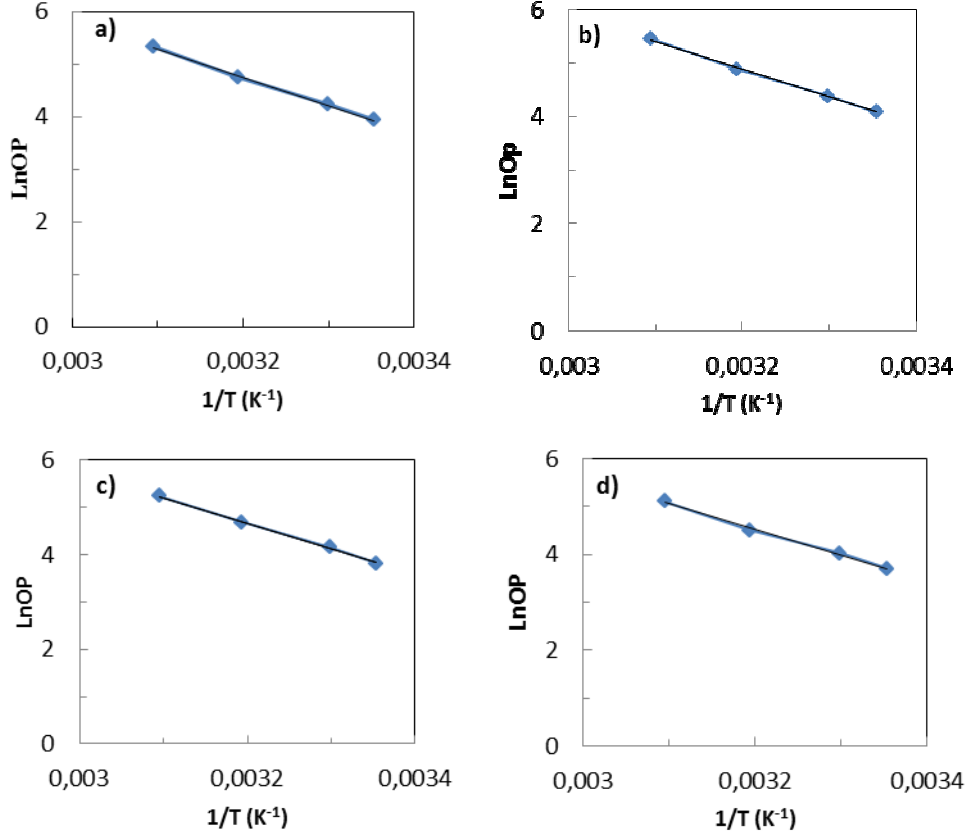
Burada P_0 Arrhenius denklemi ön üstel faktörü (cc.mm.m⁻²gün⁻¹.bar⁻¹), E_p Arrhenius aktivasyon enerjisi (J/mol), R ideal gaz sabiti (8.314 J/mol.K) ve T mutlak sıcaklıktır (K).

(4.5) eşitliğinin her iki tarafının ln'inin alınmasıyla aşağıdaki şekilde düzenlenebilir;

$$\ln OP = \ln P_0 - E_p/RT \quad (4.6)$$

Eşitlik (4.6)'da $1/T$ 'ye karşı $\ln OP$ grafiği çizildiğinde eğim E_p/R 'yi ve y eksenini kesim noktası $\ln P_0$ değerini vermektedir.

Hesaplanan $1/T$ ve $\ln OP$ değerleri yardımıyla eşitlik (4.6) kullanılarak Şekil 4.7 a-d'de görüldüğü gibi grafikler elde edilmiştir.



Şekil 4.7 $1/T$ değerine karşı $\ln OP$ değerleri a) PP b) PP3NK c) PP5NK d) PP7NK

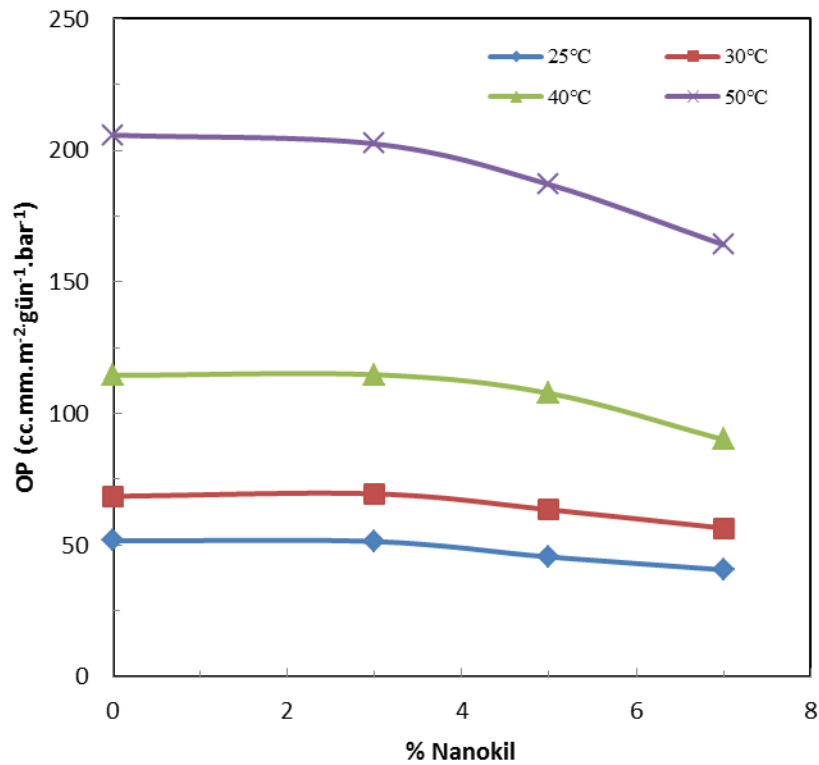
Şekil 4.7a-d incelendiğinde elde edilen veriler kullanılarak oluşturulan eğrilerin Arrhenius denkleminde uygun olduğu görülmektedir. Ele geçen korelasyon sabiti (R^2) değerleri 0.9965-0.9992 arasında değişmektedir. Çizelge 4.5'te, Arrhenius eşitliğinde yer alan P_0 , E_p ve R^2 değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.5 Kuru ortamda numunelerin Arrhenius denklemindeki P_0 , E_p ve R^2 değerleri

Numune	$P_0 \cdot 10^{-9}$ (cc.mm.m ⁻² gün ⁻¹ .bar ⁻¹)	E_p (kJ/mol)	R^2
PP	2.5	43.936	0.9979
PP3NK	2.1	43.421	0.9984
PP5NK	3.1	44.750	0.9992
PP7NK	2.0	43.906	0.9965

Çizelge 4.2 ile Çizelge 4.5'teki değerler karşılaştırma yapıldığında k_0 ve P_0 birbirine yakın, E_p ve E_a değerleri ise birbirine eşit olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmanın teorik olarak belirtilen Arrhenius denkleminde uygun olup olmadığını kontrol etmek açısından 35°C ara sıcaklığında test deneyleri yapılmıştır. Bu deney sonucunda bulunan OP değeri 94.3 (cc.mm.m⁻²gün⁻¹.bar⁻¹) olup eşitlik (4.5)'ten hesaplanan teorik OP değeri 92.5 (cc.mm.m⁻²gün⁻¹.bar⁻¹). Bu iki değer arasındaki hata oranı %1.9'dur. Bu düşük hata oranı, polipropilen/kil nanokompozitlerinin kuru ortamdaki OTR veya OP değerlerinin sıcaklıkla değişiminin Arrhenius yasasına göre değiştiğinin göstergesidir. PP ve çeşitli orandaki nanokompozitlerinin çeşitli sıcaklıklardaki değişimleri Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Şekil 4.8 incelendiğinde, katkısız PP ve %3 nanokil katkılı PP numunelerinin sıcaklığın artışıyla OP değerlerinde değişim çok az iken, %5 NK ve %7 NK içeren numunelerde yüksek sıcaklıklarda OP değişimi görülmüştür.



Şekil 4.8 Çeşitli sıcaklıklarda PP ve nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik sabiti (OP) değerleri

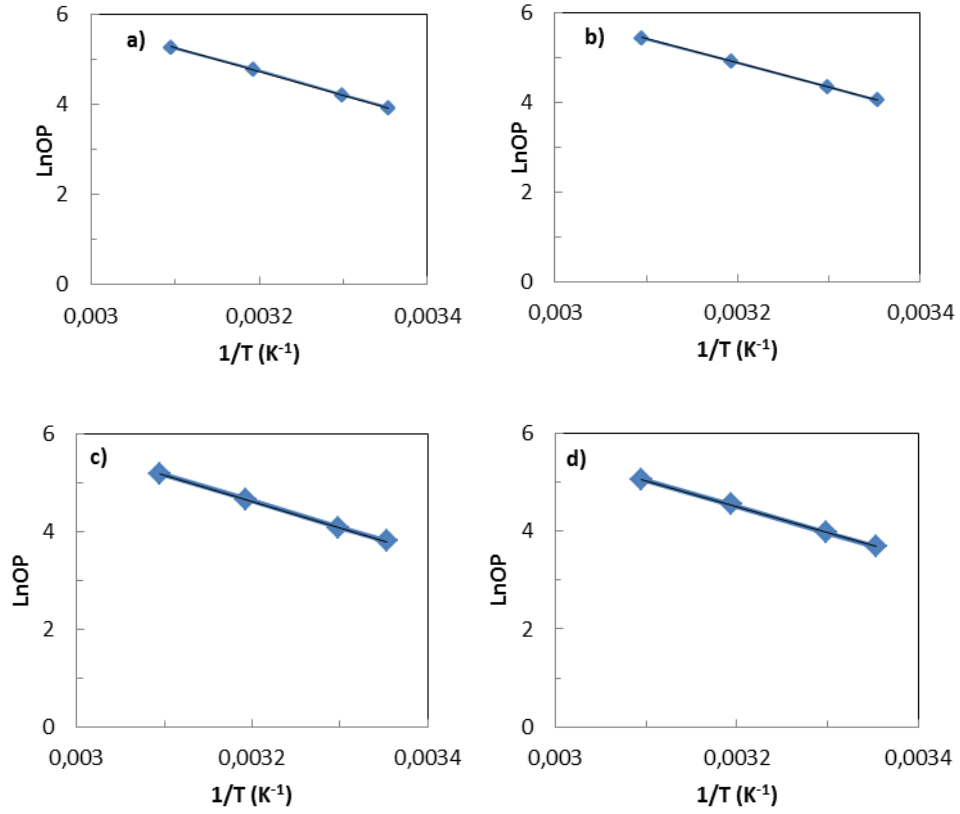
Film numunelerinin oksijen bariyer özelliğini etkileyebilecek faktörlerden birisi de nemdir. Nemin poliolefin nanokompozitlerin oksijen bariyer özelliğine etkisini incelemek için Systech 8001 cihazında hava %50 nemli duruma ayarlanmıştır ve OTR ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

%50 nemli hava ortamında polipropilen/kil numunelerinin çeşitli sıcaklıklardaki OTR değerleri Systech cihazından okunarak (4.4) eşitliği yardımıyla hesaplanan OP değerleri Çizelge 4.6’da görülmektedir.

Çizelge 4.6 %50 nemli durumda çeşitli sıcaklıklarda PP ve nanokompozitlerinin ortalama OP değerleri

OP (cc.mm.m ⁻² gün ⁻¹ .bar ⁻¹)				
Sıcaklık (°C)	PP	PP3NK	PP5NK	PP7NK
25	50.8	49.1	44.9	39.7
30	67.5	66.7	59.7	53.1
40	120.4	118.3	106.1	93.6
50	196.3	196.3	181.4	157.6

Grafikler incelendiğinde değerlerin doğrusal bir bağlantı oluşturduğu görülmektedir. Şekil 4.9 a-d’de görüldüğü gibi korelasyon sabiti (R²) değerleri 0.9995-1 arasında değişmektedir. Daha önce ifade edildiği gibi bu doğrusal bağlantılar OP ve OTR değerlerinin nemli ortamda da sıcaklıkla değişiminin Arrhenius yasasına uygun şekilde gerçekleştiğini ifade etmektedir.



Şekil 4.9 %50 nemli hava ortamında $1/T$ - $\ln OP$ değerleri a)PP, b)PP3NK, c)PP5NK ve d)PP7NK

Oksijen geçirgenliğin sıcaklıkla değişiminin ifade edilmesi açısından önemli olan Arrhenius eşitliğinde yer alan P_0 , E_p ve R^2 değerleri Çizelge 4.7’de gösterilmiştir.

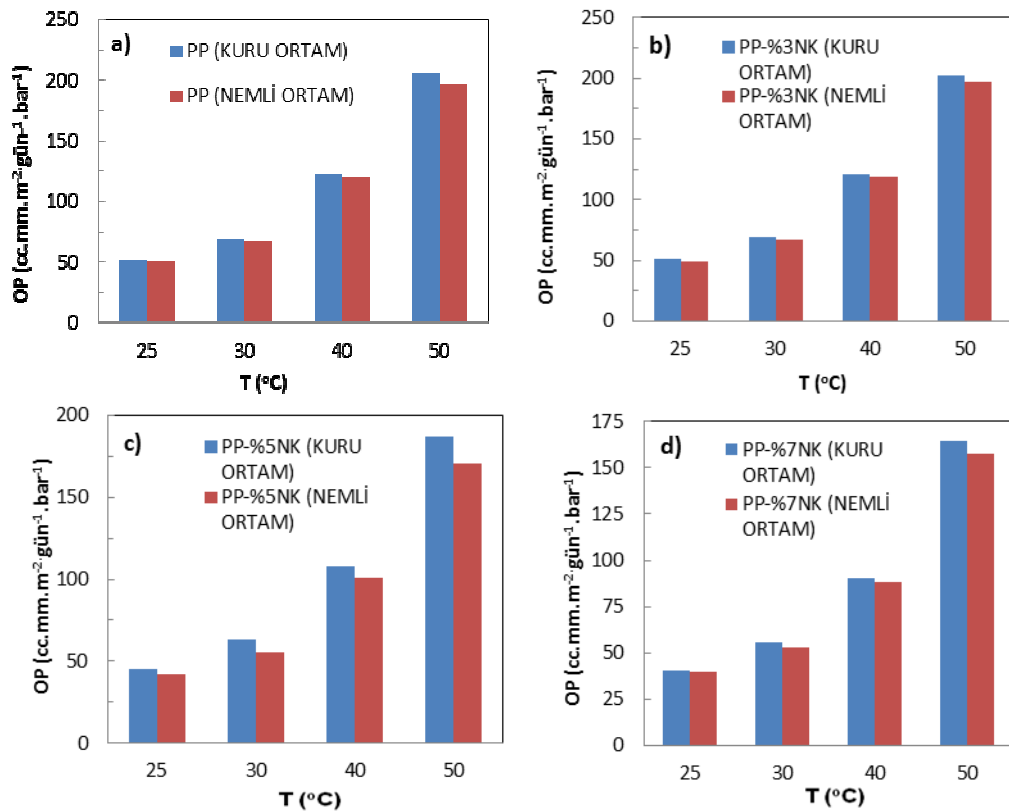
Çizelge 4.7 Nemli ortamda polipropilen-nanokil numunelerinin Arrhenius denklemindeki P_0 , E_p ve R^2 değerleri

Numune kodu	$P_0 \cdot 10^{-9}$ (cc.mm.m ⁻² gün ⁻¹ .bar ⁻¹)	E_p (kJ/mol)	R^2
PP	2.2	43.585	0.9965
PP3NK	3.6	44.868	0.9999
PP5NK	3.2	44.852	0.9999
PP7NK	2.2	44.248	1.0

Nemli hava ortamı için yapılan deneysel çalışmaların teorik olarak belirtilen Arrhenius denkleminde uygun olup olmadığını kontrol etmek açısından 45°C ara sıcaklığında test deneyi yapılmıştır. Bu deney sonucunda bulunan OP değeri 172 (cc.mm.m⁻²gün⁻¹.bar⁻¹) olup (4.5) eşitliğinden hesaplanan teorik OP değeri 171.86 (cc.mm.m⁻²gün⁻¹.bar⁻¹) 'dür. Bu iki değer arasındaki hata oranı %0.076'dır. Nemli durumda hata oranının % 0.076 olması deneysel çalışmamızın teorik değerlere birebir uyduğunu ve sıcaklığın değişmesiyle OP'nin Arrhenius yasasına uygun şekilde değiştiğinin göstergesidir.

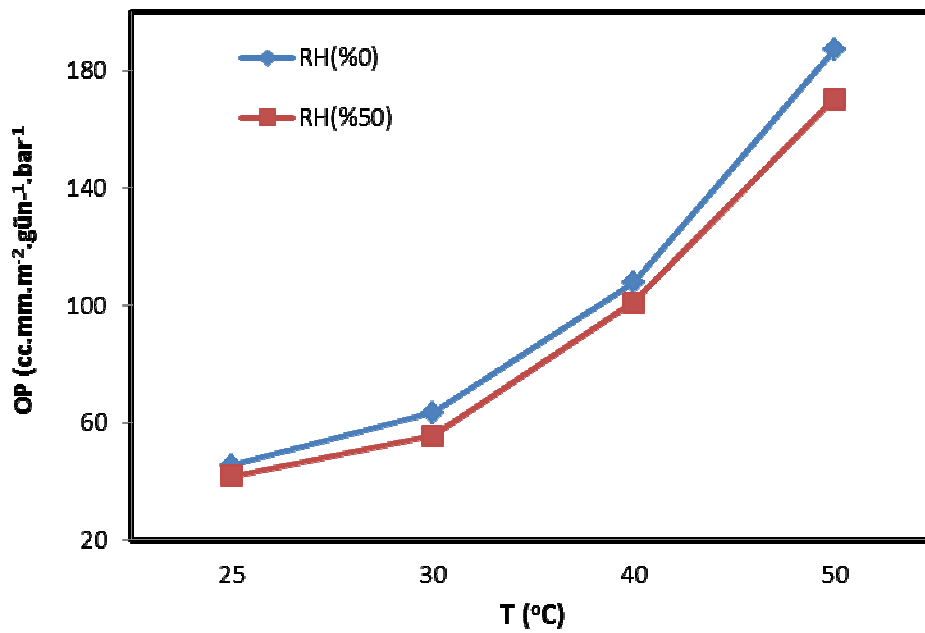
Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.7'deki kuru ve nemli hava ortamında P₀, E_p değerleri karşılaştırıldığında, değerler arasında önemli bir farkın olmadığı görülebilmektedir.

Kuru ve %50 nemli ortamlarındaki OP değerleri ve aralarındaki farklar Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10 Polipropilenin çeşitli sıcaklıklarda kuru ve nemli hava durumlarında OP değerleri a) PP, b) PP3NK, c) PP5NK, d) PP7NK

Genel olarak tüm PP/kil oranlarında kuru ortama göre nemli hava ortamının gaz geçirgenlik hızlarını çok az miktarda da olsa düşürdüğü gözlenmiştir. PP, PP3NK ve PP7NK nanokompozitlerinde 25°C, 30°C ve 40°C derece sıcaklıklarda kuru ve nemli hava ortamındaki OP değerleri hemen hemen aynı değerlerde iken 50°C’de nemli hava ortamının OP değeri kuru havadaki OP değerinden çok az miktarda düştüğü gözlenmiştir. PP5NK nanokompozitinde ise tüm sıcaklıklarda nemli hava ortamındaki OP değerinin kuru hava ortamındaki OP değerinden düşük seviyede olduğu Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de açıkça görülebilmektedir.



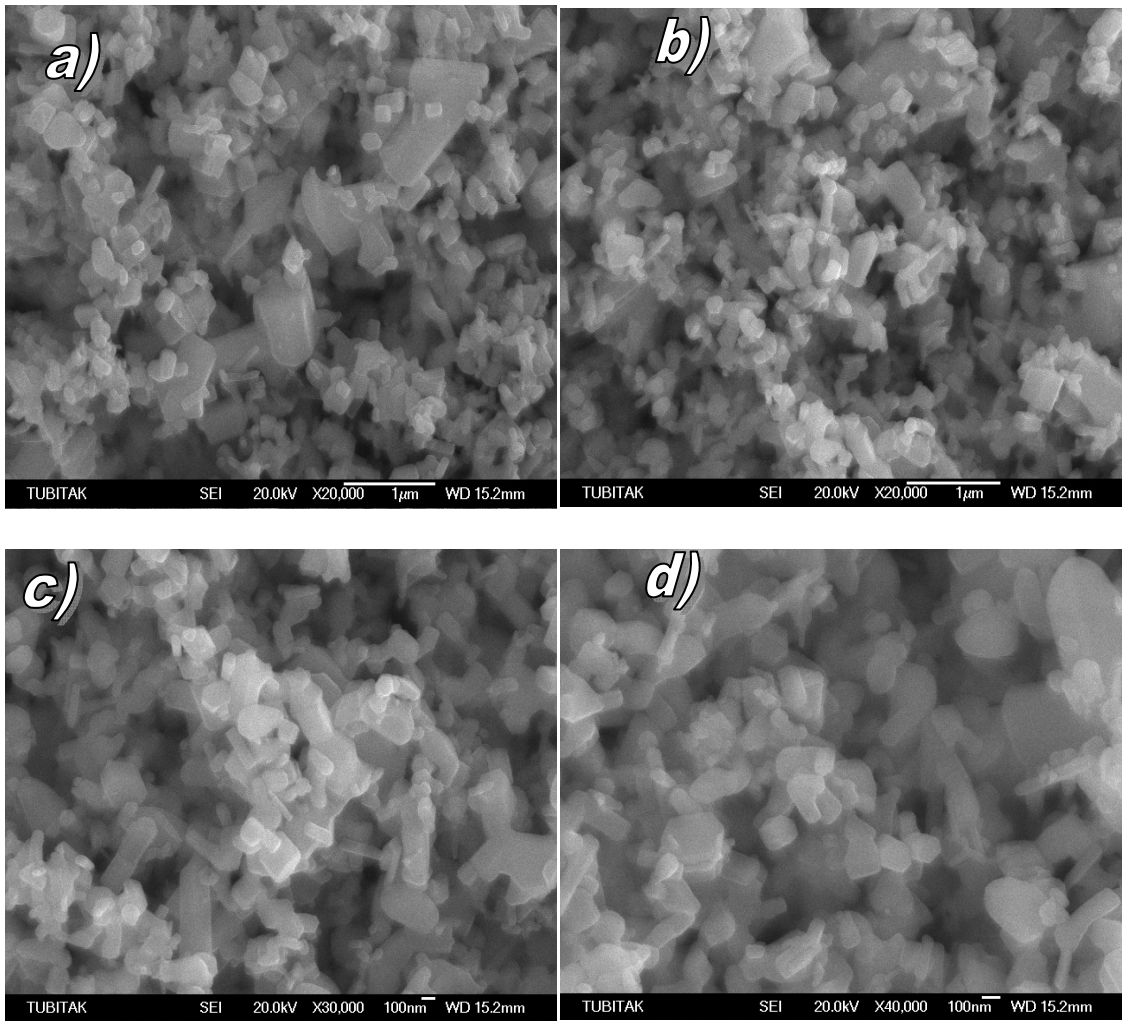
Şekil 4.11 PP5NK nanokompozitinin çeşitli sıcaklıklarda ve nemde oksijen geçirgenlikleri

Şekil 4.11’de PP5NK’de nemli hava ortamındaki oksijen gaz geçirgenliği ve kuru hava ortamındaki değişimini göstermektedir. PP5NK nanokompozitinde nemli hava ortamının OP değerlerinin kuru havadakine göre düşük olmasının nedeni %5 NK’nın PP matrisi içinde optimum düzeyde dağılmış olmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Çünkü PP’nin boşluk kesirleri küçülmekte ve böylece bu bölgede su molekülleri yığıldığından oksijen geçirgenliğini azaltmaktadır.

4.2 PP/ZnO İkili ve PP/kil/ZnO Üçlü Nanokompozitlerinin Oksijen Bariyer Özellikleri

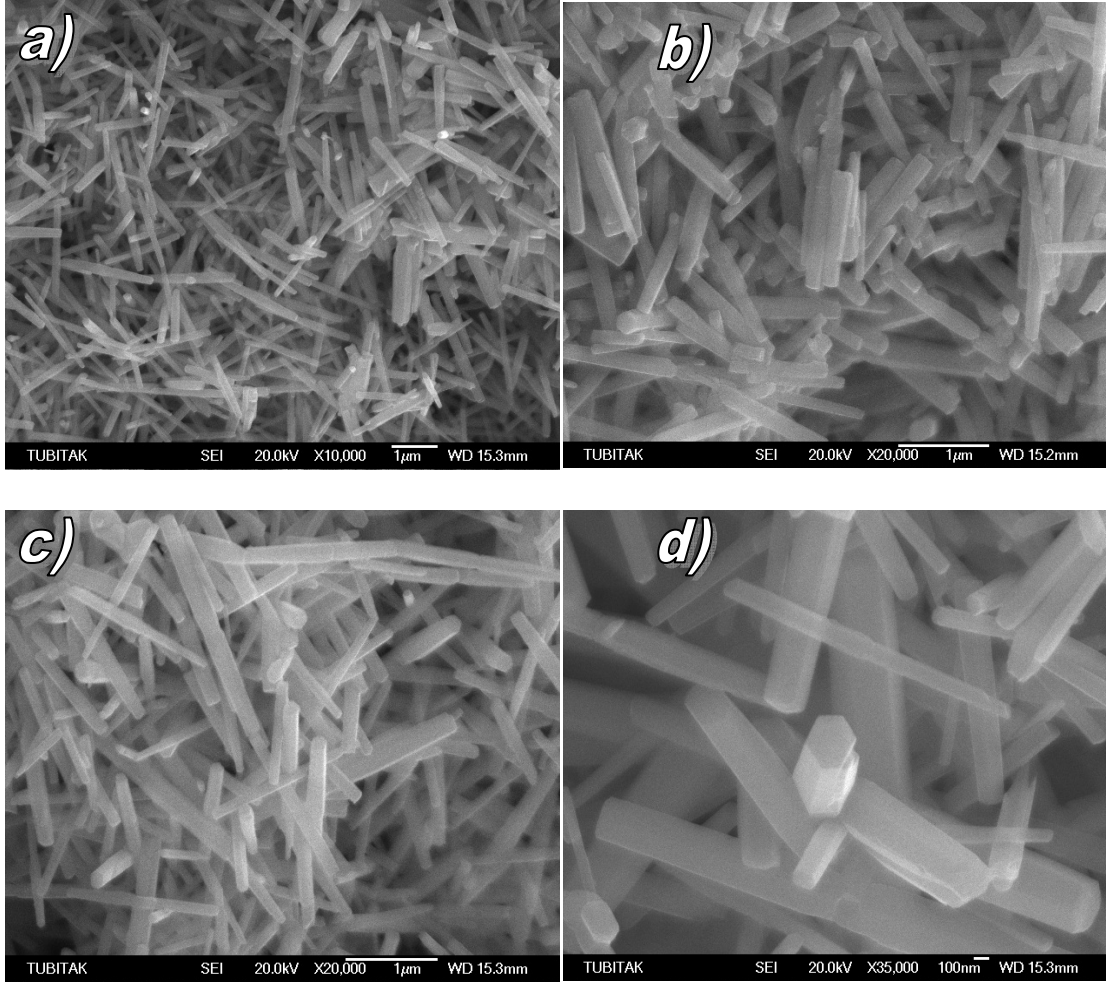
4.2.1 Farklı Morfolojideki ZnO Dolgu Malzemelerinin Oksijen Gaz Geçirgenliğine Etkileri

Bu çalışmamızda poliolefinlerin oksijen bariyer özelliğine etkilerini incelemek için morfolojisi Şekil 4.12 a-d'de gösterilen ticari ZnO ve morfolojisi Şekil 4.13 a-d'de gösterilen Kimya Mühendisliği Bölümü Nanoteknoloji Laboratuvarında üretilen ZnO dolgu malzemeleri kullanılarak PP/NK/ZnO üçlü nanokompozit film numuneleri hazırlanmıştır.



