



**ÇAPRAZ BAĞLI POLİETİLEN VE
ORGANOKİL NANOKOMPOZİTLERİNİN
ERİYİK İNTERKALASYONUyla
HAZIRLANMASI VE ÜRETİM
PROSESİNİN OPTİMİZASYONU**

Zafer EROĞLU

**Yüksek Lisans Tezi
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nanomalzeme Bilim Dalı
Prof. Dr. Ahmet GÜRSES
2017
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇAPRAZ BAĞLI POLİETİLEN VE ORGANOKİL
NANOKOMPOZİTLERİNİN ERİYİK İNTERKALASYONU
HAZIRLANMASI VE ÜRETİM PROSESİNİN OPTİMİZASYONU**

Zafer EROĞLU

**NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
Nanomalzeme Bilim Dalı**

**ERZURUM
2017**

Her hakkı saklıdır



TEZ ONAY FORMU

**ÇAPRAZ BAĞLI POLİETİLEN VE ORGANOKİL NANOKOMPOZİTLERİNİN
ERİYİK İNTERKALASYONUyla HAZIRLANMASI VE ÜRETİM
PROSESİNİN OPTİMİZASYONU**

Prof. Dr. Ahmet GÜRSES danışmanlığında, Zafer EROĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma, 21/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı Nanomalzeme Bilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Salih AKPINAR

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **03.08/2017** tarih ve **31/.../19** nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit Kazaz
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak 1001 projesi kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 114M408

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇAPRAZ BAĞLI POLİETİLEN VE ORGANOKİL NANOKOMPOZİTLERİNİN ERİYİK İNTERKALASYONUyla HAZIRLANMASI VE ÜRETİM PROSESİNİN OPTİMİZASYONU

Zafer EROĞLU

Atatürk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Nanomalzeme Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

Polietilen polimerler, plastik dünyasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Toplam polimer pazarının %70'inden fazlasını oluşturan bu polimer grubu, kolay kullanım, kısmen düşük maliyet ve kolay işlenebilme özelliklerine sahiptir. Polietilen 150-200°C sıcaklık aralığında işlenebilen termoplastik bir polimerdir. Maksimum çalışma sıcaklığı 75°C olan malzemelerde, polietilen çokça tercih edilen polimerler arasındadır. Ancak, polietilenin yüksek sıcaklıklarda yumuşama, akma ve diğer bazı kritik mekanik özellikleri olumsuz olarak değişmekte ve bu değişim onun daha yaygın uygulama potansiyelini kısıtlamaktadır. Bu sebeple, özellikle yüksek sıcaklıklardaki bazı özel kullanım alanları, çapraz bağlı polietilen sentezi üzerine araştırmaları hızlandırmıştır. Çapraz bağlama, termoplastik polimerleri termoset polimerlere dönüştürerek, onlara daha yüksek termal ve mekanik dayanım gibi üstün özellikler kazandırabilmektedir. Çapraz bağlı polimer yapılarının sentezi için çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Peroksit ve radyasyon ile çapraz bağlamanın yanı sıra, en önemli metotlardan birisi de, silan aşılma-su ile çapraz bağlanma metodudur.

Bu çalışmada silan bileşiği kullanılarak radikalik reaksiyonlar üzerinden ekstrüzyonla graft edilmiş LDPE-organokil nanokompozitlerinin sentezi ve onu takiben, su ile kaynatma yapılarak çapraz bağlanmış formunun hazırlanması ve proses parametrelerinin optimizasyonu amaçlanmıştır. Bunun için, 2:1 tabakalı yapıya sahip MMT kil örneği, CTAB kullanılarak modifiye edilmiş ve böylece polimer/kil arayüzey enerjisi düşürülerek, polietilen/organokil nanokompozitlerinin hazırlanmasına çalışılmıştır. Viniltrimetoksi silan (VTMS), Benzoil peroksit (BPO) ve organokil oranları proses parametreleri olarak seçilmiştir. Ayrıca hazırlanan örneklerin, çapraz bağlanmasının gerçekleşmesi için kaynayan su içerisinde kalma süreleri de diğer bir proses parametresi olarak incelenmiştir. Bu şekilde hazırlanan nanokompozit örnekleri XRD, HRTEM, FTIR ve DSC teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Yapılan FTIR ve DSC analizleri, artan VTMS oranı ile çapraz bağlı polietilen örneğinde çapraz bağ yoğunluğunun arttığını ortaya koymuştur. Optimum VTMS, BPO ve organokil oranları sırasıyla, %3,5, %1,0 ve %3,0 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, proses değişkenlerinin istatistiksel olarak optimizasyonu ve matematiksel bağıntının eldesi için, Yüzey Cevap Metodu (Response surface methodology, RSM) kullanıldı. Yüzde uzama için BPO, VTMS, organokil ve kaynatma süresine ait optimum değerler sırasıyla, 1,00, 2,00, 2,57 ve 12,47 olarak bulunmuştur (R^2 : 0,9271).

2017, 132 sayfa

Anahtar Kelimeler: Çapraz bağlı polietilen (XLPE), Organokil, Nanokompozit, Polimer/Kil nanokompozit, Mekanik özellikler, Termal özellikler, Yüzey cevap metodu

ABSTRACT

Master Thesis

PREPARATION OF CROSSLINKED POLYETHYLENE AND ORGANO CLAY NANOCOMPOSITES BY MELT INTERCALATION AND OPTIMIZATION OF THE PRODUCTION PROCESS

Zafer EROĞLU

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nano Science and Nano Engineering
Department of Nanomaterials

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

Polyethylene polymers are widely used in the plastic World. This polymer group, which is formed more than 70% of the total polymer market, is easy useable, partly low-cost and easy to process. Polyethylene is a thermoplastic polymer which can be processed at a temperature between 150-200°C. Among materials with a maximum processing temperature of 75°C, polyethylene is one of the most preferred polymers. However, softening, flow and some other critical mechanical properties of polyethylene at high temperatures are adversely changing, and this variation restricts its more common application potential. For this reason, certain special applications, especially at high temperatures, have accelerated research on cross-linked polyethylene synthesis. Cross-linking can convert thermoplastic polymers into thermoset polymers, giving them superior properties such as higher thermal and mechanical strength. Various methods are used for the synthesis of cross-linked polymer structures. In addition to cross-linking with peroxide and radiation, one of the most important methods is cross-linking with silane grafting-water.

In this study, it was aimed to synthesize LDPE-organoclay nanocomposites grafted by extrusion over radicalic reactions using silane compound, followed by preparation of cross-linked form by water boiling and optimization of process parameters. For this, the MMT clay sample with a 2:1 layered structure was modified using CTAB to prepare the polyethylene / organoclay nanocomposites so that the polymer / clay interface energy would be reduced. Vinyltrimethoxy silane (VTMS), benzoyl peroxide (BPO) and organoclay ratios were selected as process parameters. In addition, the retention times of the prepared samples in boiling water for cross-linking were also investigated as another process parameter. The nanocomposite specimens prepared in this method are characterized by XRD, HRTEM, FTIR and DSC techniques. The FTIR and DSC analyzes revealed that the cross-linking density of cross-linked polyethylene increased with increasing VTMS ratio. Optimum VTMS, BPO and organoclay ratios were determined as 3.5%, 1.0% and 3.0%, respectively. In addition, Response surface methodology (RSM) was used to statistically optimize the process variables and to determine the mathematical relationship. Optimum values for BPO, VTMS, organoclay and boiling time for percent elongation were found to be 1.00, 2.00, 2.57 and 12.47 respectively (R^2 : 0.9271).

2017, 132 pages

Keywords: Cross-linked polyethylene (XLPE), Organoclay, Nanocomposite, Polymer/Clay nanocomposite, Mechanical properties, Thermal properties, Response surface methodology

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca hep yanımda olan, benden her konuda destek, ilgi ve sabrını esirgemeyen hocam, Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜRSES'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında değerli vakitlerini harcayan DSC analizleri için Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet AKKÖSE'ye, FTIR ve XRD analizleri için Sayın Dr. Kader DAĞCI'ya ve Çekme testleri için Sayın Arş. Gör. Kürşat GÜLTEKİN'e çalışmalarım süresince göstermiş oldukları yakın ilgi ve yardımlarından ötürü hocam Sayın Prof. Dr. Nurtaç CANPOLAT'a,

Laboratuvar çalışmalarımda bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Dr. Kübra GÜNEŞ'e deneysel çalışmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan Elif ŞAHİN'e ve laboratuvar sorumlusu Nesimi ÇİFTÇİ'ye,

Beni hiçbir konuda yalnız bırakmayan hep yanımda olan dostlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Ve en büyük destekçilerim, bugünlerimin mimarları, hiçbir zaman sevgilerini esirgemeyen sevgili anneme ve babama, kardeşlerim Zeynep EROĞLU ve İbrahim EROĞLU'na, sonsuz sabır, hoşgörü ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Zafer EROĞLU

Temmuz, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polietilen.....	5
1.1.1. Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE).....	9
1.1.2. Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE)	10
1.1.3. Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)	11
1.1.4. Orta yoğunluklu polietilen (MDPE).....	14
1.1.5. Çok düşük yoğunluklu polietilen (VLDPE)	15
1.1.6. Ultra düşük yoğunluklu polietilen (ULDPE)	16
1.1.7. Ultra yüksek molar kütleli polietilen (UHMWPE)	16
1.1.8. Çapraz bağlı polietilen (XLPE).....	17
1.1.8.a. Çapraz bağlama metodları	21
1.2. Nanokompozitler	32
1.2.1. Polimerik nanokompozitler	35
1.2.2. Polimer/kil nanokompozitler	38
1.2.2.a. Kil mineralleri.....	39
1.2.2.b. Montmorillonit	44
1.2.2.c. Organokiller	45
1.2.3. Polimer/organokil nanokompozit çeşitleri	49
1.2.3.a. Faz ayrışık (mikrokompozit) yapı	50
1.2.3.b. Aralanmış tabakalı (İnterkale) nanokompozit yapı	51
1.2.3.c. Dağılmış tabakalı (Eksfoliye) nanokompozit yapı	51
1.2.4. Polimer/kil nanokompozitlerinin sentezi.....	51
1.2.4.a. Sol-jel tekniği.....	52

1.2.4.b. In-situ (Eş-anlı) polimerizasyon	52
1.2.4.c. Çözeltilerden harmanlama (Solution interkalasyon)	53
1.2.4.d. Eriyik interkalasyon (Harmanlama)	53
1.2.5. Nanokompozitlerin karakterizasyonu için kullanılan teknikler	55
1.2.5.a. FTIR spektroskopisi	56
1.2.5.b. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	57
1.2.5.c. X-ışını kırınım difraktometresi (XRD).....	58
1.2.5.d. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve Termogravimetrik analiz (TGA).....	59
1.2.6. Ekstrüzyon üretim yöntemi	60
2. KAYNAK ÖZETLERİ	62
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	79
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	79
3.2. Kil.....	79
3.2.1. Kilin saflaştırılması	81
3.2.2. Kilin katyon değişim kapasitesinin (CEC) belirlenmesi	82
3.3. DeneySEL Kısım	82
3.3.1. Hidrokarbon katkılı organo-killerin hazırlanması.....	82
3.3.2. Çapraz bağlı polietilen hazırlanması	83
3.3.3. Polimer/kil nanokompozitlerin hazırlanması	83
3.4. Yapısal, Termal, ve Mekanik Analizler	85
3.4.1. Morfolojik analiz	85
3.4.1.a. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM).....	85
3.4.2. Spektroskopik analiz	86
3.4.2.a. X-ray difraksiyonu (XRD).....	86
3.4.2.b. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)	86
3.4.2.c. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)	87
3.4.3. Mekanik analiz	87
3.4.3.a. Çekme (Gerilme) testi	87
3.4.3.b. Hot (Sıcak) set testi	91
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	93

4.1. Organokil Örneklerinin Karakterizasyonu	93
4.1.1. Kil Örneklerinin XRD analizi	93
4.1.2. Ham kil ve organokil örneklerinin HRTEM analizi.....	94
4.2. Polimer-Kil Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu	95
4.2.1. Çapraz bağlı polietilen ve çapraz bağlı polietilen organokil nanokompozitlerine ait XRD difraktogramları	95
4.2.2. Çapraz bağlı polietilen ve çapraz bağlı polietilen organokil nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları.....	98
4.2.3. Çapraz bağlı polietilen ve çapraz bağlı polietilen organokil nanokompozitlerine ait DSC analizi	109
4.2.4. Çapraz bağlı polietilen ve çapraz bağlı polietilen organokil nanokompozitlerinin mekanik özellikleri	112
4.2.5. Çapraz bağlı polietilen ve çapraz bağlı polietilen organokil nanokompozitlerine ait hot (sıcak) set testi sonuçları.....	117
4.2.6. Çapraz bağlanma ile ilgili proses değişkenlerinin optimizasyonu	119
5. SONUÇLAR.....	121
KAYNAKLAR	125
ÖZGEÇMİŞ	133

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å	Angstrom
d	Bazal mesafe
E	Çekme modülü
F	Kuvvet
L_0	Başlangıç uzunluğu
θ	X ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı

Kısaltmalar

BPO	Benzoilperoksit
CEC	Katyon değişim kapasitesi
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür
DCP	Dikumilperoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared spektroskopi
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
HDXLPE	Yüksek yoğunluklu çapraz bağlı polietilen
HMWPE	Ultra yüksek molar ağırlıklı polietilen
HMWPE	Yüksek molar ağırlıklı polietilen
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
LLDPE	Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen
MDPE	Orta yoğunluklu polietilen
MMT	Montmorillonit
OC	Organokil

PE	Polietilen
PN	Polimerik Nanokompozit
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PS	Polistiren
PVC	Polivinil klorür
RC	Ham kil
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
ULDPE	Ultra düşük yoğunluklu polietilen
VLDPE	Çok düşük yoğunluklu polietilen
VTES	Viniltrietoksisilan
VTMS	Viniltrimetoksisilan
XLPE	Çapraz bağlı polietilen
XRD	X-ışını kırınım difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bir kuvarz küp için azalan parçacık boyutu ile artan yüzey alanının şematik gösterimi	2
Şekil 1.2. Nano yapıların geometrik şekilleri ve yüzey alanı/hacim oranları	4
Şekil 1.3. Etilen (C_2H_4) monomerinden yola çıkarak serbest radikaller üzerinden yürüyen polietilen polimerizasyon reaksiyonları	6
Şekil 1.4. En yaygın PE türlerinin zincir yapıları	7
Şekil 1.5. Farklı PE türleri ve üretim şartları	8
Şekil 1.6. Lineer düşük yoğunluklu polietilen (a) ve çapraz bağlı polietilenin (b) kafes yapılarının şematik gösterimi	18
Şekil 1.7. Organik peroksit örnekleri	23
Şekil 1.8. Silan aşılama işlemi	25
Şekil 1.9. Su ile çapraz bağlama reaksiyonları	29
Şekil 1.10. Volkanik külün yer değiştirmesi ile doğal killerin oluşumu	40
Şekil 1.11. Killerin en yaygın yapı taşları (a) silika tetrahedrali (b) alümina oktahedrali	41
Şekil 1.12. İki tetrahedral katman ve bir oktahedral gösteren 2: 1 katmanlı silikatın kristal yapısı	44
Şekil 1.13. Sodyum Montmorillonit'in yapısı	44
Şekil 1.14. Kil ve alkilamonyum tuzu arasındaki katyon değişim etkileşimi	49
Şekil 1.15. Üç farklı polimer tabakalı silikat nanokompozitin şematik gösterimi ve yapıların XRD difraktogramları	50
Şekil 1.16. İn-situ polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi	53
Şekil 1.17. Çözeltiden harmanlama yönteminin şematik gösterimi	53
Şekil 1.18. Eriyik harmanlama yönteminin şematik gösterimi	54
Şekil 1.19. Eriyikle harmanlama prosesinde organokil dispersiyonu ve eksfoliasyon mekanizması	55
Şekil 1.20. Nanokompozitlerin yapılarına göre X-Işınları difraktogramları	59
Şekil 1.21. DSC analizinde elde edilen termogram örneği	60
Şekil 2.1. Aşılınmış ve çapraz bağlı EOR'nin FTIR spektrumları	67

Şekil 2.2. Çift vidalı ekstruder bölümleri ve bu bölümlerin sıcaklık değerleri	67
Şekil 2.3. (a) OMT ve (b) VTMS-g-PE/OMT nanokompozitler için XRD örnekleri	69
Şekil 2.4. VTMS-g-PE/OMT nanokompozitlerinin TEM görüntüsü	69
Şekil 2.5. Çeşitli HDPE örneklerinin FTIR spektrumları	73
Şekil 2.6. Saf HDPE ve farklı oranlar kullanılarak hazırlanan PEX örneklerinin gerilme-şekil değiştirme eğrisi	75
Şekil 3.1. Na MMT'nin XRD difraktogramı	79
Şekil 3.2. Tek vidalı ekstruderin şematik gösterimi	84
Şekil 3.3. XLPE organokil nanokompozit örneklerinin sentezine ait akım şeması.....	85
Şekil 3.4. Gerilme–uzama eğrisi	88
Şekil 3.5. Çekme testi için örnek şekli ve gerilme testinin şematik gösterimi	89
Şekil 3.6. Bazı polimerik malzemelerin gerilme-uzama (stress-strain) grafikleri	90
Şekil 3.7. Hot set testi için kullanılan örnek biçimi ve örneklerle asılacak ağırlık hesabı.....	92
Şekil 3.8. Hot Set Testi	92
Şekil 4.1. Ham kil ve organokile ait XRD difraktogramları.....	93
Şekil 4.2. Ham kil (a) ve organokil'e (b) ait HRTEM görüntüleri	94
Şekil 4.3. LDPE, T-XLPE ve farklı VTMS oranlarında hazırlanan XLPE örneklerinin XRD difraktogramları	95
Şekil 4.4. Organokil,LDPE, T-XLPE ve farklı VTMS oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin XRD difraktogramları.....	96
Şekil 4.5. Organokil,LDPE, T-XLPE ve farklı BPO oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin XRD difraktogramları.....	97
Şekil 4.6. Organokil,LDPE, T-XLPE ve farklı organokil oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin XRD difraktogramları.....	97
Şekil 4.7. Organokil, LDPE, T-XLPE, LDPEOC, XLPE ve XLPE-organokil nanokompozitlerin XRD difraktogramları	98
Şekil 4.8. LDPE, T-XLPE ve farklı VTMS oranlarında hazırlanan XLPE örneklerinin FTIR spektrumları.....	100
Şekil 4.9. LDPE, T-XLPE ve farklı VTMS oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin FTIR spektrumları	101

Şekil 4.10. LDPE, T-XLPE ve %2 oranında VTMS içeren XLPE ve XLPE-organokil nanokompozitlerin FTIR spektrumları	101
Şekil 4.11. LDPE, T-XLPE ve %3 oranında VTMS içeren XLPE ve XLPE-organokil nanokompozitlerin FTIR spektrumları	102
Şekil 4.12. LDPE, T-XLPE ve %3,5 oranında VTMS içeren XLPE ve XLPE-organokil nanokompozitlerin FTIR spektrumları	103
Şekil 4.13. LDPE, T-XLPE ve farklı BPO oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin FTIR spektrumları.....	104
Şekil 4.14. LDPE, T-XLPE ve farklı organokil oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin FTIR spektrumları	105
Şekil 4.15. LDPE, T-XLPE ve su ile çapraz bağlanmanın farklı süreler içinde gerçekleştiği XLPE örneklerinin FTIR spektrumları	106
Şekil 4.16. LDPE, T-XLPE, çapraz bağlı polietilen ve graft polietilen örneklerinin FTIR spektrumları (a) XLPE1, (b) XLPE2 ve (c) XLPE3.....	107
Şekil 4.17. LDPE, T-XLPE, çapraz bağlı polietilen organokil ve graft polietilen organokil nanokompozitlerin FTIR spektrumları	108
Şekil 4.18. LDPE, T-XLPE ve XLPE1 örneğinin DSC spektrumları	110
Şekil 4.19. LDPE, T-XLPE ve XLPE3 örneğinin DSC spektrumları	111
Şekil 4.20. LDPE, T-XLPE ve XLPEOC1 örneğinin DSC spektrumları.....	111
Şekil 4.21. LDPE, T-XLPE ve XLPEOC6 örneğinin DSC spektrumları.....	112
Şekil 4.22. LDPE, T-XLPE ve farklı VTMS oranlarında hazırlanan XLPE örneklerinin Gerilme-Şekil değiştirme eğrisi.....	114
Şekil 4.23. LDPE, T-XLPE ve farklı VTMS oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin Gerilme-Şekil değiştirme eğrisi	114
Şekil 4.24. LDPE, T-XLPE ve farklı BPO oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin Gerilme-Şekil değiştirme eğrisi	115
Şekil 4.25. LDPE, T-XLPE ve farklı organokil oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin Gerilme-Şekil değiştirme eğrisi.....	115
Şekil 4.26. LDPE, T-XLPE ve kaynayan su ile çapraz bağlanmanın farklı süreler içinde gerçekleştiği XLPE örneklerinin Gerilme-Şekil değiştirme eğrisi..	116
Şekil 4.27. LDPE, T-XLPE, LDPEOC, XLP3 ve XLPEOC1 örneklerinin Gerilme-Şekil değiştirme eğrisi	116

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. LLDPE üretim prosesinin çalışma koşulları.....	10
Çizelge 1.2. Farklı PE türlerinin genel özellikleri	15
Çizelge 1.3. Bazı ticari peroksitlerin yarılanma süresi	26
Çizelge 1.4. Nanokompozitler için özelliklerde meydana gelecek önemli değişikliklerin boyutu	34
Çizelge 1.5. Farklı tiplerde nanokompozitler	35
Çizelge 1.6. Polimer Nanokompozitlerin avantajları ve dezavantajları	37
Çizelge 1.7. Kil minerallerinin sınıflandırılması ve örnekleri	42
Çizelge 3.1. Montmorillonit'in XRF analiz sonuçları	80
Çizelge 3.2. MMT'in tane boyutu dağılımı	80
Çizelge 3.3. CTAB'ın kimyasal özellikleri	81
Çizelge 3.4. Hidrokarbon örneğinin kısa analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri ...	81
Çizelge 3.5. Sentezlenen örneklerin kodları	84
Çizelge 4.1. LDPE ve XLPE'ye ait bağ titreşim değerleri	99
Çizelge 4.2. LDPE, T-XLPE, XLPE ve XLPE-organokil örnekleri için DSC analizlerinden elde edilen sonuçlar	110
Çizelge 4.3. LDPE, T-XLPE, XLPE ve XLPE-organokil örneklerinin bazı mekanik özellikleri	113
Çizelge 4.4. 200°C'de gerekli ağırlık altında hot set test sonuçları.....	118
Çizelge 4.5. Dört proses değişkeni için optimizasyon eğrileri ve değerleri	119

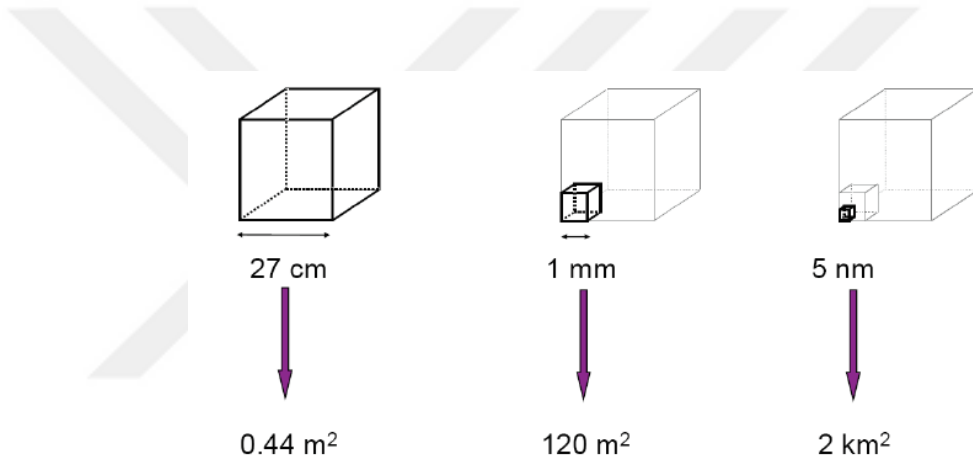
1. GİRİŞ

Son yıllarda ülkemizde otomotiv, beyaz eşya, elektronik, dayanıklı tüketim malzemeleri, iletişim ve tekstil sektörlerinin hızla gelişmesinin bir sonucu olarak polimer kimyasının önemi artmaktadır. Polimerlere olan ilginin artması bilim adamlarını polimerlerin özelliklerini araştırmaya sevk etmektedir. Bu anlamda polimerlere katkı eklenmesiyle elde edilen kompozit malzemeler çağımızın ihtiyacını karşılamaya dönük önemli konuların başını çekmektedir.

Genel olarak “karma” ya da “değişik tarzları bir arada taşıyan” anlamına gelen kompozit kelimesi; iki ya da daha fazla malzemenin en iyi özelliklerini ortaya çıkarmak ya da yeni bir özellik elde etmek amacıyla bu malzemelerin makro ya da mikro seviyede birleşmesiyle elde edilen malzemelere verilen addır. Kompozit malzemenin fiziksel özellikleri bileşenlerin faz morfolojisinden ve ara-yüzey etkileşimlerinden etkilenmektedir (Çavuşoğlu 2003; Bengtsson and Oksman 2006; Emek 2013; Yanmaz 2016).

Teknolojide yaşanan hızlı gelişmeler nanoteknolojinin doğmasına yol açtığı gibi, özellikle son yarım asrın en ilgi çeken konusu olmasına neden olmaktadır. Nanoparçacıklar, nanoteller, ince filmler ve nanotüpler ile elde edilen malzemelerinin ilgi çekici özellikleri çoğu bilim insanını bu alanda çalışma yapmak zorunda bırakmaktadır. Nanoteknolojinin önem kazanması ve araştırılması, 1959 yılında Richard Feynman’ın “There's Plenty of Room at the Bottom” başlıklı konuşmasına dayandırılabilir (Sanchez and Sobolev 2010). Feynman konuşmasında, malzemelerin moleküler boyutlarda üretilmesi ile açılacak yeni ufuklardan söz etmektedir. Ona göre, bu durumda üretilen malzemedeki yerçekiminin önemsiz olacağı ancak yüzey gerilimi ve Van der Waals çekimlerinin çok daha etkin olacağı ifade etmiş, böyle bir cihaz üreten ve “Encyclopedia Britannica” ansiklopedisini bir toplu iğne başına sığdıran bilim insanlarına ödül vadetmiştir (Feynman 1959). "Nano" kelimesi Latince cüce anlamına gelmektedir. Nanobilim; makromoleküler, moleküler veya atomik boyutta (en az bir boyutu 1-100 nm arasında) farklı fonksiyona ve özelliğe sahip malzemelerin işlenmesi

ve oluşturulması için temel bilgilerin araştırılması olarak ifade edilebilir. Nanoteknoloji ise bu bilgileri kullanarak, yapı kontrolü ile birlikte nanometre boyutunda sistemler, yapılar ve cihazların üretimi, karakterizasyonu ve tasarımıdır. Nanomalzemeleri diğerlerinden ayıran en önemli özellik birim hacimde daha büyük yüzey alanına sahip olmalarıdır. Partiküllerin boyutu azaldıkça artan yüzey alanı malzemenin içindeki atom davranışından ziyade malzemenin yüzeyindeki atomların davranışını ön plana çıkarır (Paul and Robeson 2008; Hanemann and Szabó 2010; Zhao *et al.* 2011; Wang *et al.* 2016). Parçacık boyutu azaltılırken artan yüzey alanı Şekil 1.1’de şematik olarak gösterilmiştir.

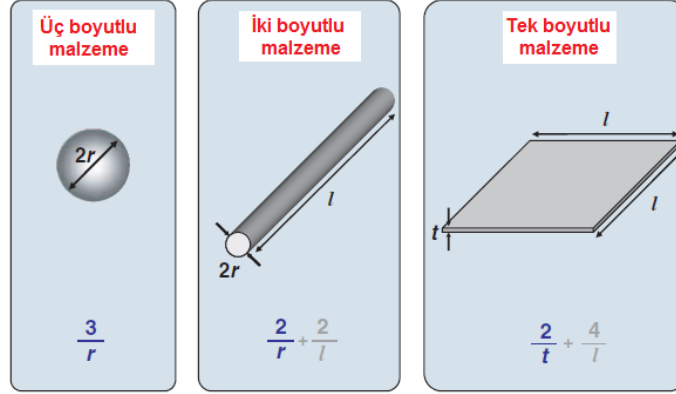


Şekil 1.1. Bir kuvarz küp için azalan parçacık boyutu ile artan yüzey alanının şematik gösterimi (Hanemann and Szabó 2010)

Nanopartikül ve nano yapıların araştırıldığı bir ortam göz önünde bulundurulursa, kompoziti oluşturan bileşenlerden en az birinin nanometre (10^{-9} m) boyutuna sahip olduğu malzemeler, kompozit malzemelerin yeni bir sınıfı olan “nanokompozitler”i meydana getirmektedir. Nanokompozitler de kompozit materyaller gibi bileşenlerin faz morfolojisine yani nanometre boyutunda gerçekleştirilen faz karıştırma işlemine bağlıdır. Günümüzde seramik nanokompozit materyaller, polimer nanokompozit materyaller ve metal nanokompozit materyaller üretilmekte ve bu materyallerin üretimi ile özellikleri üzerine yapılan çalışmalar, endüstride olduğu kadar bilimsel çevrelerce de büyük ilgi görmektedir (Crosby and Lee 2007).

Polimerik materyaller kolay ve ucuz üretilibilmeleri, hafiflik ve sünek yapı gibi benzersiz özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılır (Yıldız 2008). Bununla birlikte polimerler, metal ve seramiklere kıyasla düşük elastisite modülüne ve çekme mukavemetine sahiptir. Polimerik malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirmenin bir yolu lifler, teller, tabakalar ya da parçacıklar ile polimerleri güçlendirmektir. Her iki fazın da tek başına elde edemediği malzeme özelliklerini veren kompozitler yapmak için ana madde matrisine başka yapıların yerleştirilmesi, uzun yıllar boyunca kullanılan yaygın bir uygulamadır. Bu yaklaşımı kullanarak, benzersiz özellikler korunurken polimer özellikleri geliştirilebilir (Saheb and Jog 1999; Jordana *et al.* 2005; Crosby and Lee 2007). Polimer modifikasyonu (inorganik ya da organik katkı maddeleri kullanılarak) ile üretilen polimerik kompozit malzemeler polimer kimya endüstrisinin en başarılı örneklerinden biridir. Geleneksel dolgu maddeleri; parçacık, elyaf, plaka, tanecik vb. malzemelerdir. Polimer nanokompozitlerin, geleneksel mikro kompozitlere kıyasla elastisite modülü, mukavemet, tokluk ve bariyer gibi benzersiz özellikler sergilemektedir (Çavuşoğlu 2003; Pavlidoua and Papaspyrides 2008; Yanmaz 2016).

Polimerik nanokompozitler, boyut özelliklerine göre üç şekilde sınıflandırılabilir. Tek boyutlu polimerik nanokompozitler; katkı ya da dolgu maddesinin sadece tek boyutu nanometrik ölçektedir. Polimer silikat tabakalı nanokompozitler bu nanokompozit sınıfının en önemli örneklerindendir (Çavuşoğlu 2003; Utracki 2004). İki boyutlu polimerik nanokompozitlerde kullanılan parçacıkların iki boyutu nanometrik ölçekteyken diğer boyutu ise mikro ya da makro ölçekte olabilir. Lifler, karbon nanotüpler bu tür kompozitlerde kullanılan parçacıklara örnek olarak verilebilir (Ebbesen 1997; Çavuşoğlu 2003). Üç boyutlu polimerik nanokompozitlerde katkı ya da dolgu maddesinin tüm boyutlarının nanometrik ölçekte olduğu nanopartiküllerdir. Sol-jel ve in situ polimerizasyon yöntemleri kullanılarak elde edilen küresel silika nanopartiküller örnek olarak verilebilir (Alexandre and Dubois 2000; Çavuşoğlu 2003). Nano yapıların yaygın geometrileri ve bunların yüzey alanı/hacim oranları Şekil 1.2'de gösterilmektedir.



Şekil 1.2. Nano yapıların geometrik şekilleri ve yüzey alanı/hacim oranları (Hussain *et al.* 2006; Crosby and Lee 2007)

Polietilen (PE), polimer dünyasının özellikle de ambalaj sanayinin en büyük kısmını teşkil etmektedir. Sınıflandırmalarına göre değişiklik arz etse de esneklik, zayıf mekaniksel kuvvet, üstün kimyasal direnç, ortam koşulları ve neme karşı yüksek direnç gibi özellikler PE’ni öne çıkarmaktadır. Paketleme ve ambalaj filmi, oyuncak, kaplar, boru ve tüp, mutfak eşyaları, kaplamalar, kablolarda yalıtkan tabakalar, kutular gibi yaygın kullanım alanına sahip olan PE sanayi düşük maliyetli ve cazip bir malzeme olarak ilgi görmektedir. PE, yoğunluk ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak farklı kategorilerde sınıflandırılabilir. Mekanik özellikleri; kristal yapıya, dallanma tipine ve moleküler ağırlığına bağlıdır (Yanmaz 2016).

Çapraz bağlı polietilen, elektriksel yalıtım ve kablo kılıfı malzemelerindeki kullanımı giderek arttığı için PE ailesinde son yıllarda en çok çalışılan konular arasında olma özelliği taşımaktadır. Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen polimerinin çapraz bağlı polimere dönüştürülmesine yönelik çalışmalar son yıllarda ilgi çekmektedir. Bu çalışmada silan bileşiği ile radikalik olarak ve ekstrüksiyonla graft edilmiş LDPE-organokil nanokompozitinin su kullanılarak çapraz bağlanmış formunun hazırlanması ve üretim parametrelerinin optimizasyonu amaçlanmaktadır.

1.1. Polietilen

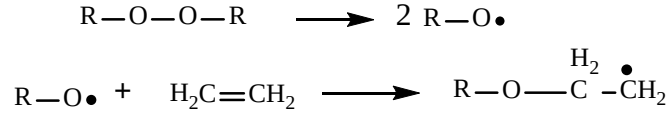
Polimerler, tekrar eden yapısal birimlerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucunda elde edilen makro moleküler yapılardır (Saçak 2002; Gürses 2015). Polimeri meydana getirmek için birbirleriyle kovalent bağlanan küçük moleküllere monomer adı verilir. Monomerden başlayarak polimer elde etmek için gerçekleştirilen bir dizi reaksiyona ise polimerizasyon reaksiyonları denir (Saçak 2002; Sunay 2012).

Monomer birimlerinin binlercesinin birbirlerine bağlanmasıyla elde edilen büyük yapıya verilen isim makromoleküldür. Eğer polimer bu yapı birimlerinden alt sınır bölgesine tekabül ediyorsa oligomer ismini alır. Polimer kelimeside, oligomerlerden makromoleküle kadar olan bölgenin genel adıdır. Buna ilaveten hazırlanan polimerlerin çoğu 5000-250000 arasında molar ağırlığa sahiptir (Saçak 2002; Sunay 2012).

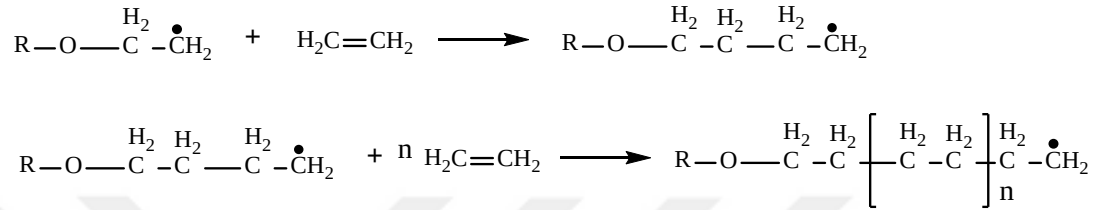
Polimerlerin en iyi bilinen örnekleri DNA, plastikler ve proteinlerdir. Günlük kullanımda polimerler plastikler olarak ifade edilmesine rağmen, plastik terimi doğal ve yapay (sentetik) malzemelerin geniş bir sınıfını oluşturmaktadır. Doğal polimerlere örnek olarak; yüzyıllardır kullanılan amber ve şellak, odunun ana hammaddesini oluşturan selüloz, biyolojik proseslerde çok önemli rol oynayan proteinler ve nükleik asitler verilebilir. Bunun yanı sıra sentetik polimerlere ise; polietilen (PE), bakalit, polivinil klorür (PVC), polistiren (PS), poliakrilonitril örnekleri verilebilir (Gürses 2015).

PE, 1933 yılında İngiliz endüstriyel kuruluşu Imperial Chemical Industries (ICI)'de Regniald Gibson ve Eric Fawcett tarafından keşfedilmiştir. Dünyadaki en yaygın plastik olma özelliğini taşıyan polietilen, poliolefinlerin büyük bir grubunu oluşturmaktadır (Uçar 2007; Oliveira and Costa 2010; Büyüksakallı 2011; Koltuksuz 2015). IUPAC tarafından polieten olarak isimlendirilmesine rağmen yaygın kullanımı polietilendir (Gürses 2015). Etilen (C_2H_4) monomerinden yola çıkarak serbest radikaller üzerinden yürüyen polietilen polimerizasyon reaksiyonları Şekil 1.3'te gösterilmektedir.

Başlama

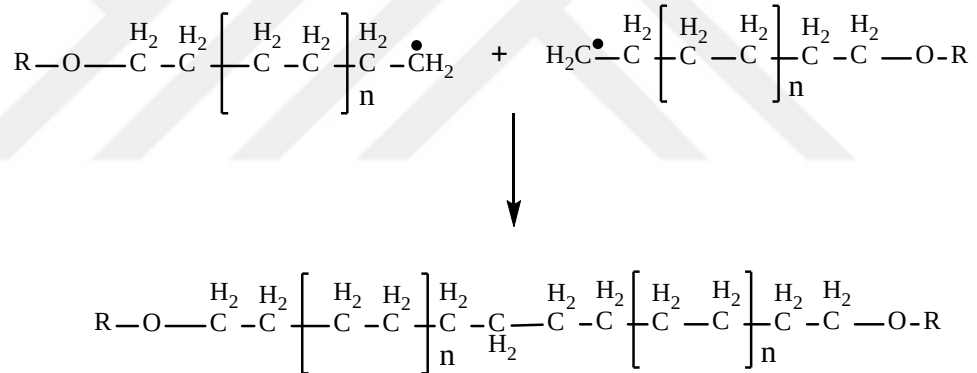


Çoğalma

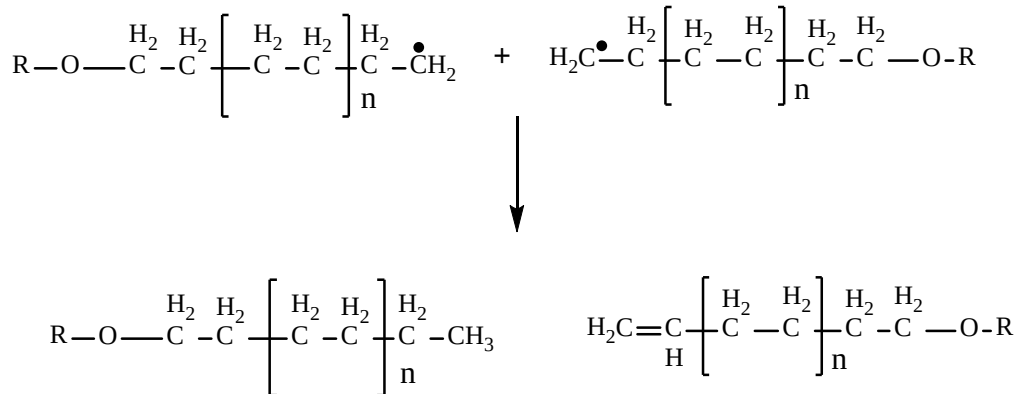


Sonlanma

Orantılı Sonlanma



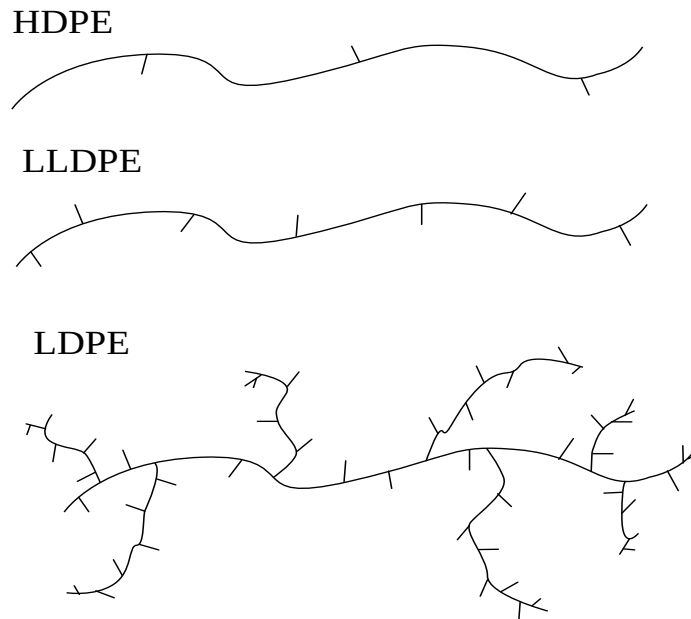
Orantısız Sonlanma



Şekil 1.3. Etilen (C₂H₄) monomerinden yola çıkarak serbest radikaller üzerinden yürüyen polietilen polimerizasyon reaksiyonları (Büyüksakallı 2011)

PE'nin plastik endüstrisinde en çok tercih edilen polimer olmasının sebebi olarak; yüksek darbe dayanımı, aşınma direnci, esnekliği, elektrik yalıtım özellikleri, düşük toksisitesi, ucuz maliyeti, hafifliği, çoğu çözücüye dayanıklı olması, kolay işlenebilirliği ve daha birçok fiziksel ve mekanik özellikleri gösterilebilir (Khonakdar *et al.* 2003a; Khonakdar *et al.* 2003b; Büyüksakallı 2011; Sıbeko 2012; Hameed 2012; Koltuksuz 2015; Yanmaz 2016).

PE termoplastik sınıfın en eski üyesidir. PE'nin önceleri düşük yoğunluklu formu üretilirken geliştirilerek yüksek yoğunluklu, doğrusal ve orta yoğunluklu olmak üzere yeni polietilen üyeleri aileye ilave edilmiştir. Polimeri oluşturan zincirler üzerindeki dallanmalar PE türlerinin çeşitliliğini sağlamaktadır. Örneğin, yüksek yoğunluklu PE'de (HDPE) dallanma yok denecek kadar azken, doğrusal düşük yoğunluklu PE de (LLDPE) biraz fazla ve düşük yoğunluklu PE de (LDPE) ise dallanma maksimum düzeyde olup dallanmanın uzun ya da kısa olması polimer özelliklerini etkilemektedir. Bu üç farklı PE'de sanayinin temel polimerik malzemeleri olup çok farklı kullanıma sahiptir (Uçar 2007; Mirik 2010; Büyüksakallı 2011; Hameed 2012). En yaygın PE türlerinin genel formu Şekil 1.4'de gösterilmektedir.



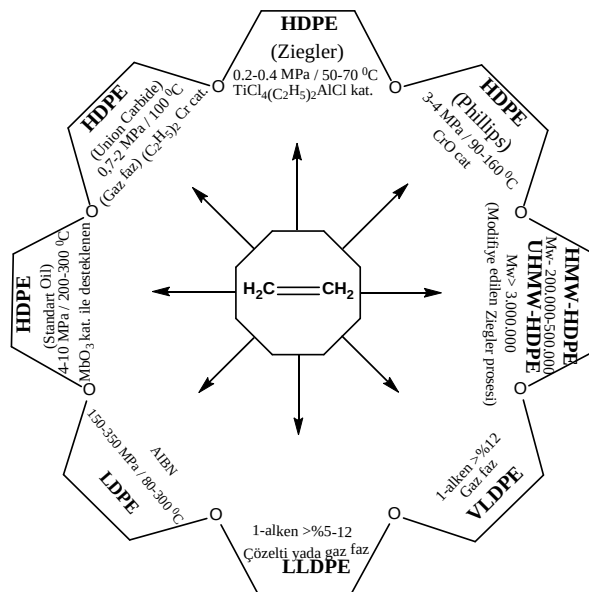
Şekil 1.4. En yaygın PE türlerinin zincir yapıları (Moad 1999)

PE'nin mekanik özellikleri, dallanma miktar ve türü, kristallik derecesi ve molar kütesine bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir (Eriman 2008). Bu değişmeye bağlı olarak, üretilen PE türleri;

- ✓ Düşük yoğunluklu PE (LDPE),
- ✓ Doğrusal düşük yoğunluklu PE (LLDPE),
- ✓ Yüksek yoğunluklu PE (HDPE),
- ✓ Yüksek molar ağırlıklı PE (HMWPE),
- ✓ Ultra yüksek molar ağırlıklı PE (UHMWPE),
- ✓ Yüksek yoğunluklu çapraz bağlı PE (HDXLPE),
- ✓ Düşük yoğunluklu çapraz bağlı PE (XLPE),
- ✓ Çapraz bağlı PE (PEX)
- ✓ Orta yoğunluklu PE (MDPE),
- ✓ Çok düşük yoğunluklu PE (VLDPE)

olarak sıralanabilir (Eriman 2008).

Farklı PE türlerinin hangi şartlarda üretildiği Şekil 1.5'te gösterilmektedir.



Şekil 1.5. Farklı PE türleri ve üretim şartları (Vasile and Pascu 2005)

1.1.1. Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)

İlk üretilen PE türü olan LDPE, yarı sert ve yarı saydam bir malzemedir. Normal çalışma sıcaklığında kullanılır. Özellikleri arasında yüksek tokluk ve esneklik, kimyasallara ve hava koşullarına karşı yüksek direnç ve düşük su absorpsiyonu sayılabilir. Kolay işleme ve düşük üretim maliyeti yanında oda sıcaklığında organik çözücülere karşı dayanaklılık ve aşırı yüksek sıcaklığa dayanıksızlık gibi özelliklere de sahiptir. Düşük yoğunluklu polietilen, düşük nem geçirgenliği ile korozyona dayanaklı kolayca ekstrude edilebilen bir malzemedir. Ayrıca, LDPE düşük işleme sıcaklığı, yumuşak yüzey ve düşük gerilme mukavemetine sahip, korozyon direnci yüksek ancak, rijitlik, termal ve mekanik dayanım değerlerinin ise nisbeten düşük bir malzemedir (Moad 1999; Vasile and Pascu 2005; Liu and Tu 2011).

LDPE, 0,910-0,940 g/cm³ yoğunluk aralığına sahiptir. Kısa ve uzun zincir dallanmalarının yüksek olması zincirlerin kristal yapılı olmadığı anlamına gelir. Bu yüzden gerilme mukavemeti düşük ve sünekliği yüksektir. LDPE, serbest radikal polimerizasyonu ile üretilir. Uzun zincirlerin dallanmalarının fazla oluşu erimiş LDPE'nin benzersiz ve arzu edilen akış özelliklerine sahip olmasını sağlar. LDPE katı kaplar, plastik torbalar ve film sargısı gibi uygulama alanlarında kullanılır (Uçar 2007; Eriman 2008; Büyüksakallı 2011; Liu and Tu 2011; Yanmaz 2016).

LDPE, oksijen veya azo bileşikler ya da organik peroksitler gibi serbest radikal başlatıcıları kullanılarak serbest radikallerle başlatılmış bir reaksiyon ile üretilir. Sentez koşulları 250-300°C çıkış sıcaklığı ve 3000 atm basınçtır. Nominal reaktör kalma süreleri yaklaşık 10-50 saniye arasındadır (Eriman 2008; Büyüksakallı 2011). LDPE üretim prosesleri için yeni tasarımların çoğu, yüksek basınçta çalışan boru tipi reaktörleri kullanırken, otoklav tipi reaktörleri içeren eski tasarımlar da hala kullanılmaktadır (Koltuksuz 2015).

Polimerizasyon ısısı yaklaşık 800 kcal/g olup kısa kalış süreli proseslerde bu ısıyı artırmak gerekebilir. Buna ilaveten polimer serin yüzeylerde birikme eğilimindedir.

Uygulamada fazla soğuyan monomer tekrar sirküle edilerek ısı uzaklaştırılır ve sistem esas olarak adyabatik olarak çalışır. Bu yüzden, üretim oranı etilen monomerinin sirkülasyon hızına göre değişir. İki tip olan reaktörler (otoklavlar ve yüksek basınçlı borular) farklı sıcaklık değerleri sebebiyle farklı polimer türleri üretmektedir (Büyüksakallı 2011; Eriman 2008).

LDPE'nin dezavantajları, düşük dayanım, sertlik ve yüksek işleme sıcaklığı, alevlenebilirlik, zayıf UV direnci, yüksek gaz geçirgenliği (özellikle CO₂) ve çevresel etkilere karşı duyarlılıktır (Moad 1999; Vasile and Pascu 2005).

1.1.2. Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE)

LLDPE, 0,915-0,925 g/cm³ yoğunluk aralığına sahip, ana zincirde yaklaşık olarak her 100 karbondan bir 4-6 karbonlu kısa dalları olan esasen doğrusal bir polimerdir. LLDPE, LDPE'den daha yüksek çekme mukavemeti, darbe dayanımı ve delinme direncine sahiptir. LDPE'ye kıyasla; LLDPE ile daha ince filmler elde edilebilir. Buna ilaveten daha iyi çevresel gerilme direnci ortaya koyabilir. Kablo kaplaması, boru, oyuncak, kapak, kova ve konteynırlar LLDPE ile yapılabilen bazı ticari ürünler olmasına rağmen LLDPE ağırlıklı olarak ince film uygulamalarında dayanıklılığı, esnekliği ve kısmen şeffaflığı nedeniyle kullanılmaktadır. Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen, 100-130°C ve 20 atm basınca kadar geçiş metal katalizörleri ya da başlatıcıları ile üretilir. Çizelge 1.1'de LLDPE'nin farklı özelliklere sahip tiplerinin hangi koşullar altında elde edileceği gösterilmektedir. Buten-1, yaygın bir ko-monomeridir. Ancak hegzan-1, okten-1 ve 4-metilpenten-1, daha yüksek üretim maliyeti ile birlikte fiziksel ve optik özellikleri artırmak için kullanılmaktadır (Eriman 2008).

Çizelge 1.1. LLDPE üretim prosesinin çalışma koşulları (Eriman 2008)

Koşullar	Bulamaç	Akışkan
Sıcaklık (°C)	80-120	80-120
Basınç (MPa)	4-7	2-3
Kalma Süresi (Saat)	0,75-1,05	4-7
Dönüş/Geçiş (%)	95	1-4

LLDPE reçineleri yüksek parlaklık ve düşük koku göstermektedirler. ABD Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) yönetmelikleri kapsamındaki çoğu ambalaj uygulamaları için uygundur. Bu sebeple, bugün LLDPE, neredeyse tamamen LDPE'nin yerini almıştır. LDPE'nin ana pazarında, çanta, fırın filmi, tekstil ve kâğıt üstü sargı ürünlerini içeren yüksek netlikte ürünler bulunmaktadır. Genel film kullanımı yılda %0,4 oranında azalmaktadır. Ekstrüzyon kaplamaları, yapıştırıcılar ve sızdırmazlık maddeleri haricinde, LDPE'nin diğer uygulama parçaları, LLDPE tarafından yer değiştirmenin bir sonucu olarak yıllık %2-3 oranında düşüş göstermektedir (Vasile and Pascu 2005).

1.1.3. Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)

HDPE, görünüm olarak LDPE'ye benzese de çok daha sert ve molar kütlesi 150000-300000 aralığında olan bir polimerdir. Kimyasal maddelere ve suya karşı dirençlidir. Dolgu ya da katkı maddeleriyle bu direnç artırılabilir. Mekanik özellikleri oldukça iyi olup darbe dayanımı ve çekme mukavemeti yüksektir (Moad 1999; Oliveira and Costa 2010; Yanmaz 2016).

HDPE, 300.000 g/mol'den daha düşük molar kütleye sahip düşük yoğunluklu materyallere kıyasla daha katı ve serttir. Aynı zamanda, LDPE'nin dört katı kadar yüksek gerilme mukavemetine ve yüksek basınç dayanımına sahiptir. HDPE doğrudan gıda temas uygulamaları için FDA'nın ortaya koyduğu ilkeleri karşılamaktadır. Ayrıca, ABD Tarım Bakanlığı (USDA), Ulusal Bilim Vakfı (NSF) ve Kanada Tarım Departmanı tarafından da kabul edilmektedir (Vasile and Pascu 2005).

Molar kütlesi en yüksek olan PE sınıfı HDPE'dir (Uçar 2007). HDPE, titanyum tetra klorür ve bir ko-katalizör içeren trietil- ya da trimetilalüminyum gibi bir metal tuzu kullanılan Ziegler-Natta koordinasyon katalizi kullanılarak etilen gazının polimerizasyonu ile üretilir. Çoğu HDPE üretim tesisi, polimerin istenen zincir uzunluğuna bağlı olarak seri veya paralel çalışan, düşük sıcaklıkta ve düşük basınç altında sürekli karıştırılmalı tank reaktörlerini kullanan bulamaç fazı prosesini kullanır (Koltuksuz 2015).

HDPE'nin son derece yüksek molar kütlesi, çok düşük sürtünme katsayısıyla birleştiğinde oyma, yıpratma ve sürtünmeye karşı dirençli ve genel olarak aşınma direnci yüksek bir ürün ortaya çıkmaktadır (Vasile and Pascu 2005).

HDPE olağanüstü darbe mukavemeti, mükemmel işlenebilirlik ve otomatik yağlama (self-lubricating) gibi özelliklere sahiptir ve darbelere karşı en iyi dayanıklı termoplastiklerden biridir. Son derece düşük sıcaklıklarda bile kendini gösterebilen HDPE, yüksek sıcaklıklarda güçlü oksitleyici asitler haricinde, yüksek çatlama direncine ve aşındırıcılara karşı çok iyi kimyasal dirence sahiptir. Bazı hidrokarbonlar orta sıcaklıkta hafif yüzey şişmesine neden olur. Nem ve su HDPE üzerinde hiçbir etkiye sahip olmaması sebebiyle tatlı su ve tuzlu su daldırma uygulamalarında kullanıldığı görülmektedir. PE uygulamalarının en büyük bölümünü temsil eden HDPE mükemmel darbe direnci sunan, düşük nem emme özelliği ve yüksek gerilme mukavemetine sahiptir. HDPE, LDPE'den daha sağlam ve serttir, ancak düşük sıcaklıklarda darbe mukavemeti LDPE kadar iyi değildir (Vasile and Pascu 2005).