Şekil 4.12 Çeşitli büyütme ölçeklerinde ticari ZnO'nun SEM görüntüleri

Şekil 4.12 a-d incelendiğinde ticari ZnO morfolojisinin genelde hekzagonal yapıda olduğu gözlenmiştir. Ticari ZnO partiküllerinin ortalama eni 106 ± 43 nm ve ortalama boyu 244 ± 70 nm olarak hesaplanmıştır.

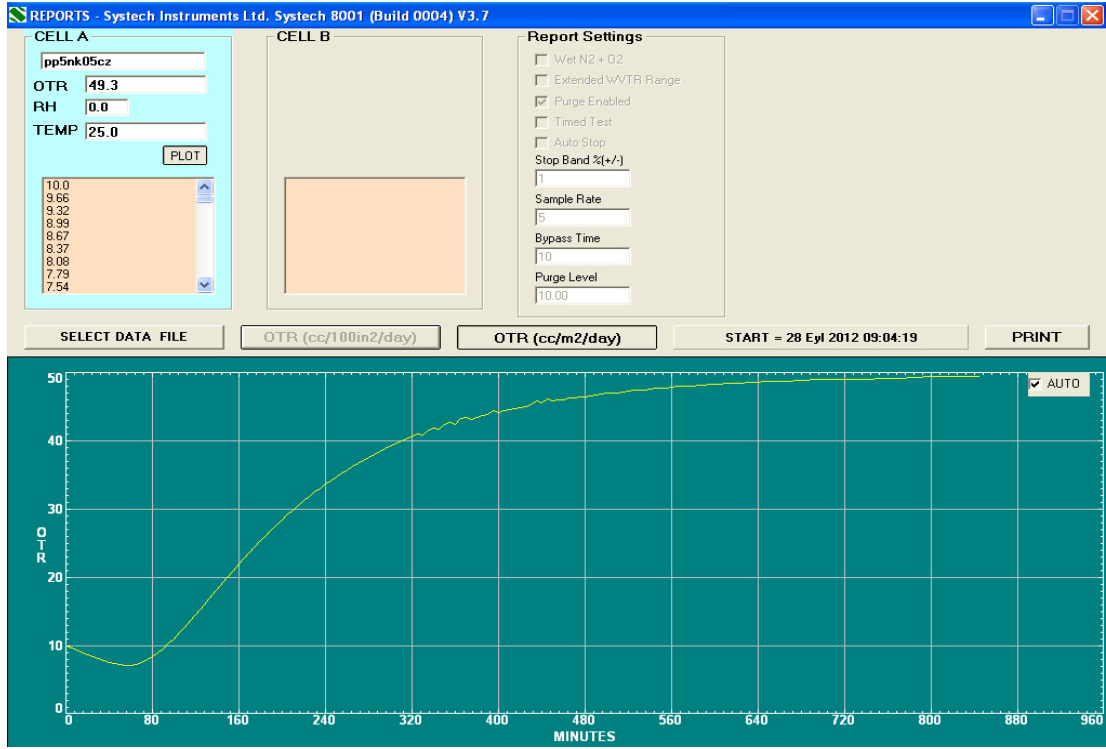


Şekil 4.13 YTÜ ZnO SEM görüntüleri [182]

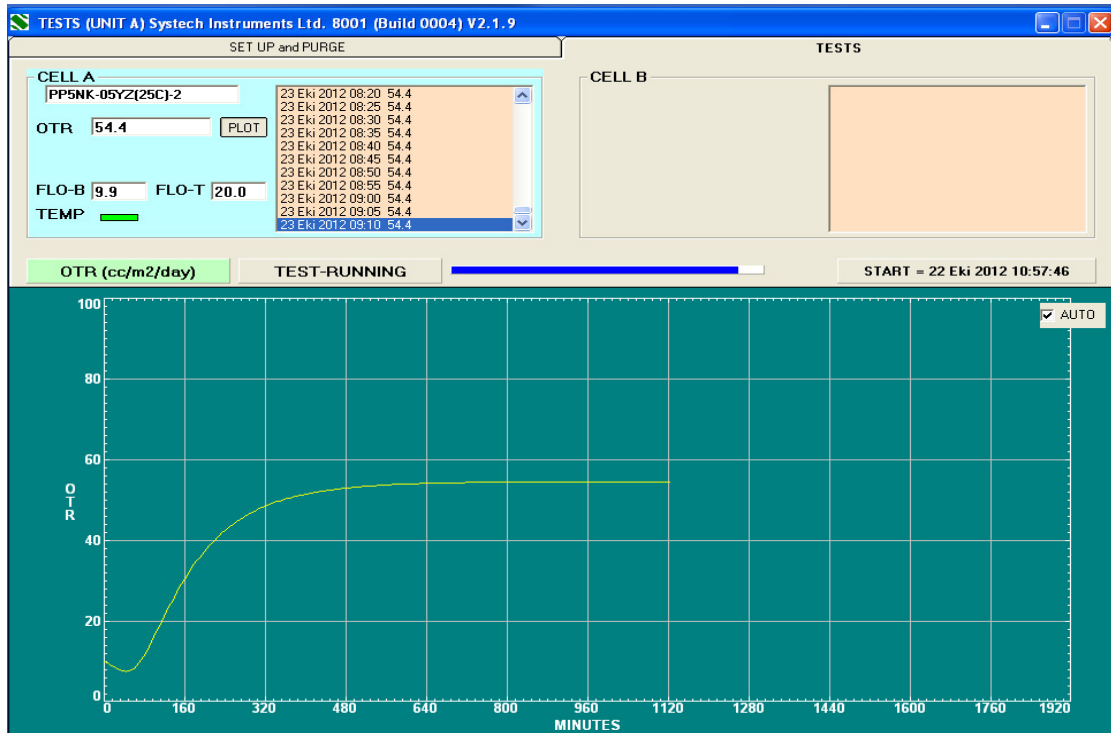
Şekil 4.13 a-d'de gösterilen YTÜ'de üretilen ZnO malzemelerinin boy ortalaması 1812 ± 467 nm, en ortalaması 199 ± 69 nm'dir. Morfolojik yapıları ise hekzagonal çubuk yapıda oluşmuştur.

Çalışmamızda her iki çeşit ZnO dolgu malzemesi, herhangi bir yüzey modifikasyon işlemi yapılmadan PP ve % 5NK bileşenlerine ağırlıkça % 0.5, % 1 ve % 2 oranlarında kuru halde katılarak PP/Nanokil/ZnO üçlü nanokompozit numuneleri ekstrüderde hazırlanmıştır. Sıcak-soğuk pres makinesinde film haline getirilen numuneler, Systech 8001 cihazı yardımıyla oksijen geçirgenlik hızı (OTR) değerleri ölçülmüştür. Hazırlanan

üçlü nanokompozit numunelerinin cihazdan okunan OTR grafikleri Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de gösterilmiştir.



Şekil 4.14 PP5NK05CZ üçlü nanokompozitin zaman-OTR eğrisi



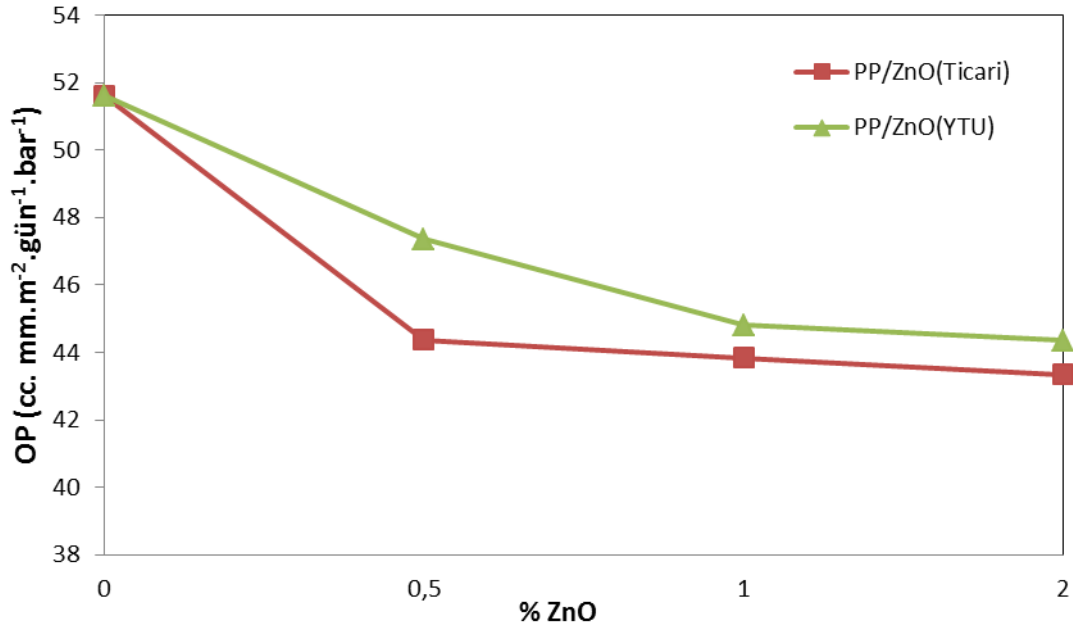
Şekil 4.15 PP5NK05YZ üçlü nanokompozitin zaman-OTR eğrisi.

Farklı oranlardaki nanokompozit numunelerinin OTR değerlerini gösteren grafikten okunan OTR değerleri Çizelge 4.8’de gösterilmiştir. Bu OTR değerlerinden (4.4) nolu eşitlik yardımıyla hesaplanan OP değerlerine geçilmiştir.

Çizelge 4.8 Kuru halde karıştırılan üçlü nanokompozitlerin OTR, kalınlık ve OP değerleri

Numune Kodu	OTR (cc/m²/gün)	L (mm)	OP (cc.mm.m⁻²gün⁻¹.bar⁻¹)
PP	62.2	0.83	51.6
PP5NK05CZ	49.3	0.9	44.4
PP5NK1CZ	56.2	0.78	43.8
PP5NK2CZ	69.9	0.62	43.4
PP5NK05YZ	55.7	0.85	47.4
PP5NK1YZ	46.2	0.97	44.8
PP5NK2YZ	50.4	0.88	44.4

Oksijen geçirgenlik sabiti (OP) değerleri dikkate alınarak, katılan %ZnO oranına karşılık OP değerleri grafiğe geçirildiğinde, Şekil 4.16’da görüldüğü gibi PP/NK/CZ ve PP/NK/YZ üçlü nanokompozitlerinde ZnO oranının artmasıyla gaz geçirgenlik değerlerinin değişimleri ortaya çıkmıştır. Her iki çeşit nanokompozitte de ZnO oranının %0’dan %1 değerine artmasıyla OP değerlerinde belirli derecede düşüşler görülmüştür. Nanokompozitlerdeki ZnO oranının %1’den %2’ye çıkılmasında ise OP değerlerinde ihmal edilebilir derecede değişim gözlenmiştir. Dikkat çekici bir diğer konu ise ticari ZnO ve YTÜ ZnO ile hazırlanan üçlü nanokompozitlerin OP değerlerinin birbirlerine oldukça yakın oluşudur. Örneğin optimum olarak belirlenebilecek PP5NK1CZ ve PP5NK1YZ nanokompozitlerinin OP değerleri sırasıyla 43.8 ve 44.8 (cc.mm.m⁻²gün⁻¹.bar⁻¹) değerlerinde olup birbirlerine çok yakındır.



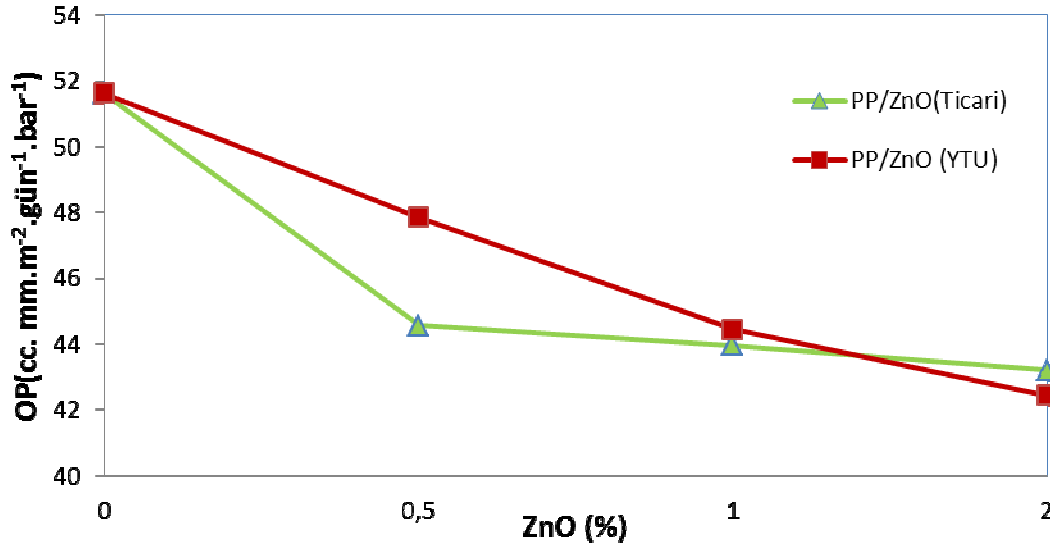
Şekil 4.16 Kuru halde karıştırılan üçlü nanokompozitlerin ZnO oranının oksijen geçirgenliği etkisi

ZnO dolgu malzemelerinin PP ve NK bileşenleri ile iyi karışım sağlanması için aynı kompozitler etil alkolde karıştırılarak 24 saat oda sıcaklığında kurutulmuştur. Böylece hazırlanan nanokompozit numunelerinin OP değerleri Çizelge 4.9'da gösterildiği gibi sonuçlanmıştır.

Çizelge 4.9 Alkolde karıştırılan üçlü nanokompozitlerin OTR, kalınlık ve OP değerleri

Numune	OTR (cc/m ² /gün)	L (mm)	OP (cc. mm.m ⁻² .gün ⁻¹ .bar ⁻¹)
PP	62.2	0.83	51.6
PP5NK05CZa	55.7	0.80	44.6
PP5NK1CZa	62	0.71	44
PP5NK2CZa	54	0.80	43.2
PP5NK05YZa	49.8	0.96	47.9
PP5NK1YZa	52.3	0.85	44.5
PP5NK2YZa	62.2	0.68	42.4

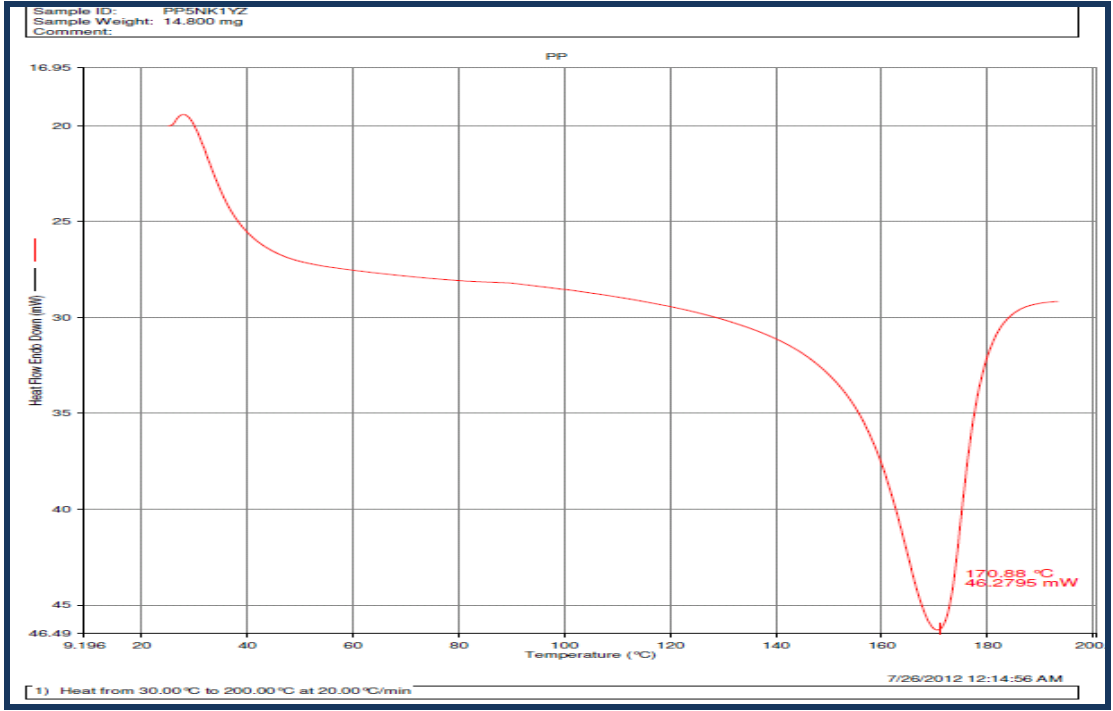
Çizelge 4.9'dan elde edilen değerler dikkate alınarak nanokompozitlerdeki % ZnO oranına göre elde edilen OP değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.17'de görülen grafik elde edilmiştir.



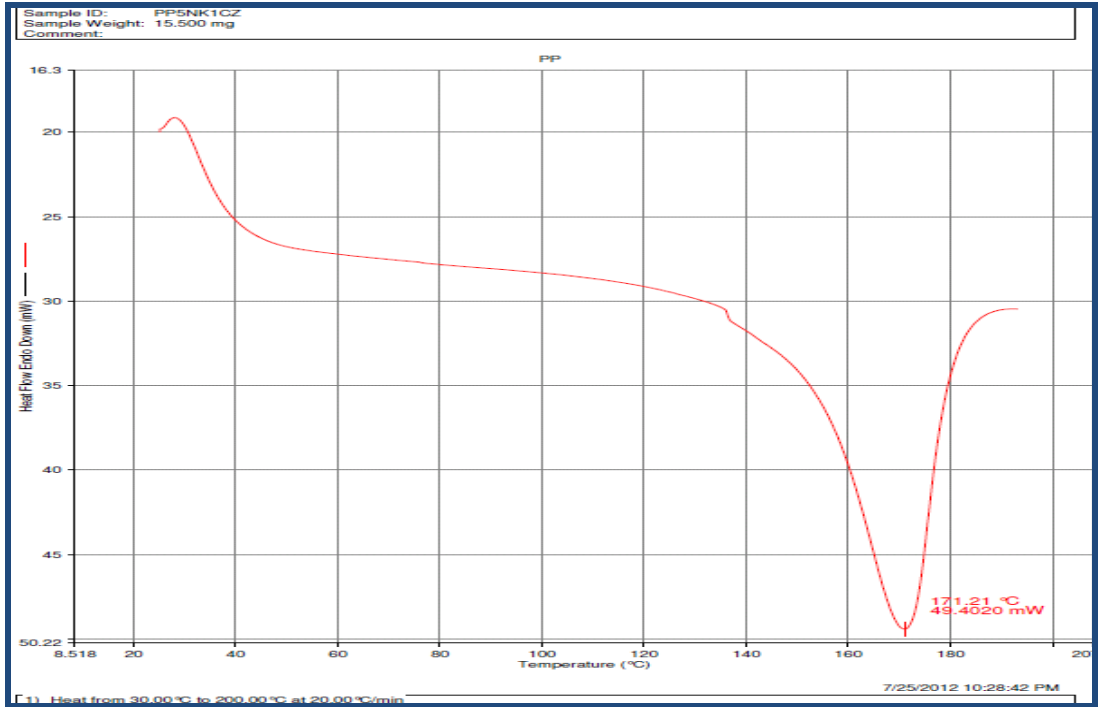
Şekil 4.17 Alkol ile karıştırılarak hazırlanan üçlü nanokompozitlerin ZnO oranının oksijen geçirgenliği etkisi

Şekil 4.17'da görüldüğü gibi hem ticari hem de YTÜ ZnO dolgu malzemelerinin katılmasıyla oksijen geçirgenlik değerlerinde düşüş görülmüştür ancak değişik morfoloji ve boyuttakinumunelerine geçirgenlik değerine etkisi çok fazla değildir. Yine aynı şekilde alkolde karıştırılan numunede de OP değerleri arasında fark gözlenmemiştir. Oksijen bariyer özelliğinin geliştirildiği durumlarda termal özelliklerinin kötü etkilenmemesi lazımdır. Bu yüzden yukarıda incelenen üçlü nanokompozitlerin DSC analizleri yapılmıştır.

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 sırasıyla YTÜ (PP/NK/YZ) ve Ticari ZnO (PP/NK/CZ) çeşitlerinden hazırlanan üçlü nanokompozitlerin DSC diyagramlarını göstermektedir. Bu diyagramların yardımıyla hazırlanan numunelerin erime sıcaklığı değerleri belirlenmiştir.



Şekil 4.18 (PP5NK1YZ) üçlü nanakompozitinin DSC diyagramı



Şekil 4.19 PP5NK1CZ üçlü nanakompozitinin DSC diyagramı

Her bir numune için yapılan DSC analizleri sonucu oluşan grafikler Ek B'de yer almaktadır. Bu grafiklerden okunan erime sıcaklıkları (T_m) ve hesaplanan OP değerleri Çizelge 4.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.10 DSC grafiğinden okunan erime sıcaklıkları.

Numune Kodu	T _m (°C)	OP(cc. mm.m ⁻² .gün ⁻¹ .bar ⁻¹)
PP	170	51.6
PP5NK05CZ	170.2	44.4
PP5NK1CZ	171.2	43.8
PP5NK2CZ	169.9	43.4
PP5NK05YZ	169.6	47.4
PP5NK1YZ	170.8	44.8
PP5NK2YZ	171.2	44.4

Çizelge 4.10'dan görüldüğü üzere ticari ZnO ile YTÜ ZnO dolgu malzemesinin katılması PP'nin termal özelliklerinde önemli değişim göstermediği anlaşılmıştır.

Ticari ZnO dolgu malzemesinden hazırlanan nanokompozitlerin ve YTÜ ZnO ile hazırlanan nanokompozit numunelerin oksijen bariyer özellikleri arasında ihmal edilebilir fark vardır. Bu yüzden çalışmamızın bundan sonraki aşamalarında YTÜ ZnO dolgu malzemeleri kullanılarak devam edilmiştir.

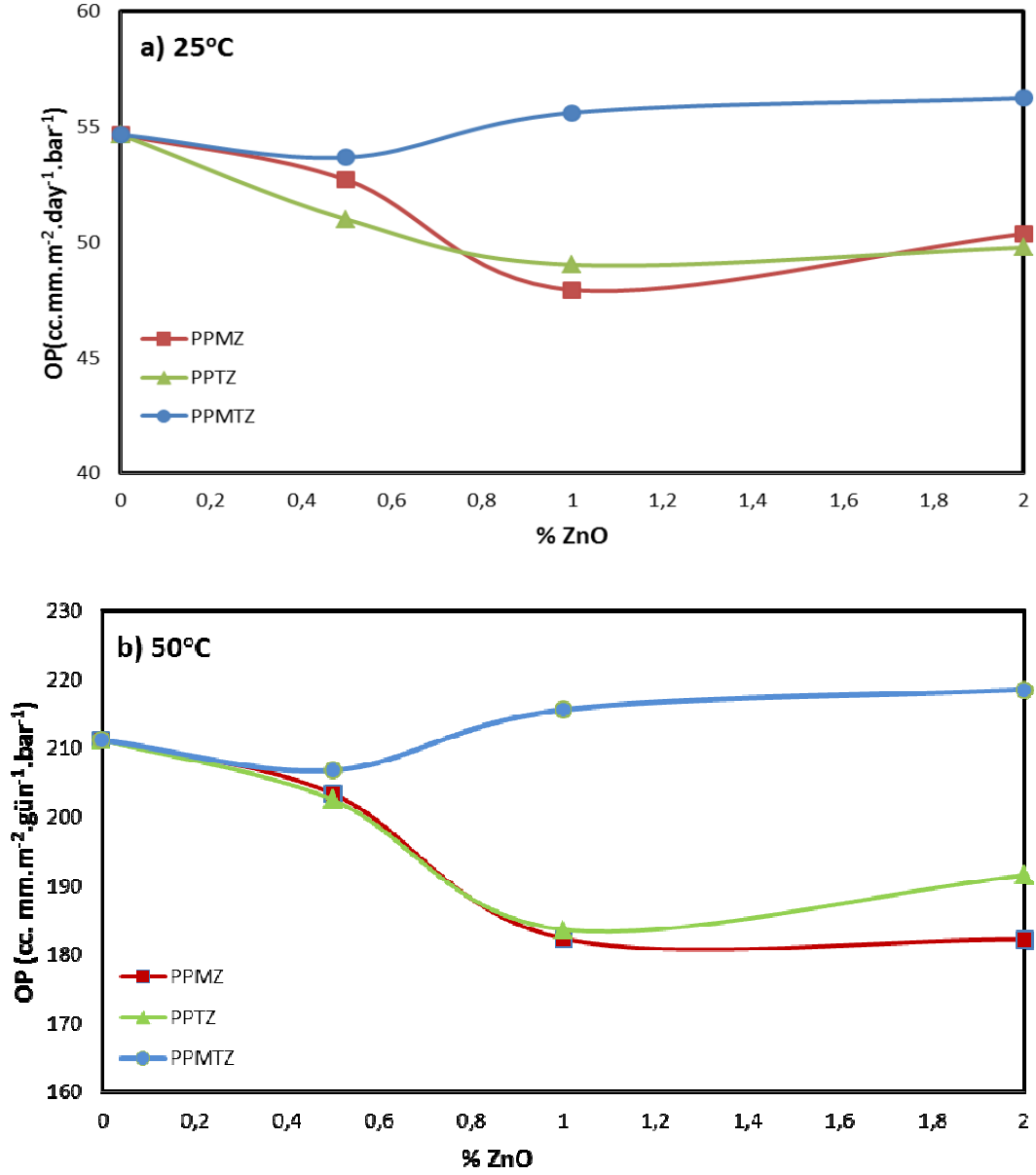
4.2.2 Yüzey Modifikasyonlu ve Modifikasyonsuz ZnO Dolgu Malzemesinin PP Oksijen Bariyer Özelliğine Etkisi

PP/ZnO nanokompozitleri yüzey modifikasyonu yapmadan %1 MAH ile karıştırarak (PPMZ) ve stearik asit ile yüzey modifikasyonu yapılarak (PPTZ) hazırlanmıştır. Çift vidali ekstrüderde hazırlanan PP, PPMZ ve PPTZ nanokompozit film numunelerinin oksijen geçirgenlik değerleri Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Çeşitli sıcaklıklarda Polipropilen/ZnO nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik (OP) değerleri

Malzeme	OP (25°C) (cc. mm.m ⁻² .gün ⁻¹ .bar ⁻¹)	OP (50°C) (cc. mm.m ⁻² .gün ⁻¹ .bar ⁻¹)
PP	54.7	211.2
PPM05Z	52.7	203.4
PPM1Z	47.9	182.3
PPM2Z	50.5	182.2
PP05TZ	51	202.5
PP1TZ	49	183.6
PP2TZ	49.7	191.5
PPM05TZ	53.7	206.8
PPM1TZ	55.6	215.6
PPM2TZ	56.3	218.5

Stearik asit ile yüzey modifikasyonu yapılan ZnO nanopartiküllerinin, yüzey modifikasyonu yapılmadan %1 MAH ile karıştırılan ZnO nanokompozitleri ile neredeyse aynı seviyede oksijen bariyer özelliği göstermişlerdir. PP05MZ ve PP05TZ nanokompozitlerin OP değerleri çok az miktarda düşmüştür. Bu düşüş PP05MZ’de daha azdır çünkü yüzey modifikasyonsuz ZnO PP’de uyum içinde değildir. PP1MZ ve PP1TZ nanokompozitlerinde ise OP bir miktar daha düşmektedir. PP2MZ ve PP2TZ kompozitlerinde ise OP değerleri PP1MZ ve PP1TZ’ye göre belirli seviyede yükselmiştir. Öte yandan hem yüzey modifikasyonu yapılmış hem de %1 MAH uyumlaştırıcısı kullanılmış (PPMTZ) nanokompozitlerde ise OP değerleri katılan ZnO oranının artmasıyla sürekli yükselmiştir. Bu durumda Şekil 4.20’de görüldüğü gibi her iki PPMZ ve PPTZ nanokompozitlerinin oksijen bariyer özelliğini geliştirmek için %1 ZnO oranı optimum olduğu söylenebilir.