HDPE yüksek oranda kristalin termoplastik bir malzemedir. Çalışma sıcaklığı -80°C ile 80°C aralığındadır. HDPE'nin amorf ve kristal olmak üzere mikroyapısında iki faz mevcuttur. Bu iki faz ise malzemenin makroskobik özelliklerini belirlemede etkindir. Oda koşullarında kaçığumsu olan amorf faz, kristal fazın hareket etmesine izin verir. Deformasyon olarak isimlendirilen bu faz hareketliliği kopma olmaksızın malzemenin eski haline dönmesini sağlar. Bu davranış, HDPE gibi yarı kristalin malzemelerin yüksek tokluk değerlerini açıklamaktadır (Moad 1999).

HDPE'nin yavaş soğutulması durumunda kristalleşme oranı hızlı soğumaya kıyasla daha yüksek olmaktadır. Bu sebeble soğutma işlemi malzemenin özelliklerini etkileyen parametrelerden birisi olarak kabul edilir. Enjeksiyon kalıplama ya da ekstrüzyon sürecinde erimiş polimerin akışı değişik yönlenelemelere ve sonuç olarak anizotropik yapının oluşmasına neden olur. Yani mukavemet, tokluk ve çatlama direnci gibi mukavemet özelliklerinde işlem yönüne bağlı farklılaşmalar ortaya çıkmaktadır (Moad 1999).

Yarı kristalin polimerlerin mikro yapısı oldukça karmaşıktır. HDPE'nin fiziksel özellikleri üç temel parametreye bağlıdır. Bunlar; yoğunluk, molar kütle ve molar kütle dağılımıdır. Yoğunluk arttıkça; çekme mukavemeti, yumuşama sıcaklığı, rijitlik ve kimyasal direnç artarken, gaz geçirgenliği, düşük sıcaklıktaki darbe mukavemeti, çatlak direnci ve uzama azalmaktadır. Ticari HDPE granülleri 50000-250000 (g/mol) aralığında molar kütleyle sahiptir. Uzama, çekme mukavemeti (akma ve kopma), sünme direnci, gerilme çatlama direnci, tokluk, kimyasallara karşı direnci, gibi özellikler molar kütle artırılarak iyileştirilebilir. Farklı molar kütle dağılımına sahip HDPE elde edilebilir. Dar bir molar kütle dağılımı tokluk, gerilme, yumuşama sıcaklığı ve çatlama direnci gibi özellikleri artırırken, geniş molar kütle dağılımı yüksek enjeksiyon kabiliyeti, düşük erime vizkozitesi ve sünme direnci ortaya çıkarır. Molar kütle dağılımından etkilenmeyen özellikler ise çekme mukavemeti ve uzamadır (Moad 1999).

HDPE reçineleri, üfleme ile kalıplanan (blow moulded) şişeler, davullar ve diğer endüstriyel kaplar için uygundur. Bu reçineler, mükemmel sağlamlık, üstün çatlama direnci, yüksek çarpma ve erime dayanımı ve orta derecede şişme özelliklerine sahiptir. Bu nedenle evsel ve endüstriyel kimyasallar, tuvalet malzemeleri ve kozmetik ürünleri, sağlık ve tıbbi yardım malzemeleri, gıda ürünleri, süt, meyve suyu ve su ambalaj şişelerinin üretimi için kullanılır (Vasile and Pascu 2005).

Şişeler, ambalaj kutuları, araba yakıt tankları, oyuncaklar ve ev eşyaları gibi şişirme uygulamaları, dünya talebinin %27 'sinden fazlasını oluşturmaktadır. Film ve tabaka kullanımları sarma, çöp torbaları, taşıyıcı çantalar ve endüstriyel astarları içermektedir. Enjeksiyon kalıplama kasalar, paletler, ambalaj kutuları, ev eşyaları ve oyuncaklarda kullanılır. Ekstrüzyon ile HDPE, tipik olarak boru, tel kaplama ve kablo izolasyonunda da kullanılmaktadır (Moad 1999; Vasile and Pascu 2005).

HDPE'nin bazı dezavantajları vardır. Stres çatlağına duyarlıdır ve polipropilen (PP) ile karşılaştırıldığında daha düşük sertlik, yüksek kalıp büzüşmesi ve düşük UV direnci görülmektedir. Diğer yandan, onun daha iyi UV dayanımı olan UV-stabilize edilmiş formları da mevcuttur, fakat modülasyonsuz HDPE'ye kıyasla bu formun gerilme

mukavemeti ve kopma uzaması azalmaktadır. HDPE aşırı şekilde ısıtıldığında tehlikeli dumanlar verebilir ve yanarken yoğun duman oluşur. Bu duman gözde ve ciltte tahrişe, solunum sisteminde tahribe neden olabilir (Vasile and Pascu 2005).

1.1.4. Orta yoğunluklu polietilen (MDPE)

MDPE, LDPE ve HDPE'nin bir karışımı olduğu için bu iki malzeme arasında geçiş özelliğine sahiptir. Diğer sınıflandırmalarda olduğu gibi, MDPE'nin rolü doğrusal yapıların kullanılmasıyla önemli ölçüde azalmıştır. İyi darbe dayanımı ve düşme direnci ile birlikte daha az çentik (çizilme) duyarlılığına sahiptir. Bunun yanı sıra HDPE'ye kıyasla daha iyi bir çatlama direnci gösterirken sertlik ve rijitliğinin ise daha az olduğu saptanmıştır. Gaz boruları ve bağlantı parçaları, çuvallar, büzülme direnci yüksek filmler, ambalaj filmi, taşıyıcı çantalar ve vidalı kapaklar için kullanılan PE türüdür (Vasile and Pascu 2005).

MDPE'nin en yaygın kullanımı, HDPE, LDPE, LLDPE veya metalosen LLDPE ile farklı bileşimlerde kalıplama bileşeni olarak kullanılması gösterilmektedir. MDPE'nin HDPE ile harmanları ağırlıklı olarak yukarıda da belirtildiği gibi geleneksel HDPE film uygulamalarında kullanılmaktadır. MDPE, LDPE veya LLDPE ile harmanlandığında, büzülme direnci yüksek filmler, derin dondurucu poşetler ve ağır eşya çantaları gibi film uygulamaları için uygundur. Üç katmanlı LDPE/MDPE/LLDPE filmi yüksek optik ve mekanik film özelliklerin yanında sızdırmazlık özelliği de sergilemektedir (Vasile and Pascu 2005).

MDPE'nin molar kütlesi 200000-3000000 g/mol arasındadır. MDPE film hammaddeleri 10-25 g/10dk arasında yüksek yük eriyik akış hızına (HLMFR) sahiptir (Vasile and Pascu 2005).

1.1.5. Çok düşük yoğunluklu polietilen (VLDPE)

VLDPE, şişirilmiş filmlere ek esneklik kazandıran, dönüştürücülerin mevcut çizgiler üzerinde daha hızlı çıkış oranlarında daha ince tek katmanlı, çok tabakalı veya kalın filmler üretmesini sağlayan son derece esnek olan olefin kopolimerleridir. VLDPE, plastiklerle kauçuklar arasındaki boşluğu kapatır ve geniş sıcaklık aralığında mükemmel mukavemet, tokluk ve esneklik sağlar. Diğer polimerlerle harmanlanmış veya birlikte ekstrüzyon yapıldığında gelişmiş tokluk, yırtma, darbe ve delinme direnci göstermekle birlikte, hortum ve borular, dondurulmuş gıda poşetleri, gıda ambalajı ve germe sargısı ve ayrıca darbe düzenleyiciler için ham madde olarak kullanılmaktadır (Vasile and Pascu 2005).

Farklı PE türlerinin bazı temel özellikleri Çizelge 1.2’de özetlenmiştir. Zincirlerin türü ve dallanma derecesi bir polimerin nihai özelliklerini belirlemektedir. Özellikler, polimerizasyon yöntemini veya reaksiyon koşullarını, zincir dallanma şekillerini belirleyecek şekilde ayarlanabilmektedir.

Çizelge 1.2. Farklı PE türlerinin genel özellikleri

Farklı PE’lerin özellikleri				
PE	Yoğunluk (g/cm ³)	Dallanmaların Sayısı (1000 Karbon atomu başına)	Kristalite derecesi (%)	Açıklamalar
LDPE	0.910–0.940	20–30 (metil); 3–5 (n-butil)	40–50	n-Butil dallanmaları, zincirlerden kaynaklanır.
VLDPE	0.890–0.915	Çok sayıda	-	-
LLDPE	0.915–0.925	-	-	Sadece kısa dallar içerir.
HDPE	0.942–0.965	<4 (Phillips); 5–7 (Ziegler)	60–80	Etil veya butil dallanmalar yok (Phillips); Etil dalları mevcut (Ziegler).
MDPE	0.926–0.940	4-6	-	LDPE, HDPE veya LLDPE kopolimerinin harmanlanmasından oluşur.

1.1.6. Ultra düşük yoğunluklu polietilen (ULDPE)

ULDPE reçineleri, konvektörlerin, streç ambalaj, gıda ambalajlama, sağlık ve hijyen gibi çok spesifik pazar segmentlerinde zorlu performans gereksinimlerini karşılamasına yardımcı olmak üzere üretilmektedir. Ticari olarak kullanılan bazı ULDPE reçineleri, bir paket içinde sıvı barındıran ortamlar için ideal, düşük sıcaklıkta esneklik ve çatlama direnci ortaya koymaktadır. Meydana gelen kaçak ve dökülmeler engellenmektedir. Paketlemede mükemmel optik özellikler, yüksek yırtılma direnci ve diğer önemli özellikleri sergilemektedir. Ambalaj uygulamaları arasında ağır çuvallar, çim poşetleri, tüketici poşetleri ve peynir, et, kahve, deterjanlar için ambalajlar bulunmaktadır. Diğer uygulamalar silaj sargısı, malç filmleri, ekstrüzyon membranları, ısıtma ve su boruları ve enjeksiyon kalıplı ürünleri içermektedir (Vasile and Pascu 2005).

1.1.7. Ultra yüksek molar kütleli polietilen (UHMWPE)

UHMWPE, oldukça reaktif bir organotitanat katalizör varlığında etilen gazı polimerizasyonu ile üretilen lineer bir homopolimerdir. UHMWPE ilk önce 1950'lerde Karl Ziegler tarafından sentezlenmiş ve 1955'de piyasaya sürülmüştür. Yapısal olarak, HDPE'ye benzer şekilde, zincirlerinin ortalama uzunluları farklılık göstermektedir. Ortalama molar kütlesi HDPE'den 10-100 kat daha fazladır (3.1×10^6 g/mol'den yüksek). Ticari olarak üretilenleri $3-6 \times 10^6$ g/mol molar kütlelere sahiptir. UHMWPE düşük ağırlıkta (yumuşak çeliğin ağırlığının sekizde biri kadar), çekme mukavemeti yüksek ve ahşap gibi işlenmesi kolaydır. Herhangi bir polimere göre çok daha iyi sürtünme-aşınma direnci ve darbe tokluğu sergilemektedir (Vasile and Pascu 2005).

UHMWPE, makine elemanlarında aşınmaya maruz kalan birçok parçanın yanı sıra malzeme taşıma sistemleri ve saklama kapları için ideal bir malzemedir. Kendiliğinden yağlanır ve kırılmaya, aşınmaya ve korozyona karşı dayanıklıdır. Gıda ve ilaç ekipmanı için FDA ve USDA standartlarını karşılar ve 82°C'ye kadar olan uygulamalarda veya sterilizasyon için buhar veya kaynar su ile periyodik olarak temizlendiğinde iyi performans göstermektedir (Vasile and Pascu 2005).

1.1.8. Çapraz bağlı polietilen (XLPE)

Çapraz bağlama, polimer zincirlerinin üç boyutlu ağ yapısını oluşturmak üzere bir araya gelen çözünmeyen ve eritemeyen polimerlerin oluşumuna neden olur. Çapraz bağlama (curing) işlemi, polimer zincirleri arasında çeşitli işlevsel gruplar ile reaksiyon üzerinden gerçekleşmektedir. Bu işlevsel gruplar termoplastikleri termoset haline dönüştürmek için kimyasal bağlar oluşturabilirler. Termoplastikler için çapraz bağlama, yüksek molar kütleli termoplastikleri termoset haline dönüştüren bir işlemdir (Khonakdar *et al.* 2003a; Tamboli *et al.* 2004; Oliveira and Costa 2010; Sibeko 2012).

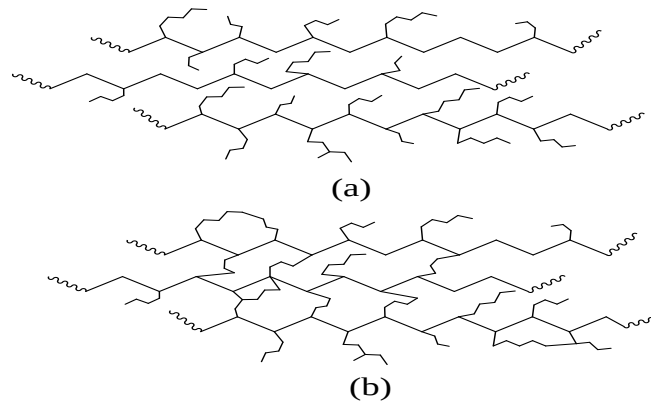
Çapraz bağlı polietilen (XLPE), polimer zincirlerinin birbirine bağlı olmasından dolayı üç boyutlu bir yapıya sahiptir ve bu yapı ona benzersiz özellikler sağlamaktadır. Moleküler zincirlerin çapraz bağlanması kalıplama işlemi sırasında ya da kalıplama işleminden sonra katı ürün içinde gerekli kimyasal reaksiyon ile gerçekleşebilir (Ciuprina *et al.* 2001). Polimerin çapraz bağlanması, onun mekanik mukavemetini artırır ve düşük sıcaklıklarda bile yüksek tokluk ve mükemmel çatlama stres direnci kazandırabilir. XLPE, diğer poliolefinlerle karşılaştırıldığında esneklik, yüksek termal kararlılık, sünme davranışı, darbe dayanımı ve gerilme mukavemeti ortaya koymaktadır. XLPE, aşırı sıcaklığa ve kimyasal maddelere karşı dirençlidir ve özellikle sıcak su uygulamaları (93°C'ye kadar) için mükemmel bir malzeme olarak kullanılır. LDPE'den başlayarak hazırlanan çapraz bağlı polietilen günümüzde 10 kV üzerindeki gerilim aralıklarında güç kablolarının genel yalıtım malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, 1 kV aralığında da, kablo izolasyonu için silanla çapraz bağlanmış LLDPE kullanılmaktadır (Chodak 1995; Vasile and Pascu 2005).

Geçmişte neredeyse tamamen ısıtma ve sağlıkla ilgili uygulamalarla sınırlı olan XLPE boruları, günümüzde de gaz ve içme suyu borularının üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. XLPE boruları, çentik duyarsızlığı ve hızlı çatlak yayılımına karşı üstün direnç gibi XLPE'nin çok özel avantajlarının kullanılabileceği yerlerde (ev bağlantı hatlarında tabansız veya açısız döşeme boruları gibi) özellikle tercih edilmektedir. XLPE hortumları dış mekân uygulamaları için uygun değildir ve

doğrudan güneş ışığına maruz kalmayan kapalı bir ortamda tutulmak zorundadır. Çünkü onun maksimum UV ışınlarına maruz kalma süresi 60 günden daha kısadır (Vasile and Pascu 2005; Khonakdar *et al.* 2006).

Çapraz bağlanmış polietilenler, ya ekstrude ya da akıtma ile hazırlanabilir. Çapraz bağlanma derecesi bilinçli olarak çok düşük tutulduğunda, nihai ürün çapraz bağlanabilir polimer olarak adlandırılır (Ciuprina *et al.* 2001). Ayrıca çapraz bağlama köpükleştirme (foaming) ile birleştirilebilir. Biyopolimerlerin çapraz bağlanması ve köpükleştirme, gıda endüstrisinde çok yaygın bir uygulamadır. Kısmen çapraz bağlanabilen ekstrüzyon ürünleri için de ilave çapraz bağlama yaygın olarak kullanılmaktadır. Naylon, polipropilen ve stiren gibi termoplastiklerin çapraz bağlanma uygulamaları da oldukça yaygındır (Tamboli *et al.* 2004).

Çapraz bağlanmış polietilende, yüksek molar kütleli yoğun bir kafes yapı oluşumundan dolayı, çekme mukavemetini ve yoğunluğunu kayda değer ölçüde etkilemeksizin darbe mukavemetini, çevresel gerilme çatlama direncini (ESCR), sünme ve aşınma direncini geliştirir. Lineer düşük yoğunluklu polietilen ve çapraz bağlı polietilenin kafes yapılarının şematik gösterimi Şekil 1.6'da verilmiştir. Çapraz bağlanmış polietilen, ambalajlama, elektriksel yalıtma işlemleri ve döndürerek kalıplama uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Tamboli *et al.* 2004).



Şekil 1.6. Lineer düşük yoğunluklu polietilen (a) ve çapraz bağlı polietilenin (b) kafes yapılarının şematik gösterimi (Tamboli *et al.* 2004)

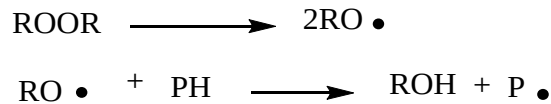
Çapraz bağlama, aynı veya farklı polietilen zincirlerinin karbon atomlarının üç boyutlu ağ yapısını oluşturmak üzere birleştirildiği bir işlemdir. Çapraz bağlama işlemi, esasen karbon-karbon arasında olabilen polimer zincirleri ya da iki ya da daha fazla karbon atomunu bağlayan bir kimyasal köprü görevi görmektedir. Termoplastik ve çapraz bağlanarak termoset hale dönüşen polimer arasındaki en büyük fark, kristalin erime noktasının üstündeki sıcaklıkta, çapraz bağlanmış polimer yumuşak bir kauçuk olarak davranırken, termoplastik erime sıcaklığının üzerinde önemli bir mukavemete sahip olmamasıdır. Böylece, çapraz bağlama, darbe direncini, sünme direncini ve aynı zamanda çevresel gerilme çatlama direncini (ESCR) iyileştirirken eriyik indisini ve kopma uzamasını azaltmaktadır. Polietilenin yoğunluğu ve gerilme mukavemeti, çapraz bağlanmayla etkilenmez (Tamboli *et al.* 2004; Oliveira and Costa 2010; Hameed 2012).

Polietilenin çapraz bağlanması dört aşamada gerçekleşir: başlama, çoğalma, dallanma ve sonlandırma.

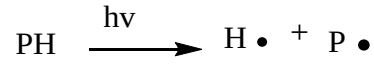
Başlama

Çapraz bağlama işleminin ilk adımı, bir kimyasal reaksiyon veya radyasyon enerjisi yoluyla serbest radikaller üretmektir. Normal olarak peroksitler olan başlatıcıların ayrışması veya yüksek enerji radyasyonu, serbest radikal üretmek için polimer zincirinin omurgasından hidrojen atomu çıkarır.

a) Peroksit Ayrışması

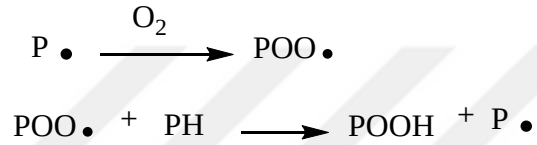


b) Yüksek Enerji Radyasyonu

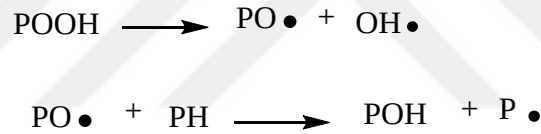


Çoğalma

Serbest radikaller, peroksit üretmek için atmosferik oksijenle reaksiyona girerler. Çapraz bağlanma farklı polimer zincirlerinin yoğun bir ağına neden olur.



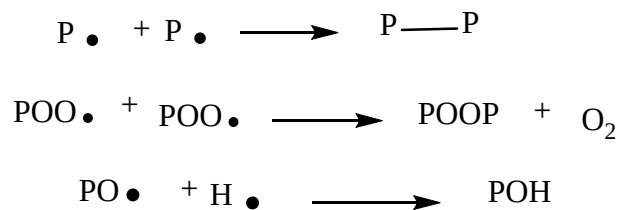
Dallanma



İki farklı zincirdeki radikal polimerler ($\text{P}^\bullet$) birleşince, dallanma veya ağ oluşumu gerçekleşir.

Sonlanma

Sonlandırma, katkı maddelerinin, yabancı maddelere bağlı olarak serbest radikallerin söndürülmesiyle cereyan etmektedir:



Yan dalların bir polietilen zincirinde bulunması, yoğunluk, sertlik, esneklik ve erime gibi önemli fiziksel özelliklerin değişmesine neden olur. Dallanmaların yeri, oksidasyonun gerçekleşebileceği moleküler ağı içindeki noktadır. Şekil 1.6'da gösterildiği gibi, çapraz bağlama, komşu zincirlerdeki karbon atomu veya zincirin diğer zincirleri ile birleştirilen dallar veya aynı polimer zinciri arasında gerçekleşir (Moad 1999).

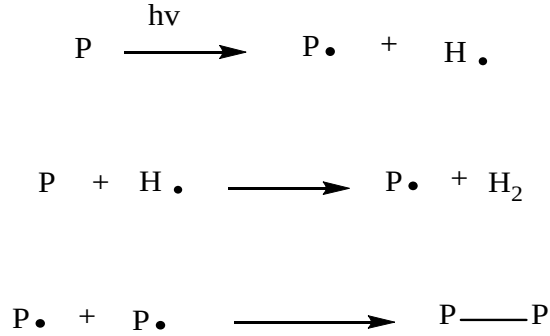
Polietilenlerin üretim sürecine bağlı olarak farklı yapıları vardır. Şekil 1,4'te gösterildiği üzere, düşük yoğunluklu polietilen oldukça dallanmışken, yüksek yoğunluklu polietilen ve doğrusal düşük yoğunluklu polietilen doğrusal polimerlerdendir. Genel olarak, dallı polimerler, doğrusal polimerlere kıyasla çapraz bağlanması kolaydır, çünkü dallanmış polimerler için ağ oluşumu daha olasıdır (Tamboli *et al.* 2004).

1.1.8.a. Çapraz bağlama metodları

Polioleninler çeşitli tekniklerle çapraz bağlanabilir. Tüm yöntemler, radikalik reaksiyonlar yardımıyla bir ağ oluşturmak üzere polimer zincirleri arasında bağlar oluşturmaktadır. Zincirler arasındaki bağ sayısı çapraz bağ yoğunluğunu belirler ve malzemelerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir faktördür. Polioleninlerin çapraz bağlanması için en yaygın üç yöntem radyasyonla çapraz bağlama, peroksit çapraz bağlama ve silan-su çapraz bağlama yöntemidir (Khonakdar *et al.* 2003a; Kawko 2004; Khonakdar *et al.* 2006; Oliveira and Costa 2010; Sirisinha *et al.* 2010; Sıbeko 2012; Solmaz 2016).

1. Radyasyon ile çapraz bağlama

Bu yöntem, polimerin yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilmesini içerir; bu da radikalleri serbest hale geçirir ve böylece çapraz bağlanmayı teşvik eder. Çapraz bağlama mekanizmaları aşağıda gösterilmiştir.



Birinci H radikali ($\text{H}\cdot$) radyasyon prosesi ile üretilir ve polimer zincirlerinden bir hidrojen atomu çıkarılır. Polimer radikalleri oluşur ve bu radikaller, bir çapraz bağlı polimer üretmek üzere birleşebilir (Gheysari *et al.* 2001; Kawko 2004; Khonakdar *et al.* 2006).

Poliolenlerin radyasyonla çapraz bağlanması, özellikle yüksek sıcaklıklarda artan mekanik mukavemet, ısı direnç ve geliştirilmiş yalıtım özellikleriyle sonuçlanır. Örneğin, ısıtılmamış ve ısıtılmış polietilen izolasyon malzemelerinin uzun vadeli dirençliliği (uzun süreli kullanım için sınırlayıcı azami sıcaklık) sırasıyla 75 ve 120-155°C'dir. Sonuç olarak, radyasyon ile çapraz bağlama, polimerleri spesifik özelliklere kavuşturmaktadır. Bu tür radyasyonla elde edilen çapraz bağlı polimerler erimeme özelliği ve kristalin erime noktalarının üzerinde elastikiyet sergilemektedir. Bu özellikler tel ve kablo endüstrisinde, özellikle nükleer enerji santrali kontrol kablolarında, kauçuk lastik bileşenleri gibi uygulamalarda bulunan ısıyla büzülebilir malzemeler yapmak için kullanılmaktadır (Gheysari *et al.* 2001; Khonakdar *et al.* 2006). Radyasyon ile çapraz bağlama esas olarak polietilen ve daha az ölçüde polivinil klorür yalıtım malzemesi üretmek üzere kullanılır. Daha küçük miktarlarda klorosülfonik polietilen, poliviniliden florür, etilen-propilen-dien terpolimeri ve etilen-tetrafluoroetilen kopolimer yalıtım malzemeleri radyasyona tabi tutularak üretilebilir (Kawko 2004).

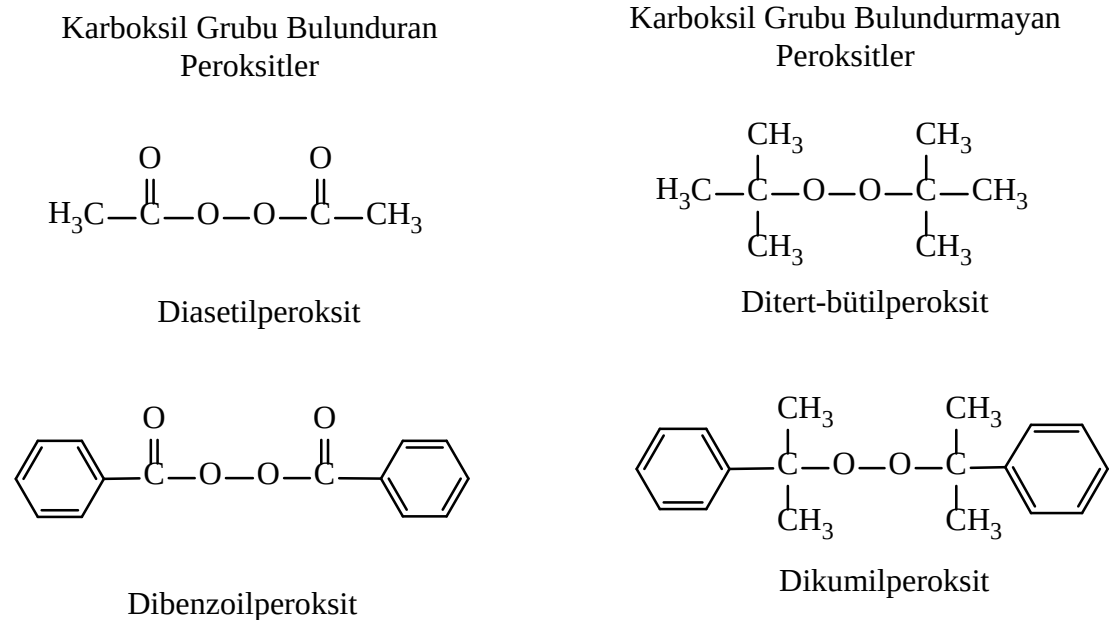
Radyasyon çapraz bağlama tekniği basittir ve düşük üretim maliyetlidir. Bununla birlikte, yüksek yatırım maliyeti, kalınlık ile başlama adımıyla çapraz bağlama

verimliliğinde azalma ve kalın bölümleri yeterince çapraz bağlama imkanı olmaması ve temel polimerlerin bozunması gibi bazı dezavantajlara sahiptir (Kawko 2004).