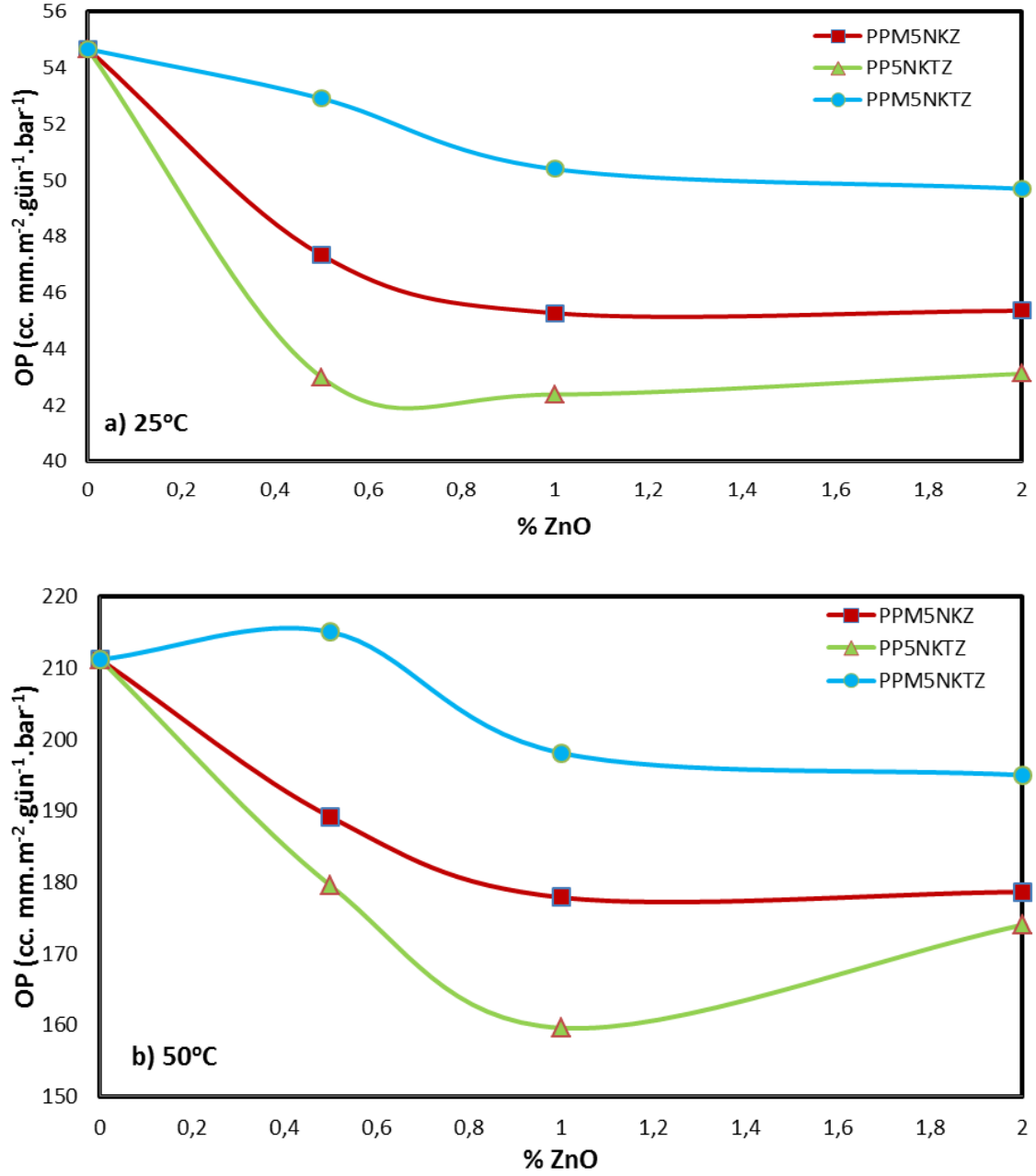
Şekil 4.20 Polipropilen/ZnO nanokompozitlerinin çeşitli sıcaklıklarda oksijen geçirgenlik değerleri a) 25°C ve b) 50°C

Geçen on yılda PP/kil nanokompozitleri ile yapılan bazı araştırmalarda nanoboyutta ağırlıkça %5 kil PP'nin mekanik özelliklerini optimum derecede geliştirdiği tespit edilmiştir [183]. Bazı çalışmalarda da ağırlıkça %1 ZnO dolgu malzemesinin katkısız polipropilenin mekanik ve antibakteriyel özelliklerini önemli derecede geliştirdiği belirtilmiştir [184, 185]. Bu çalışmamızda belirlenen bu optimum değerlerde oksijen bariyer özelliklerini geliştirmeye çalışılmıştır. Ele geçen PP/NK/ZnO üçlü nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik değerleri Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.12 Çeşitli sıcaklıklarda PP/NK/ZnO nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik (OP) değerleri

Malzeme	OP (25°C) (cc. mm.m ⁻² .gün ⁻¹ .bar ⁻¹)	OP (50°C) (cc. mm.m ⁻² .gün ⁻¹ .bar ⁻¹)
PP	54.6	211.2
PPM5NK05Z	47.3	189.1
PPM5NK1Z	45.2	177.8
PPM5NK2Z	45.4	178.6
PP5NK05TZ	43	179.5
PP5NK1TZ	42.4	159.5
PP5NK2TZ	43.1	174.0
PPM5NK05TZ	52.9	215.1
PPM5NK1TZ	50.4	198.1
PPM5NK2TZ	49.7	195

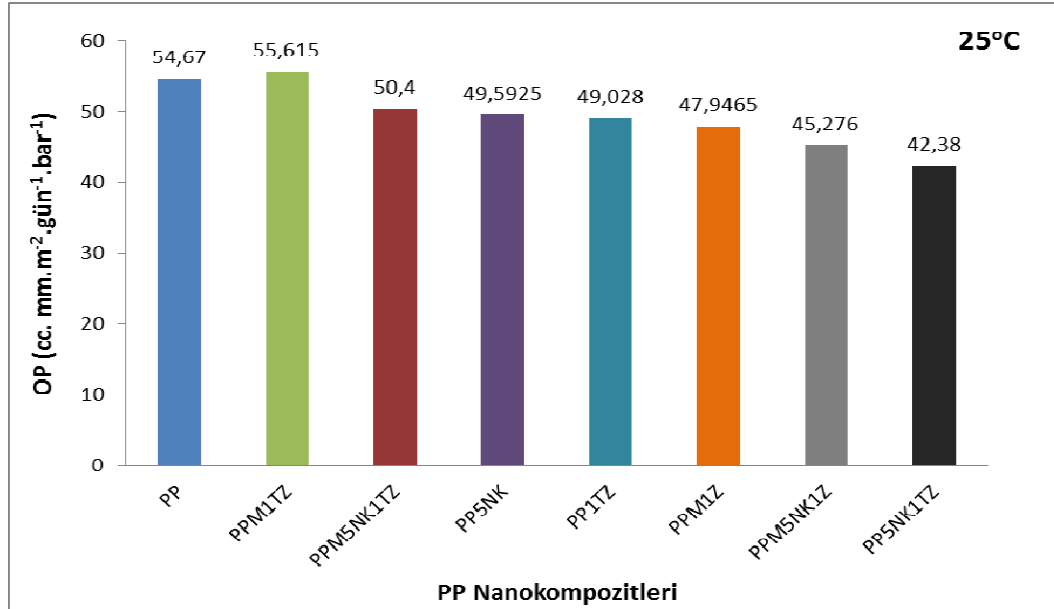
Genel olarak üçlü nanokompozitlerin oksijen gazına karşı bariyer özellikleri katılan ZnO oranları arttıkça artmıştır. 25°C sıcaklığında oksijen gaz geçirgenlik düşüşleri çok az iken sıcaklık 50°C çıktığında bu düşüşler daha belirgin bir şekilde görülmüştür. Şekil 4.21’de görüldüğü gibi polipropilene ağırlıkça %2 ZnO dolgu malzemelerinin katılmasıyla oksijen geçirgenlik değerleri %1 ZnO içeren nanaokompozitlerin oksijen geçirgenlik değeri ile aynı seviyede kalmıştır. PP5NK1TZ nanokompozitinden PP5NK2TZ nanokompozitine geçişte ise oksijen geçirgenlik değeri daha da yükselmiştir. Hem %1MAH uyumlaştırıcı kullanarak hem de yüzey modifiyeli ZnO kullanarak hazırlanan nanokompozitlerde ise ZnO oranı arttıkça OP değerleri sürekli artmış ve oksijen bariyer özelliğini kötü etkilemiştir.



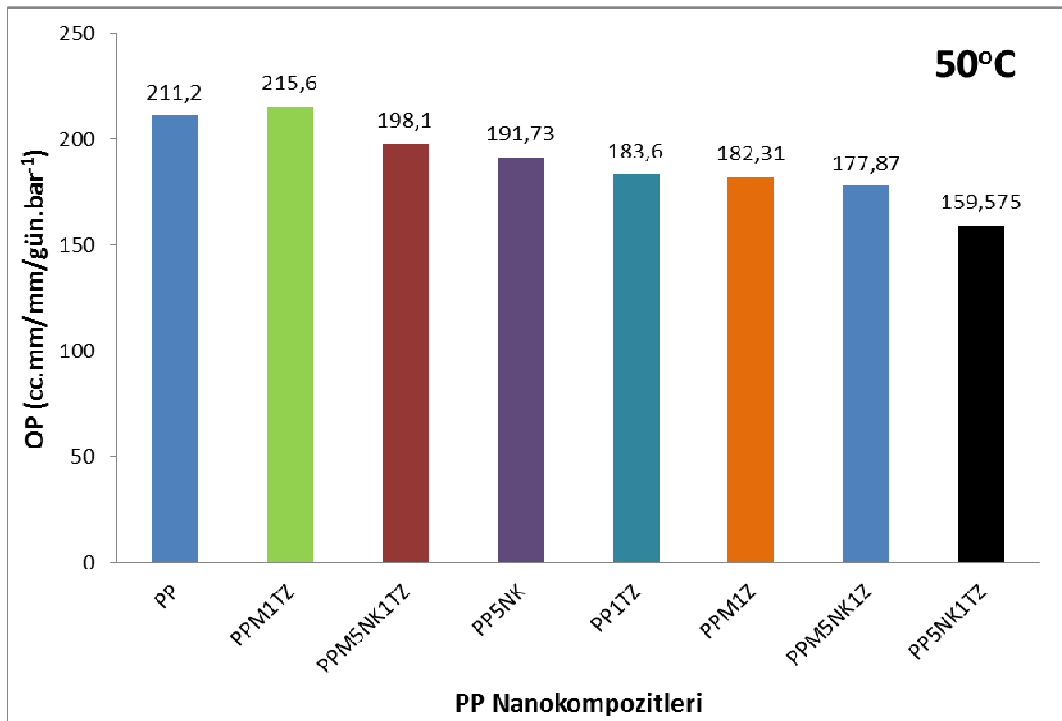
Şekil 4.21 Çeşitli sıcaklıklarda PP/NK/ZnO nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik (OP) değerleri

En iyi oksijen bariyer özelliği, polipropilene nanokil ve yüzey modifikasyonu yapılmış ZnO katılmasıyla hazırlanmış olan üçlü nanokompozitler ile sağlanmıştır. Hazırlanan numunelerden %5 nanokil ve %1 yüzeyi modifiye edilmiş ZnO içeren polipropilen nanokompoziti (PP5NK1TZ) en iyi oksijen bariyer özelliğini göstermiştir. Bu sonuç gözönünde bulundurularak %1 yüzeyi stearik asit ile modifiye edilen ZnO partikülünün polipropilen, kil ve ZnO bileşenlerinin karışması için optimum oran olduğu

söylenilmektedir. Şekil 4.22 ve Şekil 4.23 PP, kil ve ağırlıkça % 1 ZnO çeşitleri ile hazırlanan PP nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik sabiti (OP) değerlerini göstermektedir.



Şekil 4.22 25°C sıcaklıklarda PP nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik (OP) değerleri



Şekil 4.23 50°C sıcaklıklarda PP nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik (OP) değerleri

Şekiller incelendiğinde ikili nanokompozitlerde PP5NK, PPM1Z ve PP1TZ'nin OP değerlerinin hemen hemen aynı seviyede olduğu, PPM1TZ'de OP değerinin saf PP'nin OP değerinden de yüksek seviyeye çıktığı gözlenmiştir. Üçlü nanokompozitlerde ise PPM5NK1Z'de OP değerinin PP5NK, PPM1Z ve PP1TZ'nin OP değerlerinden biraz daha düştüğü görülmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi PP5NK1TZ nanokompoziti en düşük OP değeri göstermiş olup, PPM5NK1TZ oksijen bariyer özelliğini kötü etkilemiştir. PPM1TZ ve PPM5NK1TZ nanokompozitlerinin oksijen geçirgenliğini yükseltmesinin sebebi uyumlaştırıcı ve yüzey modifikasyonunun matris yapısına uymadığından kaynaklanmıştır.

4.3 Polietilen Nanokompozitlerin Oksijen Bariyer Özellikleri

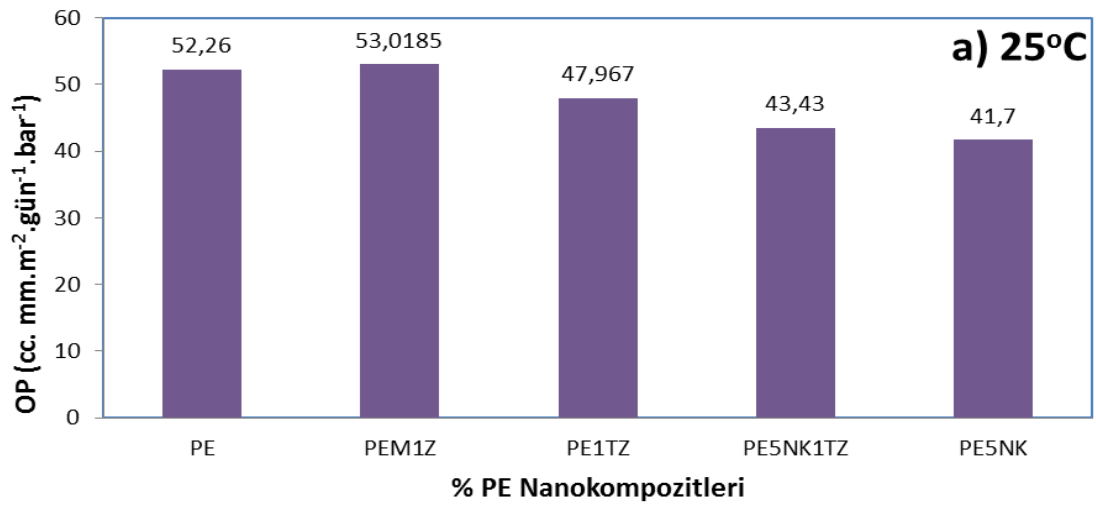
Yapılan deneyler sonucunda polipropilenin en iyi oksijen bariyer özelliği gösterdiği nanokompozitler PP5NK, PP1MZ, PP1TZ ve PP5NK1TZ olduğu anlaşılmaktadır. Aynı dolgu oranlarında yüksek yoğunluklu polietilen (PE) nanokompozitleri için de PE5NK, PE1MZ, PE1TZ ve PE5NK1TZ numuneleri hazırlanarak 25°C ve 50°C sıcaklıklarda oksijen bariyer özellikleri araştırılmıştır. Ölçülen OTR değerleri, film kalınlıkları ve hesaplanan OP değerleri Çizelge 4.13'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.13 PE nanokompozit numunelerinin L, OTR ve OP değerleri

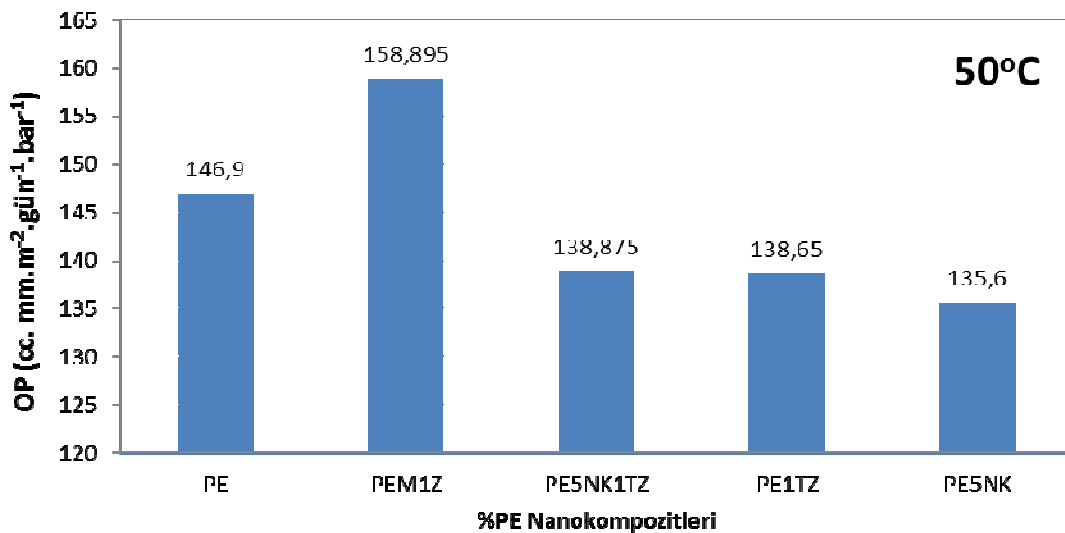
Numune kodu	L (mm)	OTR (cc/mm/gün)		OP (cc.mm.m ⁻² gün ⁻¹ .bar ⁻¹)	
		25°C	50°C	25°C	50°C
PE	1.3	40.2	116	52.3	146.9
PE5NK	1.2	34.8	113	41.7	135.6
PEM1Z	1.07	49.6	148.5	53.0	158.9
PE1TZ	1.18	40.7	117.5	44.7	138.6
PE5NK1TZ	1.01	43	137.5	43.43	138.8

Bu nanokompozit numunelerin 25°C ve 50°C sıcaklıklarda oksijen geçirgenlik değerleri Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te görüldüğü gibidir. Çizelge ve Şekiller incelendiğinde her iki sıcaklıkta da PE5NK nanokompoziti PE'nin oksijen geçirgenliğini çok iyi

düşürdüğü, buna karşılık PEM1Z değerinin kötü etkilediği tespit edilmiştir.



Şekil 4.24 25°C sıcaklıklarda PE nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik (OP) değerleri



Şekil 4.25 50°C sıcaklıklarda PE nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlik (OP) değerleri

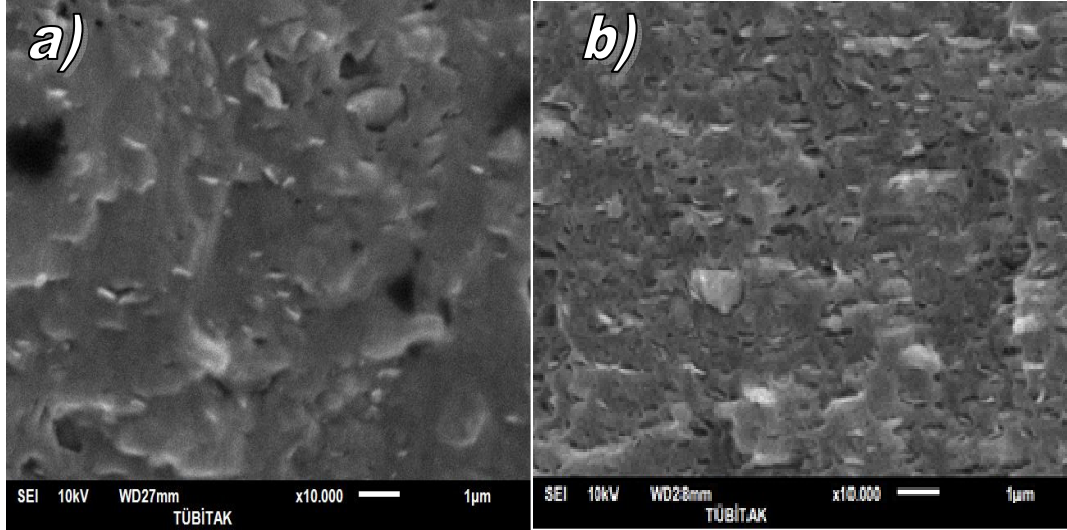
PE nanokompozitleri arasında da en iyi oksijen bariyer özelliği gösteren numuneler PE1TZ ve PE5NK1TZ nanokompozitleridir.

4.4 Poliolefin Nanokompozitlerin Özelliklerinin Karakterizasyonu

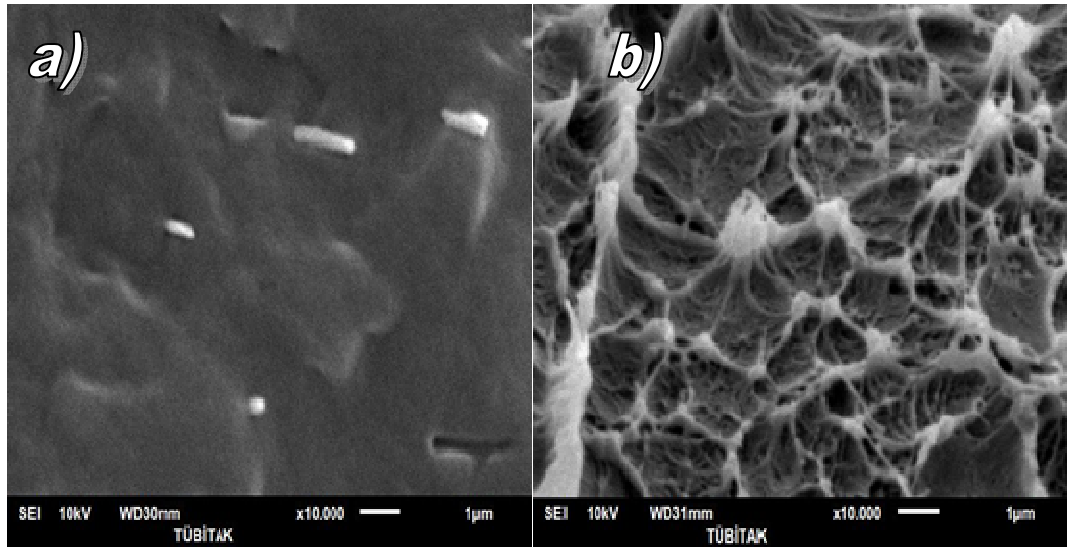
4.4.1 Polipropilen ve Polietilen Nanokompozitlerinin Morfolojik Özellikleri

Poliolefin matrisi içine katılan dolgu malzemelerinin dağılımı SEM görüntüleri yardımıyla incelenmiştir. Dolgu malzemelerinin polimer matris içindeki dağılımı

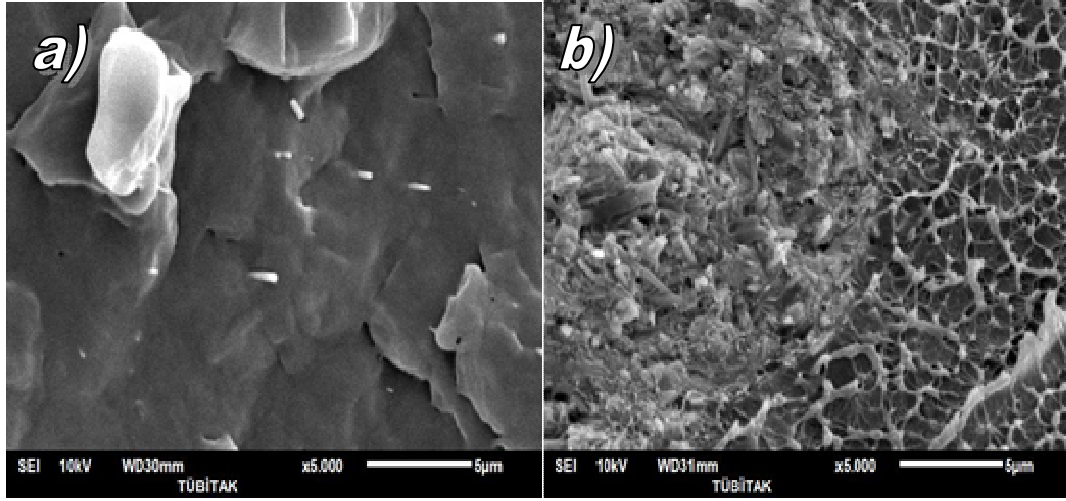
nanokompozitlerin mekanik, bariyer ve diğer özelliklerinin geliştirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Şekil 4.26 a-b, Şekil 4.27 a-b, Şekil 4.28 a-b, Şekil 4.29 a-b'de PP ve PE nanokompozitlerindeki dolgu malzemelerinin (nanokil ve ZnO) dağılım şekilleri verilmiştir.