2. Peroksit ile çapraz bağlama

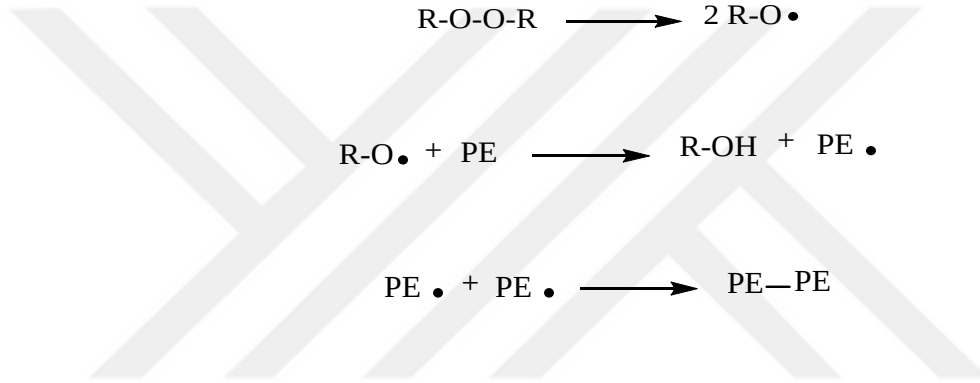
Peroksitler, çapraz bağlama için serbest radikal üreten ısıyla aktifleştirilmiş kimyasallardır. İki sınıf altında toplanabilirler; organik peroksitler ve inorganik peroksitler.

Kullanılan peroksitlerin çoğunluğu, oksijen-oksijen (O-O) bağlantısına sahip olan organik peroksitlerdir. Üçüncül (Tersiyer) karbon atomlu peroksitler normal olarak kullanılır. Birincil (primer) ve ikincil (sekonder) karbon atomlarına bağlı peroksitler daha az kararludur (Çavuşoğlu 2003; Khonakdar *et al.* 2003b; Kawko 2004). Çapraz bağlama işlemi için yeterli kararlılığa sahip olan iki organik peroksit grubu Şekil 1.7’de gösterilmektedir.



Şekil 1.7. Organik peroksit örnekleri

Peroksitler, ayrışma sıcaklıklarının üzerinde ısıtıldığında oksijen radikal kaynağı meydana getirir. Bu oksijen radikaller, polimer omurgasından hidrojen atomları çıkarma yeteneğine sahiptir, böylece serbest radikaller merkezlerini polimerlere transfer ederler. Sonuç olarak, bu radikaller farklı zincirlerdeki karbon-karbon çapraz bağlarından sorumlu hale gelirler. Çapraz bağlı polietilen için, en yaygın yöntem, reçineye ilave edilen peroksit çapraz bağlama maddelerinin kullanılmasıdır. Polietilenin peroksit ile çapraz bağlanma mekanizmaları üç aşamada verilebilir (Smedberg *et al.* 1997; Moad 1999; Kawko 2004; Koltuksuz 2015).



Başlama aşaması peroksitin serbest radikaller vermek üzere ayrışmasıdır. Bir polimer zincirinden hidrojen atomları çıkarabilen bu radikaller, kararlı peroksit bozunma ürünleri ve polimer radikalleri oluşturabilir. Bu polimer radikalleri daha sonra birleşebilir ve dengeli bir C-C çapraz bağı oluşturabilir. Peroksit çapraz bağlama tekniği, yüksek sıcaklıklarda basit ve hızlı çapraz bağlama yöntemidir (Smedberg *et al.* 1997). Bununla birlikte, çapraz bağlanma reaksiyonlarının oksijene duyarlılığı, düşük sıcaklıklarda uzun çapraz bağlanma süreleri, ön kürleşme riski ve yüksek üretim maliyeti gibi bazı dezavantajları da vardır (Kawko 2004).

3. Silan ve su ile çapraz bağlama

Silan-su çapraz bağlama işlemi normal olarak aşılama ve çapraz bağlama adımlarından oluşur. Aşılama reaksiyonu herhangi bir geleneksel yöntemle gerçekleştirilebilir. Aşılانmış polimer ürünler haline dönüştürülür ve daha sonra silan ile aşılانmış polimerin su ile çapraz bağı hale getirilir.

Silan aşılama işlemindeki (yani, peroksit radikallerin oluşumu, hidrojen çıkarılması ve aşılama aşaması) üç reaksiyon aşaması arasından ilki hız belirleme basamağıdır. Dolayısıyla, gereken toplam aşılama süresi, doğrudan peroksit'in ayrışma hızına bağlıdır. Toplam aşılama reaksiyonunun etkinliği, esasen işlem sırasında peroksitlerin ve polimer radikallerinin türüne bağlıdır (Kositchaiyong 2008; Oliveira and Costa 2010).

Peroksitin yarılanma süresi genellikle aşılama süresini belirler. Organik peroksitler, sabit bir sıcaklıkta yarılanma ömrü ve sabit bir sürede yarılanma ömrü sıcaklığı olmak üzere 2 çeşit yarılanma ömrü gösteren çok çeşitli stabilite sergilemektedir. Peroksitler 50°C'de yaklaşık 1 saniyeden 20 yıla kadar dekompozisyon yarılanma ömrü gösterir (Kawko 2004). Bazı ticari organik peroksitlerin 10 saat ve 1 saat yarı ömür sıcaklıkları Çizelge 1.3'te listelenmiştir. Ticari organik peroksitlerin 10 saatlik yarılanma süresi sıcaklığı yaklaşık 20-225°C arasında değişir. Peroksit parçalanma oranı çok önemli bir özelliktir. Peroksitler bu bozunma özelliğinden ötürü radikallerin kaynağı olarak kullanılır, ancak aynı özellik malzemeyi tehlikeli hale getirmektedir.

Çizelge 1.3. Bazı ticari peroksitlerin yarılanma süresi (Anonymous 2017)

Kimyasal Adı	Yarılanma Süresi Sıcaklığı (°C)	
	1 saat	10 saat
Dibenzoil peroksit	91	72
Dikumil peroksit	135	114
2,3-Dimetil-2,3-difenilbütan	247	224
tert-Bütil hidroperoksit	193	169
tert-Amil hidroperoksit	190	153
Kumil hidroperoksit	166	140
1,1,3,3-Tetrametilbütül hidroperoksit	159	140
Isopropilkumil hidroperoksit	154	129
2,5-Dimetil-2,5-di(tert-bütilperoksi)hekzan-3	147	124
3,6,9-Trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoksonan	146	125
Di(tert-bütil)peroksit	144	123
2,5-Dimetil-2,5-di(tert-bütilperoksi)hexane	139	118

Çizelge 1.3. (devam)

Di(tert-bütilperoksi-isopropil)benzen	138	117
tert-Bütil kumil peroksit	137	117
Di-(tert-amil)-peroksit	135	113
Bütil 4,4-di(tert-bütilperoksi)valerat	125	102
tert-Bütilperoksibenzoat	124	104
2,2-Di(tert-bütilperoxy)butane	120	101
tert-Amil peroksi-benzoat	120	101
tert-Bütilperoksi-acetat	120	101
tert-Bütilperoksi-(2-etilheksil)karbonat	120	99
tert-Bütilperoksi isopropil karbonat	117	98
tert-Bütil peroksi-3,5,5-trimetil-hekzanoat	117	97
1,1-Di(tert-bütilperoksi)sikloheksan	115	96
tert-Amil peroksiasetat	114	96
tert-Amilperoksi-(2-etilheksil)karbonat	113	95
1,1-Di(tert-bütilperoksi)-3,5,5-trimetilsikloheksan	110	90
1,1-Di(tert-amilperoksi)sikloheksan	106	87
tert-Bütil-monoperoksi-maleat	104	82
1,1-Azodi(heksahidrobenzonitril)	103	85
tert-Bütil peroksi-isobutirat	97	78
tert-Bütil peroksidietylacetat	93	75
tert-Bütil peroksi-2-etilhekzanoat	92	73
tert-Amyl peroksi-2-etilhekzanoat	91	73
Di(4-metilbenzoil)peroksit	89	70
1,1,3,3-Tetrametilbütil peroksi-2-etilhexanoat	88	69
Amonyumperoksidisulfat	87	69
2,5-Dimetil-2,5-di(2-etilhekzanoilperoksi)hekzan	85	68
2,2'-Azodi(2-metilbutironitril)	84	66
2,2'-Azodi(isobutironitril)	81	63
Didecanoil peroksit	80	63
Dilauroil peroksit	79	61
Di(3,5,5-trimetilhekzanoil) peroksit	78	59
tert-Amil peroksipivalate	72	54
tert-Bütil peroksineoheptanoat	68	50

Çizelge 1.3. (devam)

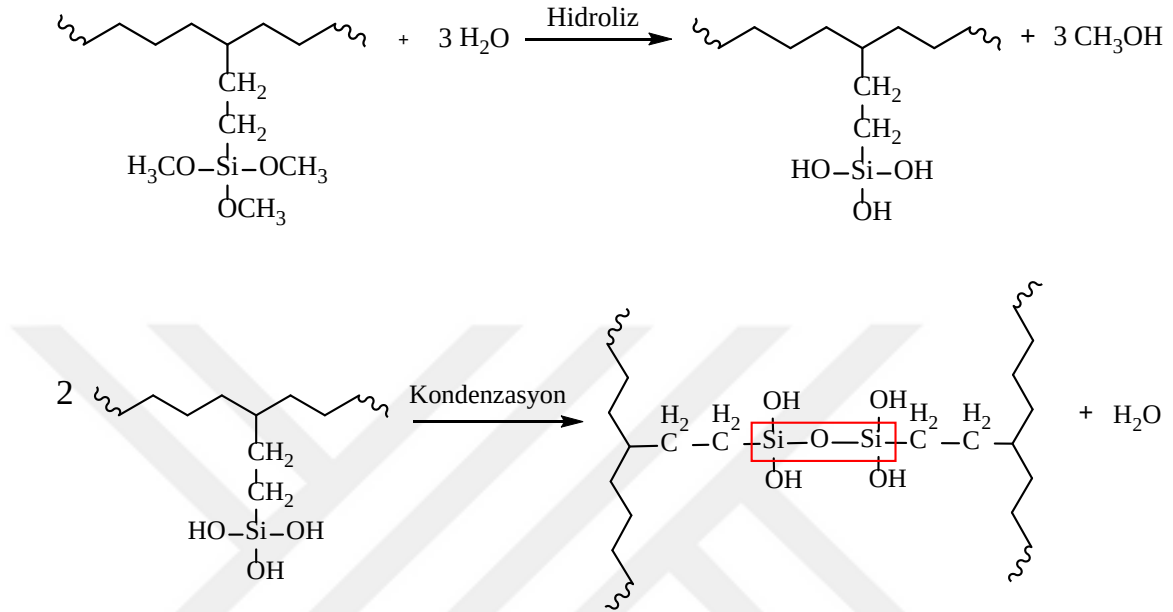
1,1,3,3-Tetrametilbütül peroksipivalat	66	48
tert-Bütül peroksipivalat	75	57
Disetil peroksidikarbonat	65	48
Dimiristil peroksidikarbonat	65	48
Di(2-etilheksil) peroksidikarbonat	64	47
Di(4-tert-bütilsikloheksil) peroksidikarbonat	64	48
Diisopropil peroksidikarbonat	64	47
tert-Bütül peroksineodekanoat	64	47
Di-sec-bütül peroksidikarbonat	63	47
tert-Amil peroksineodekanoat	62	44
Kumyl peroksineoheptanoat	59	42
Di(3-metoksibütül) peroksidikarbonat	57	43
1,1,3,3-Tetrametilbütül peroksineodecanoat	57	40
Kumil peroksineodecanoat	55	38
Diisobutiril peroksit	39	23

Peroksitlerin termal bozunması genellikle çeşitli ürünlere yol açan birinci dereceden bir reaksiyondur. Peroksitler için termal bozunma oranları, basınç, viskozite, peroksitin fiziksel durumu, peroksit konsantrasyonu, çözücü polaritesi, peroksit yapısı ve sıcaklığı içeren birçok faktörden etkilenir. Tipik olarak, katı peroksitler katı halde çözelti halinden çok daha kararlıdır. Pek çok peroksit, peroksit konsantrasyonunda bir artış ile zenginleştirilmiş radikallerin neden olduğu dekompozisyon reaksiyonuna girer. Bu indüklenen bozunma reaksiyonları ayrışma oranını artırır. Artan polarite veya polarlanabilirlikteki çözücüler ayrışma oranını da artıracaktır. Dikumil peroksit (DCP), polimerler için normal işlem sıcaklıklarında olumlu ayrışma oranı nedeniyle popüler bir seçimdir (Shieh *et al.* 2001).

Su ile çapraz bağlama işlemi

Silan aşılınmış polimerin çapraz bağlanması, hidrolize edilebilir alkoksi gruplarının nem ile hidroliz edilmesini takiben oluşan hidroksil gruplarının yoğunlaşmasıyla kararlı

siloksan bağları (Si-O-Si) oluşturmak içindir (Kositchaiyong 2008). Polietilenin silan-su çapraz bağlanmasının mekanizmaları Şekil 1.9’da gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Su ile çapraz bağlama reaksiyonları (Celina and George 1995; Shieh *et al.* 2001; Spencer *et al.* 2003; Bengtsson *et al.* 2005; Sirisinha and Chimdist 2006; Bengtsson and Oksman 2006; Kositchaiyong 2008; Sıbeko 2012)

Silan-su çapraz bağlanma sürecini etkileyen birçok faktör vardır. Bu faktörler arasında silan aşılama derecesi, numunenin morfolojisi ve kalınlığı, çapraz bağlanma sıcaklığı ve süresi ve katalizör varlığı sayılabilir (Ciuprina *et al.* 2001).

Silan aşılamanın kapsamı

Silan aşılama reaksiyonunun derecesi, elde edilebilir en yüksek jel içeriğini elde etmek için önemli bir faktördür (Kawko 2004). Yapılan çalışmalarda silan aşıllanmış düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) su ile çapraz bağlama reaksiyonlarını incelenmiş ve silan aşılamanın çapraz bağlama derecesini arttırdığını tespit etmişlerdir (Shieh *et al.* 1998b; Sirisinha *et al.* 2010). Bir başka çalışmada ise başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO) kullanılarak polipropilen (PP)'nin doymamış silanlarla çapraz bağlanması sıcak su

içerisinde gerçekleştirilmiş ve çapraz bağlanmış PP'nin jel yüzdelerinin artan silan konsantrasyonlarıyla (aşılama derecesi) arttığı bulunmuştur (Huang *et al.* 2000).

Silan aşılamanın derecesi, reaksiyon sıcaklığına, zamana, aşılama reaksiyonunda kullanılan ko-monomere, başlatıcı ve silan miktarına bağlıdır. Aşılama derecesine etkisi olan başlatıcı konsantrasyonunun etkisini inceleyen çalışmalarda silan ile polimerin silan aşılama reaksiyon ısısının peroksit miktarı ile orantılı olarak arttığı ortaya konulmuştur (Shieh *et al.* 1998a; Shieh *et al.* 1998b).

Bir başka çalışmada, başlatıcı olarak dikumil peroksit (DCP) kullanan, bir serbest radikal işlemi yoluyla polipropilenin (PP) viniltrietoksisilan (VTES) ile çapraz bağlanması araştırılmış ve sabit DCP konsantrasyonun da artan silan konsantrasyonuyla aşılama derecesinin arttığı saptanmıştır (Nachtigall *et al.* 1999).

Bir sinerjistik komonomer, zincir kesme ve çapraz bağlama gibi istenmeyen işlemleri bastırırken, bir silanın aşılama verimi arttırılarak peroksitle başlatılmış aşılamaı etkileme potansiyeline sahiptir. Birçok çalışmada ya maleik anhidrit (MA) ya da glisidil metakrilat aşılamaı yardımcı olmak için kullanılmıştır. Yapılan başka bir çalışmada, VTES ile poli (etilen-ko-vinil asetat) veya EVA'nın aşılama modifikasyonu üzerindeki etkisi araştırılmış ve MA'nin hem silan aşılamaı hem de peroksidin başlattığı çapraz bağlamaı durduğu bulunmuştur. Optimum performansı, vinil silan miktarı için 0,2 moldür (Parent *et al.* 2000).

Örneklerin morfolojisi ve kalınlığı

Numunelerin morfolojisi ve kalınlığı çapraz bağlama reaksiyonunu etkileyen önemli faktörlerdir. Örneklerin morfolojisiyle ilgili Shieh ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, LDPE'nin çapraz bağlanma oranının LDPE örneğindeki kristalin bileşen içeriği ile ters orantılı olduğunu bulunmuştur. Bu sonuç, amorf alan içindeki suyun difüzyonunun kristalin alana kıyasla daha hızlı olduğuna adfedilmiştir (Shieh *et al.* 1998a). Başka bir çalışmada ise, LDPE, HDPE ve LLDPE polimerlerinin silan-su

çapraz bağını incelenmiş ve en düşük kristallik derecesine sahip olan LDPE'nin en yüksek çapta çapraz bağlanma oranı sergilediğini, en yüksek kristallik derecesine sahip olan HDPE'nin ise en düşük çapraz bağlama oranı sergilediği bulunmuştur (Shieh *et al.* 1998b).

Bir başka çalışmada, kablo uygulamaları için LDPE ve Etilen Propilen Kauçuğun (EPR) silan-su çapraz bağlanması üzerine çalışılmıştır. Düşük Kristallikten dolayı EPR'nin suyun LDPE'den daha yüksek difüzyon oranına sahip olduğunu ve daha yüksek bir çapraz bağlanma hızıyla sonuçlandığı ortaya konulmuştur. Bu ortam koşulları EPR'nin çapraz bağlanmasını mümkün kılmaktadır (Kawko 2004).

Çapraz Bağlanma Sıcaklığı ve Süresi

Pek çok çalışma, çapraz bağlanma derecesinin çapraz bağlanma sıcaklığına ve süresine bağlı olduğunu göstermiştir (Kawko 2004). Çapraz bağlanma derecesi ve çapraz bağlanma oranının, aşağıda gösterilen Arrhenius denklemi ile çapraz bağlanma sıcaklığında artış ile arttığı gösterilmiştir.

$$r = Ae^{(-\frac{Ea}{RT})}$$

Denklemde verilen “r” çapraz bağlanma oranını, “A” Arrhenius sabitini, “T” mutlak sıcaklığı, “R” gaz sabitini, “Ea” çapraz bağlama için gereken toplam aktivasyon enerjisini ifade etmektedir. Denklemden, sıcaklık arttıkça yüksek çapraz bağlanma oranının elde edilebileceği görülebilir. Bununla birlikte, silan aşılannmış polimerin çapraz bağlanması, ürünün şekillendirilmesinden sonra işlenir, bu nedenle, nihai ürünün deformasyonunu önlemek için çapraz bağlama işlemi için kullanılan sıcaklık, o polimerin erime sıcaklığının altında olacak şekilde sınırlandırılır (Kawko 2004; Kositchaiyong 2008).

Çapraz bağlama sıcaklığının çapraz bağlama derecesine etkisi, oldukça karmaşıktır; çünkü sıcaklık, kristalin bileşenin içeriğini ve dolayısıyla suyun difüzyon oranını değil aynı zamanda silan parçasının müteakip hidrolizi ve kondenzasyon oranlarını etkiler.

Katalizör Varlığı

Çapraz bağlanma derecesi, çapraz bağlanma süresinde artma ile artar. Bu nedenle, çapraz bağlanma süresini en aza indirmek için, çapraz bağlama işlemi uygun katalizörler kullanılarak hızlandırılabilir. Di-n-bütilkalay-dilaurat, dibütilkalay diasetat ve dibütilkalay dioktoat gibi kalay katalizörleri yaygın olarak kullanılmaktadır (McCormick *et al.* 2000; Kawko 2004).

Bununla birlikte, katalizör kullanımı aşılınmış ürünün depolanması ile ilgili bir problemi beraberinde getirir. Aşılınmış ürünün erken çapraz bağlanması kolayca gerçekleşebilir. Yapılan bir çalışmada %5 katalizör içeren aşılınmış HDPE'nin çapraz bağlanmasının 23°C'de bir desikatörde oluşabileceği bulunmuştur (Kawko 2004).

1.2. Nanokompozitler

Nanoteknoloji, en az bir boyutu 1-100 nanometre ölçeğinde olan yapının anlaşılması ve kontrolüne dayanmaktadır. Bu sistemler benzersiz yeni uygulamalara olanak tanımaktadır. Bir nanometre, bir metreküpün milyarda biridir. Bir kağıt parçası yaklaşık 100.000 nanometre kalınlığındadır. Nano ölçeğe dayalı bilim, mühendislik ve teknolojiyi içeren nanoteknoloji, bu uzunluk ölçeğinde maddenin görüntülenmesi, ölçülmesi, modellenmesi ve işlenmesini içerir. Bu ölçekte, malzemelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, atomların, moleküllerin veya bulk malzemelerin özelliklerinden temel olarak farklılık taşımaktadır. Nanoteknoloji, bu yeni özelliklerden istifade eden iyileştirilmiş materyalleri, cihazları ve sistemleri anlamak ve oluşturmak için çaba harcamaktadır (Koo 2006; Crosby and Lee 2007; Pavlidoua and Papaspyrides 2008; Sanchez and Sobolev 2010; Zhao *et al.* 2011).

Uzun süre polimer katkıların uzunluk ölçeğinin mikrometre ya da daha büyük ölçekte olduğu makro kompozitler üzerine çalışılmıştır. Fakat katkı yapılarının ölçeği mikrometre olmasından ötürü katkı ara yüzeyi, bulk polimer matrisine yakındır. Katkı maddesinin boyutlarının nanometre ölçeğinde olduğu nanokompozitlerde, hacim başına ultra geniş alan ara yüzleri mevcuttur ve polimer ile dolgu bileşenleri arasındaki uzaklıklar çok kısadır. Sonuç olarak, polimer ile nanoparçacıklar arasındaki moleküler etkileşim, polimer nanokompozitlere alışlagelmiş polimerlerin sahip olmadığı olağandışı malzeme özelliklerini verecektir (Çavuşoğlu 2003; Koo 2006; Kotal and Bhowmick 2015; Wang *et al.* 2016).

Nano ölçekli bilim ve teknolojiyi çevreleyen heyecan, bize materyal geliştirme konusunda benzersiz fırsatlar sunmaktadır. Nano ölçekli bilim ve teknoloji, neredeyse tüm bilim ve mühendislik disiplinini kapsayan çok yeni ve geniş bir alandır (Zhao *et al.* 2011). Yeni bir malzeme araştırması olan nano faz ve nano yapıli materyal, elektronik, optik, kataliz, seramik, manyetik veri depolama ve polimer nanokompozit gibi alanlarda potansiyel vaadeden uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Nanomalzemelerin benzersiz özellikleri ve geliştirilmiş performansı; boyutları, yüzey yapıları ve parçacıklar arası etkileşimleriyle belirlenir. Parçacık boyutunun oynadığı rol parçacığın kimyasal bileşiminin rolü ile karşılaştırılabilir ve parçacık davranışını tasarlamak ve kontrol etmek için başka bir parametre meydana getirebilir. Nano ölçekli bilim ve teknolojiideki nanomalzemelerin etkilerini tam olarak anlamak için, nanomalzemelerin neden bu kadar özel olduğunu bilmemiz gerekmektedir (Koo 2006; Sanchez and Sobolev 2010).

Nanokompozitler, fazların en azından birinin nanometre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) boyutlarında olduğu kompozitlerdir (Akdüzen 2006; Crosby and Lee 2007; Pavlidoua and Papaspyrides 2008). Nano küme fazında elementel kompozisyon ve stokiyometri kontrolü ile ilgili hazırlık zorlukları ortaya çıkarken, nanokompozit materyaller, mikrokompazitlerin ve monolitiklerin kısıtlamalarını aşmak için uygun alternatifler olarak ortaya konmaktadır. Bunların, geleneksel kompozitlerde bulunmayan tasarım benzersizliğini ve özellik kombinasyonlarına sahip olmayı göz önünde tutarak 21.

yüzyılın malzemeleri oldukları bilinmektedir (Çavuşoğlu 2003; Camargo *et al.* 2009; Sanchez and Sobolev 2010).

Parçacık boyutu, 'kritik büyüklük' olarak adlandırılan belirli bir seviyeden düşük olduğunda, parçacık özelliklerinin sergilediği değişikliklerin görülebileceği Çizelge 1.4'de verilmektedir. Ayrıca, boyutlar nanometre seviyesine ulaştığında, faz ara yüzeylerindeki etkileşimler büyük ölçüde gelişir ve bu malzeme özelliklerini geliştirmek için önemlidir. Bu bağlamda, nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan takviye malzemelerinin hacim başına düşen yüzey alanı oranı ve yapı-özellik ilişkilerinin anlaşılması çok önemlidir (Crosby and Lee 2007; Camargo *et al.* 2009).

Çizelge 1.4. Nanokompozitler için özelliklerde meydana gelecek önemli değişikliklerin boyutu

Özellikler	Değişikliklerin beklenebileceği boyutlar (nm)
Katalitik etkinlik	<5
Sert manyetik malzemeleri yumuşak yapmak	<20
Refraktif indeks değişiklikleri üretmek	<50
Süper para magnetizma ve elektromanyetizm üretmek	<100
Güçlendirme ve sertleştirme üretmek	<100
Sertliği ve esnekliği değiştirme	<100

Mikrokompozitlerde olduğu gibi, nanokompozit malzemelerde de, matris malzemelerine göre Çizelge 1.5'te gösterildiği gibi üç farklı kategoride sınıflandırılabilir (Akdüzen 2006).

Polimer materyallerin, üretim kolaylığı, hafifliği ve sıklıkla sünek doğası nedeniyle endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, metaller ve seramiklerle karşılaştırıldığında düşük modül ve mukavemet gibi bazı dezavantajları da vardır (Zhao *et al.* 2011).

Çizelge 1.5. Farklı tiplerde nanokompozitler

Sınıflandırma	Örnekler
Metal	Fe-Cr/Al ₂ O ₃ , Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Cr, Fe/MgO, Al/CNT, Mg/CNT
Seramik	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , SiO ₂ /Ni, Al ₂ O ₃ /TiO ₂ , Al ₂ O ₃ /SiC, Al ₂ O ₃ /CNT
Polimer	Termoplastik/termoset polimer tabakalı silikatlar, Poliester/TiO ₂ , Polimer/CNT, Polimer/tabakalı çift hidroksiler

Bu bağlamda, polimer matrisine katkı olarak lifler, teller, tabakalı yapılar veya parçacıklar eklemek, mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için çok etkili bir yaklaşımdır. Örneğin, polimerler, ısı ve darbe direnci, alev geciktirme, mekanik mukavemeti arttırmak, oksijen ve su buharı ile ilgili olarak elektrik iletkenliğini ve gaz geçirgenliğini azaltmak için sentetik veya doğal çeşitli inorganik bileşiklerle geliştirilmiştir. Ayrıca, metal ve seramik katkı, işlenebilirlik ve film oluşturma yeteneği gibi diğer polimer özelliklerine katkıda bulunan inorganik nanopartiküllerden gelen bazı benzersiz manyetik, elektronik, optik veya katalitik özelliklere çarpıcı yollar sunmaktadır. Bu yaklaşımı kullanarak, polimerler hafif ve sünek doğalarını korurken geliştirilebilmektedir. Bir diğer önemli husus, nano ölçekli takviyelerin daha sonra görüleceği gibi bu malzemelerde özgün özelliklere yol açan yeni olaylar üretmek için olağanüstü bir potansiyele sahip olmasıdır. Bu kompozitlerin, düşük hacim fraksiyonlarında bile, katkı verimi, mikro kompozitlerde lifler için %40-50 gibi bir değer ile karşılaştırılabilir olduğu ifade edilebilir (Camargo *et al.* 2009).

1.2.1. Polimerik nanokompozitler

Polimer nanokompoziter (PN'ler), polimerik bir materyalden (ör. termoplastik, termoset veya elastomer) ve takviye edici bir nano-ölçekli materyalden (nanopartikül) oluşur. Nanoparçacık, nanometre ölçeğinde en az bir boyuta sahiptir Polimer nanokompozitler, mekanik özellik, gaz bariyer özelliği, termal stabilite, alev geciktiricilik ve diğer

alanlarda olumlu sonuçlar doğurmaktadır (Alexandre and Dubois 2000; Crosby and Lee 2007; Kotal and Bhowmick 2015). Polimer nanokompozitin özelliklerini etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar;

- Eriyik bileşimi, çözücü harmanlama, in-sitü polimerizasyon ve emülsiyon polimerizasyonu gibi sentez yöntemleri,
- Polimer nanokompozit morfoloji,
- Nanopartikül türleri ve yüzey işlemleri
- Polimer matrisi, örneğin kristallik, molekül ağırlığı, polimer kimyası ve termoplastik veya termoset olup olmadığı olarak sıralanabilir.

Polimer nanokompozitler genel olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Bu başlıklardan ilki; malzemenin mekanik özelliklerini düzenleyen ve yükün taşınmasında temel teşkil eden polimer matristir. İkinci olarak da katkı maddesi olarak kullanılan malzemelerdir. Polimer nanokompozitlerin fiziksel performanslar ve ürünlerin şekillendirilmesi üzerine doğrudan etkili olan sebep bileşenler arasındaki etkileşimler ve uyumluluktur. Bu bağlamda, polimer nanokompozitlerde, polimer-katkı arasındaki etkileşimlerin bilinmesi malzemenin kimyasal, fiziksel ve yapısal özelliklerinin araştırılmasında çok önemlidir (Durmuş 2006; Crosby and Lee 2007; Pavlidoua and Papaspyrides 2008; Emek 2013; Yanmaz 2016).

Polimer nanokompozitlerin özelliklerinin geliştirilmesi karmaşık bir konudur. Çizelge 1.6'da nanoparçacıkların polimer matrisi içerisine dahil edildiği zaman çeşitli avantaj ve dezavantajları göstermektedir.

Polimer nanokompozitleri oluşturmak için polimer matrisi içine dahil edilebilen, farklı nanoparçacık türleri vardır. Uygulamaya bağlı olarak istenen etkiyi sağlamak, gereken nanoparçacık türünün belirlenmesiyle mümkün olmaktadır. Literatürde en çok kullanılan nanoparçacıklar aşağıda sıralanmaktadır.

Çizelge 1.6. Polimer Nanokompozitlerin avantajları ve dezavantajları

Geliştirilen Özellikler	Dezavantajları
Mekanik özellikler (gerilme mukavemeti, sertlik, tokluk)	Viskozite artışı (limitler, işlenebilirlik)
Gaz bariyer	Dağılım zorlukları
Sinerjik alev geciktirici katkı maddesi	Optik sorunlar
Boyutsal stabilite	Çökme
Termal genleşme	Farklı karbon içeren nanoparçacıklar kullanıldığında siyah renk
Termal iletkenlik	
Ablasyon direnci	
Güçlendirme	

- Montmorillonit organokiller (MMT)
- Karbon nanofiberler (CNFs)
- Polihedral oligomeric silseskuioksan (POSS)
- Karbon nanotüpler (CNT)
- Grafen ve grafen oksit
- Fulleren
- Nanosilika
- Nanoaluminyum oksit
- Nanotitanyum dioksit (Alexandre and Dubois 2000; Koo 2006)

Polimer nanokompozitlerin geliştirilmesi sonucunda, geleneksel olarak kullanılan cam elyafı, kalsit, karbon siyahı gibi katkı maddeleri ile hazırlanan kompozit malzemelerde karşılaşılan olumsuz sonuçlar giderilmiştir. Bu nedenle de polimer nanokompozit malzemeler gün geçtikçe ticari kompozitler arasında önemi hızla artmaktadır (Şen vd 2010).

Polimer nanokompozit malzemelerin en önemli avantajları olarak saf polimerlere kıyasla optik, bariyer, termal ve mekanik özellik göstermeleri ve endüstriyel polimer işleme yöntemleri kullanılarak rahatlıkla üretilebilmeleri söylenebilir (Soyubol vd 2010).

1.2.2. Polimer/kil nanokompozitler

Geçen yüzyılın sonundan beri var olan killerin keşfi ve bunların çeşitli uygulamalarda yaygınlaştırılması polimer bilim ve nanoteknolojisinde de gelişmelere neden oldu. "Kil" terimi genellikle katmanlı silikatlar ya da metal oksitler ve organik madde izlerine sahip kil minerallerinden oluşan bir malzeme sınıfına değinmektedir. Kil mineralleri, normal olarak kristalimsi, bazen de demir, magnezyum, alkali metaller, alkalın alaşımları ve diğer katyonlarla değişken miktarlarda olan hidrojen alüminyum filosilikatlardır. Düşük maliyetli bir inorganik materyal olarak, killer endüstriyel, mühendislik ve bilim alanlarında kullanılır. Bilimde bunlar yaygın olarak katalizörler, renk giderme maddeleri ve adsorbanlar olarak da kullanılırlar. Bunun yanında endüstriyel ve mühendislik alanlarında petrol sondajı, seramik ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadırlar (Pavlidoua and Papaspyrides 2008; Kiliaris and Papaspyrides 2010; Kotal and Bhowmick 2015).

Polimer kil nanokompozitlerin oluşması için polimer zincirlerinin kil tabaklarının arasına nüfuz etmesi temel şarttır. Bu da kil tabakaları arasındaki boşluğun polimer zincirleri tarafından ulaşılabilir olmasını gerektirmektedir. Saf halde bulunan killerin tabakalar arasındaki mesafesi 1 nm den daha az olduğu için, polimer zincirleri tabakalar arasına nüfuz etmesi mümkün olmaz (Jacob 2008). Son birkaç yılda yapılan çalışmalar göz önüne alınırsa nano ölçekte hazırlanan katkılardan en çok ilgi çekenler killer ve karbon nanotüplerdir. Bunun sebebi olarak çok düşük kil ve karbon nanotüp katkısında bile malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerinde meydana gelen değişiklikler gösterilebilir (Çavuşoğlu 2003; Kumar *et al.* 2009; Kiliaris and Papaspyrides 2010).

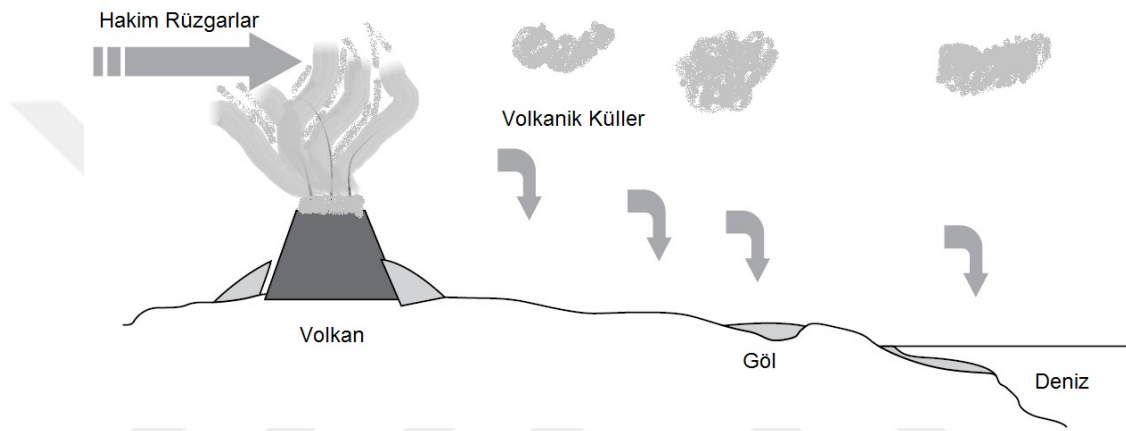
Japonya'da Toyota araştırma grubu tarafından ilk defa, polimerizasyon ile birleştirilen son derece düşük kil içeriklerinde bile ısı bozulma sıcaklığı, geçirgenlik, elastisite modülü ve mukavemet, gibi özelliklerinde olumlu anlamda değişimler olduğu ortaya konmuştur (Weimer *et al.* 1999).

Polimer kil nanokompozit çalışmalarının ilki 1930 yılında su ile genişleyen kilin bazal mesafesinin farkedilmesi sonucu ortaya çıkmıştır. Daha sonra kuarterner amonyum tuzlar yardımıyla bazal mesafenin daha fazla arttığı 1950'lerde gözlenmiştir. Bu yılda Carter ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada elastomerik latekse organokil katkısı yapılmıştır. Yine 1961 yılında Blumstein tarafından organokil varlığında vinil monomerlerinden yola çıkarak polimerizasyon gerçekleştirmiştir. Nahin ve Backlund 1963 yılında yürüttükleri çalışmada, organokili LDPE'ye 1/1 oranında ilave ederek; sıcak karıştırma, tabakalanma yöntemi ve nanokompozit kavramlarını araştırmışlardır. 1976 yılında Fujiwara ve Sakamoto tarafından amonyum tuzu yardımıyla tabakalar arası genişletilmiş organokilin monomer ile birlikte polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Toyota araştırma grubu tarafından birkaç yıl sonra vinil monomerinden yola çıkarak üretilen polimer-kil nanokompozitin saf polimere kıyasla mekanik dayanıklılığının arttığını ortaya koymuş ve bu araştırma patentle tescillenmiştir. Sonraki yıllarda yapılan araştırmalarda özellikle kil oranı azaltılarak üretilen nanokompozitin özellikleri ilgi çekmektedir (Güneş 2015).

1.2.2.a. Kil mineralleri

Killerin kökeni en yaygın olarak, Şekil 1.10'da gösterildiği gibi volkanik külün in-sitü değişimi ile oluşur. Daha az yaygın bir kaynak olan volkanik kayaların hidrotermal değişimidir. Kil toprağı 2 µm'den daha küçük parçacık boyutuna sahiptir. Bazal mesafesi genişleyen killer, smektit ve illittir. Bazal mesafesi genleşmeyen kil ise, kaolin 'dir (Çavuşoğlu 2003; Koo 2006; Yanmaz 2016).

Gezegen içindeki erimiş kaya, magma, aşırı basınç altında, yerkabuğundan geçerek volkanik bir patlamayla atmosfere yayılmaktadır. Fırtınalı bulutların hakim rüzgarlar tarafından taşınan havadaki kül bulutları, yeryüzüne düştüğü için, külden oluşan yüksek hacimli tabakalaşma ile karakterize edilen kül birikintileri oluşmaktadır. Şekil 1.10.'da gösterildiği gibi ana kül, deniz koşullarında birikmekte ve alkali göllerde de bir miktar birikim olmaktadır (Çavuşoğlu 2003; Koo 2006).

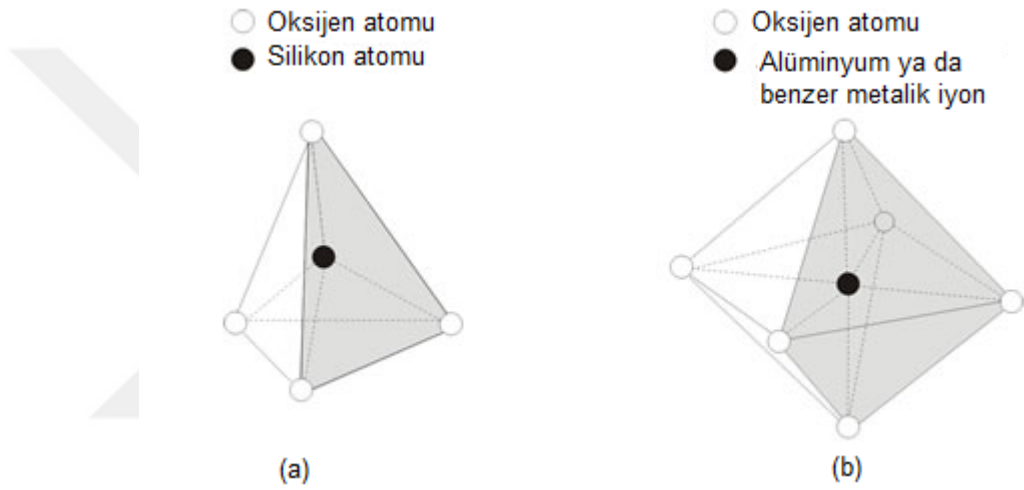


Şekil 1.10. Volkanik külün yer değiştirmesi ile doğal killerin oluşumu (Koo 2006)

Tarihsel olarak, kil terimi, kesin bir bileşim veya kristallik olmaksızın, küçük inorganik parçacıklardan (2 μm 'den daha az toprak fraksiyonunun bir bölümünden) meydana geldiği anlaşılmıştır. Filosilikat olarak da adlandırılan kil minerali genellikle tabakalı bir tiptir ve su, magnezyum veya alüminyum silikatların bir fraksiyonudur (Hussain *et al.* 2006).

Eski çağlardan beri kil minerallerinin tarım, seramik, inşaat ve diğer kullanım alanlarında (interkalasyon, iki-boyutlu yarı manyetizma, yapısal faz geçiş, fraktal özellikleri ve karışık kristal davranış) kullanımdan dolayı çok önemli bir yere sahiptir. Son birkaç yıl içerisinde montmorillonit, kaolinit ve poligorskit gibi doğal kil mineralleri, katalizde adsorbent olarak, nanokompozitlerde, sensörlerde, elektrotlarda, antibakteriyel madde olarak, nükleer atık depolamada, pestisit taşıyıcı olarak kullanılmıştır (Gürses 2015).

Hidro silikat ya da alümina silikat esaslı olan killler, esasen magnezyum ya da alüminyum, silikon, oksijen ve çeşitli katyonlarla beraber hidroksil grupları ihtiva etmektedir (Tombàcz *et al.* 1998). Killerin tabakalı silikat olarak isimlendirilmesinin sebebi, çeşitli oranlarda bir araya gelerek farklı tabakalar arası mesafe ile istiflenen alümina ve 1 nm kalınlığında silika tabaklarından meydana gelmeleridir (Azeez *et al.* 2013; Mindivan 2013). Şekil 1.11’de gösterildiği üzere her kil minerali, Tetrahedral (T) ve Oktahedral (O) olmak üzere iki tür atomik kristal yapıdan meydana gelmiştir.



Şekil 1.11. Killerin en yaygın yapı taşları (a) silika tetrahedrali (b) alümina oktahedrali

Üçer oksijen ya da hidroksilden oluşan iki tabaka arasında katyon (alüminyum, demir ya da magnezyum) olan yapı Oktahedral (O), kenarlarda oksijen atomu bulunan bir düzgün dört yüzlünün ortasına bir silikon atomunun yerleşmiş hali ise Tetrahedral (T) yapıdır (İşçi 2007).

Tetrahedral yapıda dört oksijen atomu silisyum atomunu çevrelemektedir. Kovalent bağlanma yapıda bulunan oksijen atomları sayesinde gerçekleşmektedir. Paylaşılan oksijenler bazal düzlemi meydana getirirken tepe kısmında kalan oksijenler katyonların başka bir katman ile etkileşmesine sebep olmaktadır. SiO_4^{4-} kimyasal formülü ile gösterilen bu yapıların birleşmesinden tetrahedral tabakası (T) ya da diğer adıyla silika tabakası meydana gelmektedir. Tetrahedral yapılar bazal düzlem boyunca altıgen ağ olarak sıralanmaktadır. Bu yapının yan görünümü sırasıyla oksijen, silisyum ve

oksijenden oluşan paralel düzlemin varlığını ortaya koyan üç atomdan oluşmaktadır. Tetrahedral yapı aynı düzlemde tabanları ve tepe noktaları aynı doğrultuda olacak şekilde sıralanmaktadır (Çavuşoğlu 2003; Uskarcı 2006).

Altı oksijen atomu ya da hidroksil ile koordine edilmiş katyonlar (genellikle magnezyum ya da alüminyum) ihtiva eden oktahedral yapıdaki birimler tabaka yapısına kovalent bağla bağlıdır. AlO_6^{6-} kimyasal formülü ile gösterilen düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlem üzerinde olacak şekilde köşelerinden oksijen atomu yardımıyla birleşmesinden oktahedral yapı (O) meydana çıkmaktadır. Bu tabaka alümina tabakası ya da gibsit tabakası olarak isimlendirilmektedir (Auerbach *et al.* 2004; Güneş 2015).

Silikatlar bu yapıların farklı şekillerde üst üste gelmesiyle oluşmakta ve bu oluşuma göre sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma önemli kil mineral grupları ile birlikte ideal kimyasal bileşimler Çizelge 1.7’de verilmiştir.

Çizelge 1.7. Kil minerallerinin sınıflandırılması ve örnekleri (Hussain *et al.* 2006)

Yapı tipi	Grubu	Mineral örnekleri	İdeal kompozisyonu	Bazal mesafesi (Å)
2:1 (TOT)	Smektit	Montmorillonite Hektorit Saponit	$[(Al_{3.5-2.8}Mg_{0.5-0.2})(Si_8)O_{20}(OH)_4]Ex_{0.5-1.2}$ $[(Mg_{5.5-4.8}Li_{0.5-1.2})(Si_8)O_{20}(OH)_4]Ex_{0.5-1.2}$ $[(Mg_6)(Si_{7.5-6.8}Al_{0.5-1.2})O_{20}(OH)_4]Ex_{0.5-1.2}$	12.4-17
2:1 (TOT)	İllit	İllit	$[(Al_4)(Si_{7.5-6.5}Al_{0.5-1.5})O_{20}(OH)_4]K_{0.5-1.5}$	10
2:1 (TOT)	Vermikulit	Vermikulit	$[(Al_4)(Si_{6.8-6.2}Al_{1.2-1.8})O_{20}(OH)_4]Ex_{1.2-1.8}$	9.3–14
1:1 (TO)	Kaolin-serpenit	Kaolin Diskit Nakrit	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	7.14

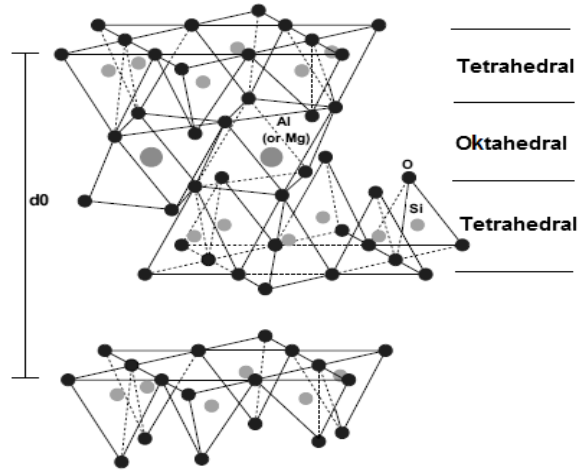
Kil mineralleri, oktahedral ve tetrahedral tabakalarının yan yana ve üst üste paketlenmesiyle ve ortak oksijen iyonlarının birbiriyle etkileşmesiyle oluşturulur.

1. 1:1 (TO)

Bir oktahedral alümina tabakası ile tetrahedral silika tabakasının 1:1 oranında kondeze olması sonucunda iki tabakalı mineral olarak isimlendirilen yapı meydana gelmektedir. İzomorfik yer değiştirmeye uğramayan silika ve alümina tabakaları herhangi bir yük taşımamaktadır. İzomorfik yer değiştirme farklı değerlikteki kristal yapıdaki atomların, kristal yapısını bozmadan yer değiştirmesiyle meydana gelmektedir (Liu *et al.* 2008). Yük taşımamalarının bir diğer sebebi de oktahedral merkezleri Al^{3+} veya Mg^{2+} tetrahedral katyon merkezleri ise Si^{4+} ve ile işgal edilmesi gösterilebilir. Tabaka arasındaki etkileşim ise tetrahedral tabakadaki oksijenle oktahedral tabakadaki hidroksil grupları arasında gerçekleşmektedir. Su molekülleri tabakaların arasını işgal etmektedir. Hallosit, kaolin, perlit gibi yapılar 1:1 TO yapısına örnek verilebilir (Mindivan 2013).

2. 2:1 (TOT)

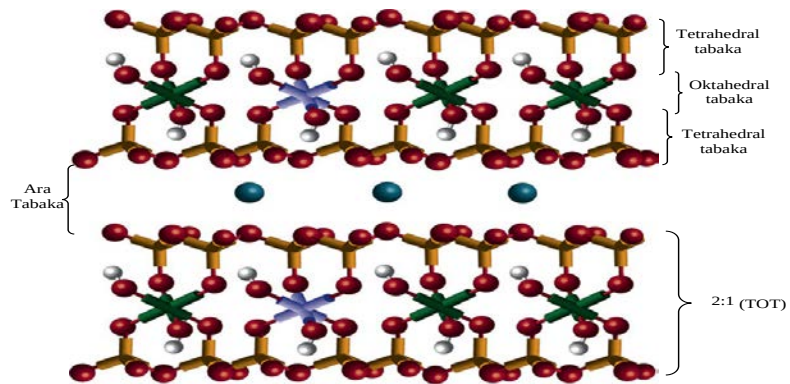
Şekil 1.12'de gösterilen bir oktahedral (alümina) tabakanın iki tetrahedral (silika) tabakasının arasına girmesiyle oluşmaktadır (Meunier 2005). Smektit ailesinin üyesi olan bu tip tabakalarının istiflenmesi ile tabakalar arasında van der Waals boşlukları meydana gelmektedir (Ray and Okamoto 2003). Tetrahedral tabakalarda Si^{4+} 'ün Al^{3+} ile ve oktahedral tabakalarda Al^{3+} 'ün Fe^{2+} ile Mg^{2+} 'nin Li^{+} ile yer değiştirmesi, tabakalar arasında bulunan Li^{+} , Ca^{2+} , Na^{+} , Fe^{2+} ve Mg^{2+} , gibi değişebilen metal katyonları ile dengelenen toplam negatif yükü vermektedir. MMT, hektorit, saponit, floro hektorit, laponit, floromika yapıları 2:1 tabaka yapısına örnek olarak verilebilir (Çavuşoğlu 2003; Meunier 2005; Pavlidoua and Papaspyrides 2008; Azeez 2013; Kotal and Bhowmick 2015).



Şekil 1.12. İki tetrahedral katman ve bir oktahedral gösteren 2: 1 katmanlı silikatin kristal yapısı

1.2.2.b. Montmorillonit

Montmorillonit (MMT) ticari, fiziksel özellikler ve bileşenlerine bağlı olarak farklı isimlendirilmelerle bilinmektedir. Bunlar; smektit, sodyum-montmorillonit, sodyum bentonit veya şişen bentonit gibi sıralanabilir (Unnikrishnan *et al.* 2011). Knight tarafından ilk olarak 1947 de Fransa da keşfedilen 1896 yılında tesbit edilen MMT, dünya da birçok yerde bulunmaktadır (Yıldırım 2011; İşçi 2015). Sodyum Montmorillonit'in yapısı Şekil 1.13'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.13. Sodyum Montmorillonit'in yapısı (Paul and Robeson 2008; Kotal and Bhowmick 2015)

Bu şekilden görüldüğü gibi MMT, alüminyumoksit oktahedral tabakalı yapının iki silisyumoksit tetrahedral arasında istiflenmiş 2:1 yapıda üç atomik örgü tabakasına sahip bir smektittir (Işık 2007). Kil tabakalarının kalınlığı 1 nm, yüksekliği 100 nm ve boyu 1 μm 'dir (Liu *et al.* 2008; Güneş 2015). Pirofilit formülü $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 'dir (Pavlidoua and Papaspyrides 2008; Gürses 2015; Kotal and Bhowmick 2015).

MMT'nin, oktahedral tabakası Al^{3+} ile Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ve Li^{1+} , tetrahedral tabakada ise Si^{4+} ile Al^{3+} , katyonları ile yer değiştirebilirler (van Oss and Giese 1995; İşçi 2015).

1.2.2.c. Organokiller

Hidrofilik karaktere sahip killer, polimerlerle uyumlu olabilmesi için endüstride kullanılmadan önce modifiye edilmeleri gerekmektedir. Milattan Önceki yıllara dayanan killerin ilk organik maddelerle etkileştirilmesi, porselen ürünlerin ince duvarlı olması için Çin'de denenmiştir. Kil kristal yapılarının aydınlatılmasından sonra kil ve katkı üzerine araştırmalar 1940 yıllarında başlamıştır. Özellikle organik katyonlar kullanılarak killerin yüzey özellikleri malzemenin hangi amaçla kullanılacağına bağlı olarak değiştirilmesi üzerine araştırmalar sürmektedir (Mindivan 2013).

Giesecking (1939) tarafından yürütülen çalışmada kil tabakalarındaki katyonlar ile metilen mavisi etkili bir şekilde yer değiştirebileceği ortaya konulmuştur. Bu çalışma, killerin katyon değişimi kullanılarak NH_2R^{2+} , NH_3R^+ , NR^{4+} türü amonyum iyonları yardımıyla organokil elde edilebileceği ortaya konulmuştur. 1944 yılında MacEwan, kil tabakaları arasındaki boşluğa gliserol interkalasyonuna dayanan araştırma yapmıştır. Montmorillonit kili üzerine yapılan çalışmada; çok keskin ve şiddetli olan 1,77 nm'lik bazal genişleme elde edilmiştir. Buna bağlı olarak da kimlik belirlemede kullanılabilir bir metot olduğu ileri sürülmüştür. 1949 yılında Jordan tarafından killerin hidrofilik karakterden hidrofobik karaktere dönüştürerek organokillerin şişmesini etkileyen faktörler incelenmiştir. Organokiller alifatik amonyum tuzları kullanılarak hazırlanmıştır. Organik sıvı ve sıvı karışımlarda organokillerin şişmesi çalışılmıştır. Çalışmanın sonucu olarak, çözünme derecesinin; kil tabakalarının organik madde ile

kaplanması, kullanılan organik sıvının doğası ve kil minarellerinin katyon değişim kapasitesinin doyma derecesi gibi üç faktöre bağlı olduğu bulunmuştur. Bu yıllardan sonra yapılan çalışmalar kil mineralleri ve organik bileşikler arasındaki etkileşimleri yoğun bir şekilde araştırmıştır (Ejder Korucu 2010).

Modifikasyon işlemini gerçekleştirmek için amonyum ya da fosfonyum iyonları benzeri organik katyonlar kullanılmaktadır. Bu katyonlar kil tabakaları arasında bulunan inorganik katyonlarla yer değiştirerek tabakalar arası mesafenin (d) genişlemesine neden olmaktadır. Sonuç olarak, d mesafesini 2 nm üzerinde olabileceği ortaya konulmuştur (Gürses 2015).