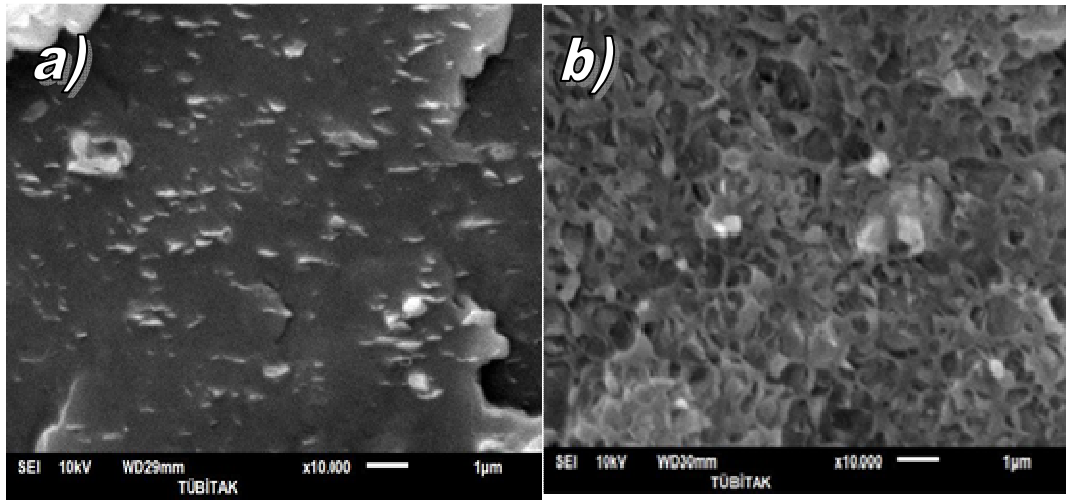
Şekil 4.26 Poliolefin nanokompozitlerin SEM görüntüleri a)PP5NK b)PE5NK



Şekil 4.27 Poliolefin nanokompozitlerin SEM görüntüleri a) PP1TZ b) PE1TZ



Şekil 4.28 Poliolefin nanokompozitlerin SEM görüntüleri a)PP1MZ b) PE1MZ



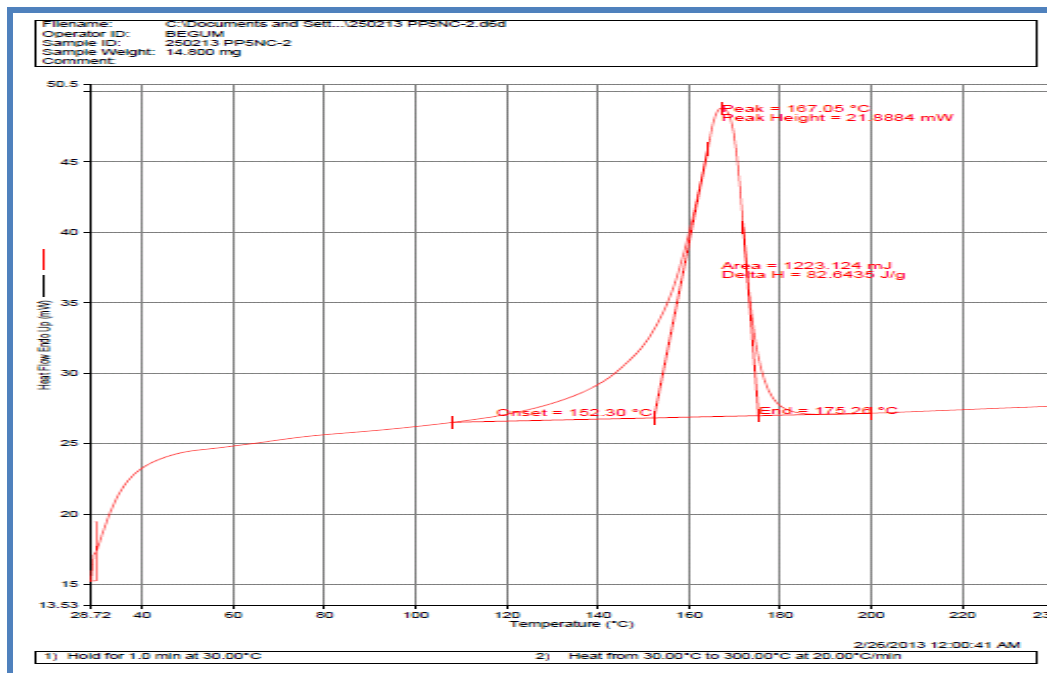
Şekil 4.29 Poliolefin nanokompozitlerin SEM görüntüleri a) PP5NK1TZ, b) PE5NK1TZ

SEM görüntülerine göre PP5NK ve PE5NK'daki nanokiller Şekil 4.25 a–b'de görüldüğü gibi homojen bir şekilde dağılmışlardır. PP1TZ ve PE1TZ nanokompozitlerindeki yüzeyi modifiye edilmiş ZnO dolgu malzemesinin dağılımları Şekil 4.27 a–b'de görüldüğü gibi PP ve PE matrislerinde iyi dağılım sergilemiştir. Şekil 4.28 a–b'de Poliolefin nanokompozitlerindeki (PP1MZ ve PE1MZ) yüzeyi modifiye edilmeden %1 MAH ile karıştırılmış ZnO dolgu malzemelerinin dağılımı yer almaktadır. PP1MZ nanokompozitinde ZnO partiküller çok az görülebilirken, PE1MZ'de ZnO partiküllerinin topaklanma olduğu gözlenmiştir. Nanokompozitler arasında en iyi dağılım sergilemiş olan %5 NK ve yüzeyi modifiye edilmiş %1 ZnO dolgu malzemeleri içeren üçlü (ternary) poliolefin nanokompozitlerdir. Şekil 4.29 a–b'de görüldüğü gibi bu nanokompozitlerde

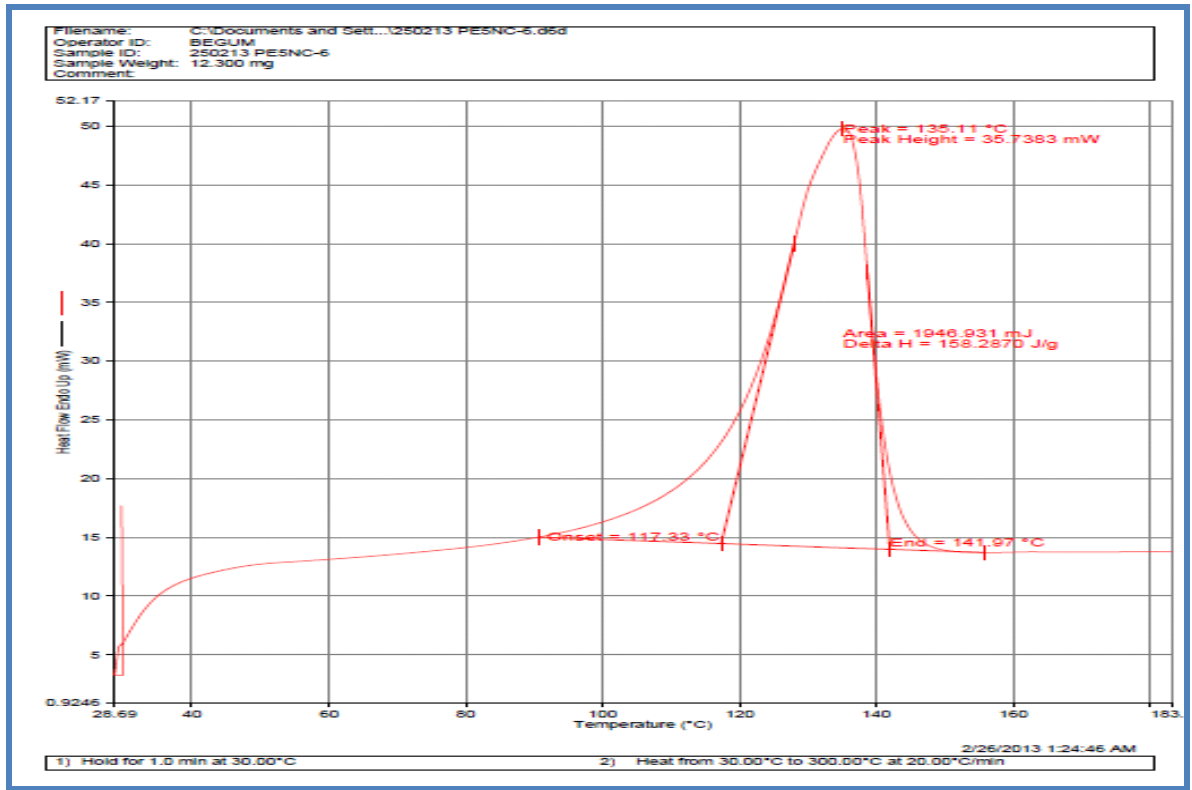
dolgu malzemeleri PP ve PE matrislerinin içinde her yere dağılmış olup, topaklanma seviyesi oldukça düşüktür. SEM yardımıyla elde edilen nanokompozitlerin morfolojik görüntüleri okunan oksijen geçirgenlik sabiti değerleri ile uyum içindedir. Nanokompozitlerde dolgu malzemelerin polimer matrisi içinde iyi dağılımının sağlanması gazın geçebileceği yola engel olmakta ve geçiş yolunu daha dolambaçlı hale getirmektedir. Neticede dolgu malzemeleleri oksijen gazının geçeceği yolu arttırmış ve oksijen geçirgenliğini düşürmüştür.

4.4.2 Poliolefin Nanokompozitlerin Termal Özellikleri

Kullanılan polimer ve uyumlaştırıcılar ile hazırlanan nanokompozit örneklerinin erime ve kristallenme sıcaklığı gibi bazı faz geçiş sıcaklıklarının ve entalpilerinin belirlenmesi için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry, DSC) cihazı kullanılmıştır. Böylece mikro yapı farklılıkları ve uyumlaştırıcı tipi gibi parametrelerin nanokompozit örneklerinin termal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), polimerik malzemelerin ısı analizleri için en üstün tekniklerden biridir. PP5NK ve PE5NK için DSC diyagramları Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de verilmiş olup diğer poliolefin nanokompozitlerin DSC diyagramları Ek 2’de yer almaktadır.



Şekil 4.30 PP5NK nanokompozitinin DSC diyagramı



Şekil 4.31 PE5NK nanokompozitinin DSC diyagramı

DSC diyagramlarından elde edilen numunelerin erime sıcaklıkları (T_m) ve entalpileri (ΔH_m) ısıtma endotermi kullanılarak tesbit edilmiştir. Numunelerin kristalizasyon yüzdeleri (X_c), aşağıdaki (4.7) no'lu eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (4.7)$$

Eşitlik 4.10'daki polipropilen ve polietilenin %100 kristalin yapısının erime entalpisi (ΔH_m^0) sırasıyla 209 J/g [186-190] ve 279 J/g [191, 31] alınmıştır.

Pololefin nanokompozit numunelerinin DSC diyagramlarından okunan ve hesaplanan erime sıcaklıkları, kristalizasyon yüzdeleri, kristalizasyon sıcaklıkları ve daha önce hesaplanan oksijen geçirgenlik sabitleri Çizelge 4.14 'te verilmiştir.

Çizelge 4.14 PP ve PE nanokompozitlerinin DSC sonuçları ve OP değerleri

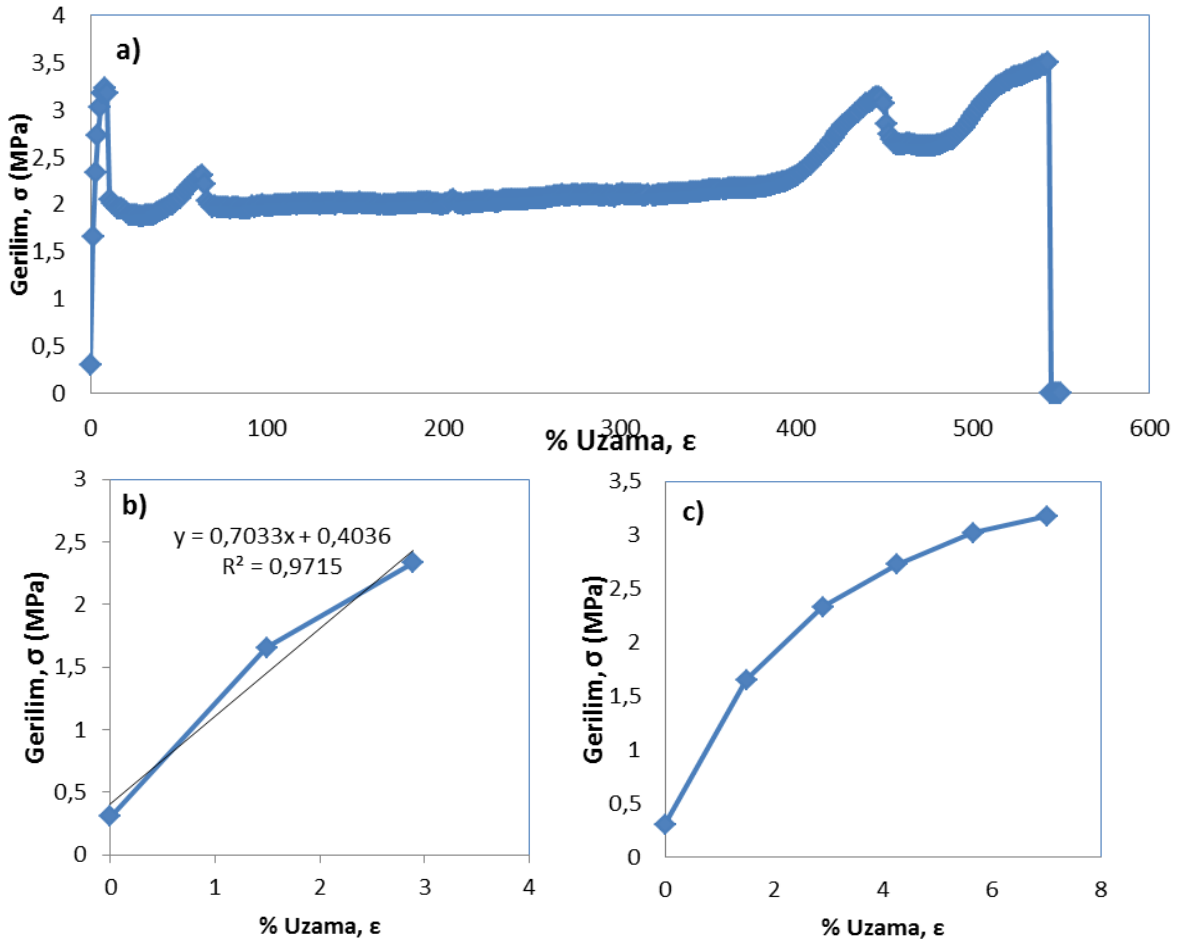
Numune	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	T_c (°C)	%Xc	OP (cc.mm.m ⁻² .gün ⁻¹ .bar ⁻¹)
PP	93,6	170	153,6	44,8	54,7
PP5NK	82,6	167,1	152,3	39,5	49,6
PP1MZ	100	175,3	157,9	47	47,9
PP1TZ	85,8	167,3	151,2	39	45,3
PP5NK1TZ	76,9	167,06	149,7	37	42,4
PE	159	138	118	57	52,3
PE5NK	158,3	135,1	117,3	56,7	49,5
PE1MZ	142,7	135	118,68	51,1	53,1
PE1TZ	169,5	135,1	118,1	60	47,9
PE5NK1TZ	163,1	136,3	118,8	58	43,4

Çizelge 4.14'te görüldüğü gibi saf poliolefinler ile poliolefin nanokompozitlerin erime sıcaklıkları, kristalizasyon sıcaklıkları ve kristalizasyon yüzdeleri arasında önemli bir fark oluşmamıştır. Bariyer özelliklerinin en iyi sonuç gösterdiği üçlü nanokompozitlerde kristalizasyon yüzdesi PP5NK1TZ için % 44.8'den % 37'ye düşmüştür. Kristalinite ve diğer değerlerin birbirlerine çok yakın olması istenen bir durumdur. Çünkü oksijen bariyer özelliği geliştirilirken termal özelliklerinin korunması gerekmektedir.

4.4.3 Poliolefin Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri

4.4.3.1 Çekme Dayanımı

Çekme dayanımı deneyi hazırlanan poliolefin nanokompozit numuneler arasında en iyi oksijen bariyer özelliği gösteren numunelerin mekanik özellikleri nasıl etkilendiğini tespit etmek amacıyla yapılmıştır. Çekme dayanımı deneyi sonucu elde edilen diyagramlar Şekil 4.32 a-c ve Şekil 4.33 a-c'de gösterilmiştir.

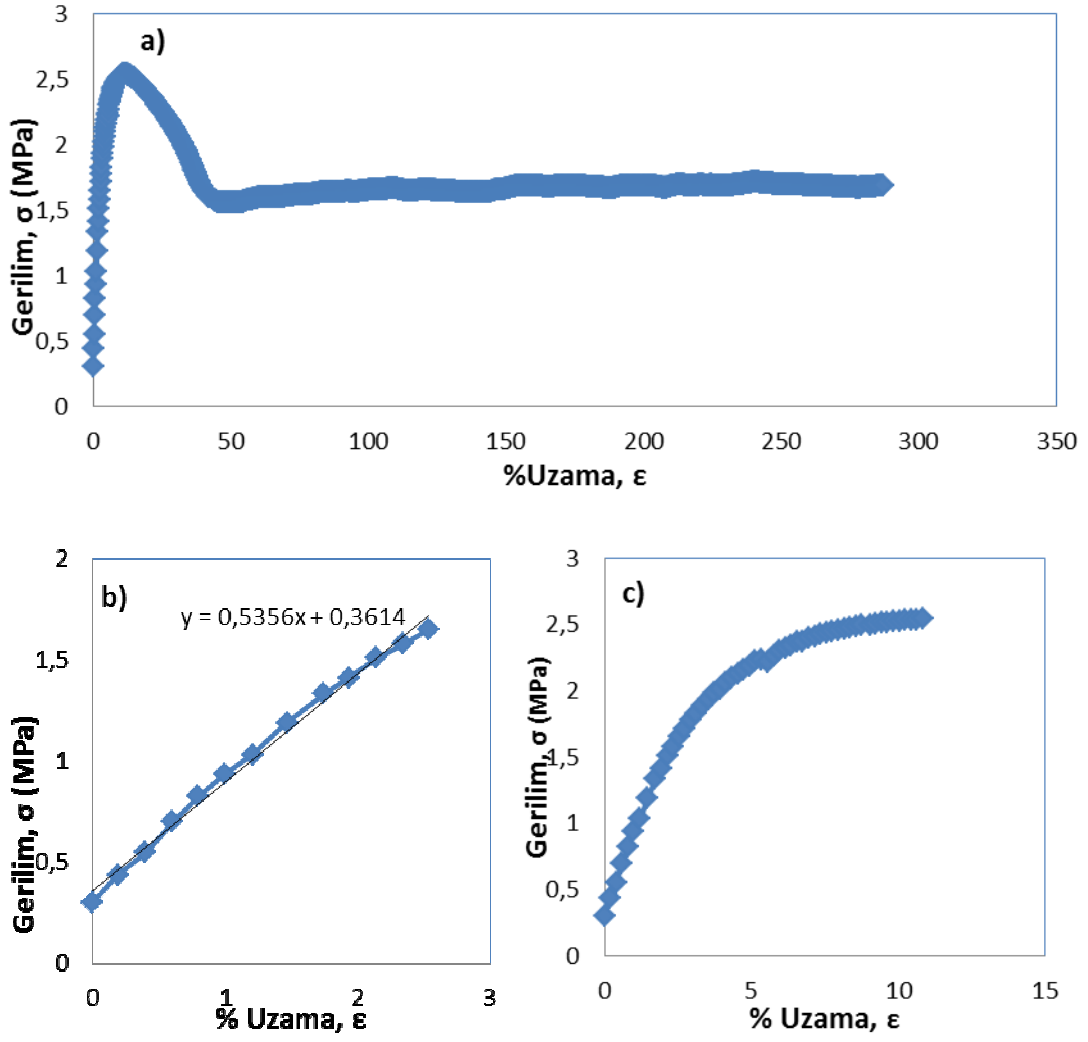


Şekil 4.32 PP numunesinin a) Çekme dayanımı, b) Young modülü, c) Akma gerilimi ve Uzama diyagramları

PP ve PE numunelerinin çekme dayanımı deneyi sonucu oluşan değerlerden Şekil 4.32a-c'de ve Şekil 33 a-c'de görülen diyagramlar çizilmiş ve sırasıyla Young modülü, akma gerilimi ve akma uzaması değerleri tespit edilmiştir. Young (elastiklik) modülü, E aşağıdaki eşitlikle gerilim (σ) ve % uzamanın (ϵ) oranından hesaplanabilir.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (4.8)$$

Akma gerilimi ve akma uzaması değerleri gerilimin azalmaya başlamadan önceki son gerilim ve uzama değerleridir. Diğer numuneler için çekme dayanımı diyagramları Ek 3'te yer almaktadır.



Şekil 4.33 PE numunesinin a) Çekme dayanımı, b) Young modülü, c) Akma gerilimi ve Uzama diyagramları

Bariyer özelliğini en çok etkileyen numuneler için yapılan çekme dayanımı deneyi diyagramlarında mekanik özellikleri gösteren değerler Çizelge 4.15'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.15 PP ve PE nanokompozitlerinin mekanik özellikleri ve OP değerleri

Numune Kodu	Young Modülü, E (MPa)	Akma Gerilimi (MPa)	Akma Uzaması (%)	OP (cc.mm.m ⁻² .gün ⁻¹ .bar ⁻¹)
PP	0,70	3,22	8,36	54,7
PP5NK	0,47	3,09	7,09	49,6
PP1MZ	0,57	4,74	8,84	47,9
PP1TZ	0,61	3,7	7,52	45,3
PP5NK1TZ	0,61	3,71	7,83	42,4
PE	0,54	2,54	10,64	52,3
PE5NK	0,47	2,42	9,95	49,5
PE1MZ	0,51	2,22	11,04	53,1
PE1TZ	0,50	2,23	10,26	47,9
PE5NK1TZ	0,61	2,43	10,97	43,4

Çizelge 4.15 incelendiğinde PP5NK ve PE5NK'nın Young modülleri (elastiklik), akma gerilimi ve akma uzaması saf poliolefinlere göre düşmüştür. Yüzey modifikasyonsuz ve modifikasyonlu ZnO içeren ikili poliolefin nanokompozitlerinde ise (PP1MZ, PE1MZ, PP1TZ, PE1TZ) durum nispeten daha iyidir. Mekanik özellikleri en iyi sonuç veren nanokompozitler diğer analizlerde de olduğu gibi PP5NK1TZ ve PE5NK1TZ nanokompozitleridir. Bunun nedeni yüzeyi stearik asit ile kaplanan %1 orandaki ZnO ve %5NK'nın poliolefinin içinde iyi dağılmış olmasındandır.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın ilk kısmında PP-kil nanokompozitinin oksijen gaz geçirgenliğine sıcaklık, bağıl nem ve nanokilin etkileri incelenmiştir. Katkısız polipropilen (PP) ve ağırlıkça %3, %5 ve %7 nanokil katılan filmlerin değişik sıcaklık aralığında oksijen gaz geçirgenlikleri tespit edilmiş ve bu gaz geçiş hızlarının sıcaklıkla değişimi Arrhenius yasasına tamamen uyumlu olarak değiştiği tespit edilmiştir. Polipropilen nanokompozitleri karşılaştırıldığında, %3 nanokilin OP değeri tüm sıcaklıklarda katkısız PP'nin OP değerine oldukça yakın olduğu ve dolayısıyla bariyer özelliğinde artış göstermediği tespit edilmiştir. Katkısız PP'ye göre nanokil oranı %5 NK'dan %7 NK'ya doğru arttırıldığında ise OP değerlerinde düşüş gözlenmiştir. 40°C ve 50°C sıcaklıklarında OP değerlerindeki düşüşler daha belirgin bir şekilde kendini göstermiştir. Sıcaklık parametresinin oksijen gaz geçirgenlik hızına etkisine bakıldığında ise, sıcaklığın değişmesiyle beklendiği gibi OP'nin de sıcaklıkla doğru orantılı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Geçirgenliğin sıcaklıkla artması, polimer segment hareketliliğinin artışı ve bariyer özelliği incelenen moleküllerinin enerji seviyesindeki artışından kaynaklanmaktadır [192, 193]. Bu değişimin Arrhenius yasasında belirtilen denkleme uygunluğunun araştırıldığı çalışmamızda denklemden elde edilen teorik OP değeriyle deneysel OP değerinin birbirine yakınlığı gözlenmiştir. Kuru ortam için % 2 sapma ile Arrhenius yasasına uygun sonuç verdiği görülürken, nemli ortam için %0.07 sapma ile Arrhenius yasasına uygun olduğu tespit edilmiştir. Bu da göstermektedir ki polipropilen-kil nanokompozitlerinden oksijen gaz geçirgenlik hızının sıcaklıkla değişimi Arrhenius denklemine birebir uygun şekilde değişmektedir. Bu durum, sıcaklığın polipropilen/kil nanokompozitlerinden oksijen geçirgenliği için birincil bir parametre olarak sayılabileceğini ve sıcaklığın bariyer malzemesinden geçecek gaz miktarının

göstergesi olabileceğini ifade etmektedir [194]. Nem parametresinin polipropilen/kil nanokompozitlerinden gaz geçirgenliğine etkisine bakıldığında ise, katılan kil oranlarına göre nemin gaz geçirgenlik hızlarına değişik şekillerde etkilerinin olduğu gözlenmiştir. Genel olarak tüm PP- kil oranlarında kuru ortama göre nemli ortamın gaz geçirgenlik hızlarını belirli miktarda düşürdüğü gözlenmiştir. Katkısız PP, PP3NK ve PP7NK nanokompozitlerinde bu düşüşler çok az olduğu ve neredeyse etkisiz olduğu gözlenirken, PP5NK 'de nemli ortamdaki gaz geçirgenlik değerlerinin kuru ortama göre belirgin bir şekilde düştüğü görülmüştür. Nemin, polipropilen-nanokil filmlerinin oksijen geçirgenlik hızlarına karşı etkisiz olması, şu şekilde açıklanabilir: polipropilen gibi hidrofobik polimerler ve su moleküllerinin arasındaki etkileşim kuvvetleri, su moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetinden daha az olduğundan, su molekülleri kendi aralarında kümelenmektedirler. Bu nedenle, suyun hidrofobik polimer içinden gazın geçirgenliğine hiçbir katkısı bulunmamıştır [195].

Çalışmamızın ikinci kısmında çift vidalı ekstrüderde hazırlanan çeşitli oranlarda PP/kil, PP/ZnO ikili nanokompozitlerin ve PP/kil/ZnO üçlü nanokompozitlerin oksijen gaz bariyer özellikleri incelenmiştir. Yüzeyi modifiye edilmemiş ticari ve YTÜ'de temin edilen farklı morfolojideki ZnO türlerinden hazırlanan PP/NK/ZnO üçlü nanokompozitinde, ZnO morfolojisinin değişmesi ile bariyer özelliğinin pek fazla etkilenmediği anlaşılmıştır.

Polipropilen ve polietilen nanokompozitlerinin oksijen geçirgenlikleri değişik sıcaklık ve yüzey modifikasyon durumlarında test edilmiştir. 50°C sıcaklıkta nanokompozitlerin oksijen bariyer özellikleri daha yüksek olup, değişik oranda nanokompozitlerin aralarındaki oksijen geçirgenlik farkları da belirgin bir şekilde görülebilmektedir.

Dolgu malzemesi olarak ağırlıkça % 1 ZnO kristalleri içeren polipropilen filmlerin oksijen bariyer özelliği ile ağırlıkça % 5 kil partiküllerini içeren polipropilen filmlerin oksijen bariyer özellikleri aynı seviyede olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan, yüzey modifiyesiz ZnO içeren (PPM5NKZ) üçlü nanokompozitlerinin geçirgenlikleri ile PPMZ ve PPTZ ikili nanokompozitlerinin oksijen geçirgenliklerinin de birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. En iyi oksijen bariyer özelliğini PP5NK1TZ ve PE5NK1TZ üçlü nanokompozitinde tespit edilmiştir. Bunun nedeni ZnO nanopartiküllerinin apolaritesinin stearik asit ile yüzey modifikasyon yapılması sayesinde arttırılmasından

kaynaklanmaktadır. Bu apolar özellik polipropilen matrisinin içinde %1 ZnO ve %5 kil'in SEM sonuçlarından da görüldüğü gibi daha iyi dağılmasını sağlamıştır. Nano ölçekteki dolgu malzemelerin polipropilen matrisinin içinde iyi dağılımı oksijen gazının geçiş yolunu dolambaçlı hale getirerek dolambaçlı hale getirerek uzatmış ve oksijen geçirgenliğini düşürmüştür [193-195].

Termal analizler sonucu elde edilen DSC diyagramlarından bariyer özelliğinin değişmesiyle poliolefin nanokompozitlerin erime sıcaklığı, kristalizasyon yüzdesi ve kristalizasyon sıcaklığı gibi özelliklerinin de belirli ölçüde değiştiği gözlenmiştir. Poliolefin nanokompozitlerin erime sıcaklıkları saf poliolefinlerinkine oldukça yakın değerler göstermiştir. Kristalizasyon yüzdeleri ise oksijen geçirgenliğini en iyi düşüren PP5NK1TZ'de en 44.8'den 37'ye düşmüşken, PE5NK1TZ'de saf PE ile aynı seviyede kalmıştır. Yani bariyer özelliği geliştirilmişken termal özelliklerin kötüleşmediği söylenebilir.

Poliolefin nanokompozitlerin mekanik analizlerinde, numunelere çekme dayanımı deneyi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en iyi sonucun PP5NK1TZ ve PE5NK1TZ üçlü nanokompozitinin gösterdiği anlaşılmıştır. Diğer nanokompozit oranlarında mekanik özellikler biraz daha kötü etkilenmişken bu nanokompozitlerde oksijen bariyer özellikleri gelişmişken aynı zamanda elastiklik özelliklerindeki değişimler fazla değildir.

Tüm sonuçlar dikkate alındığında yüzeyi stearik asit ile modifiye edilmiş hekzagonal ZnO dolgu maddesinin NK dolgu maddesi ile beraber üçlü nanokompozitleri (PP/NK/Z, PE/NK/Z), saf poliolefinlerin oksijen geçirgenliğini önemli derecede düşürmektedir. Bu nanokompozitlerin arasında poliolefinin %5NK ve %1 yüzey modifiyeli ZnO ile hazırlanan nanokompozitleri hem oksijen bariyer özelliğini geliştirmek hem de termal, mekanik özelliklerin korunması açısından optimum oran olduğu bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Rubino, M., Tung, M.A. ve Yada, S., (2001). "Permeation of Oxygen, Water Vapor and Limonene Through Printed and Unprinted Biaxially Oriented Polypropylene Films Source", J. Agric and Food Chemistry, 49(6): 3041-3045.
- [2] Tewari, G., Jayas, D.S. ve Holley, R.A.,(1999). "Centralized Packaging of Retail Meat Cuts-A Review", Journal of Food Protection, 62(4): 218-425.
- [3] Gnanaraj, J., (2003). "Evaluation of Oxygen Transmission Rate of Packaging Films on Growth of Clostridium Sporogenes and Media Oxidation Reduction Potential in Packaged Seafood Simulating Media", University of Florida, Master Thesis, USA.
- [4] Korakianiti, A., Papaefthimiou, V., Daflou, T., Kennou, S. ve Gregoriou, V.G., (2004). "Characterization of Polypropylene (PP) Nanocomposites for Industrial Applications", Macromol. Symp., 205: 71-84.
- [5] İşlier, M. B., (2008). Effects Of Compatibilizer Type And Processing Parameters On Mechanical Properties Of Polypropylene-Clay Nanocomposites Prepared By Melt Mixing, Boğaziçi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [6] Han, J.H., (2000). "Antimicrobial Food Packaging", Food Technology, 54: 56-65.
- [7] Sürengil, G., (2010). Antimikrobiyal ambalajlama ve su ürünlerinde kullanımı, Ege Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Lisans Tezi, İzmir.
- [8] Necipoğlu, A., (2011). Polipropilen-Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Gaz Geçirgenlik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Y.T.Ü., İstanbul.
- [9] Autar K. Kaw, (2006). Mechanics of Composite Materials, Sec. Ed., Taylor & Francis.
- [10] Robert M. Jones,(1999). Mechanics of Composite Materials (2. Baskı), Taylor & Francis.
- [11] Giannelis, E.P. (1996). "Polymer layered silicate nanocomposites", Adv. Materials., 8, 29-35.
- [12] Giannelis, E.P. (1998). "Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications", Appl. Organomet. Chem., 12, 675-680.

- [13] Jordan, J.; Jacob, K. I.; Tannenbaum, R.; Sharaf, M. A. ve Jasiuk, I. (2005). Experimental trends in polymer nanocomposites-a review. *Mater. Sci. Eng. A*, 393, 1-11.
- [14] Mamaghani, M. Y., Pishvaei, M. ve Kaffashi, B., (2011). "Synthesis of Latex Based Antibacterial Acrylate Polymer/Nanosilver via In Situ Miniemulsion Polymerization". *Macromolecular Research*, 19, No. 3, pp 243-249 .
- [15] Hula, R. A. ve Pochan, D.J., (2007). "Polymer nanocomposites for biomedical applications". *MRS Bulletin*, Vol 32, pp 354-358.
- [16] Yacoby, I., ve I. Benhar, (2008). "Antibacterial nanomedicine" *Nanomedicine*, 3, No. 3, pp 329-341.
- [17] Rzaev, Z. M. O., (2010). "Advances of Polyolefin Nanocomposites", Edited by Vikas Mittal, Taylor and Francis Group, LLC, p 87, USA.
- [18] Zhang, Z. ve Friedrich, K. (2003). "Artificial neural networks applied to polymer composites: A review". *Compos. Sci. Technol.*, 63: 2029-2044.
- [19] Al-Saleh, M.H. & Sundararaj, U. (2010). "Processing-microstructure-property relationship in conductive polymer nanocomposites", *Polymer*, 51, 2740-2747.
- [20] Groosior, N.; Loos, J.; Laake, L.; Maugey, M.; Zakri, C.; Koning, C.E. & Hart, A.J. (2008). "High-conductivity polymer nanocomposites obtained by tailoring the characteristics of carbon nanotube fillers". *Adv. Func. Mater.*, 18, 3226-3234.
- [21] Meneghetti, P. ve Qutubuddin, S. (2006). "Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites". *Thermochimica Acta*, 442, 74-77.
- [22] Mittal, V., (2009). "Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review", *Materials*, 2, 992- 1057.
- [23] Ishida, H., Campbell, S. ve Blackwell, J., (2000). "General Approach to Nanocomposite Preparation", *Chemistry of Materials*, 12: 1260-1267.
- [24] Yetgin, S.H., (2007). "Nanoteknoloji ve Nano Kompozitler", Sakarya Üniversitesi, Metal Eğitimi Bölümü, <http://web.sakarya.edu.tr/~hyetgin/Nano%20kompozitler.ppt#4>, 27.10.2012.
- [25] Özkarakaş, T., Süleyman Köytepe, S., Adıgüzel, İ. ve Seçkin, T., (2007). "Polimer Tabakalı Silikat Nanokompozitlerinin Hazırlanması Ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi", 21. Ulusal Kimya Kongresi, Malatya.
- [26] Qian, L., Hinestroza, J.P., (2004). Application of Nanotechnology for High Performance Textiles. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, 4(1):1-7.
- [27] Chrissafis, K. ve Bikiaris, D., (2011). "Can Nanoparticles Really Enhance Thermal Stability of Polymers? Part I: An Overview on Thermal Decomposition of Addition Polymers", *Thermochimica Acta* 523, 1– 24.
- [28] Kumar, A.P., Depan, D., Tomer, N.S., Singh, R.P., (2009). "Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-trends and future perspectives", *Prog. Polym. Sci.* 34, 479–515.

- [29] Alexandre, M. ve Dubois, P., (2000). "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", Mater. Sci. Eng.: R: Rep. 28 1–63.
- [30] Tanoğlu, M. ve Okur, S., (2006). "Nanokompozit Malzemelerin Polimer Ve Tabakalı Kil Yapılardan Geliştirilmesi Ve Karakterizasyonu", TÜBİTAK Projesi, İzmir.
- [31] Durmuş, A., (2006). "Poliiolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması", İstanbul Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul.
- [32] Celep, Ş., (2007). "Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ç.Ü.,
- [33] Yong-Lai Lu, Zhao Li, Zhong-Zhen Yu, Ming Tian a, Li-Qun Zhang, Yiu-Wing Mai, (2007). "Microstructure and properties of highly filled rubber/clay nanocomposites prepared by melt blending", Composites Science and Technology 67 , 2903–2913
- [34] Alexandre M, Dubios P. (2000). "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", Mater Sci Eng;28:1–63.
- [35] Pinnavaia T.J, Beall, G.W., (2000) "Polymer–clay nanocomposites". John Wiley & Son, New York.
- [36] Ray S.S, Okamoto M. (2003). Polymer/layered silicate nanocompositers: a review from preparation to processing. Prog Polym Sci; 28:1539–641.
- [37] Karger-Kocsis J, Wu C.M., (2004). "Thermoset rubber/layered silicate nanocomposites status and trends", Polym Eng Sci 44:1083–93.
- [38] Zeng C, Han X, Lee LJ, Koelling KW, Tomasko D.,L, (2003). Polymer–clay nanocomposites foams prepared using carbon dioxide. Adv Mater;15:1743–7.
- [39] Shah, D., Maiti, P., Jiang, D.D, Batt CA, Giannelis, EP., (2005). "Effect of nanoparticle mobility on toughness of polymer nanocomposites", Adv Mater 17:525–8.
- [40] Tasai T-Y, Li C-H, Chang C-H, Cheng W-H, Hwang C-L, Wu R-J. Preparation of exfoliated polyester/clay nanocomposites. Adv Mater 2005;17:1769–73.
- [41] Pavlidoua, S. ve Papaspyrides, C.D., (2008). "A review on polymer–layered silicate nanocomposites", Progress in Polymer Science 33 ,1119–1198.
- [42] Erkan, G., Erdoğan, Ü.H., Kayacan, O., (2005). "Tekstil Sektöründe Nano-Teknoloji Uygulamaları, Tekstil Teknolojileri ve Tekstil Makinaları Kongresi", Gaziantep, 19-27.
- [43] Göçek, İ., Kurşun, S., Küçük, G., (2006). "Tekstil Endüstrisinde Nanoteknoloji Uygulamaları. Tekstil Teknoloji", 54-65, http://www.tekstilteknoloji.com.tr/KasimHaberler/Tekstil_Endustrisinde.pdf
- [44] Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., (2006). "Lotus Etkili Yüzeyler", Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi, 16(1):287-290.

- [45] Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., (2006). "Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları", Tekstil ve Konfeksiyon, 16(3):159-163.
- [46] Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., (2006)."Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları (Bölüm 2)". Tekstil ve Konfeksiyon, 16(4):225-229.
- [47] Olad, A., (2011). "Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites", Edited by Boreddy Reddy, Iran.
- [48] Van O.H., (1963) "Introduction to Clay Colloid Chemistry" Interscience Publishers
- [49] Encyclopedia of Sediments and Sedimentary Rocks. (2003)., G. Middleton, ed. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht,
- [50] İkiz,Y., (2006). "Tekstilde Nanoteknoloji", Bilim ve Teknik, Aralık, 1, <http://www.nano.bilkent.edu.tr/Basin/NanoTekstil.pdf>
- [51] Guo, Z., Lei, K., Li, Y., Ng, H., Prikhodko, S. & Hahn, H. (2008). "Fabrication and characterization of iron oxide nanoparticles reinforced vinyl-ester resin nanocomposites", Composites Science and Technology 88: 1513.
- [52] Guo, Z., Wei, S., Shedd, B., Scaffaro, R., Pereira, T. & Hahn, H. (2007). "Particle surface engineering effect on the mechanical, optical and photoluminescent properties of zno/vinyl-ester resin nanocomposites", Journal of Materials Chemistry 17: 800.
- [53] Zao H, Li R.K.Y., (2006). "A study on the photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropylene nanocomposites", Polymer 47:3207–17.
- [54] Annamalai P.K., Dilip D., Namrata S.T., Raj P.S., (2009). "Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives", Progress in Polymer Science 34 ,479–515
- [55] Alexandre M, Dubios P. (2000). "Polymer-layered Silicate Nanocomposites: preparation, properties and Uses of a New Class of Materials". Mater Sci Eng; 28:1–63,
- [56] Ray, S.S., Okamoto, M., "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 1539–1641.
- [57] Pralay M., Pham H.N., and M. Okamoto N. H., ve Arimitsu U., (2002). "Influence of Crystallization on Intercalation, Morphology, and Mechanical Properties of Polypropylene/Clay Nanocomposites", Macromolecules 35, 2042-2049
- [58] İşlier, M., B., (2008). "Effects Of Compatibilizer Type And Processing Parameters On Mechanical Properties Of Polypropylene-Clay Nanocomposites Prepared By Melt Mixing", Boğaziçi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [59] Beyer G., (2002). "Nanocomposites: A New Class of Flame Retardants for Polymers", Polymer Additives and Compounding, 22-28.
- [60] Jeffrey W. G., Catheryn L. J., Alexander B. M. ve Richard H., (2000). "Flammability Properties of Polymer-Layered-SilicateNanocomposites", Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites, Chem. Mater., 12: 1866-1873.

- [61] Cengiz, F., (2008). Preparation and Characterization of Recycled Polypropylene based Nanocomposites, O.D.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [62] Yılmazbayhan, A., (2006). Maleik Anhidritle Graftlanmış Oligomerlerin Ve İ-PP/Silikat Nanokompozitlerin Tepkimeli Ekstrüzyon Yöntemiyle Sentezi Ve Karakterizasyonu, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [63] Kornmann, X., (2001). Synthesis and Characterization of Thermoset-clay Nanocomposites, Luleå University of Technology, Division of Polymer Engineering, PhD Thesis, Sweden.
- [64] Pavlidou, S., Papaspyrides C.D., (2008). "A review on polymer-layered silicate nanocomposites", *Progress in Polymer Science*, 33: 1119–1198.
- [65] Özden, G., (2004). Synthesis and Characterization of Polystyrene Clay Nanocomposites, Middle East Technical University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [66] Durmuş, A., (2001). "Şekillendirilmiş Poliolefinlerin DSC (Differential Scanning Calorimetry) İle İncelenmesi", İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [67] Garces, J.M., Moll, D.J., Bicerano, J., Fibiger, R., Mcleod, D.G., (2000). "Polymeric nanocomposites for automotive applications", *Advanced Materials*, 12:, 1835-1839.
- [68] Kawasumi, M., Hasagawa, N., Kato, M., Usuki, A., Okada, A., (1997). "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids", *Macromolecules*, 30: 6333-6338.
- [69] 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.
- [70] Svoboda, P., Zeng, C.C., Wang, Lee, L.J., Tomasko, D.L., (2002). "Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclaynanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 85: 1562–1570.
- [71] 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.
- [72] 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.
- [73] 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.
- [74] 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.

- [75] 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.
- [76] 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.
- [77] Liang, G.D., ve Tjong, S.C., (2006). "Electrical properties of low-density polyethylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites", *Materials Chemistry and Physics*, 100: 132-137.
- [78] Hotta, S., ve Paul, D.R., (2004). "Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays", *Polymer*, 45: 7639–7654.
- [79] Ryu, S.H., ve Chang, Y.W., (2005). "Factors affecting the dispersion of montmorillonite in LLDPE nanocomposite", *Polymer Bulletin*, 55: 385-392.
- [80] Deveci, S., (2005). Plastik Boru Üretimine Değişik Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [81] Yayla, S., (2007). Production And Characterization Of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [82] Sivrihisar, T., Ç., (2008). Mikroperfore Polipropilen Filmlerin Oksijen Geçirgenliğinin Belirlenmesi Ve Tahmin Edilmesi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli.
- [83] Karian H.G., (1999). Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Marcel Dekker Incorporated, New York.
- [84] Maier C., ve Calafut T., (1998). Polypropylene - The Definitive User's Guide and Databook, William Andrew Publishing.
- [85] Vasile C., (2000). Handbook of Polyolefins, 2nd Edition, CRC Press.
- [86] Online plastics community, <http://www.plastics.com/plastics.html>, 31-10-2006.
- [87] Chrissafisa, K., ve Bikiaris, D., (2011). "Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers", *Thermochimica Acta* 523: 1– 24
- [88] Yaşar, H., (2001). Plastikler Dünyası, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, Ankara.
- [89] Korakianiti, A., Papaefthimiou, V., Daflou, T., Kennou, S. ve Gregoriou, V.G., (2004). "Characterzation of Polypropylene (PP) Nanocomposites for Industrial Applications", *Macromol. Symp.*, 205: 71-84.
- [90] Sheng, N.; Boyce, M.C.; Parks, D.M.; Rutledge, G.C.; Abes, J.I. ve Cohen R.E. (2004). "Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle", *Polymer*, 45: 487-506.

- [91] Haydar U. Z., Park D. H., Ruhul A. K. ve Keun B.Y., (2001) "Comparison of effect of surface-modified micro- nano-mineral fillers filling in the polypropylene matrix", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1–14.
- [92] Dolgovskij, M.K., P.D. Fasulo, F. Lortie, Ch.W. Mocosko, R.A. Ottaviani, and W.R. Rodgers, (2003). ANTEC, Proceedings, 2255–2259.
- [93] Lomakin, S.M., I.L. Dubnikova, S.M. Berezina, and G.E. Zaikov, (2005). *Polym. Int.*, 54: 999–1006.
- [94] Anna U., Mária S., Jozef R., Eberhard B., Petronela V., (2012). "The Effect of Inorganic Nanoadditives on the Thermal, Mechanical and UV Radiation Barrier Properties of Polypropylene Fibres", *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 2: 29-37.
- [95] Alexandre, M., Dubois, P., Jérôme, R., Garcia-Marti, M., Sun, T., Carces, J. M., Millar, D. M., ve Kuperman, A. (1999). Polyolefin nanocomposites, WO Patent 9,947,598 A1.
- [96] Shin, S. Y. A., Simon, L. C., Soares, J. B. P., and Scholz, G. (2003). "Polyethylene–clay hybrid nanocomposites: In situ polymerization using bifunctional organic modifiers", *Polymer* 44: 5317–5321.
- [97] Wang, K. H., Choi, M. H., Koo, C. M., Choi, Y. S., and Chung, I. J. (2001). "Synthesis and haracterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites", *Polymer* 42: 9819–9826.
- [98] Koo, C. M., Ham, H. T., Kim, S. O., Wang, K. H., and Chung, I. J. (2002). "Morphology volution and anisotropic phase formation of the maleated polyethylene-layered silicate nanocomposites", *Macromolecules*, 35: 5116–5122.
- [99] Wang, K. H., Chung, I. J., Jang, M. C., Keum, J. K., and Song, H. H., (2002). "Deformation behavior of polyethylene/silicate nanocomposites as studied by real-time wide-angle x-ray scattering", *Macromolecules* 35: 5529–5535.
- [100] Gopakumar, T. O., Lee, J. A., Kontopoulou, M., and Parent, J. S. (2002). "Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites", *Polymer* 43: 5483–5491.
- [101] Garcia-Lopez, D., Picazo, O., Merino, J.C. ve Pastor, J.M., (2003). "Polypropylene–Clay Nanocomposites: Effect Of Compatibilizing Agents On Clay Dispersion", *European Polymer Journal*, 39: 945–950.
- [102] Velasco, J. I., Ardanuy, M., Realinho, V., Antunes, M., Fernandez, A. I., Gonzalez-Pena, J. I., Rodriguez-Perez, M. A., Saja, J. A., (2006). "Polypropylene/Clay Nanocomposites: Combined Effects of Clay Treatment and Compatibilizer Polymers on the Structure and Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 102: 1213–1223.
- [103] Akane O. ve Arimitsu U., (2006). "Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites", *Macromol. Mater. Eng.*, 291: 1449–1476.
- [104] Pralay M., Pham H.N., Masami O., Naoki H. ve Arimitsu U., (2002). " Influence of Crystallization on Intercalation, Morphology, and Mechanical Properties of Polypropylene/Clay Nanocomposites", *Macromolecules*, 35: 2042-2049.

- [105] Kato, M., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., (1997). "Synthesis of Polypropylene-Clay Hybrid", *Journal of Applied Polymer Science*, 63: 137-139.
- [106] Liu X., ve Wu Q., (2001). "PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation", *Polymer*, 42: 10013-10019,
- [107] Armentano, I.; Dottori, M.; Fortunati, E.; Mattioli, S. & Kenny, J.M. (2010). "Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review". *Polym. Degrad. Stab.*, 63: 234-250.
- [108] Cosoli, P.; Scocchi, G.; Pricl, S. & Fermaglia, M. (2008). "Many-scale molecular simulation for ABS-MMT nanocomposites: Upgrading of industrial scraps", *Microporous and Mesoporous Materials*, 107: 169-179.
- [109] Ma, H., Xu, Z., Tong, L., Gu, A. ve Fang, Z., (2006). "Studies of ABS-graft-maleic anhydride/clay nanocomposites: Morphologies, thermal stability and flammability properties", *Polym. Degrad. Stab.*, 91: 2951-2959.
- [110] Pandey, J.K., Reddy, K.R., Kumar, A.P., ve Singh, R.P., (2005). "An overview on the degradability of polymer nanocomposites", *Polym. Degrad. Stab.*, 88: 234-250.
- [111] Hiltner, A., LIU, R. Y. F., HU, Y. S., Baer, E., (2005). "Oxygen Transport as a Solid-State Structure Probe for Polymeric Materials: A Review", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 43: 1047-1069.
- [112] Jarus, D., Hiltner, A. ve Baer, E., (2002). "Barrier properties of polypropylene/polyamide blends produced by microlayer coextrusion", *Polymer*, 43: 2401–2408.
- [113] Lite Oil Investment, Inc. Company website, <http://www.liteoilinvestments.com/fundamentals.html>, 15.03.2011
- [114] Ellis, T.S., ve D'Angelo, J.S., (2003). "Thermal and mechanical properties of a polypropylene nanocomposite" *J. Appl. Polym. Sci.*, 90: 1639–1647.
- [115] Hale, W. R., Dohrer, K. K., Tant, M. R. ve Sand, I. D., (2001). "A diffusion model for water vapor transmission through microporous polyethylene/CaCO₃ films", *Colloids and Surfaces*, 187–188: 483–491.
- [116] Xu, B., Zheng, Q., Song, Y. ve Shangguan, Y., (2006). "Calculating Barrier Properties Of Polymer/Clay Nanocomposites: Effects Of Clay Layers", *Polymer*, 47: 2904-2910.
- [117] Choudalakis, G. ve Gotsis, A. D., (2009). "Permeability of polymer/clay nanocomposites", *European Polymer Journal*, 45: 967 – 984
- [118] Villaluenga, J.P.G., Khayet, M., Lopez-Manchado, M.A., Valentin, J.L., Seoane, B., Mengual, J.I., (2007). "Gas transport properties of polypropylene/clay composite membranes", *European Polymer Journal* 43: 1132–1143.
- [119] Urresti, O., Gonzalez, A., Fernandez-Berridi, M.J., Iruin, J.J., Irusta, L., (2011). "Oxygen permeability through poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites prepared by microwave irradiation", *Journal of Membrane Science* 373: 173–177.

- [120] Taş. E. ve Ayhan Z.,(2006). "Gıda-Plastik Ambalaj Sistemlerinde Geçirgenlik ve Geçirgenliği Etkileyen Faktörler", Türkiye 9. Gıda Kongresi, Bolu
- [121] Marais, S., Bureau, E., Gouanve, F., Salem, E. B., Hirata, Y., Andrio, A., Cabot, C. Ve Atmani, H., (2004). "Transport of water and gases through EVA/PVC blend films – permeation and DSC investigations", Polymer Testing, 23: 475 – 486.
- [122] Nippon Gohsei Company website, <http://www.soarnol.com/eng/solution/solution.html>, 16.03.2011.
- [123] Dalgıçdır, C., (2009). Investigation Of Barrier Properties Of As Cast And Biaxially Stretched Pet/Evoh And PetI/Evoh Blend Films, Sabancı Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [124] Nam, P.H.; Maiti, P.; Okamoto, M.; Kotaka, T.; Hasegawa, N. & Usuki, A. (2001). "Ahierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites", Polymer, 42: 9633-9640.
- [125] Atalay Oral, Ç., Erdem Şenatalar, A. ve Tantekin Ersolmaz, B., (2006). "Zeolit katkılı polimerik gaz ayırma membranları", İTÜ Dergisi, 5(1): 91 – 102
- [126] Hatzigrigoriou, N. B., Papaspyrides, C. D., (2011). "Nanotechnology in Plastic Food-Contact Materials", Journal of Applied Polymer Science, 122, 3720–3739.
- [127] Nippon Gohsei Company website, <http://www.soarnol.com/eng/solution/solution.html>, 18.03.2011.
- [128] Nippon Gohsei Company website, <http://www.soarnol.com/eng/solution/solution.html>, 18.03.2011.
- [129] Saçak, M.,(2008). Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [130] Nippon Gohsei Company website, <http://www.soarnol.com/eng/solution/solution.html>, 18.03.2011.
- [131] Nippon Gohsei Company website, <http://www.soarnol.com/eng/solution/solution.html>, 18.03.2011.
- [132] Lu, C. ve Mai, Y., (2007). "Permeability Modelling Of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites", Composites Science and Technology 67.
- [133] Sasa M., Kata G., Marica I., Sandra H., Nada C., (2006) "Gas Transport and Thermal Characterization of Mono- and Di-Polyethylene Films Used for Food Packaging", Journal of Applied Polymer Science, 99, 1590–1599
- [134] Hodgman, C. D.; Weast, R. C.; Selby, S. M., Eds. (1959). Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber, Cleveland, OH, USA.
- [135] Shieh, J. J.; Chung, T.S., (1999). "Gas permeability, diffusivity, and solubility of poly (4-vinylpyridine) film", J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 37: 2851-2861.
- [136] Cengel, Y. A.; Boles, M. A., (1998). Thermodynamics: An Engineering Approach, 3rd ed., McGraw Hill, New York.
- [137] Mukhlyonov, I. P., Ed.; (1979) Calculations of Chemical Technological Processes, Mir Publishers, Moscow.
- [138] Atkins, P. W. (1998). Physical Chemistry, Oxford University Press: Oxford,

- [139] Laffin, C., Forristal, P. D. ve O'Kiely, P., (2008). "Evolution of CO₂ Permeation Properties of LDPE/LLDPE Films upon Uni-axial Stretching", *Packaging Technology and Science*, 22: 9-29.
- [140] Massey, L. K. (2003). *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*, Plastics Design Library / William Andrew Publishing, the USA.
- [141] Nippon Gohsei Company website, <http://www.soarnol.com/eng/solution/solution.html>, 20.05.2011.
- [142] Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R.E., (2006). *J. Compos. Mat.*, 40(17): 1511-1565.
- [143] Mahalik, N.P., Nambiar, A.N., (2010). "Trends in food packaging and manufacturing systems and technology", *Trends in Food Science & Technology*, 21(3): 117-128.
- [144] Varela, C., Rosales, C., Perera, R., Matos, M., Poirier, T., Blunda, J. ve Rojas, H., (2006). "Functionalized Polypropylenes In The Compatibilization And Dispersion Of Clay Nanocomposites", *Polymer Composites*, 27: 451-460.
- [145] Chaudhry, Q., Scotter, M., Blackburn, J., Ross, B., Boxall, A., Castle, L., Aitken, R., Watkins, R., (2008). "Applications and implications of nanotechnologies for the food sector", *Food Additives & Contaminants*, 25(3): 241-258.
- [146] Joseph, T., Morrison, M., (2006). "Nanotechnology in agriculture and food", *A Nanoforum Report*, May., 1 -14.
- [147] Ma C.G, Mai Y.L, Rong M.Z, Ruan W.H., ve Zhang M.Q, 2007; "Phase structure and mechanical properties of ternary polypropylene/elastomer/nano-CaCO₃ composites", *Comp Sci Technol* 67: 2997–3005.
- [148] Yang K., Yang Q., Li G.X., Sun Y.J and Feng D.C.,(2006). "Mechanical properties and morphologies of polypropylene with different sizes of calcium carbonate particles", *Polym Comp*; 27: 443–450.
- [149] Gajdos, J., Galic, K., Kurtanek, Z. ve Cikovic, N., (2002). "Gas permeability and DSC characteristics of polymers used in food packaging", *Polymer Testing*, 20: 49-57.
- [150] Favrea, E., Simondib, B., Adenotb, F. ve Mauviela, G., (2004). "Experimental measurement of gas permeability through bitumen: results for H₂, N₂ and O₂", *Fuel*, 83: 89 – 96.
- [151] Manninen, A. R. ve Naguib, H. E., (2005). "CO₂ Sorption and Diffusion in Polymethyl Methacrylate – Clay Nanocomposites", *Polymer Engineering & Science*, 45(7): 904-914.
- [152] Matteucci, S., Kusuma, V. A., Swinnea, S. ve Freeman, B. D., (2008). "Gas permeability, solubility and diffusivity in 1,2 – polybutadiene containing brookite nanoparticles", *Polymer*, 49: 757 – 773.
- [153] Siska H., Claire L., Didier P, Jose'-Marie L., ve François G., (2009). "Flame retardancy of silicone-based materials", *Polymer Degradation and Stability* 94: 465–495

- [154] Ariagno D, Barruel P, Viale A. (1992). "Heat-vulcanisable organopolysiloxanes, intended for coating of electrical cables", European Patent 0,467,800.
- [155] TNK-BP firması websitesi www.tnk-bp.com, 15.01.2012
- [156] Nanomer® Products for Polyolefin Nanocomposites, "Product Characteristics", Available from: http://www.nanocor.com/tech_sheets/P802.pdf, 02.11.2012.
- [157] PP F401, Rompetrol firması web sitesi <http://www.rompetrol.com/products-services>, 20.03.2012.
- [158] SIDPEC Firması web sitesi <http://www.sidpec.com/PageDetails.aspx?MenuID=3>, 12.01.2011
- [159] Akın, M.B. ve Öner, M., (2012). "Aqueous pathways for formation of zinc oxide particles in the presence of carboxymethyl inulin", Research on Chemical Intermediates, 38: 1511-1525.
- [160] Sigma-Aldrich web sitesi, <http://www.sigmaaldrich.com/sigma-aldrich/home.html>, 25.07.2012.
- [161] Merck firmasının web sitesi, <http://www.merck.com.tr/tr/index.html>, 25.07.2012.
- [162] PP-g-MAH (QF830E), HDPE-g-MAH (AT2235E), Mitsui Admer firmasından <http://www.mitsuicheicals.com/adm.htm>, 08.09.2011.
- [163] Altan, M. ve Yildirim, H. (2012), "Effects of Compatibilizers on Mechanical and Antibacterial Properties of Injection Molded Nano-ZnO Filled Polypropylene", Journal of Composite Materials, 46(25): 3189-3199.
- [164] Maged, A.O., Vikas, M., Ulrich, W.S., (2007). "Poly(propylene)-Layered Silicate Nanocomposites: Gas Permeation Properties and Clay Exfoliation", Macromol, Chem. Phys., 208: 68–75.
- [165] Systech Instrumentation Industrial Measurement Products, <http://www.systechinstruments.com/products/model8001?selected=oxygen>, 21.04.2011.
- [166] Illinois Instrument Company website, <http://www.illinoisinstruments.com/oxygen-permeation-analyzer.com.html>, 15.06.2011.
- [167] Illinois Instrument Company website, <http://www.illinoisinstruments.com/at8000.com.html>, 15.06.2011.
- [168] Cengiz, F., (2008). "Preparation And Characterization Of Recycled Polypropylene Based Nanocomposites", Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [169] Crawford, R.J., (1987). "Plastics Engineering", Pergamon press , ISBN: 0-08-032627-7.
- [170] Schüssler, St., (1996). Innen glatte PP-Rohre, Kunststoffe, 86(8): 1138-1139.
- [171] IRC web sayfası: <http://www.irc.leeds.ac.uk/iaps/mod2/node16.com.html>, 28.12.2011.