Organokillerin üretilmesinde yaygın olarak kuaterner amonyum (alkilamonyum ve dialkilamonyum türlerinden ziyade) katyonları kullanılmaktadır. Kuarterner amonyum katyonlarının, aromatik veya alkil hidrokarbon içermesi sayesinde farklı yüzey özelliklerine sahip organokiller sentezlenmektedir (Barrer 1989). Uzun zincire sahip alkil amonyum katyonları, kil tabakalarında adsorbe olarak kilin hidrofilik karakterini hidrofobik karaktere dönüştürmektedir (Mortland 1986). Organokilin adsorplama özelliği; kil tabakaları arasındaki diziliş şekline ve organik katyonların zincir uzunluğuna göre değişmektedir (Mortland 1970; Jaynes and Boyd 1991).

Killerin iyon değiştirme yetenekleri katyon değişim kapasitesi (CEC) olarak ifade edilen kavramla ortaya konmaktadır. Katyon değişim kapasitesi; kil minerallerinin 100 gramında ihtiva eden mili eşdeğer gram sayısına denir. CEC her tabakada farklı olmakla birlikte ortalama bir değer olarak ifade edilmektedir (Durmuş 2006).

1. Organokillerin sentezi

Organik madde ve kil mineralleri arasındaki etkileşimler, doğada sıkça karşılaşılan yaygın etkileşimler arasındadır. Kil mineralleri ile organik maddenin adsorpsiyonu son on yılda çokça araştırılmış ve kapsamlı bir şekilde gözden geçirilmiştir. Araştırmalarda daha çok katyon değişimi ve polar-apolar moleküllerin adsorpsiyonu bulunmaktadır.

Etkileşimler, mineral ve organik maddeler arasında fiziksel veya kimyasal etkileşimlerin gerçekleştiği işlemlerdir. Buna ilaveten bu gibi etkileşimler, değişken kararlılığa sahip organik-inorganik materyallerin ortaya çıkmasıyla sonuçlanan çok çeşitli etkileşim mekanizmaları ve enerjileri içermektedir (Çavuşoğlu 2003; Pavlidoua and Papaspyrides 2008; Gürses 2015).

Kil minerallerinin yüzey modifikasyonları yeni malzemeler ve yeni uygulamalar üretilmesine olanak sağlamıştır. Killerin yüzey modifikasyonlarının odak noktası, malzeme bilimidir. Çünkü organokiller özellikle polimer nanokompozitler elde edebilmek için gereklidir (Güneş 2015).

Organokil sentezi, kil mineralleri ve organik bileşikler arasındaki meydana gelen etkileşimlere dayanmaktadır (de Paiva *et al.* 2008). 2:1 tipi kil minerallerini modifiye etmek için farklı yollar mevcuttur. Bunlar; iyon-dipol etkileşimleri, asit-baz reaksiyonları, koordinasyon kompleksleri, yük transferi, Van der Waals etkileşimleri, hidrojen bağları, organik ve inorganik iyonlar ve katyonik kompleksler ile iyon değişimi, farklı poli(hidroksi metal) katyon katmanları ile organik bileşiklerin aşılması, tabakalar veya tanecikler arası polimerizasyon ve smektit kil minerallerinin dehidroksilasyon, kalsinasyon, liyofilizasyon, ultrason ve plazma gibi bazı fiziksel teknikler ve termal süreçleri ile birlikte katmanlarına ayrılma ve yeniden biçimlendirmesidir (Çavuşoğlu 2003; Pavlidoua and Papaspyrides 2008; Gürses 2015; İşçi 2015). Organokiller genellikle katyon değişim reaksiyonları ve katı hal etkileşimleri ile sentezlenmektedir.

2. Katı hal etkileşimleri

Organokil sentezinde çözücü kullanmadan katı hal etkileşimleri ile interkale olabilirler. Bu yöntem çözücü kullanılmamasına dayanarak çevreye duyarlı ve aynı zamanda da sanayide tercih sebebi olmaktadır. Nötr bileşiklerin montmorillonit ve vermikülit interkalasyonu için katyonların tabakaları arasına hareketi gerekmemektedir. Bunu yerine katyonlar silikat tabakasıyla temasta kalmaktadır. Bu durumda katyonların

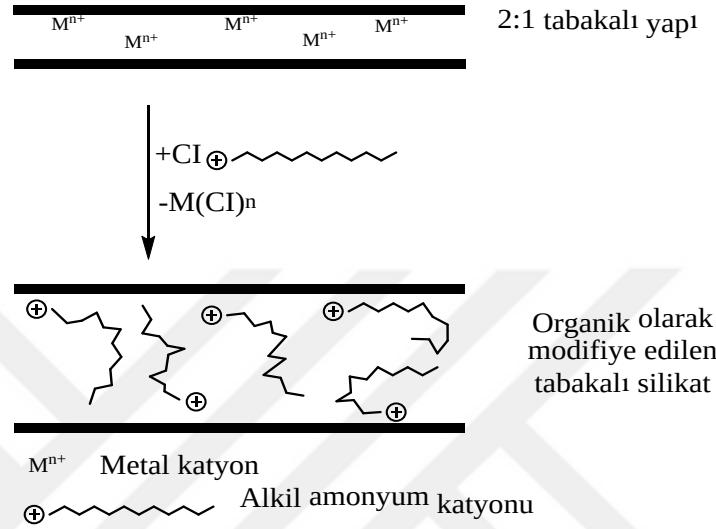
koordinasyon merkezleri silikat yüzeyindeki oksijen atomları tarafından kullanılmaktadır (Güneş 2015).

İlk katı hal etkileşimleri Ogawa ve arkadaşları (1990) tarafından kil mineralleri ve amonyum katyonları arasında çalışılmıştır. 1995 yılında Breakwell ve arkadaşları 60°C’de, yüksek karıştırma hızında, kuaterner alkil amonyum tuzlarıyla kil tabaklarının etkileşimini içeren katı hal etkileşimlerini incelemiştir (Mindivan 2013).

3. Katyon değişim etkileşimi

Kil mineralleri, silisyum ve oksijen atomlarının oluşturduğu tetrahedral tabakalar ile alüminyum veya magnezyum iyonunun oksijenlere ya da hidroksillere koordine edildiği alüminyum veya magnezyum oktahedral tabakalardan meydana gelmektedir. Oktahedral tabaka, iki silika tetrahedral tabaka arasında bulunmaktadır. Organokiller veya organo montmorillonitler, tekli ve çiftli katyonik yüzey aktif maddeler, anyonik yüzey aktif maddeler ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeler ile organik yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş killerdir. Katyon değişim reaksiyonları yaklaşık 50 yıldır kullanılmaktadır. Bu yöntem, sulu çözeltideki kuaterner alkil amonyum katyonlarının kil minerallerinin ara tabakasındaki katyonlarla yer değişimi üzerine kuruludur (Mandalia and Bergaya 2006). Genel olarak, katyon değişim reaksiyonları; primer, sekonder, tersiyer ve kuaterner alkilamonyum ya da alkilfosfonyum katyonları olmak üzere katyonik yüzey aktif maddelerin değişimiyle yapılmaktadır. Organokillerde; alkil amonyum ya da alkil fosfonyum katyonları, inorganik maddenin yüzey enerjisini düşürmekte ve polimer matrisinin ıslatma özelliklerini geliştirmektedir. Bunun sonucu olarak da bazal mesafenin artmasına neden olur. Elde edilen organokillerin yapısı ve özellikleri hem yüzey aktif maddenin hem de kil minerallerinin spesifik özelliklerinden etkilenmektedir (Kiliaris and Papaspyrides 2010). Katyon değişimi reaksiyonları sonucunda, tek tabaka arasındaki mesafe genişletilir. Bu, organik katyon zincirlerinin adsorpsiyonuna neden olur ve her tek tabakanın yüzey özelliklerini hidrofilikten hidrofobik veya organofilik olarak değiştirir. Kil minerallerinin tabakaları arasındaki ve alkil amonyum iyonlarının katyon yoğunluğu veya istiflenme yoğunluğu ve organik

iyonun zincir uzunluğu tabakalar arasındaki organik moleküllerin düzenini belirlemek için önemli faktörler arasındadır (Gürses 2015). Şekil 1.14’de kation değişim mekanizması gösterilmektedir.



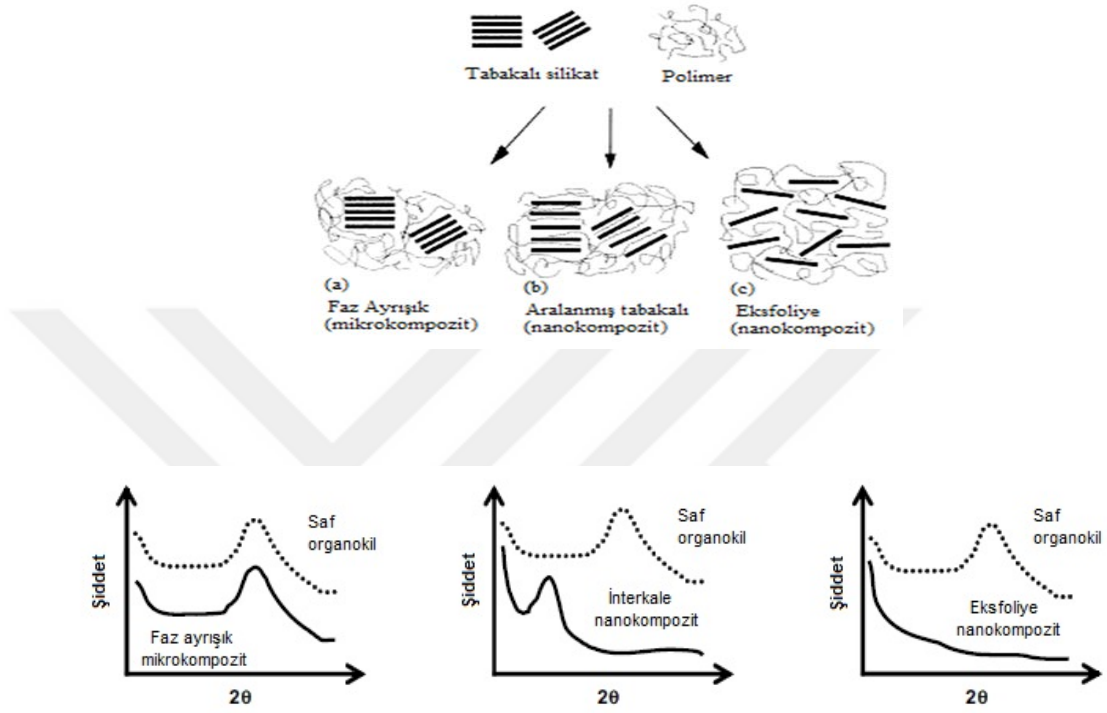
Şekil 1.14. Kil ve alkilamonyum tuzu arasındaki kation değişim etkileşimi (Zanetti *et al.* 2000)

Bunlara ilaveten, alkilamonyum veya alkilfosfonyum kationları polimer matrisi ile reaksiyona girebilen veya bazı durumlarda inorganik ve polimer matris arasındaki ara yüzeyin mukavemetini arttırmak için monomerlerin polimerizasyonunu başlatan fonksiyonel gruplar ortaya koyabilir (Ray and Okamoto 2003).

1.2.3. Polimer/organokil nanokompozit çeşitleri

Genel olarak, tabakalı silikatlar, 1 nm civarında bir tabaka kalınlığına ve çok yüksek bir en-boy oranına sahiptir. Geleneksel kompozitlerle karşılaştırıldığında, polimer matris boyunca homojen bir şekilde dağılmış tabakalı silikatların özellikle polimer katkı maddesi etkileşimi için çok daha yüksek bir yüzey alanı yaratmaktadır. Kullanılan bileşenlerin (tabakalı silikat, organik kation ve polimer matris) doğasına ve hazırlanma yöntemine bağlı olarak, kil ve polimer etkileşimi ile üç tür kompozit elde edilebilir (Ray

and Okamoto 2003; Paul and Robeson 2008; İşçi 2015). Şekil 1.15'te üç farklı polimer kil yapısı ve bu yapıların XRD sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 1.15. Üç farklı polimer tabakalı silikat nanokompozitin şematik gösterimi ve yapıların XRD difraktogramları (Paul and Robeson 2008; Gürses 2015)

1.2.3.a. Faz ayrışık (mikrokompozit) yapı

Organik yapıya sahip polimer ile inorganik yapıdaki kil (modifiye edilmemiş kil) etkileşime girdiğinde, polimer kil tabakaları içine dağılamaz ve kil, polimer matris içinde istiflenerek agregalar ya da düzenli yığınlar halinde dağılır. Elde edilen kompozit yapı "faz ayrışık yapı" olarak kabul edilir. Fazla ayrışık polimer kil kompozitlerinin özellikleri geleneksel mikro kompozit malzemelerdendir (Çavuşoğlu 2003; Kiliaris and Papaspyrides 2010; Olad 2011).

1.2.3.b. Aralanmış tabakalı (İnterkale) nanokompozit yapı

İnterkale yapılar, silikat tabakaları arasındaki tek veya bazen daha fazla sayıda tabakaların açılmasıyla polimer zincirinin bu bölgelere interkale olması sonucu oluşur. Sonuç olarak; tabakalar arası mesafe artarak polimerik ve inorganik katmanların değişmesiyle oluşan düzenli çok katmanlı bir yapı elde edilmektedir. Böylece, tabakalar birbirinden 20-30 Å dan daha az ayrılmaya neden olmaktadır (Alexandre and Dubois 2000; Kim *et al.* 2001; Çavuşoğlu 2003; Pavlidou and Papaspyrides 2008; Paul and Robeson 2008; Kotal and Bhowmick 2015).

1.2.3.c. Dağılmış tabakalı (Eksfoliye) nanokompozit yapı

Eksfoliye nanokompozitler, kil tabakaları birbirinden çok iyi ayrıldığında ve polimer matris içerisinde ayrı ayrı dağıldığında elde edilmektedir. Bu durumda, polimer, kil tabakaları 80-100 Å veya daha fazla ayrılmaktadır (Dennis *et al.* 2001). Buna ilaveten, tabakalar arası mesafe, interkale nanokompozitlerde olduğu gibi, polimer zincir uzunluğundan ziyade polimerin dönme yarıçapıyla ilgilidir (Çavuşoğlu 2003; Paul and Robeson 2008; Gürses 2015; Kotal and Bhowmick 2015).

1.2.4. Polimer/kil nanokompozitlerinin sentezi

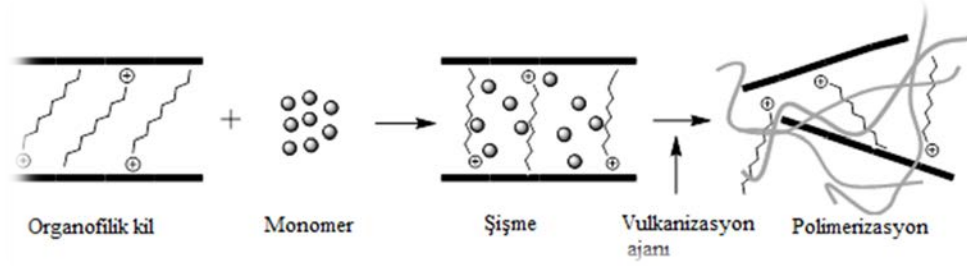
Geliştirilmiş özelliklere sahip interkale ve eksfoliye polimer kil nanokompozitlerin hazırlanması için birçok çaba gösterilmektedir. Molar kütle, polarite, hidrofobiklik ve reaktif gruplar gibi çeşitli polimer özellikleri ve yük yoğunluğu, modifiye yapı ve polarite gibi kil özellikleri, kil tabakaları arasına polimer zincirlerinin interkale olması üzerinde etkilidir. Bu nedenle, polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanması için farklı sentez yaklaşımları kullanılmıştır. Genel olarak, dört hazırlama yöntemi vardır (Tjong 2006).

1.2.4.a. Sol–jel tekniği

Bu teknikte, kil mineralleri, polimer ve silikat oluşturucu blokları içeren bir sulu çözelti ya da jel kullanarak polimer matris içinde sentezlenmektedir (Kim *et al.* 2007). Kil için başlangıç olarak, silis sol, magnezyum hidroksit sol ve lityum florür kullanılmaktadır. İşlem sırasında, polimer, inorganik kristallerinin çekirdeklenmesine ve büyümesine yardımcı olmaktadır. Bununla birlikte inorganik yapı büyüdüe tabakalar içine sıkışır. Teorik olarak bu yöntem, karşıt iyonların varlığına ihtiyaç duymadan, tek aşamalı bir süreçte silikat tabakalarının dağılmasını teşvik etme potansiyeline sahip olmakla birlikte, ciddi dezavantajlara sahiptir. Her şeyden önce, kil minerallerinin sentezi genellikle yüksek sıcaklık gerektirir, bu da polimeri parçalayabilir. Bir istisna olarak, nispeten düşük sıcaklık koşulları altında sentezlenen hektorit tipi kil mineralleri söylenebilir. Sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenen killerle ilgili bir diğer problem, artan silikat tabakalarının agrega eğilimini güçlendirmeleridir. Bu nedenle, bu yöntem, yaygın olarak çift tabakalı hidroksit bazlı nanokompozit sentezi için kullanılmasına rağmen, çok tabakalı silikatlar için daha az uygundur. Bununla birlikte, bu teknik uygulanarak nanokompozit materyallerin hazırlanması başarıyla sonuçlanmaktadır (Pavlidou and Papaspyrides 2008). Sol-jel yöntemi, pH değerı, çözücü-su-alkoksit oranı, reaksiyon maddelerinin derişimi, katalizör ve sıcaklık tarafından kontrol edilen hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları ile ilerlediği söylenilebilir (Gürses 2015).

1.2.4.b. In-situ (Eş-anlı) polimerizasyon

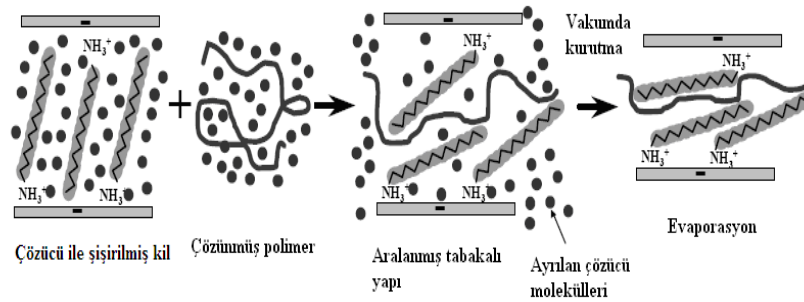
In-situ polimerizasyonu, poliamit ailesinin üyesi naylon 6'ya dayanan polimer kil nanokompozit sentezlemek için kullanılan ilk yöntemdir. Bu yöntemde, tabakalı silikat, sıvı monomer ya da bir monomer çözeltisi içinde şişirilmektedir. Böylece polimer oluşumu interkale tabakalar arasında gerçekleşmektedir. Polimerizasyon, ısı ya da radyasyon ile uygun bir başlatıcının difüzyonuyla veya şişme aşamasından önce ara katmanın katyon değerimi yoluyla bir organik başlatıcı veya katalizör ile başlatılabilir. In-situ polimerizasyon tekniği ile hazırlanan polimer kil nanokompozit sistemleri şekil 1.16'da verilmektedir (avuşoğlu 2003; Pavlidou and Papaspyrides 2008).



Şekil 1.16. İn-situ polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi (Gürses 2015)

1.2.4.c. Çözeltiden harmanlama (Solution interkalasyon)

Bu yöntem, polimer veya ön polimerin çözünbildiği ve silikat tabakalarının şişebildiği bir çözücü sisteminde gerçekleşmektedir. Tabakalı silikat önce su, kloroform veya toluen gibi bir çözücü içerisinde şişirilir. Çözeltideki polimer ve katmanlı silikat karıştırıldığında, polimer zincirleri ile silikat ara tabakası içerisindeki çözücü yer değiştirecektir. Çözücünün giderilmesi ve interkale yapıların meydana gelmesi ile polimer kil nanokompozit elde edilmektedir (Çavuşoğlu 2003; Ray and Bousima 2005). Bu işlem şematik olarak Şekil 1.17’de verilmektedir.



Şekil 1.17. Çözeltiden harmanlama yönteminin şematik gösterimi (Gürses 2015)

1.2.4.d. Eriyik interkalasyon (Harmanlama)

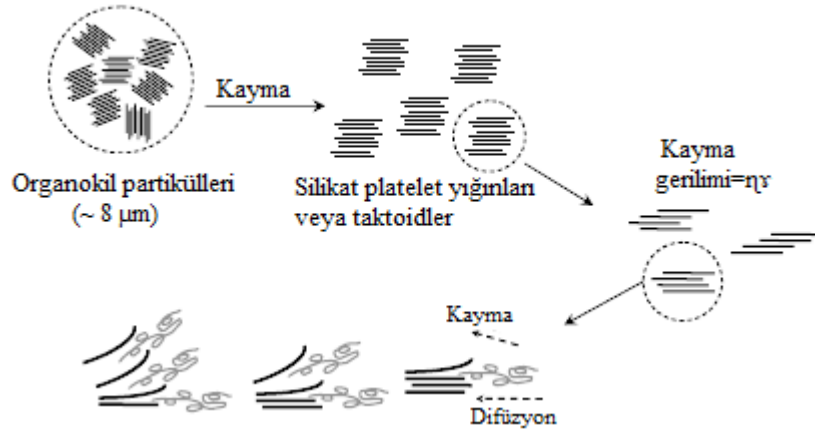
Eriyik interkalasyon, polimerin yumuşama sıcaklığının üzerinde, polimer ile organolaştırılmış tabakalı silikat karışımının statik olarak ya da kayma gerilimi altında sertleştirilmesidir. Bu teknikte çözücü gerekmez. Bu yöntem, in-situ interkalasyon

polimerizasyonu ya da çözelti interkalasyon polimerizasyon yöntemine kıyasla büyük avantajlara sahiptir. Bu avantajlardan ilki, organik çözücülerin olmaması nedeniyle çevre açısından çok fazla zarar verici olmamasıdır. İkincisi, ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi mevcut endüstriyel proseslere uyumludur. Endüstriyel uygulamalardaki büyük potansiyeli nedeniyle eriyik interkalasyon süreci gittikçe daha popüler hale gelmiştir. Eriyik interkalasyon yöntemi, daha önce in-situ polimerizasyon veya çözelti interkalasyonu için uygun olmayan polimerlerin üretilmesine imkan tanımaktadır (Gürses *et al.* 2011). Bu işlem şematik olarak Şekil 1.18’de gösterilmektedir.



Şekil 1.18. Eriyik harmanlama yönteminin şematik gösterimi (Gürses 2015)

Bu konuda yapılan ilk araştırmalarda interkalasyonun faydalı olacağını ve belki de eksfoliasyonun gerçekleşebileceği düşünülmektedir. Sonraki araştırmalar, erime işlemi sırasında eksfoliasyon sürecinin nasıl gerçekleşebileceği ve karıştırma koşullarının elde edilecek dağılma durumunu nasıl değiştirdiğine ilişkin alternatif fikirler önermiştir (Fornes *et al.* 2001). Bu fikirlerin şematik gösterimi Şekil 1.19’da verilmektedir. Ticari olarak üretildiği gibi, organokil partikülleri yaklaşık 8 µm boyutunda, taktoit agregalarından ya da tabaka istiflerinden meydana gelmektedir. Eriyik karıştırma esnasında uygulanan stresler, agregaları parçalayıp şekilde gösterildiği gibi yığını daha küçük parçalara ayırabilir. Bununla birlikte, kilin sadece mekanik kuvvetler tarafından ne kadar ince dağılabileceği konusunda bir sınır vardır. Bu sınır ancak polimer ve organokil arasında güçlü etkileşim kurulursa ve karıştırma süreci için yeteri kadar süre verilmesi halinde, agregaların tek tek dağılması elde edilebilir (Çavuşoğlu 2003; Gürses 2015).



Şekil 1.19. Eriyikle harmanlama prosesinde organofil dispersiyonu ve eksfoliasyon mekanizması (Paul and Robeson 2008; Gürses 2015)

1.2.5. Nanokompozitlerin karakterizasyonu için kullanılan teknikler

Araştırılan nanokompozit örneğinin diğer örneklerle kıyaslanarak iyileştirilmesi, polimer matriste dağılmasına bağlıdır. Bu yüzden, tabakalı silikatın eksfoliye ya da interkale olup olmadığı en önemli konuların başında gelmektedir. Polimer kil nanokompozitlerin nano yapılarını ortaya çıkarmak için literatürde yararlanılan analiz yöntemleri;

- Fourier Dönüşümlü Infrared spektroskopi (FTIR)
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
- Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)
- X-Işını Kırınım Difraktometresi (XRD)
- Küçük Açılı X-Işının Saçılması (SAXS)
- Eşzamanlı Termogravimetrik Analiz (TGA)
- Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)
- Dinamik Mekanik Termal Analiz (DMTA)
- Koni Kalorimetri (CC)

olarak sıralanabilir. Diğer teknikler ise;

- Taramalı Prob Mikroskobu (SPM): Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) ve Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM)
- Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)
- Nötron Saçılması
- Optik Mikroskopi

olarak ifade edilebilir (Davis *et al.* 2000; Morgan and Gilman 2003; Powell and Beall 2006; Gürses 2015).

1.2.5.a. FTIR spektroskopisi

FTIR, nanokompozitlerin bileşimini belirlemek için en yaygın kullanılan analiz yöntemlerinden biridir. Bu analizle kompozit içerisinde karışım ya da polimer-kil ile ilgili bağlanma arasındaki farklılıkları ve benzerlikleri tesbit etmek mümkündür. Fakat bu meydana gelen farklılıklar oldukça küçük ölçekte olduğu için interkalasyon gerçekleştiğinde bile FTIR analizinin güvenilirliği düşüktür. Bu analiz tekniği moleküllere ya da atomlara ait grupların titreşim ve dönme enerjilerine karşılık gelmektedir (Moad 1999). FTIR tekniği, bir molekül içindeki atomların veya belirli atom gruplarının titreşim ve dönme enerjilerine karşılık gelir. Bir numunenin spektrumunu referans spektrumlarla karşılaştırarak bileşenleri tanımlanmaktadır. IR spektrumu, IR radyasyonunun bir numuneye geçirilmesi ve olayın radyasyonun hangi fraksiyonunun belirli bir enerjide emildiğinin belirlenmesiyle elde edilir. Absorpsiyon spektrumunda görünen herhangi bir tepe enerjisi, numune molekülleri tarafından sergilenen herhangi bir titreşim modunun frekansına karşılık gelir. IR radyasyonunun bir molekül tarafından emilmesi, spektral etkileşim, elektrik dipol momentinde spesifik bir değişikliğe yol açmasıyla meydana gelmektedir. IR radyasyonunun madde ile olan etkileşimleri, titreşim modlarıyla ilişkili moleküler dipol değişiklikleri açısından dikkate alınmaktadır. Gerilen ve bükülen titreşimler, molekülleri oluşturan atomların birbirine göre hareket edebileceği, yani bağ uzunlukları değişebilir veya bir atom mevcut düzleminden çıkabilen hareketler olarak tanımlanmaktadır. Titreşimler, bağ uzunluğunda (gerilme) veya bağ açısında (bükülme) bir değişiklik göstermektedir. Bazı

bağlar faz içi (simetrik gerilme) ya da faz dışı (asimetrik gerilme) uzanabilir (Gürses 2015).

1.2.5.b. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

TEM, polimer nanokompozit morfolojisinin incelenmesi için çok etkili bir tekniktir. Hem XRD hem de TEM, nanokompozitin değerlendirilmesi için gerekli analiz araçlarındandır. Bununla ilaveten, TEM, numunede seçilen bölgenin fazlarının ve yapısal kusurlarının morfolojisi, atom düzenlemesi ve bölgesel dağılım hakkında doğrudan görsel bilgi sağlar (Zanetti *et al.* 2000).