- [172] Sarıkaya Y, (2003). Fizikokimya, Gazi Kitapevi, Ankara, 681-722.
- [173] Jordan R.B., (1998). Reaction Mechanism of Inorganic and Organometallic Systems, Second Ed., Oxford University Press, New York, Oxford, 1-24.
- [174] Lachman L., DeLuca P, Akers MJ, (1986). "Kinetic principles and stability testing", The Theory and Practice of industrial Pharmacy, (Ed: L Lachman, HA Lieberman, JL Kanig), Third Ed., Lea & Febiger, Philadelphia, 760-803.
- [175] Irwin W.J, (1990). "Kinetics of Drug Decomposition", Elsevier, Amsterdam, New York.
- [176] Guillory J.K., Poust R.I., (2002). "Chemical kinetics and drug stability" Modern Pharmaceutics, (Ed: GS Banker, CT Rhodes), Fourth Ed., Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 139-166.
- [177] Fogler H.S., (2005). Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice Hall, USA.
- [178] Siracusa, V., (2012). "Food Packaging Permeability Behaviour: A Report", International Journal of Polymer Science, 2012: 1-11.
- [179] Molyneux, P., (2000). "Transition-Site, Model for the Permeation of Gases and Vapors Through Compact Films of Polymers", Macrophile Associates, Eds., Roehampton, London, p 987.
- [180] Akin, M.B., A., Öner, M., (2012). "Aqueous pathways for formation of zinc oxide particles in the presence of carboxymethyl inulin, Research on Chemical Intermediates, 38: 1511-1525.
- [181] Tjong, S. C., (2006). "Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites", Materials Science and Engineering R, 53: 73-197.
- [182] Deka, K. B., Maji, T.K., (2012). "Effect of Nanoclay and ZnO on the Physical and Chemical Properties of Wood Polymer Nanocomposite", Journal of Applied Polymer Science, 124: 2919–2929.
- [183] Takahashi, N., (2007). "Simple and Rapid Synthesis of MgO with Nano-Cube Shape by Means of a domestic microwave oven", Solid State Sciences, 9: 722-724. 24. 3-7.
- [184] Mrkic, S., Galic, K., Ivankovic, M., (2006). "Gas Transport and Thermal Characterization of Mono- and Di-Polyethylene Films Used for Food Packaging", Journal of Applied Polymer Science, 99: 1590–1599.
- [185] Naylor, T.V., (1989). "Comprehensive Polymer Science", Allen, G., Bevington, J. C., Eds., Pergamon, Oxford, p 643.
- [186] Molyneux, P., (2000). "Transition-Site, Model for the Permeation of Gases and Vapors Through Compact Films of Polymers", Macrophile Associates, Eds., Roehampton, London, p 987.
- [187] Arranz-Andres, J. vd. (2007). "Influence of isotacticity and molecular weight on the properties of metallocenic isotactic polypropylene", European Polymer Journal, 43(6): 2357-2370.

- [188] Villaluenga, J.P.G., (2007). "Gas Transport Properties of Polypropylene/Clay Composite Membranes", *European Polymer Journal* 43(4): 1132-1143
- [189] Elvira, M., (2004) "Changes in crystalline phase during thermo-oxidation of metallocene isotactic polypropylene. A DSC study ", *Polymer Degradation and Stability*, 83(3): 509-518.
- [190] Castejon, M.L. vd, (2000). "Photo-oxydation of thick isotactic polypropylene films II. Evolution of the low temperature relaxations and of the melting endotherm along the kinetic stages", *Polymer Degradation and Stability*, 71(1): 99-111
- [191] Deveci, S., (2012). "Plastik Ekstrüzyon Ürünlerinde Gaz Geçiş Özelliklerinin İncelenmesi ve Geliştirilmesi", Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi.
- [192] 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.
- [193] Nivedita, S., Sangaj, V.C., (2004). "Permeability of Polymers in Protective Organic Coatings", *Progress in Organic Coatings* 50: 28–39,
- [194] Wang, Y., Easteal A.J., Chen, X.D., (1998). "Ethylene and Oxygen Permeability Through Polyethylene Packaging Films", *Packag. Technol. Sci.*, 11: 169-178.
- [195] Lin, Y., Hiltner, A., Baer, E., (2010). "Nanolayer Enhancement of Biaxially Oriented Polypropylene Film for Increased Gas Barrier", *Polymer*, 51: 5807-5814.

PP'NİN SYSTECH 8001 CİHAZINDA ÖLÇÜLEN “ZAMAN- OTR” VERİLERİ

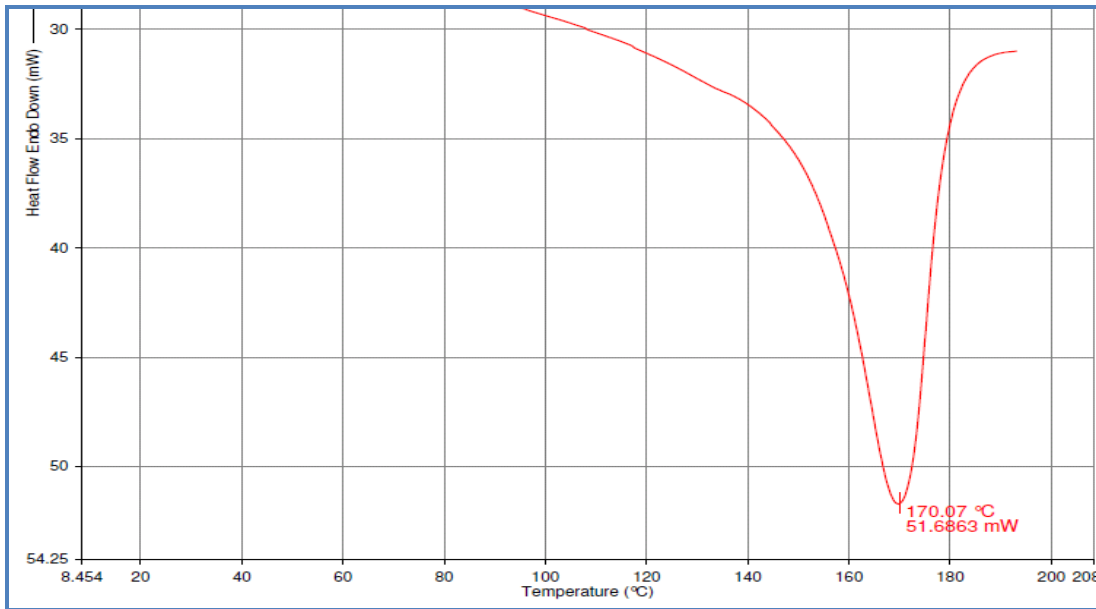
Systech Instruments Ltd	0	A33.0
– 8001 results file	Purge	A34.2
START = 10 Eyl 2011	1	A35.3
11:01:33	A11.9	A36.4
NORMAL	A13.3	A37.4
Sample Time (Mins)	A14.7	A38.4
5	A16.1	A39.4
Temperatures (deg C)	A17.6	A40.3
25.0	A19.1	A41.1
Bypass Time	A20.6	A41.9
10	A22.1	A42.7
Purge Level	A23.6	A43.5
10.00	A25.0	A44.2
Sampling rate	A26.4	A44.9
5	A27.8	A45.7
Stop Band	A29.2	A46.3
1	A30.5	A46.9
Wet N2 + O2	A31.8	A47.5

A47.9	A56.3	A58.4
A48.5	A56.5	A59.1
A49.5	A56.7	A59.1
A49.5	A56.8	A59.2
A50.0	A57.0	A59.2
A50.4	A57.1	A59.3
A50.9	A57.2	A59.3
A51.3	A57.4	A59.4
A51.7	A57.5	A59.4
A52.1	A57.1	A59.5
A52.5	A57.8	A59.5
A52.8	A57.9	A59.0
A53.1	A58.0	A59.6
A53.4	A58.1	A59.0
A53.7	A58.2	A59.7
A54.0	A58.2	A59.7
A54.3	A58.3	A59.7
A54.6	A57.8	A59.8
A54.8	A58.5	A59.8
A55.1	A58.6	A59.8
A55.3	A58.7	A59.2
A55.5	A58.7	A59.9
A55.7	A58.8	A59.9
A56.0	A58.9	A59.9
A56.2	A59.0	A59.9

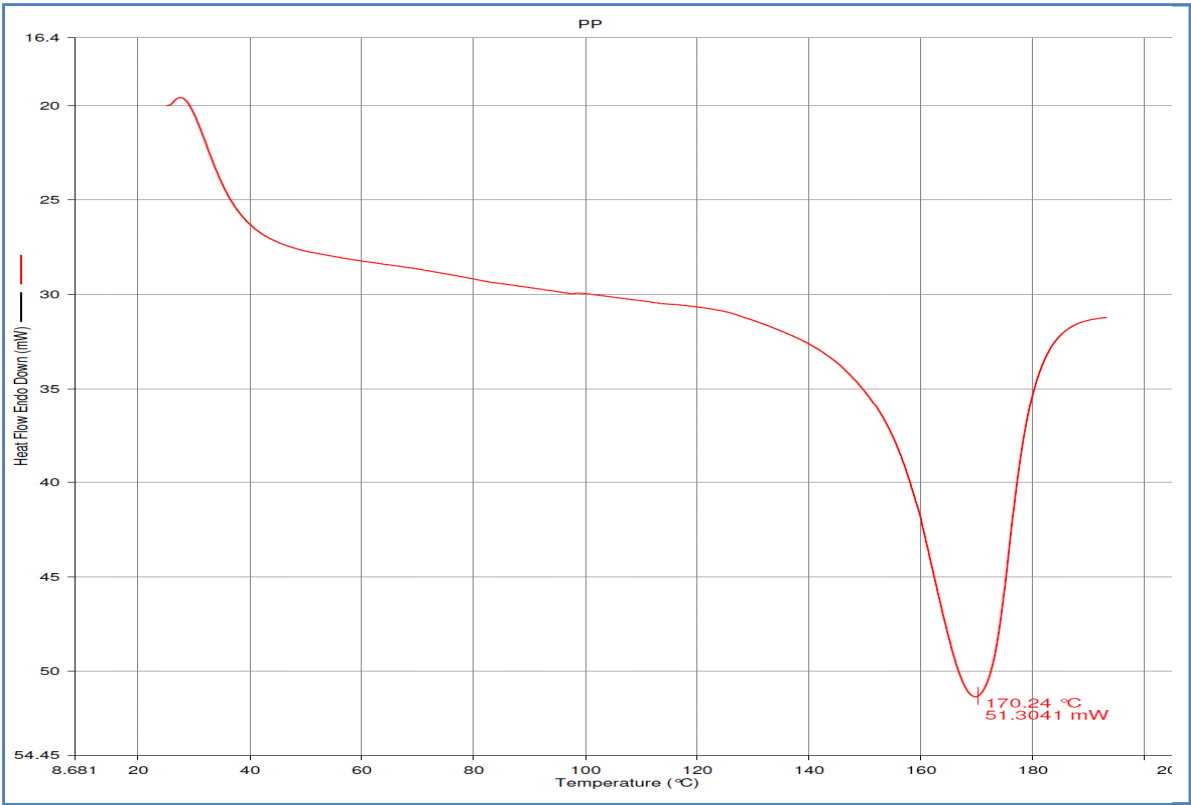
A59.3	A59.7	A59.9
A60.0	A60.3	A59.9
A60.0	A59.7	A59.9
A59.4	A59.7	A59.9
A59.4	A59.7	A59.9
A60.0	A59.8	A59.9
A60.1	A60.4	A59.9
A59.5	A59.8	A59.9
A59.5	A59.8	A59.9
A59.5	A59.8	A59.9
A60.1	A59.8	A59.9
A59.5	A60.4	A60.5
A59.6	A59.8	A59.9
A60.2	A59.8	A59.9
A60.2	A59.8	A60.0
A59.6	A60.4	A60.0
A59.6	A59.8	A59.9
A59.6	A59.8	A60.0
A59.6	A59.8	A60.0
A60.3	A59.8	A60.0
A59.7	A59.8	A60.0
A60.3	A59.9	A60.0
A59.7	A59.9	A60.0
A59.7	A59.9	A60.0
A59.7	A59.9	A60.0

POLİOLEFİN NANOKOMPOZİTLERİNİN DSC DİYAGRAMLARI

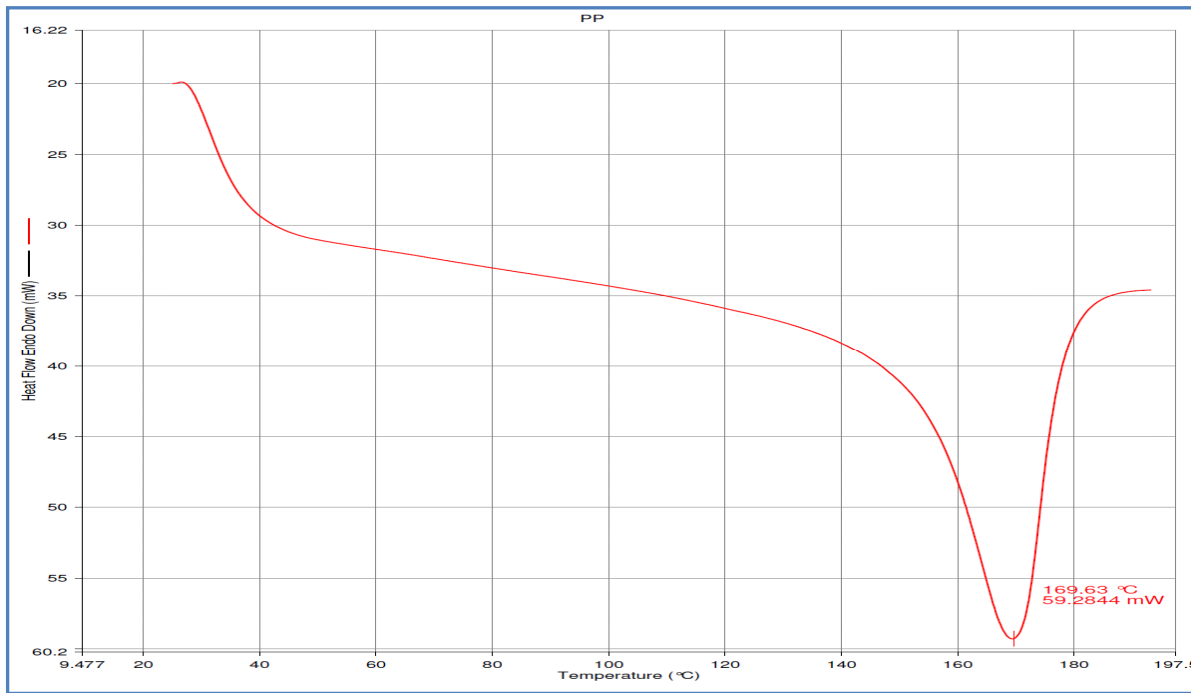
PP 'nin DSC Diyagramı



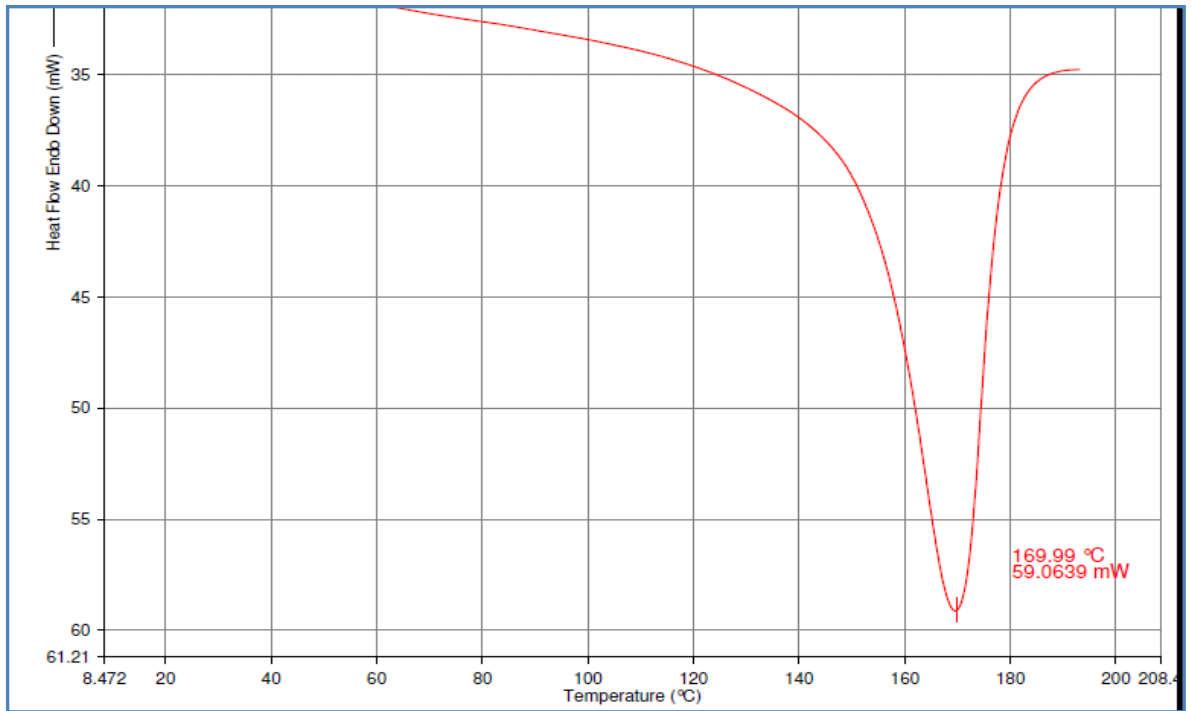
PP5NK05CZ nanokompozitinin DSC diyagramı



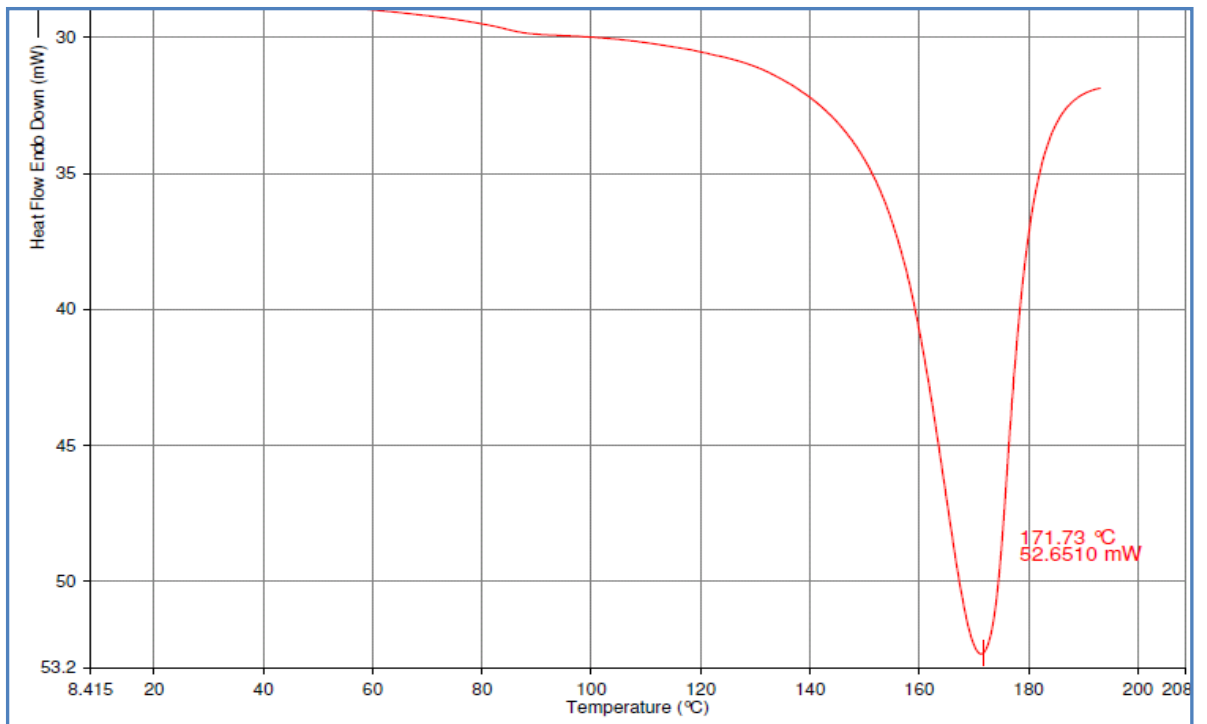
PP5NK05YZ nanokompozitinin DSC diyagramı



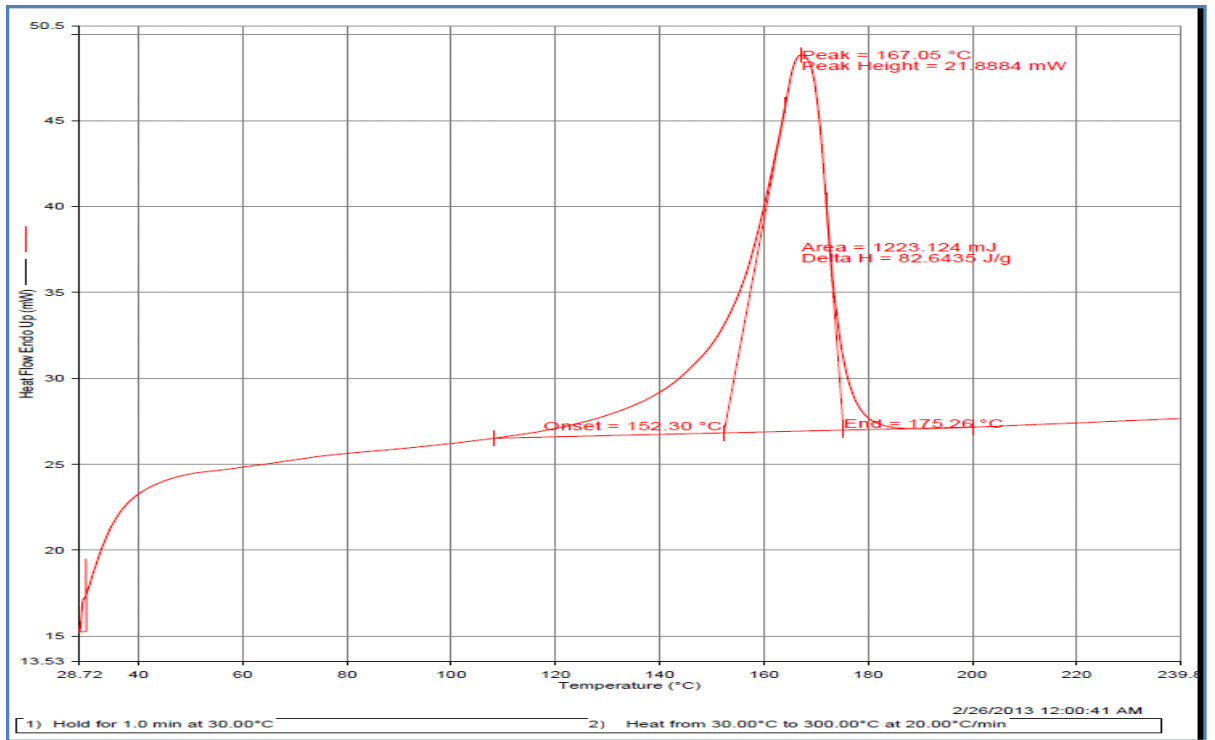
PP5NK2CZ nanokompozitinin DSC diyagramı



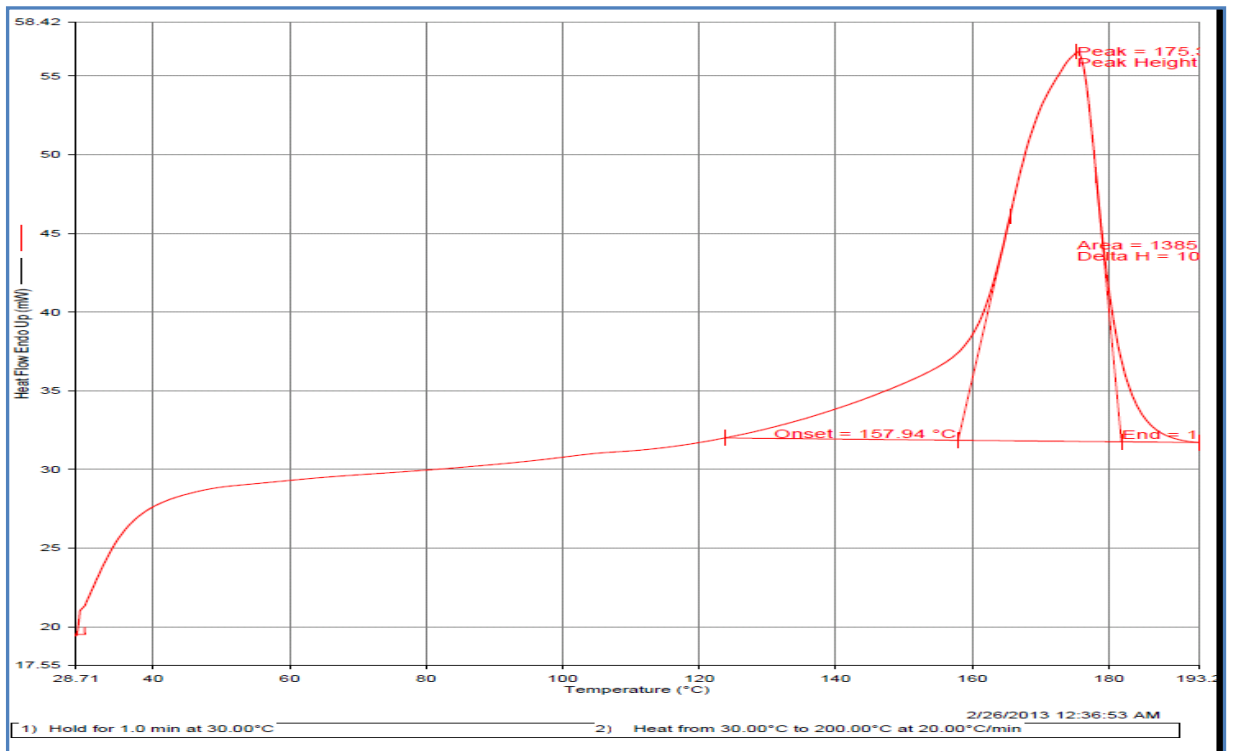
PP5NK2YZ nanokompozitinin DSC diyagramı



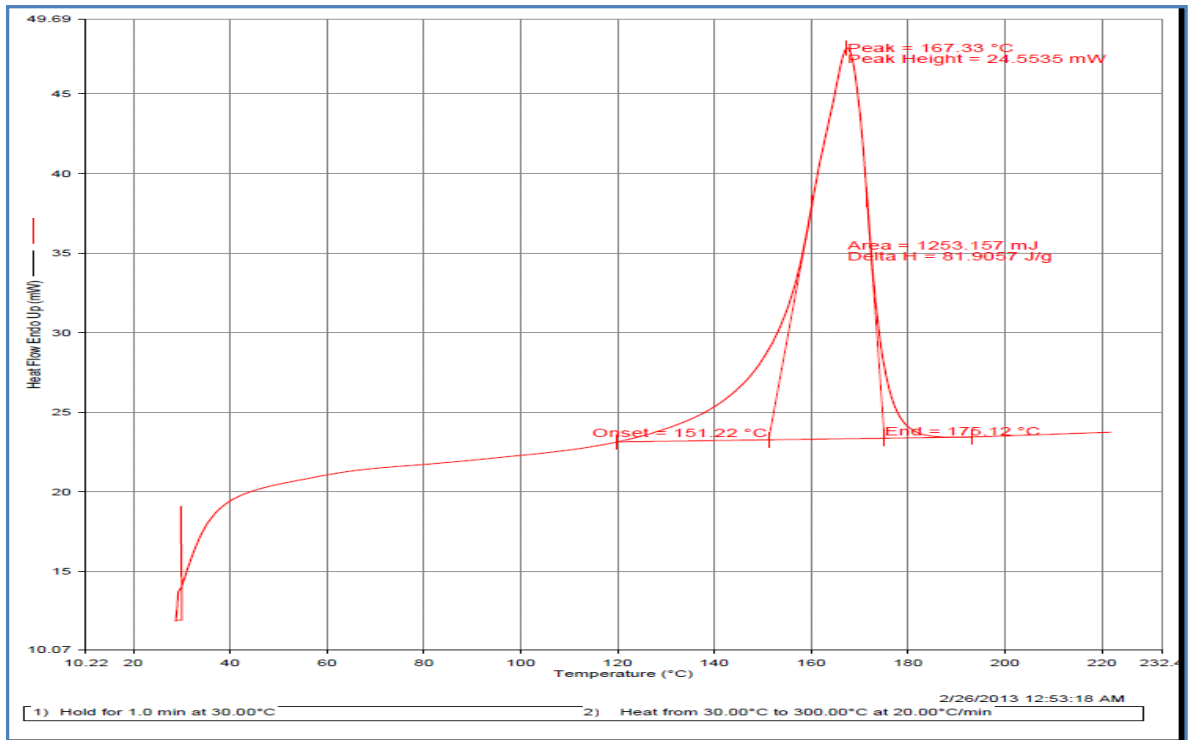
PP5NK nanokompozitinin DSC diyagramı



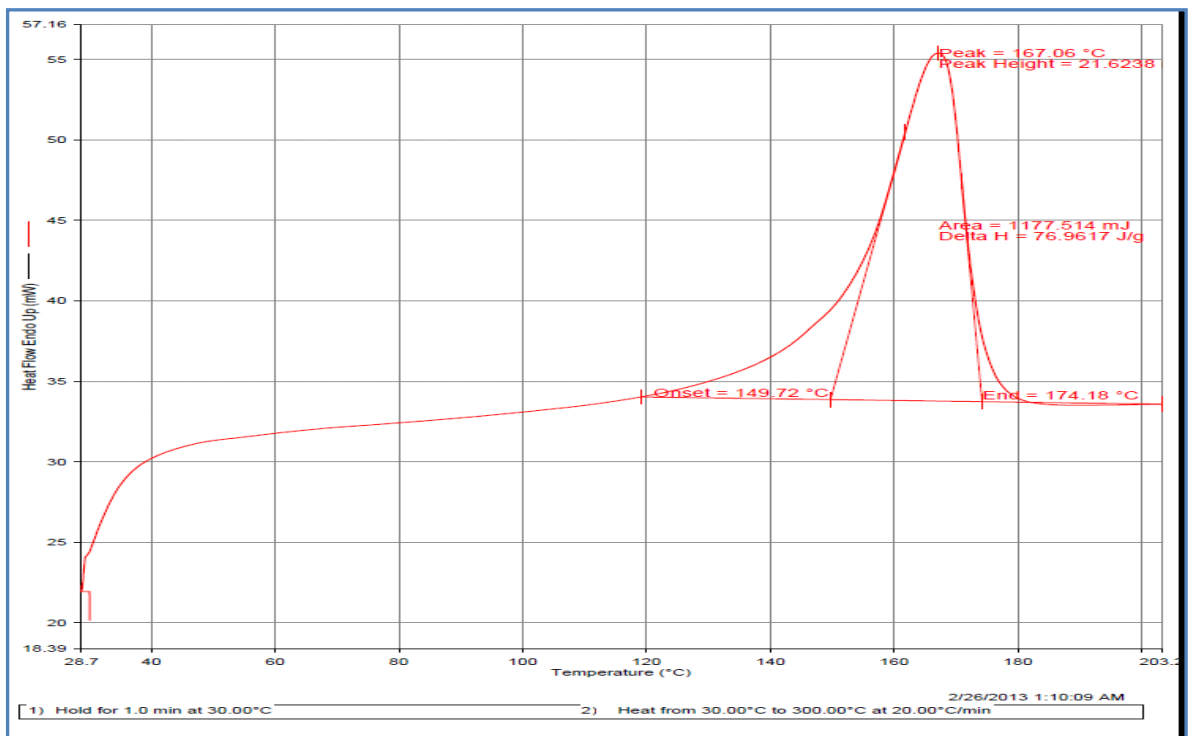
PP1MZ nanokompozitinin DSC diyagramı



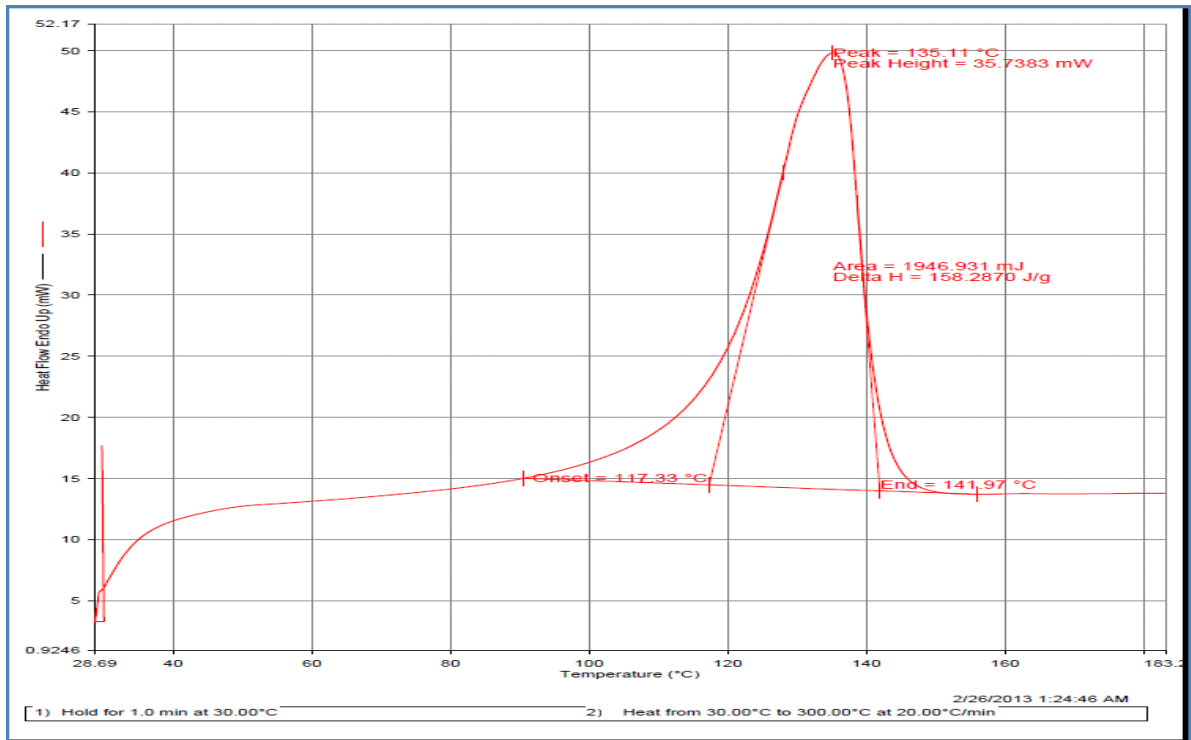
PP1TZ nanokompozitinin DSC diyagramı



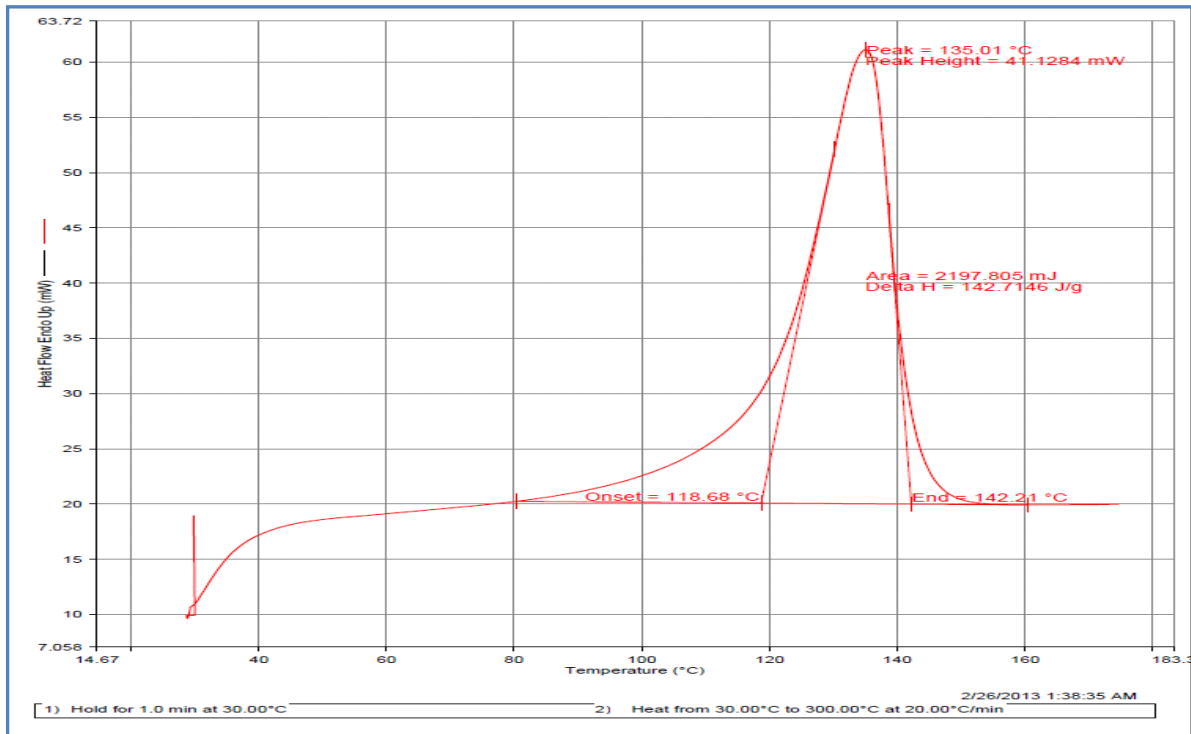
PP5NK1TZ nanokompozitinin DSC



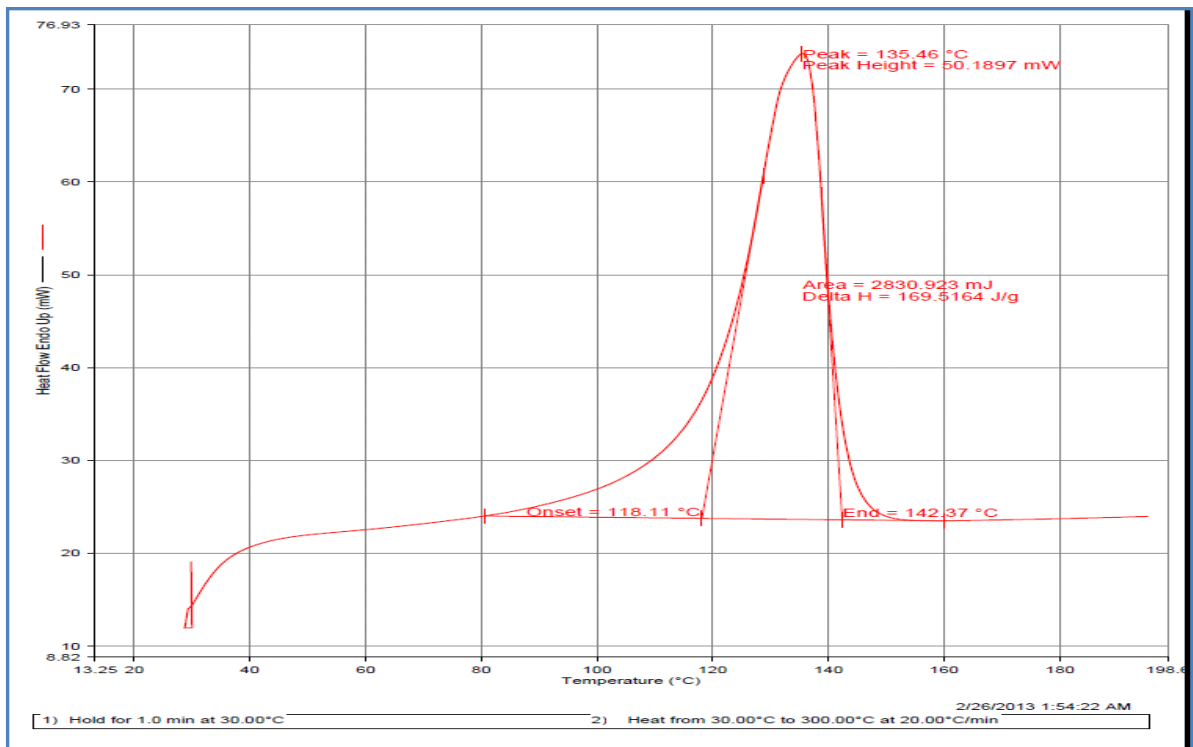
PE5NK nanokompozitinin DSC diyagramı



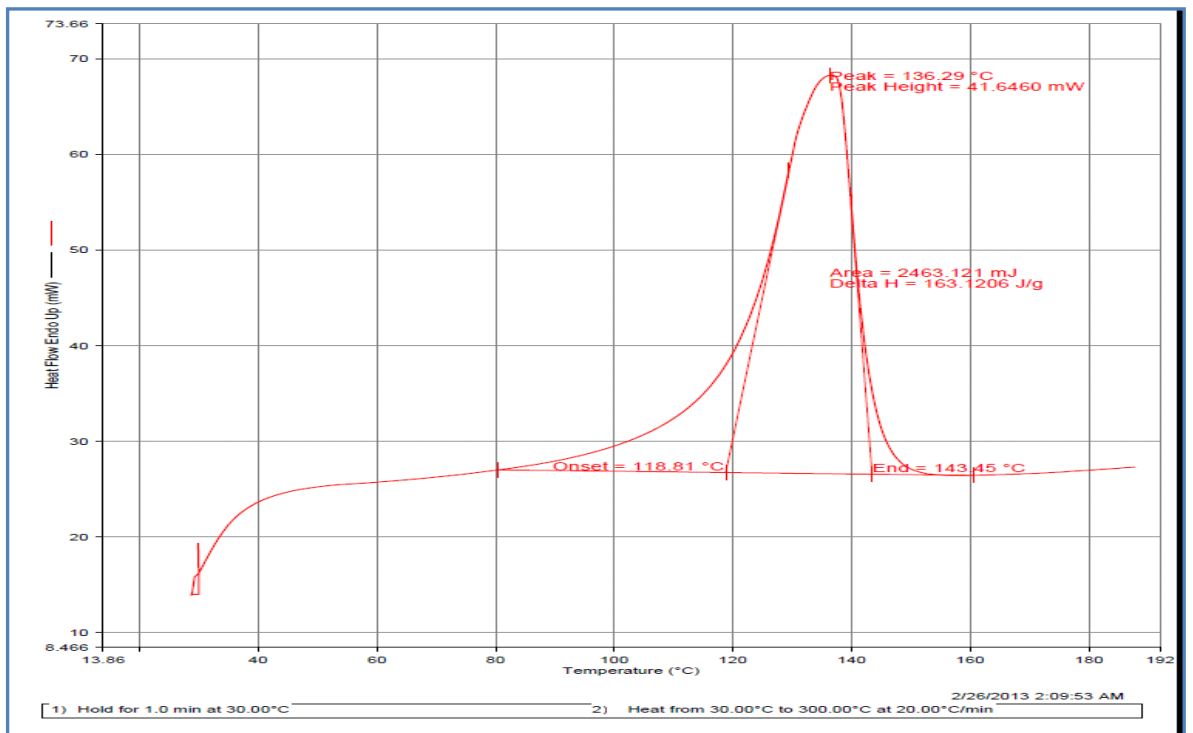
PE1MZ nanokompozitinin DSC diyagramı



PE1TZ nanokompozitinin DSC diyagramı

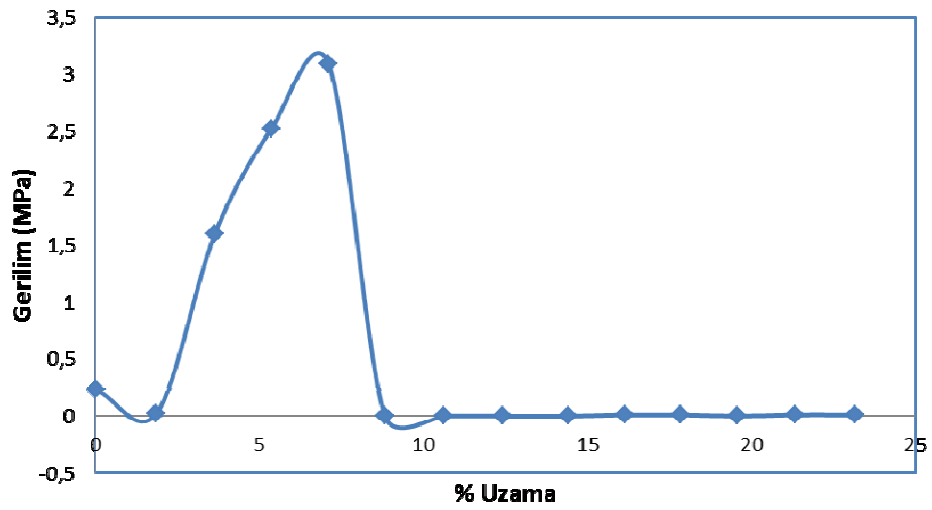


PE5NK1TZ nanokompozitinin DSC diyagramı

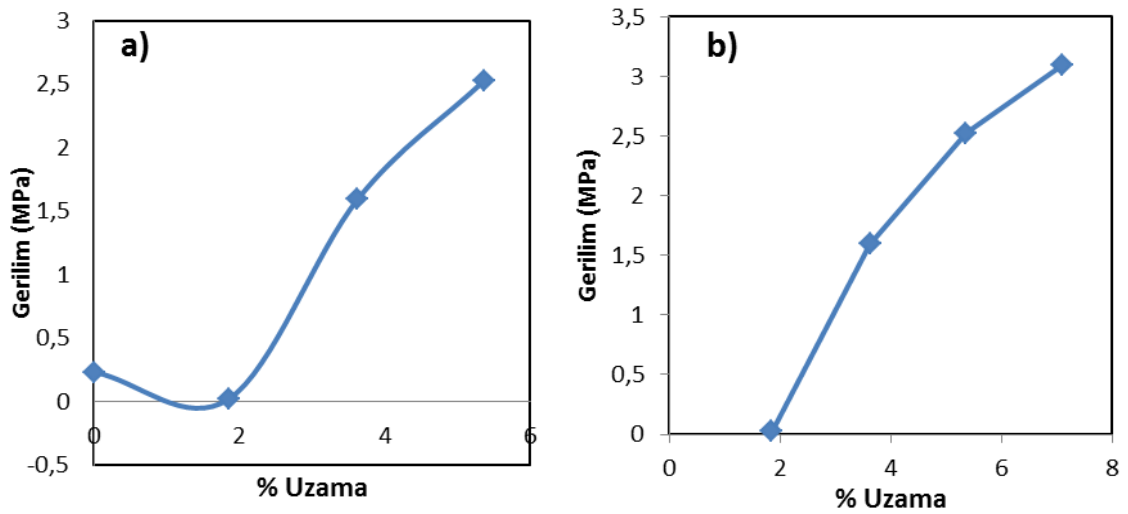


POLİOLEFİN NANOKOMPOZİTLERİNİN ÇEKME DAYANIMI DİYAGRAMLARI

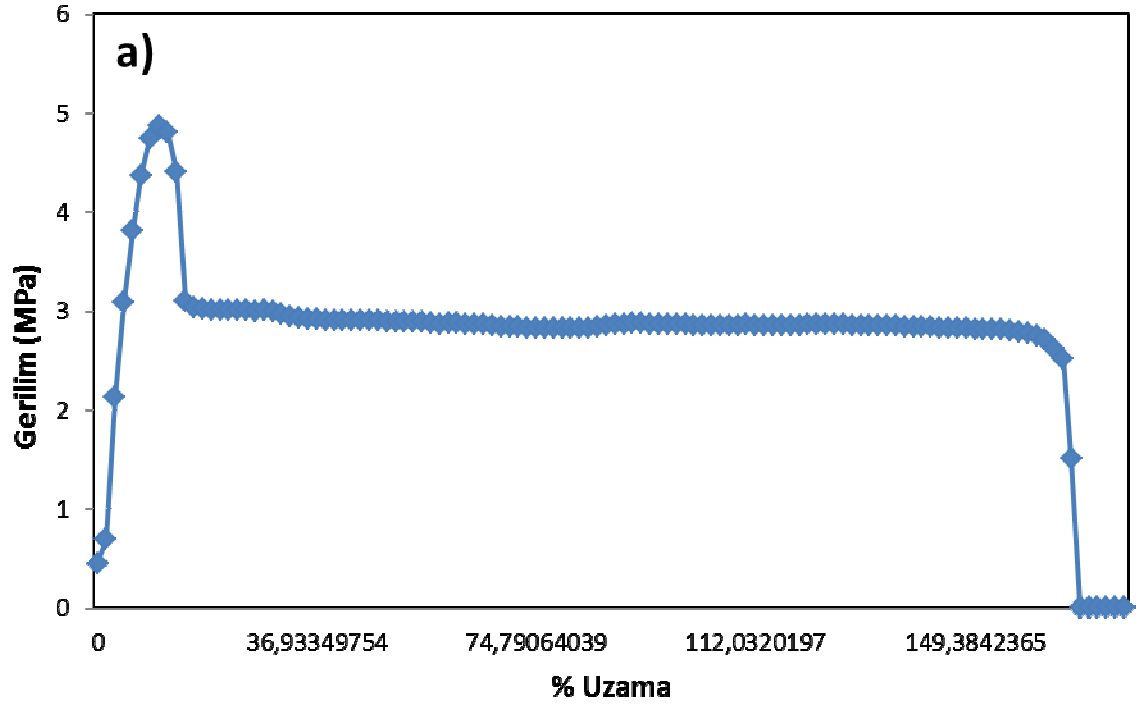
PP5NK'nın Çekme Dayanımı diyagramı



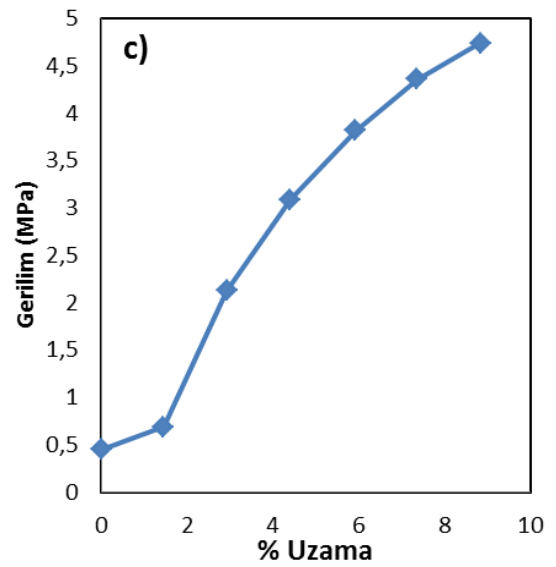
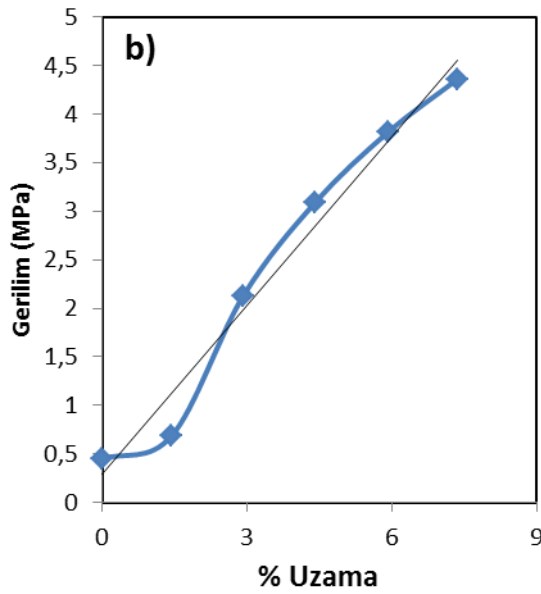
PP5NK'nın a) Young Modülü ve b) Akma Gerilimi ve Uzaması Diyagramı