TEM bir polimer matrisindeki nanoparçacıkların yapısını, dağılımını ve kusurlu bölge yapısını doğrudan görselleştirme yoluyla ortaya koymaktadır. Numunenin tamamını temsil edecek kesit almak için özel dikkat gösterilmelidir (Kumar *et al.* 2009).

TEM genellikle numunelerdeki farklı fazların elektronu farklı şekilde absorpsiyonuna dayanan bir araç olduğu için ince malzemelerin analizinde kullanılır. TEM, aydınlatma sistemi, numune kademesi, objektif lens sistemi, büyütme sistemi, veri kayıt sistemi ve bir kimyasal analiz sistemi içermektedir. Elektron tabancasının kullanıldığı aydınlatma sistemi, ince bir elektron probu oluşturmak için çok önemli olan yoğunlaştırıcı merceklerden oluşur. Objektif lens, görüntü çözünürlüğünün sınırını belirler. Büyütme sisteminde 1,5 milyona kadar büyütme sağlayan ara lensler ve projeksiyon mercekleri mevcuttur. Veri kayıt sistemi, niceliksel veri işleme ve miktar tayini yapılmasına olanak tanımaktadır (Ke and Stroeve 2005).

TEM, bir polimer nanokompozit numunesinde genel organokil dispersiyonunun incelenmesinde kullanılmaktadır. TEM’de gözlenen kil dağılımı ve yapıları aşağıda verildiği üzere gözlemlenebilir (Gürses 2015).

- Faz ayrışık mikrokompozit yapı: Genellikle büyük kil taktoidleri ve dağılmamış kil parçacıkları
- İnterkale yapı: Sıralı yığınlarda kil tabakaları
- Eksfoliye yapı: Tekli kil tabakaları

Nanokompozitlerin morfolojisini inceleyen SEM, TEM'den oldukça farklıdır. SEM'de, elektronlar, numunenin yüzeyine paralel bir yönde yayılır. Bu analiz, daha eski ve yüzey analizi için en yaygın kullanılan araçlardan biridir. SEM, üç boyutlu görsel bir görüntü sağladığı için nitel analiz oldukça basittir. SEM, odaklanan bir elektron ışını probunu ilgili örnek boyunca tarayarak resimleri meydana getirir. Bu teknikte, ince bir elektron ışını (çap olarak 5-10 nm), bir katot ışını tüpünden gelen ışına senkronize olarak numune yüzeyinde taranır. Üretilen dağınık elektronlar daha sonra bir dedektör yardımıyla sinyallere dönüştürülmektedir (Ke and Stroeve 2005; Stuart 2002). Polimerler iyi iletken olmamalarından dolayı, altın veya gümüş gibi iletken bir malzemenin ince bir katmanı ile kaplanması sonucu incelenmektedir. SEM, yüzey pürüzlülüğü, yapışkan hataları, kırık yüzeyler, şebekeler ve karışımların faz sınırları dahil olmak üzere geniş yelpazede polimer çalışmaları ve uygulamaları için kullanılabilir. SEM yalnızca yüzey görünümü ile sınırlıdır. Numunenin içi hakkında herhangi bir bilgi vermemektedir (Sperling 2006).

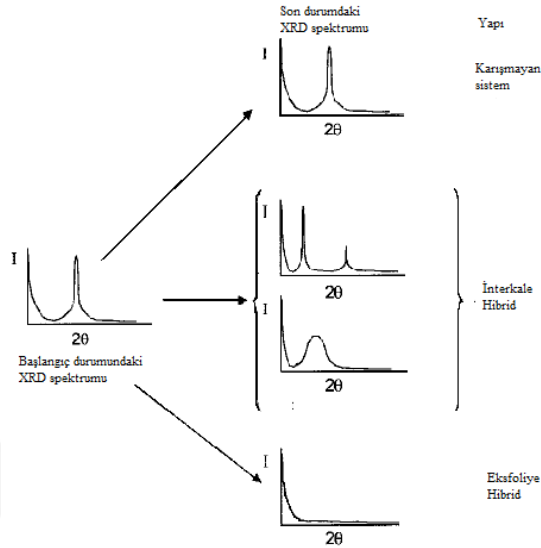
1.2.5.c. X-ışını kırınım difraktometresi (XRD)

XRD, bir organokilin düzenli kristal katmanları arasındaki boşluğu;

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

denklemini ile Bragg yasasını kullanarak ölçmektedir. Bu denklemde d kristal fazdaki atomik düzlemler arasındaki boşluk ve λ ise X-ışını dalga boyudur. Kırınımına uğrayan X-ışınının yoğunluğu, difraksiyon açısı 2θ ve numunenin yöneliminin bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu kırınım deseni, numunenin kristalin fazlarını tanımlamak ve yapısal

özelliklerini ölçmek için kullanılmaktadır. Farklı organo kil nanokompozit yapıları tarafından üretilen difraktogramlar Şekil 1.20’de gösterilmektedir.



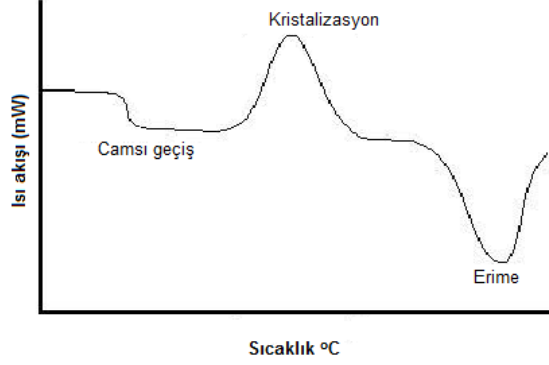
Şekil 1.20. Nanokompozitlerin yapılarına göre X-Işınları difraktogramları (Güneş 2015)

XRD polimerlerin kil tabakaları arasına yerleştirilmesi, bazal yansımaların yoğunluğu ve şeklindeki değişikliklerle ilgilenmektedir (Vaia and Giannelis 1997). Oluşan polimer nanokompozit türünü belirlemek için bazal mesafenin değişmesi (artması veya azalması) bilgileri kullanılmaktadır.

1.2.5.d. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve Termogravimetrik analiz (TGA)

DSC, polimer matrisli malzemelerin analizi için en uygun yöntemlerden biridir. DSC, kristalizasyon, erime, camsı geçiş, kürleşme ve polimerlerin termodinamik ve kinetik süreçlerin kantitatif olarak ölçmek için kullanılmaktadır. Örnek bir DSC analiz çıktısı Şekil 1.21’de Polimerler arasındaki etkileşimler, karışımdaki morfolojik değişiklikler nedeniyle bu termal özelliklerin bazılarını değiştirecektir. DSC, sıcaklık veya zamana karşı ısı kapasitesinin, füzyonun ısısının ölçülmesinin, kristalin ve sıvı kristal fazların

belirlenmesinin, kristalinite derecelerinin tanımlanmasına yaramaktadır. Reaksiyonun sıcaklığı, iyileştirme ve bozunma çalışmalarına sebep olmaktadır (Galland *et al.* 1999).



Şekil 1.21. DSC analizinde elde edilen termogram örneği (Güneş 2015)

Polimerik malzemelerin termal kararlılığı genellikle TGA ile incelenir. Yüksek sıcaklıkta bozunmadan sonra uçucu ürünlerin oluşumuna bağlı kütle kaybı, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak kullanılır (Pavlidou and Papaspyrides 2008; Gürses 2015).

1.2.6. Ekstrüzyon üretim yöntemi

Ekstrüzyon işlemi; ham maddenin, sürekli olarak, bir kalıptan içerisinde özel olarak şekillendirilmiş bir ürüne dönüştürülmesidir. Ekstrüzyon makinesi bir pompa olmasının yanı sıra pompalama işlevi ile uyumlu olarak diğer işlemleri yapabilen çok yönlü bir makinedir. Ekstrüzyon cihazına katı polimer parçaları ya da granülleri ilave edilirse, normal olarak besleme girişinde eritme işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem genellikle plastikleştirici olarak adlandırılır ve böyle bir ekstrüzyon makinesi plastikleştirici bir ekstruderdir. Besleme bölgesine, erimiş bir polimer olan akışkan ilavesi, ekstrüzyon cihazına eriyik ekstrüzyon cihazı adı verilmesine neden olur. Farklı polimerler veya polimer artı başka bir akışkan veya polimer artı pigment veya dolgu maddesi ekstrüzyon presine beslenirse, makine bir karıştırıcı işlevi görmektedir (Uçar 2007).

Ekstrüzyon işlemi ile profil, boru, film ve levha gibi ürünler elde etmek mümkündür. Termoplastik ürünler genellikle ekstrüzyon işlemi ile üretilmektedir. Bunlara örnek olarak;

- Polivinilklorür (PVC)
- Naylon (PA)
- Polietilen (PE)
- Polistiren (PS)
- Polipropilen (PP) verilebilir.

Ekstrüzyon işleminde genelde hammadde olarak granül kullanılmaktadır. Fakat bazı çalışmalarda içerisinde takviye malzemesi bulunduran granüllerde bu işlem sonucunda ürüne dönüştürlebilmektedir. Bu da kompozit materyal üretiminde ekstrüzyon işleminin kullanılabilirliğine imkân sağlamaktadır (Güneş 2015).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Polimer kimyasının öneminin artmasıyla polimerlerin özelliklerini geliştirmek ve dezavantajlarını ortadan kaldırmak için yürütülen çalışmalar önemli ölçüde artmıştır. Yaygın kullanımı polietileni, plastik sınıfının en çok araştırılan polimeri yapmıştır. Diğer yandan, yüksek sıcaklıklarda gösterdiği dezavantajlar, çapraz bağlı polietilen çalışmalarının hız kazanmasına sebep olmuştur. Literatürde çok sayıda çapraz bağlı polietilen ve onun nano katkılı kompozitleri üzerine araştırmalara rastlanmaktadır. Bunların bir kısmı aşağıda özetlenmiştir:

Celina and George (1995), yürüttükleri çalışmada, çeşitli silan ve peroksit oranlarında çapraz bağlı düşük yoğunluklu polietilen numuneleri karakterize etmiş ve bu malzemelerin termal ve UV bozunma davranışlarını incelemişlerdir. XLPE'nin jel içeriğini ve çözücü şişmesini belirlemek için kullanılan çözücü ekstraksiyon tekniği, XLPE'nin karakterizasyonu ve izlenmesi için ideal bir teknik olarak seçilmiştir. Silan aşıllı XLPE'nin genellikle peroksit XLPE'den daha az homojen çapraz bağ içerdiği belirtilmiştir. Yürütülen deformasyon çalışmaları, temel farkın, bozunma mekanizmasını da etkileyebileceğini ortaya koymuştur. Silan XLPE'nin bozunmaya karşı daha duyarlı olduğu ve peroksit XLPE'den daha heterojen bir şekilde bozunabileceği gösterilmiştir.

Shieh and Hsiao (1998) yaptığı çalışmada, düşük yoğunluklu polietilene (LDPE) viniltrimetoksisilanın aşılama reaksiyonları ile bir ekstrüzyon prosesi uygulamış ve ardından kaynamış su ile çapraz bağlanması gerçekleştirilmiştir. Örneklerin hazırlanması LDPE granülleri 75°C'de kuru azot altında silan ve peroksit ile karışım kuruyuncaya kadar karıştırılmasıyla başlanmıştır. Katalizörün etkisi üzerine inceleme yapılan örneklerle karıştırma işlemi boyunca katalizör eklenmiştir. Bu işlem yaklaşık 30 dakika sürmüş ve LDPE granüllerinin yüzeyinde veya amorf bölgelerinde düzgün silan ve peroksit dispersiyonunun sağlanmasında etkili olduğu tespit edilmiştir. Bütün bu hazırlanmış karışımlar daha sonra 20 rpm'de ve besleme bölgesinde 170°C'den 190°C'ye ve ekstrüzyon presinin kalıp bölgesinde 210°C'ye kadar değişen yüksek

sıcaklıklarda bir ekstrüzyon (50 mm çaplı tek vidalı, L / D, 19; sıkıştırma oranı, 3,5) makinesinde ekstrude edilmiştir. Silan aşılama reaksiyonları, ekstruderde ekstrüzyon işlemi sırasında meydana gelmiştir. Kullanılan silanın konsantrasyonu %0,05 iken, tüm numuneler için %2'ye (LDPE'nin yüz kısmı başına düşen kısım) kadar çıkarılmıştır. Peroksit konsantrasyonu, LDPE'ye göre yüzde 0,05, 0,1 ve 0,15 değişmiştir. Çapraz bağlama için, silan aşılansız LDPE numuneleri, çeşitli sürelerle kaynatılmış su ile reaksiyona sokulmuştur. Çapraz bağlama gerçekleşmesi için numuneler 2-6 saat kaynatılmış suda bekletilmiştir. Silan aşılansız ve silan aşılansız su ile çapraz bağlanmış LDPE'nin termal özellikleri, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetre (TGA) kullanılarak karakterize edilmiştir. DSC analiz sonuçları LDPE molekülleri üzerindeki silan graftlarının, silan aşılansız LDPE'nin işlenebileceği veya geri dönüştürülebileceği 130°C'nin altındaki nem yokluğunda termal olarak kararlı olduğunu göstermiştir. LDPE molekülleri üzerindeki silan graftları, LDPE'nin erime noktasını düşürdüğü ve yaklaşık 85°C'de bir endoterm omuzu oluştuğu ifade edilmiştir. TGA verileri, silan aşılansız LDPE'nin bozunma sıcaklığının LDPE'den daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bozunma sıcaklığındaki artışın nedeninin silan gruplarından değil, ekstrüzyon prosesinde gerçekleştirilen silan aşılama reaksiyonları sırasında peroksit ile oluşturulan çapraz bağlama reaksiyonlarından kaynaklandığı iddia edilmiştir. Silan aşılansız suyla çapraz bağlanmış LDPE, LDPE'nin suyla çapraz bağlanması esnasında faz ayrılmasından kaynaklanan çoklu erime davranışını göstermiştir. Faz ayrımı, birincisi yaklaşık 94°C'de diğeri de yaklaşık 107°C'de olmak üzere iki erime noktasına neden olduğu bulunmuştur.

Silan aşılansız LDPE'nin su ile çapraz bağlama reaksiyonlarının hızını ve derecesini etkileyen faktörleri araştıran Shieh *et al.* (2001) silan aşılansız LDPE numunelerini, %5'lik dikünil peroksit ve çeşitli miktarlarda (yüzde 1, 3 ve 5 olmak üzere) viniltrimetoksisilanın LDPE'nin eriyik ekstrüzyonuyla hazırlamıştır. Ekstrüder (çapı 50 mm tek vidalı), 20 dev/dak'lık bir hızda ve sıcaklık aralığı besleme bölgesinde 170°C'den 190°C'ye ve kalıp bölgesinde 210°C sıcaklık aralığında çalıştırılmıştır. Ekstrüzyon sonucu elde edilen silan aşılansız LDPE peletleri daha sonra iki paslanmaz çelik levha arasına konularak film numuneleri yapmak için 140°C'de 2 dakika

sıkıştırılmıştır. İki paslanmaz çelik levha arasına yerleştirilmiş bir ara parça ile film numunesinin kalınlığı kontrol edilmiştir. Daha sonra 0,53 ve 1,02 mm kalınlıklarda film numuneleri, çapraz bağlanma reaksiyonları gerçekleşmesi için belirli bir süre sabit bir sıcaklıkta (60, 70, 80, 90 ve 100°C dahil) suya daldırılmış ve karşılaştırma amacıyla, 0.53 mm kalınlıktaki numune, çapraz bağlama reaksiyonları yapmak için 80°C'deki bir fırında, %35 ve %77'lik sabit bağıl nemle, yukarıdaki örneklerle aynı süre bekletilmiştir. Su ile çapraz bağlanmış numunenin jel içeriği zamana, sıcaklığa ve su miktarına bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir. Jel içeriği ve çapraz bağlanma süresi arasındaki ilişki, numunenin kalınlığı ve morfolojisine ve numunedeki silan aşılmasına bağlı olduğu bulunmuştur. Çapraz bağlama oranları ve sonuçtaki jel içeriği, numunenin kristalin bileşeninin içeriği ile ters orantılıdır ve çapraz bağlanma reaksiyonlarının, esasen, numunenin amorf alanında meydana geldiği düşünülmektedir. Yüksek jel içerikli numuneler için, numunelerin kristalleşmeleri, jel içeriği %40'dan daha yüksek olduğunda çapraz bağlanma önemli ölçüde artmış ve numunelerin jel içeriği ile çapraz bağlanma süreleri arasında ikili bir ilişki ortaya çıkmıştır. Düşük sıcaklıklarda, çapraz bağlama reaksiyonlarının hız belirleme basamağı, viniltrimetoksi gruplarının hidrolizi ve müteakip yoğunlaşma tepkimelerinden ziyade suyun difüzyonu olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte, numunelerde yüksek sıcaklık ve fazla miktarda silan aşılama oranları için, kimyasal reaksiyonların çapraz bağlama sürecine hâkim olduğu ve çapraz bağlama reaksiyonlarının toplam aktivasyon enerjisinin ise numunenin kalınlığına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Fabris *et al.* (2004), yaptıkları çalışmada düşük yoğunluklu polietilenin (LDPE) viniltrioksosilan (VTES) ile kimyasal modifikasyon üzerine çalışmışlardır. Eriyik reaksiyonlar bir karıştırıcı içerisinde peroksidin termal ayrışmasıyla başlatılmıştır. Fonksiyonelleştirme derecesi, FT-IR ve Rutherford geri yansıtımlı spektrometresi ile belirlenmiştir. VTES ve peroksit konsantrasyonları yüksek dönüşüm oranına sahip, ağırlıkça %86'ya kadar yükselirken, işlevselleştirme derecesinin arttığı doğrulanmıştır. Peroksit yokluğunda fonksiyonelleştirme gözlenmemiştir. İşlevselleştirilmiş ürünler, ana homopolimerden jel içeriği ve daha düşük kristallik gösterdiği ve bunun da stres / şekil değiştirme davranışını etkilediği gözlemlenmiştir. Modifiye PE'de akma gerilmesi,

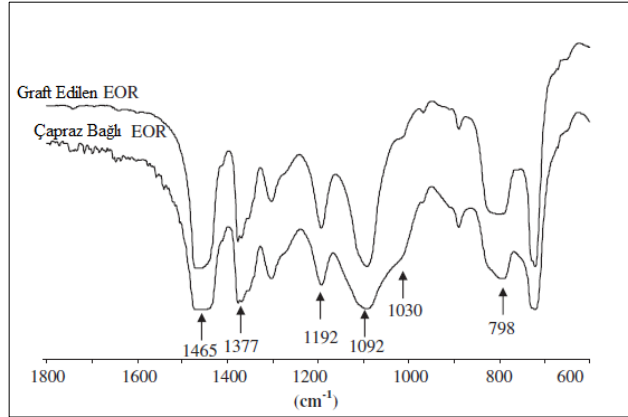
kopma uzaması ve elastisite modülünün azaldığı yapılan karakterizasyonlardan anlaşılmıştır.

Bengtsson *et al.* (2005) tarafından, odun talaşı ve polietileninin çapraz bağlı kompozitlerinde silan teknolojisinin kullanılması araştırılmış ve viniltrimetoksisilan aşılanmış yüksek yoğunluklu polietilen ve odun talaşı ilaveli kompozitler çift vidalı bir ekstruderda hazırlanmıştır. P-ksilen ekstraksiyonu ile jel içeriği analizi, doğrusal matrise kıyasla çapraz bağlanmış odun talaş ilaveli örneklerde daha yüksek jel içeriği ortaya çıkarmıştır. Çapraz bağlanmış kompozitlerin mekanik analizi, artan miktardaki odun talaşı ile artan gerilme mukavemetini göstermiştir. Bu da, matris ile odun talaşı arasındaki gelişmiş yapışmanın bir göstergesi olabileceği savunulmuştur. Sertlik, odun talaşı arttıkça artarken gerginlik azalmıştır. Çapraz bağlanmış plastiklerin ve kompozitlerin, mekanik ve termal analizi, C-geçişinde, lineer plastiklerle karşılaştırıldığında kompozitlerin daha yüksek sıcaklığa doğru kaymadığını göstermektedir. Kısa süreli sünme deneyleri, artan miktarda odun talaşı ile birlikte sünme deformasyonunun azaldığını göstermektedir. Kompozitlerin çapraz bağlanması sünme deformasyonunu daha da azaltmıştır. Su ile çapraz bağlama deneyi, ardından gerilme testi, çapraz bağlanmış bileşiklerin, çapraz bağlı olmayanlara kıyasla, su alımına daha az duyarlı olduğunu göstermiştir. Buna ilaveten, çapraz bağlı kompozitlerin gerilme mukavemetindeki azalma, çapraz bağlı olmayan kompozitler kadar önemli olmadığı ortaya konulmaktadır. Taramalı elektron mikroskopisi, çapraz bağlanmış kompozitler için plastik ile odun talaş arasında iyi uyum ve yapışma olduğunu ortaya koymuştur.

Sirishin and Chimdist (2006), tarafından yapılan çalışmada silan ve su ile çapraz bağlanmış etilen-okten kopolimeri (EOR), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ile karıştırılmış çapraz bağlanma derecesi, üç farklı teknik kullanılarak araştırılmıştır. Bu teknikler; geleneksel jel içeriği tayini, çözücü uzaklaştırma faktör yöntemi ve kızılötesi analizidir. Çeşitli EOR / LDPE karışımları, iç içe geçmiş çift vidalı ekstrüzyon (PRISM TSE 16, Staffordshire, UK) ile eritilerek hazırlanmıştır. Çıkış sıcaklığı 160-200°C aralığında, dönüş hızı ise 170 dev/dak'da sabit olarak ayarlanmıştır. Karışımlardaki

LDPE konsantrasyonları (ağırlıkça) 0, 10, 30, 50 ve 100 olarak belirlenmiş ve EOR karışımlarının silan aşılama reaksiyonu, birlikte dönen bir çift vidalı ekstrüzyon makinesi (PRISM TSE16, Staffordshire, UK) kullanılarak erimiş halde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda kullanılan peroksit ve silan konsantrasyonları, sırasıyla, ağırlıkça %0.10 ve %5,0 olarak belirlenmiş ve besleme bölgesinden kalıp bölgesine 160, 200, 170, 170 ve 170°C'lik bir sıcaklık profili ile 30 devir/dakikalık bir dönüş hızı kullanılmıştır. Toplam reaksiyon 5 dakika içinde tamamlanmıştır. Bu durum yan reaksiyon olarak peroksidin indüklediği çapraz bağlama pahasına yüksek bir aşılama verimliliği sağlamıştır. Silan-su çapraz bağlama reaksiyonu gerçekleştirmek için, aşılama numuneleri 70°C'de sıcak suya belirli bir süre daldırılmıştır. Bu çalışmada aynı zamanda, çapraz bağlanma reaksiyonunu hızlandırmak için hiçbir katalizör kullanılmamıştır.

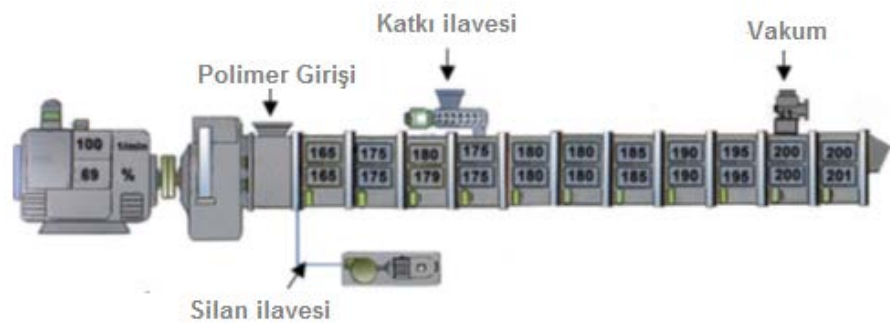
Bu tekniklerden elde edilen sonuçlar, çapraz bağlanma derecesinin çapraz bağlanma süresinin artmasıyla arttığı ve malzemelerin kristalinitesini artmasıyla azaldığını gösterir. Jel içeriğinin ölçülmesi, çapraz bağlanma derecesinde sonuç elde etmek için doğrudan bir yol olmasına rağmen, zaman alıcıdır ve ekstraksiyon için büyük miktarda çözücü kullanır. Ayrıca, düşük çaplı çapraz bağlı numunelerin jel içeriğini analiz ederken çok dikkatli olunmalıdır. Şekil 2.1'den anlaşıldığı üzere, EOR'un karakteristik pikleri EOR'un metil ve metilen gruplarının C-H bükülme titreşimlerine karşılık gelen pikler sırasıyla 1377 ve 1465 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Aşılama örneklerinin trimetoksisilan (Si-OCH_3) gruplarına karşılık gelen üç tepe noktası 798, 1092 ve 1192 cm^{-1} 'de görülebilir. Çapraz bağlama reaksiyonu gerçekleştikten sonra, 1092 cm^{-1} 'de daha büyük Si-OCH_3 bandında bir omuz olarak görülen, 1030 cm^{-1} 'de siloksanın (Si-O-Si) karakteristik zirvelerinden çapraz bağlanma bulguları görülmektedir.



Şekil 2.1. Aşılanmış ve çapraz bağlı EOR'nin FTIR spektrumları (Sirisinha and Chimdist 2006)

FTIR verilerinin analizi silan çapraz bağlanmış malzemelerdeki çapraz bağ değişimlerinin belirlenmesini ve silan-su çapraz bağlanma reaksiyonunun ilerlemesi hakkında anlamlı bilgiler vermektedir.

Bengtsson and Oksman'ın (2006a) yapmış oldukları bir çalışmada, silan aşıllı çapraz bağlı bileşiklerin proses optimizasyonu ve mekanik özelliklerinin değerlendirilmesi üzerine odaklanmıştır. Proses optimizasyonu, uygun bir işleme yönteminin seçilmesini ve optimum silan ilavesi seviyesinin bulunmasını içermektedir. Silan aşılanmış kompozitler, kompozitlerdeki çapraz bağlanma derecesini nasıl etkilediğini incelemek için farklı nem ortamlarına maruz bırakılmıştır. Farklı miktarlarda viniltrimetoksisilan içeren çapraz bağlanmış kompozitler, Şekil 2.2'de gösterilen çift vidalı ekstruder kullanılarak bir ekstrüzyon işlemiyle üretilmiştir.



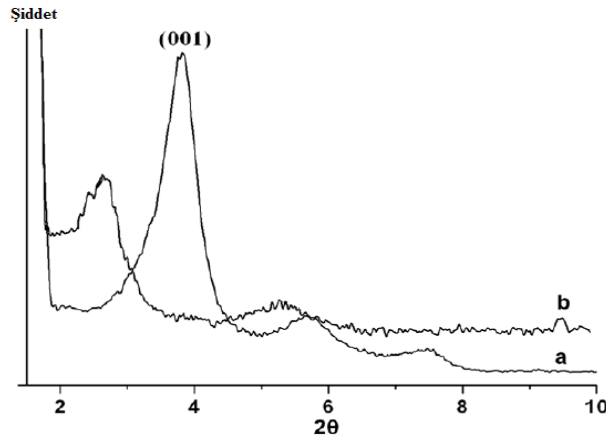
Şekil 2.2. Çift vidalı ekstruder bölümleri ve bu bölümlerin sıcaklık değerleri (Bengtsson and Oksman 2006a)

Çalışmada, jel içeriği ve şişme deneyleri, bir nem odasında depolanan kompozitler için en yüksek çapraz bağlanma derecesinin bulunduğunu ortaya konulmuştur. Çapraz bağlı kompozitler, silan ilavesi yapılmayan kompozitlere kıyasla üstün tokluk, darbe mukavemeti ve sünme özellikleri göstermiştir. Diğer taraftan, elastisite modülü, çapraz bağlanmış örneklerde çapraz bağlanmamış olanlara göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Örneklerin, diferansiyel tarama kalorimetresi ile karakterizasyonu sonucunda çapraz bağlanmış numunelerin, çapraz bağlanmamış olanlara kıyasla daha düşük bir kristallik gösterdiği bulunmuştur.