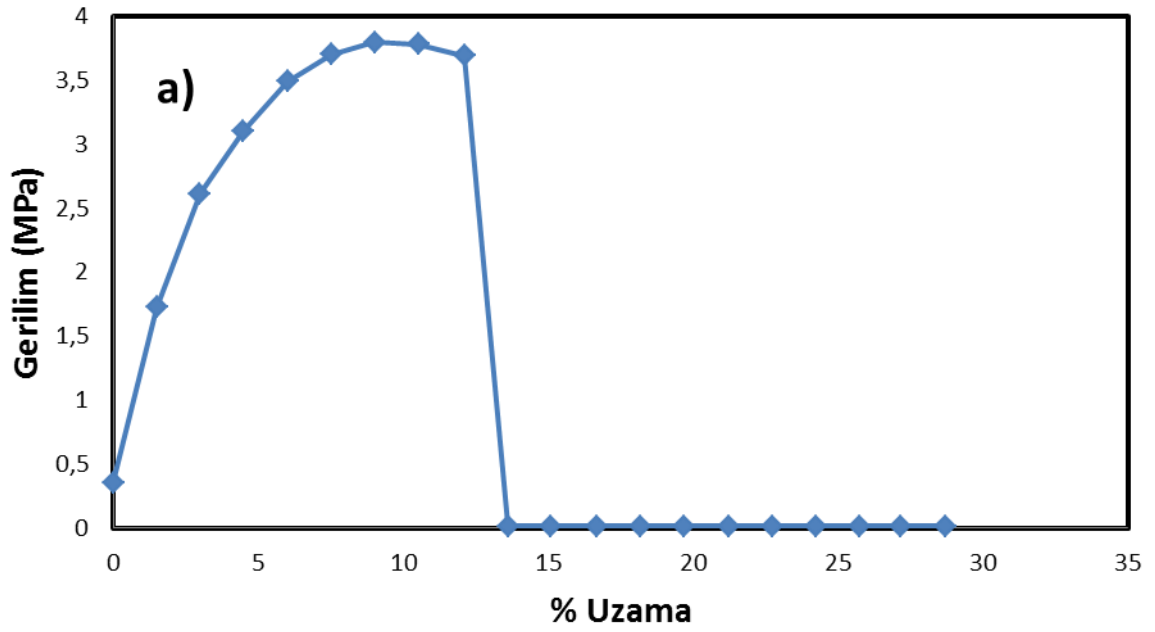
PP1MZ'nin Çekme Dayanımı diyagramı



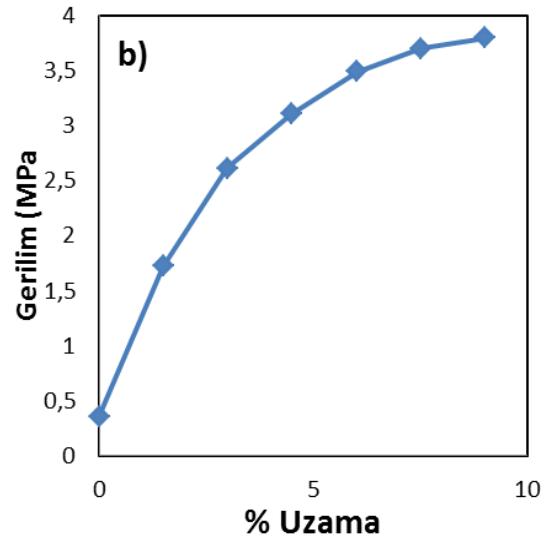
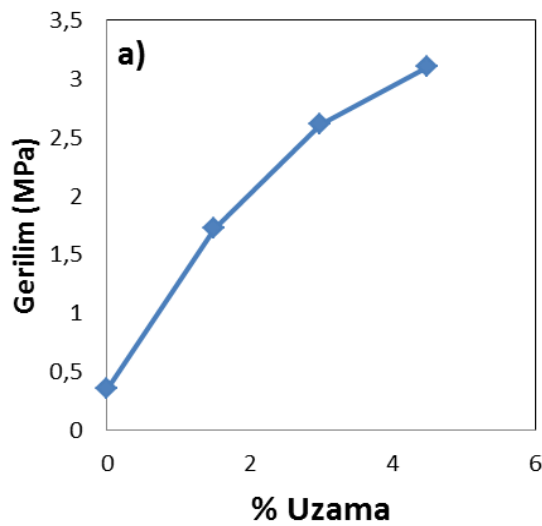
PP1MZ 'nin a) Young Modülü ve b) Akma Gerilimi ve Uzaması Diyagramı



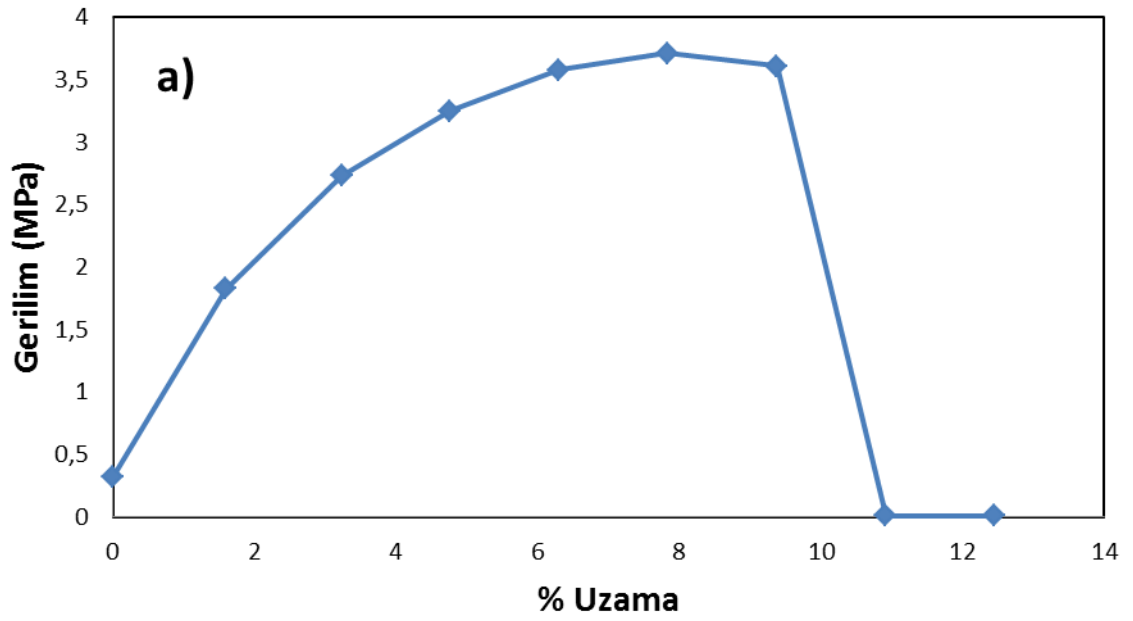
PP1TZ'nin Çekme Dayanımı diyagramı



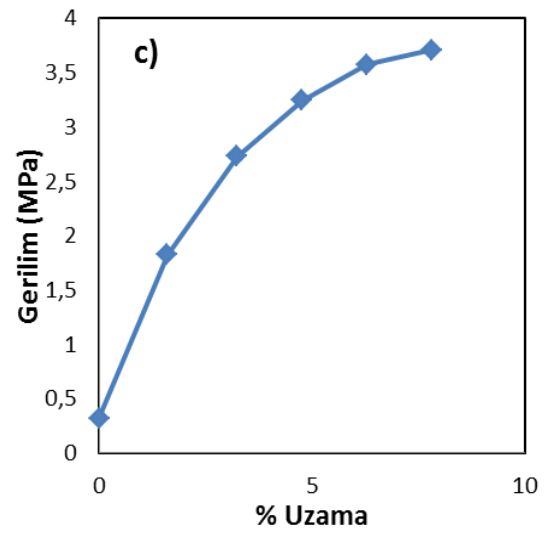
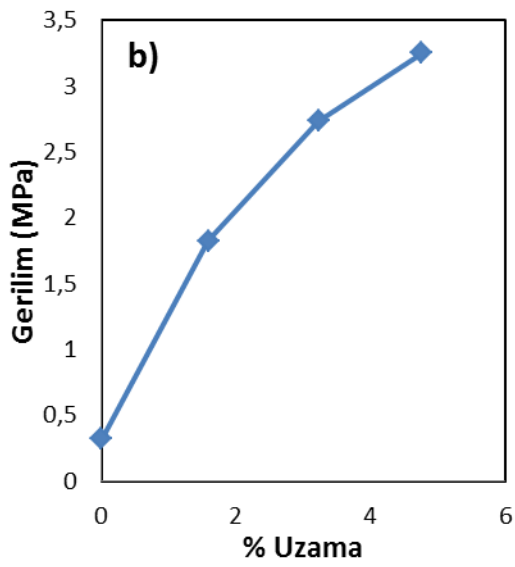
PP1TZ'nin a) Young Modülü ve b) Akma Gerilimi ve Uzaması diyagramı



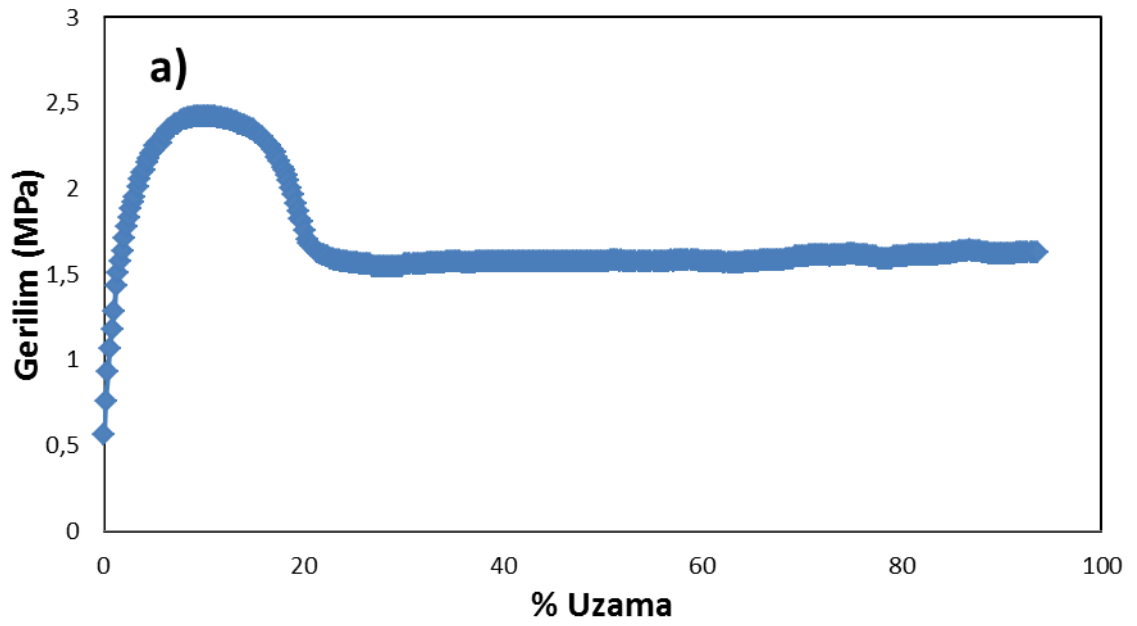
PP5NK1TZ'nin Çekme Dayanımı diyagramı



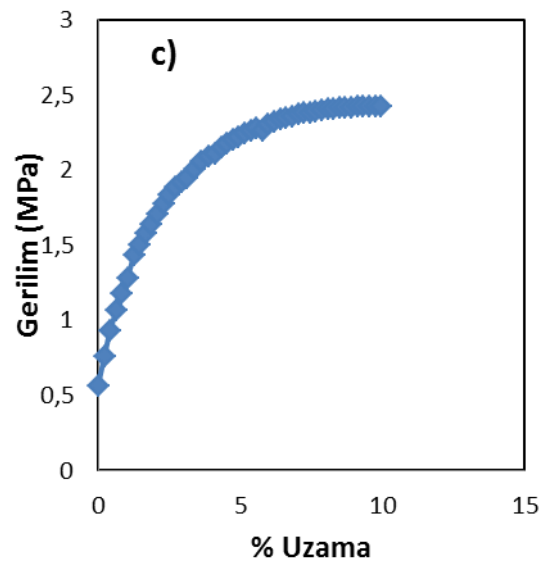
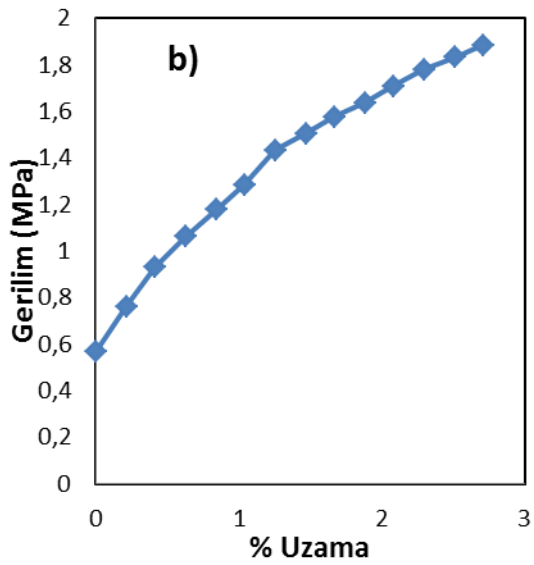
PP5NK1TZ'nin a) Young Modülü ve b) Akma Gerilimi ve Uzaması diyagramı



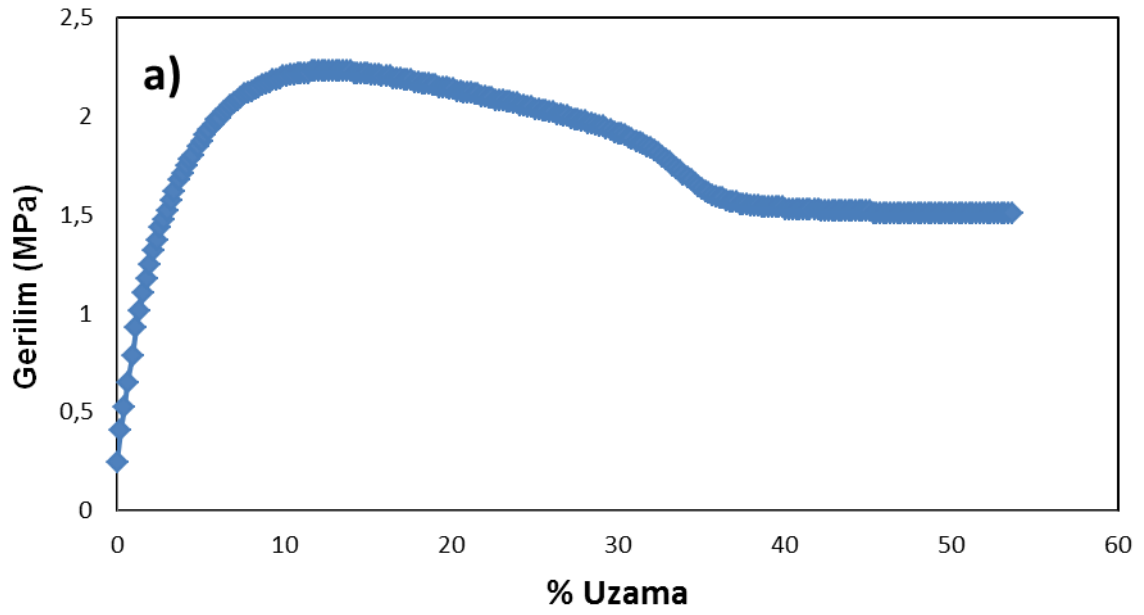
PE5NK'nın Çekme Dayanımı diyagramı



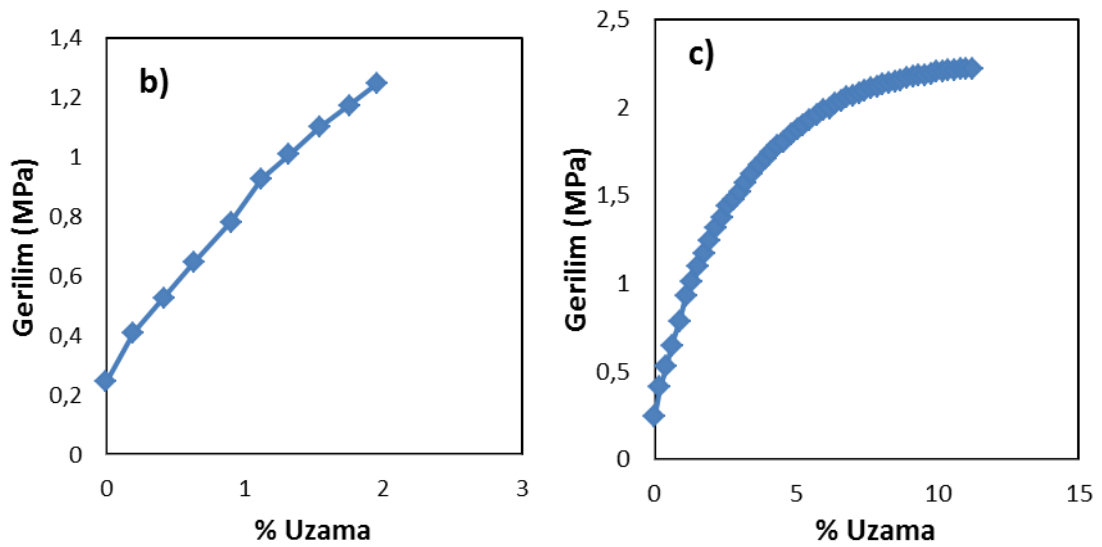
PE5NK 'nın a) Young Modülü ve b) Akma Gerilimi ve Uzaması diyagramı



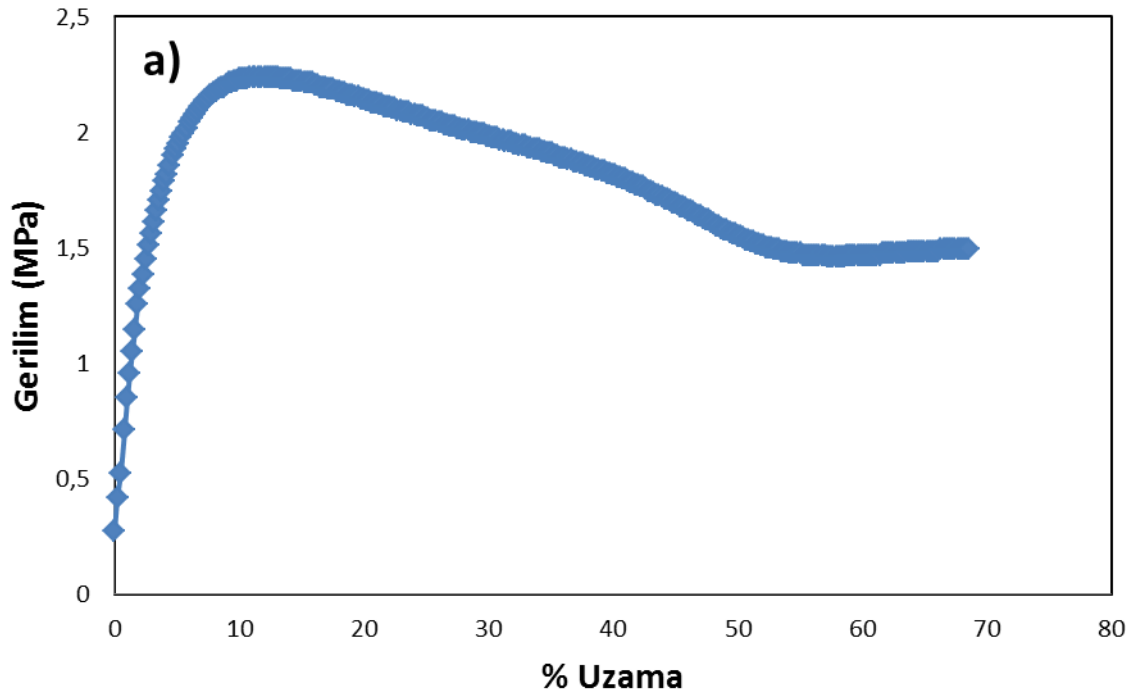
PE1MZ'nin Çekme Dayanımı diyagramı



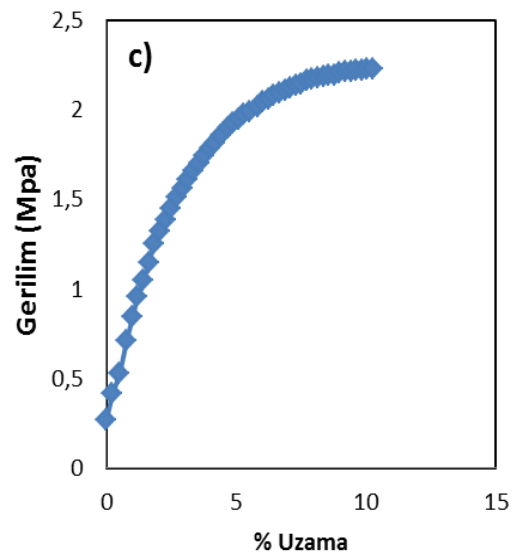
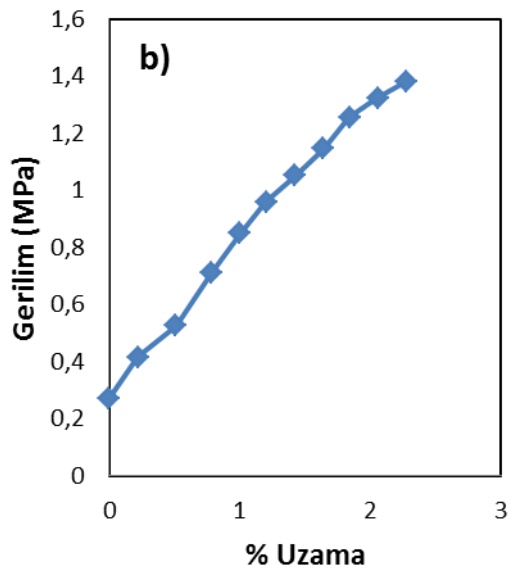
PE1MZ'nin a) Young Modülü ve b) Akma Gerilimi ve Uzaması diyagramı



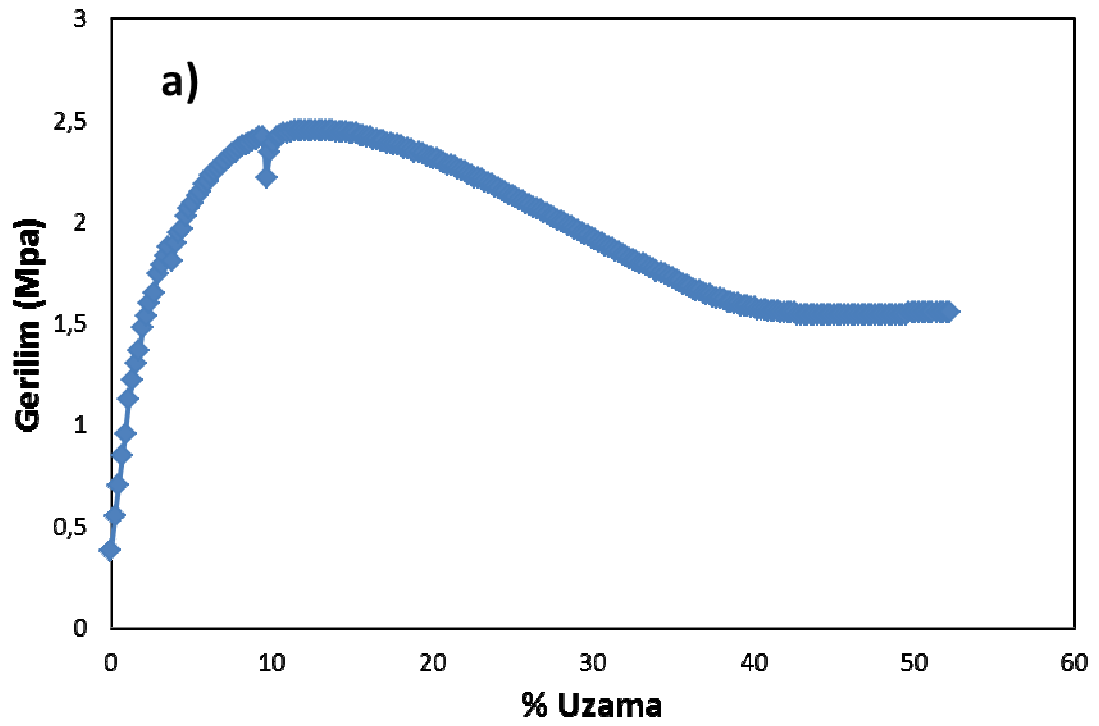
PE1TZ'nin Çekme Dayanımı diyagramı



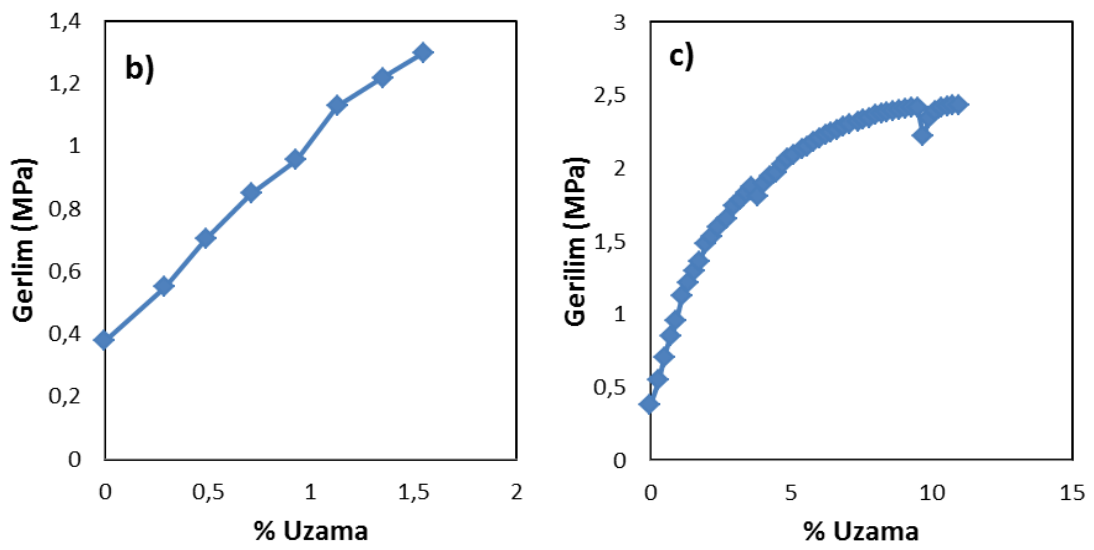
PE1TZ'nin a) Young Modülü ve b) Akma Gerilimi ve Uzaması diyagramı



PE5NK1TZ'nin Çekme Dayanımı diyagramı



PE5NK1TZ'nin a) Young Modülü ve b) Akma Gerilimi ve Uzaması diyagramı



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Parahat ATAYEV
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.05.1983 – Mari (Türkmenistan)
Yabancı Dili : İngilizce, Rusça
E-posta : parahatata@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2008
Lisans	Kimya Mühendisliği	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi	2005
Lise	-	Mary Türkmen-Türk Lisesi	2000

YAYINLARI

Makale

1. Atayev P., Öner M. (2013). “Polipropilenin Oksijen Gaz Geçirgenliğine Etki Eden Parametrelerinin İncelenmesi Bölüm-A; Arrhenius Denkleminin Polipropilen ve Kil Nanokompozitlerin Oksijen Geçirgenlik Hızına (OTR) Uygulanması”, Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, Cilt 31, 73-83.

Bildiri

1. Atayev, P., Oner, M., “Effect of Incorporation of Clay and Zinc Oxide Nanoparticles on Oxygen Barrier Properties of Polypropylene Films”, (ICACC-S7-P094-2013), 37th International Conference and Exposition On Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, Florida, ABD. 27.01.2013 - 01.02.2013