Bengtsson and Oksman (2006b) tarafından yürütülen çalışmada, polietilen-odun talaşı kompozitlerinin çapraz bağlanmasında silan teknolojisinin kullanımı incelenmiştir. Kompozitler, çift vidalı ekstruder kullanılarak tek aşamalı bir prosesle üretilmiştir. Bileşikler bir nem odasında ve oda sıcaklığında depolanmış ve nemliliğin çapraz bağlanma derecesine etkisi araştırılmıştır. Çapraz bağlanmış kompozitler, çapraz bağlanmamış kompozitlere kıyasla gelişmiş tokluk ve sünme özelliklerini göstermiştir. Young modülü, çapraz bağlanmış örneklerde çapraz bağlanmamış olanlardan daha düşük olarak bulunmuştur. Numunelerdeki çapraz bağlanma reaksiyonunu incelemek için FTIR analizi yapılmıştır. Silisyum sinyalinin X-ışını haritasında kompozitlerdeki silanın yerini bulmak için gerçekleştirilmektedir. Bu çalışma, silanın bir kısmının polietilen ve odun talaşına aşılandığını, böylece odun talaşının kimyasal bağlarla (kovalent ve hidrojen bağlanması) matriste çapraz bağlanmış bir ağ oluşturduğunu ortaya koymuştur. Silanın diğer kısmı reaksiyona girmeden kalmış ve sisteme karışmış olabileceği tahmin edilmiştir.

Lu *et al.* (2006) tarafından yürütülen çalışmada, lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE), viniltrimetoksisilan (VTMS), organik modifiye montmorillonit (OMT) ve dikumil peroksit (DCP) reaktif ekstrüzyonu ile silan aşılansız polietilen/OMT nanokompozitleri (VTMS-g-PE/OMT) hazırlanmıştır. VTMS-graft edilen-LLDPE/OMT nanokompozitler (VTMS-g-PE/ OMT) ; 160-200°C sıcaklık aralığında çift vidalı ekstruderde (TE-35, Jiangsu, China) reaktif ekstrüzyon ile LLDPE'den (80°C'da 12 saat kurutulmuş) %1 DCP, %2 VTMS ve %5 OMT ile hazırlanmıştır.

Ekstrude edilmiş örnekler pelet haline getirilerek 80°C'de kurutulmuştur. Elde edilen peletler 1 mm kalınlığında tabakalara sıkıştırılmıştır. Graft polimerin ve onun nanokompozitinin morfolojisi ve termal özellikleri X-ray difraksiyon (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), Fourier transfer infrared (FTIR) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edilmiştir. Şekil 2.3'te OMT ve VTMS-g-PE/OMT nanokompozitler için XRD grafiği verilmektedir.



Şekil 2.3. (a) OMT ve (b) VTMS-g-PE/OMT nanokompozitler için XRD örnekleri (Lu *et al.* 2006)

Nanokompozit örneği ve OMT 2,5 nm'den 3,4 nm'ye artan d-mesafesi ile tipik interkale yapıyı ortaya koymuştur. Şekil 2.4'te VTMS-g-PE / OMT numunelerinin TEM görüntüleri, polimerik matris boyunca kil taktoidlerinin iyi dağılmış olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.4. VTMS-g-PE/OMT nanokompozitlerinin TEM görüntüsü (Lu *et al.* 2006)

Diğer sonuçlardan; FTIR spektrumu PE zincirlerinin kimyasal olarak OMT katmanlarına bağlandığını; TGA eğrileri nanokompozitin VTMS graft LLDPE veya LLDPE'den daha yüksek bir termal oksidatif stabilite sergilediğini ortaya koymuştur. Termal özelliklerin artışı silan graft reaksiyonunda PE makro molekülleri ile OMT katmanları arasındaki kimyasal bağların oluşumuna ve termal oksidatif bozunma sırasında OMT yüzeylerine PE makro moleküllerinin in-situ graftının gerçekleşmesine atfedilmiştir.

Ziaie *et al.* (2007) tarafından yürütülen çalışmada, sıcak baskı sistemi kullanılarak düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) tabakalar hazırlanmıştır. Her set, farklı soğutma oranı prosedürlerinde yapılan, hızlı soğutma, açık havaya maruz bırakma ve kristallik etkilerini araştırmak için 0°C'de suya maruz bırakılması adı altında üç alt gruptan oluşmaktadır; Numuneler bir Rhodotron hızlandırıcı sistemi kullanılarak 0-370 kGy dozaj aralığında 10MeV elektron ışını ile ışınlanmıştır. Tüm numunelerin elektriksel özelliklerinde bozulma gerilimi, yüzey ve hacim direnci gibi değişkenlikler ölçülmüş ve doz değerlerine göre grafikleştirilmiştir. Radyasyonla oluşturulan çapraz bağlanma ve soğutma prosedürü etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmadan;

- Işınlama dozunun arttırılması, 10 MeV elektron ışını ile ışınlanmış LDPE ve HDPE numunelerinin yüzey ve hacim direncini değiştirmeyeceği,
- Kristallik oranının arttırılması, 10 MeV elektron ışını ile ışınlanmış LDPE ve HDPE numunelerinin yüzey ve hacim direncinde bir azalmaya yol açacağı,
- Işınlama dozunun arttırılması dielektrik mukavemetini önemli ölçüde değiştirmeyeceği,
- Kristallik oranının değişmesi, dielektrik mukavemetini etkilemeyeceği,

bulunmuştur.

Barzin *et al.* (2007) tarafından yürütülen çalışmada, peroksit, radyasyon ve silan ile çapraz bağlama gibi farklı polietilen çapraz bağlama yöntemleri arasında, silan esaslı

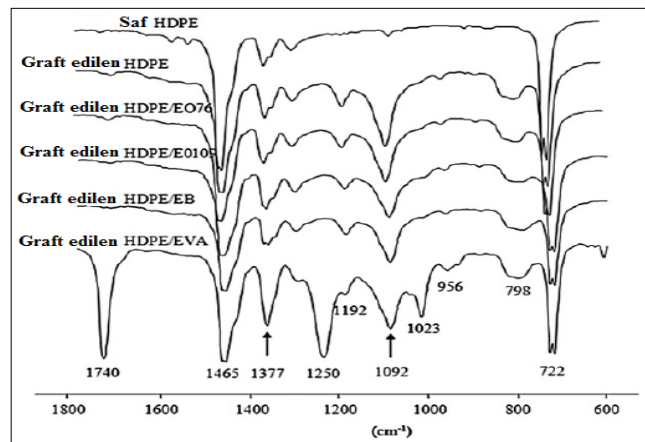
yöntemler, ürünün proses basitliği ve üstün özellikleri nedeniyle kablo izolasyonu ve sıcak su borusu malzemelerinin üretilmesi için en uygun yöntem olduğunu savunulmuştur. Silan aşılama su ile çapraz bağlı polietilenin bazı elektriksel, termal ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca silan aşılama ve jel içeriğinin düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) hacim direnci, gerilme özellikleri ve erime davranışına etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar, hacim direncinin artan jel içeriğiyle arttığını göstermektedir. Aşılama seviyesi ve jel içeriği arttıkça kırılma stresi artarken kopma uzaması, aşılama ile arttığı ve jel içeriği ile azaldığı görülmüştür. Yüksek sıcaklık gerilim özellikleri, çapraz bağlı polietilenin (XLPE) yüksek sıcaklıkta LDPE'den daha kararlı olduğunu ortaya koymuştur. Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) analizinde, faz ayrımı nedeniyle XLPE için geniş bir endotermik eğri verdiği bulunmuştur. Erime noktası ve kristalin yüzdesi artmış aşılama seviyesi ve jel içeriği ile azalmıştır. Karbon siyahının XLPE'ye dâhil edilmesi, hacim direncini ve kristalleşme derecesini azaldığı belirlenmiştir.

Rezanejad ve Kokabi (2007) tarafından, çapraz bağlı düşük yoğunluklu polietilen (XLDPE) gibi şekil bellekli polimerlerin (SMP), geçici şekilden ısıtma üzerine orijinal (kalıcı) şekle dönüşebilmesi üzerine bir çalışma yürütülmüştür. Şekil bellekli alaşım (SMA) ve şekil bellekli seramik (SMC) ile karşılaştırıldığında SMP, daha düşük sertliğe sahip olduğu, bu nedenle, bir işletici olarak kullanıldığında daha düşük geri kazanım kuvveti ürettiği açıklanmıştır. Ayrıca, geleneksel mikro dolgu maddeleri ile SMP takviye edildiğinde dolgu malzemesinin yüksek ağırlık fraksiyonu (%20-30) nedeniyle şekil bellek efektini genellikle kaybettiğinden dolayı bu dezavantajların üstesinden gelmek için nanokiller kullanılmıştır. Akıllı hale gelen nanokompozit, düşük kil oranlarında (%0-10) bile, daha yüksek modul kuvveti ve daha yüksek geri kazanım kuvveti gibi özellikleri ortaya koymaktadır. Bu çalışmada modifiye montmorillonitin mekanik ve şekil bellek özelliklerine etkisi ve şekil belleğinde çapraz bağlanmış düşük yoğunluklu polietilenin kuvvet oluşumu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, nanokompozitlerde organokil arttıkça elastikiyet modülü, geri kazanım sıcaklığı, geri kazanım kuvveti ve kuvvet geri kazanım hızının arttığını, ancak nihai geri kazanım gerginliğinin oldukça az bir şekilde azalttığını göstermiştir.

Silan ile çapraz bağlanmış odun-termoplastik kompozitler üretirken odun talaşı nem içeriğinin çapraz bağlanma derecesini nasıl etkilediğinin incelenmesi amacıyla Grubbström, ve Oksman (2009) tarafından yapılan çalışmada, çapraz bağlanmış kompozitler, odun talaşı ve polietilenin birleştirme işlemi sırasında bir silan çözeltisi ilave edilerek hazırlanmıştır. Önceden kurutulmuş ve kurutulmamış odun talaşının çapraz bağlanmış kompozitleri hazırlanmış ve çeşitli muhafaza koşullarında çapraz bağlanma dereceleri belirlenmiştir. Yapısal ve özellik ilişkileri kurmak için çapraz bağlı kompozitlerin mekanik özellikleri ve snme tepkileri test edilmiştir. Sonuçlar, apraz bağlanmamış kontrol örneklerine kıyasla tüm çapraz bağlanmış bileşiklerin daha yüksek mukavemet ve daha düşük sünme tepkileri gösterdiğini ortaya koymuştur. Bununla birlikte, çapraz bağlama derecesi ve oranı, nem muamelesi sırasında daha büyük miktarda nem mevcut olduğunda daha düşük olduğu ortaya çıkmıştır. Yüksek nem oranına sahip odun talaşı kullanıldığında silan aşılama veriminin daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

Geri dönüşümden elde edilmiş düşük yoğunluklu polietilen odun kompozitlerinin silan kullanılarak çapraz bağlanmasını ve kompozitlerin özelliklerine etkisini incelemek amacıyla Grubbström *et al.* (2010) yapmış olduğu çalışmada LDPE'nin çapraz bağlı kompozitleri araştırılmıştır. Kompozitler; tek adım çift vidalı ekstrüzyon prosesinde üretilmiş ve silan-peroksit solüsyonu ekstruder içine pompalanmıştır. Kompozit yapı ve özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamak için çapraz bağlanma derecesi, mekanik özellikler, kısa süreli sünme ve çapraz bağlanma özelliği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, çapraz bağlı kompozit malzemenin mukavemet, tokluk ve snme direncinin, çapraz bağlı olmayan kompozitlerle karşılaştırıldığında iyileştiğini ortaya koymaktadır. Eğilme mukavemeti, çapraz bağlanmamış numunelere kıyasla iki katına çıkarken sünme geriliminin azaldığı tespit edilmiştir. Oda koşullarında depolanan çapraz bağlanmış bileşikler yüksek mukavemeti gösterirken, bir nem odasında depolanan örnekler, daha yüksek bir çapraz bağlanma derecesine neden olmuştur. FTIR spektroskopisi, odun ve polietilen arasındaki silan köprülerinin oluşmasını ve dolayısıyla odun ve LDPE arasındaki ara yüzey etkileşimini geliştirdiğini göstermiştir. Silan çözeltisindeki düşük peroksit konsantrasyonunun, işlem sırasında istem dışı çapraz bağlanmayı sınırlandırmak için tercih edilen bir bileşim olduğu gösterilmiştir.

Sirishina *et al.* (2010), tarafından yüksek yoğunluklu polietilen'e (HDPE) başlatıcı dikumil peroksit kullanılarak vinil trimetoksisilan ile eritilerek aşılama gerçekleştirilerek silan taşıyıcı (carrier) olarak üç tip etilen kopolimeri kullanılmış ve HDPE'nin silan aşılama ve su ile çapraz bağlanmasına yardımcı olma yetenekleri araştırılmıştır. Deneysel prosedür; ağırlıkça %20 silan taşıyıcıları içeren saf HDPE ve HDPE numunelerinin silan aşılması, bir Haake rheomix karıştırıcı (Rheocord 90, Münih, Almanya) ile erimiş halde gerçekleştirilmiştir. Polimerler önce ağırlıkça %5 VTMS ve ağırlıkça %0,1 DCP ile karıştırılmış ve elde edilen karışımlar azot atmosferi altında kapalı bir kapta 24 saat bekletilmiştir. Bu karışımların silan aşılması, 60 rpm'lik bir karıştırma hızı kullanılarak 7 dakika boyunca 170°C'de karıştırıcı bölmesinde gerçekleştirilmiştir. Bu koşullar altında, polimerlerin peroksitle çapraz bağlanmasından gelen bir yan reaksiyon en aza indirilebilmiş ve aşılınmış ürünlerdeki çözünmez içerik veya jel %0.07'den daha az olması sağlanmıştır. Aşılınmış ürünler daha sonra 190°C'de 5 mm'lik bir basınç altında 15 MPa'lık bir basınç altında 1 mm kalınlığında tabakalara (gerilme ve reolojik testler için) ve 3 mm kalınlıktaki tabakalara (HDT testi için) sıkıştırılmış şekilde kalıplanmıştır. Aşılınmış numunelerin çapraz bağlanması, kalıplanmış numuneleri sıcak suda 70°C'de farklı bir süre bekletmek suretiyle gerçekleştirilmiştir. Numuneler banyodan çıkarıldıktan sonra, termal ve mekanik özellikleri karakterize edilmiştir. FTIR spektrumları Şekil 2.5'te verilmektedir

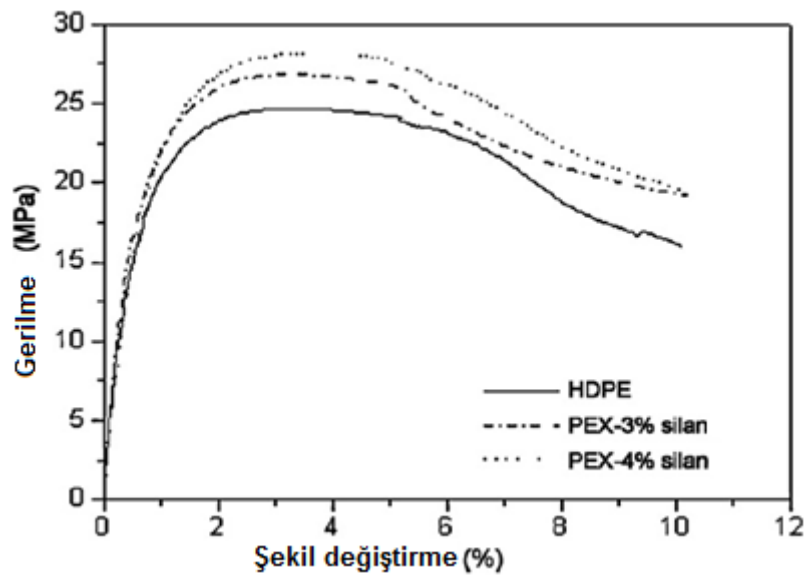


Şekil 2.5. Çeşitli HDPE örneklerinin FTIR spektrumları (Sirishina *et al.* 2010)

FTIR analizine göre, silan aşılammış numunelerde 798, 1092 ve 1192 cm^{-1} 'de metoksisilan (Si-OCH₃) gruplarının üç piki görülmektedir. Bu FTIR spektrumlarından, her numunenin aşılama indeksi değerlendirilmiş ve karşılaştırılmıştır. Çeşitli numunelerin aşılama endeksi, aşılammış polimerdeki Si-OCH₃ grubuna tekabül eden 1092 cm^{-1} bandının absorbansı ile 1377 cm^{-1} arasındaki metil grup bandının absorbansına oranı hesaplanarak belirlenmiştir. Farklı spektrumların normalleştirilmesinde dâhili referans olarak kullanılır. Ayrıca FTIR spektrumları, taşıyıcılarda emilen silan miktarında bir artışın, silan aşılama verimliliğini iyileştirmeye yardımcı olmadığını ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, jel ve reolojik sonuçlar, bu taşıyıcıların çapraz bağlanma oranını arttırdığını ve çapraz bağ ağının yoğunluğunu arttırdığını göstermektedir. Etilen vinil asetat, etilen okten ve etilen-buten kopolimerlerinden daha güçlü bir etki göstermiştir. Çapraz bağlanmış malzemelerin ısı bozulma sıcaklığı (HDT) testi ve termogravimetrik analiz (TGA) ile analizi, düz HDPE'ye kıyasla bozulma ve bozunma sıcaklıklarının yanı sıra termik aktivasyon enerjisinde belirgin bir artış olduğunu göstermektedir. Silan çapraz bağlanmanın varlığı aynı zamanda çekme testlerinde hafif bir gelişme ile sonuçlanmıştır.

Silan ile çapraz bağlanmış yüksek yoğunluklu polietilenin ekstrüzyon proses koşullarını optimize etmek amacıyla Oliveira ve Costa (2010) tarafından yürütülen çalışmada, sıcaklık aralığı ve devir gibi işlem koşullarının etkisi, akma gerilmesi ve elastik modülün mekanik özellikler vasıtasıyla değerlendirilmeye çalışılmıştır. Bu değerlendirmenin amacı mekanik özelliklerin en üst düzeye çıkarılmasını sağlamaktır. Başlangıçta, işlem farklı vida hızlarında (50, 60 ve 70 dev/dak.) Haake 9000 karıştırma bölmesinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan farklı vida hızları tork değerlerinde önemli farklılıklara neden olmadığı tesbit edilmiştir. Kararlılık bölgesinde daha düşük tork değerlerine neden olan 50 ve 60 devir/dakika vidalı hızlar, %3 ve %4 silan içeriği ile HDPE aşılamaı teşvik etmek için tek vidalı bir ekstrüzyon presinde birkaç sıcaklık aralığında birleştirilmiştir. Çapraz bağlama aşaması, malzemenin su içerisine, yaklaşık 120 °C'de kapalı bir sistemde basınç altına daldırılması ile meydana gelmiştir. HDPE ve çapraz bağlanmış HDPE (PEX) için daha yüksek akma mukavemeti ve Young modülü ile sonuçlanan proses şartı optimum kabul edilmiştir. FTIR analizi, %3 ve %4 silan ile

PEX'de siloksan çapraz bağlarının oluşumunu ortaya koymuştur. X-ışını kırınımı, analiz, bu çapraz bağların PEX kristallikte değişikliklere neden olmadığını göstermiş fakat termogravimetrik analiz ile HDPE'ye kıyasla PEX termal stabilitesinde bir artış gözlenmiştir. Çapraz bağlı HDPE'nin mekanik özellikleri de iyileştiği gözlemlenmiştir. Şekil 2.6'da saf HDPE ve farklı oranlar kullanılarak hazırlanan PEX örneklerinin gerilme-şekil değiştirme eğrisi verilmektedir.



Şekil 2.6. Saf HDPE ve farklı oranlar kullanılarak hazırlanan PEX örneklerinin gerilme-şekil değiştirme eğrisi (Oliveira and Costa 2010)

Elde edilen sonuçlar, çapraz bağlanma sonrası PEX'lerin HDPE'den daha yüksek gerilme değerleri ve daha az sünme sunduğunu göstermektedir. Bu, zincir hareketini ve akışını sınırlayan siloksan çapraz bağların varlığına ve çapraz bağlı malzemelerin daha yüksek direncinin sağlanmasıyla ilişkilendirilmiştir.

Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) için artan çapraz bağ yoğunluğuyla morfolojik, termal ve mekanik değişikliklerin araştırılması amacıyla Nilsson *et al.* (2010) yapmış oldukları çalışmada, referans LDPE ile kopolimerleştirme vasıtasıyla daha yüksek sayıda vinil grup içeren bir LDPE'yi karşılaştırmıştır. Çapraz bağlama sırasında kopolimerde iki reaksiyon (vinil gruplarının reaksiyonu ve çapraz bağlanma) aynı anda

meydana gelmiştir. Düşük miktarda peroksit ile çapraz bağlandıktan sonra, çapraz bağlamaların çoğunluğu, daha yüksek sayıda vinil grup içeren LDPE'de reaksiyona giren vinil gruplarından kaynaklanırken, referans LDPE'deki çapraz bağlar, kombinasyon çapraz bağlanmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Erime sıcaklığı, kristalleşme sıcaklığı ve kristallik derecesi, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre kullanılarak ölçülmüştür. Isıl fraksiyonasyon çalışmaları ve morfoloji çalışmaları da yapılmıştır. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre sonuçları, çapraz bağlanma yoğunluğu arttıkça morfolojide eşzamanlı bir değişiklik ile birlikte bu materyallerin özelliklerinde olumsuz bir değişme olduğu tesbit edilmiştir.

Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)/ kil ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) / kil nanokompozitleri hazırlayan Sıbeko (2012), kullanılan dikumil peroksit/viniltrietoksisilan (DCP/VTES), nanokil içeriği ve nanokilin doğasının bu nanokompozitler üzerine etkilerini araştırmıştır. LDPE, sırasıyla %1 ve %3 VTES (Sistem A) ile %0.1 DCP ve aynı miktarda VTES içeren %0.2 DCP ile reaksiyona sokularak daha sonra farklı muhtevalarda (ağırlığın %1, 3 ve 5'i,) modifiye (Cloisite 15A) ve modifiye edilmemiş (kalsiyum montmorillonit) kil ile muamele edilmiştir. HDPE nanokompozitleri, Cloisite 15A kullanılarak, Sistem A'ya göre hazırlanmıştır. Polimer kil nanokompozitleri, bir Brabender Plastograph iç karıştırıcıda eritilerek karıştırılarak hazırlanmış ve morfolojileri, termal özellikleri, mekanik özellikleri, termomekanik özellikleri ve aşılama/çapraz bağlanma derecesi karakterize edilmiştir. FTIR analizi, A Sistemindeki aşılamanın çok etkili olmadığını ve 'aşılanmış' LDPE'nin önemli miktarda aşındırmasız (saf veya hidrolize edilmiş) VTES içerdiğini açıkça göstermiştir. Bununla birlikte, Sistem B'de yeterli aşılama elde edilmiş, ancak çapraz bağlama oranı da daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. XRD ve TEM sonuçları, C15A'nın Ca^{2+} MMT'den daha fazla interkale olduğunu ve ayrıca hafifçe eksfoliye olduğunu göstermiştir. Sistem A'ya göre hazırlanan nanokompozitler interkalasyonlu yapılar gösterirken, Sistem B'ye göre hazırlananlar kısmen eksfoliye yapılar olduğu gözlemlenmiştir. DSC sonuçları, VTES aşılamanın yanı sıra, polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlanma sonucunda tabakalı kalınlığın azalmasından dolayı DCP/VTES'in varlığın her iki polimer matrisinin erime sıcaklığını ve kristallliğini

azalttığını göstermiştir. Kil ilavesi ve doğasından kaynaklanan, her iki polimerin erime sıcaklığı ve kristallliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı ortaya konmuştur. TGA sonuçları, tüm nanokompozitlerin termal stabilitesinde bir iyileşme göstermektedir; ancak, silan ile muamele edilmiş C15A nanokompozitleri, daha yüksek kil içeriklerinde daha yüksek bir bozunma hızı göstermiştir. Muamele edilmemiş nanokompozitlerin mekanik ve termomekanik özellikleri, aynı kil yüklemesinde muamele edilmiş nanokompozitlerden daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

Melo *et al.* (2015) tarafından yürütülen çalışmada, çapraz bağlı polietilen (PEX) elde etmek için çapraz bağlama maddesi olarak viniltrimetoksisilan (VTMS) ve ticari polietilen (HDPE ve LLDPE) kullanılarak, PE mikro yapısının jel içeriği üzerindeki etkisi ve nihai ürünün termal ve mekanik özelliklerinin PE'ne kıyasla VTMS kullanılarak farklı başlangıç polietilenlerinden üretilen PEX sentezi araştırılmıştır. Ayrıca yeni bir çapraz bağlayıcı ko-agent (hidroksile edilmiş sıvı polibütadien - HLPB) da kullanılmıştır. Malzemeler artan miktarda VTMS (2,5, 5,0 ve 7,5 %) ile muamele edilerek polimer zincirine katı halde silan yerleştirildikten sonra numuneler sıkıştırılarak kalıplanmıştır. Çapraz bağlanmanın ne denli gerçekleştiğini ölçmek için jel içeriği ölçümü, erime sıcaklığı ve kristallenme derecesi içinse diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılmıştır. Başlangıç polietilenin mikro yapısı, çapraz bağlamanın etkililiği ve PEX'in termal ve mekanik özellikleriyle ilişkilendirilerek açıklanmıştır. Hidroksile edilmiş sıvı polibütadien (HLPB), malzemenin mekanik özelliklerinin yanı sıra çapraz bağlanma verimliliğini de arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır.

Wang ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada, ara yüzey özelliklerini araştırmak için, ağırlıkça %1, %3 ve %5 konsantrasyonlarına sahip XLPE/SiC nanokompozitleri hazırlanmıştır. Analiz sonuçları, ağırlıkça %1 ve %3 konsantrasyonlara sahip nanokompozitlerin düzgün XLPE'den daha yüksek DC (Doğru Akım) bozulma alanına sahip olduğunu göstermiştir. Aksine, muhtemelen nanoparçacıkların aglomerasyonundan dolayı, ağırlıkça %5'lik bir konsantrasyonda daha düşük bir DC bozulma mukavemeti ortaya koymuştur. Nanoparçacık katkısı, saf XLPE'lerin üzerindeki gerçek ve sanal permitiviteyi arttırmıştır. Buna ilaveten, konsantrasyonun

artmasıyla, geçirgenlik genliğinde daha büyük bir artış gözlenmiştir. Boşluk yük davranışına dayanarak, tüm nanokompozitler alan şarj birikimini bastırabilir, ancak ağırlıkça %1'lik bir konsantrasyona sahip nanokompozit en iyi etkiyi sergilemiştir. Bununla birlikte düzgün XLPE'de elektrotların yakınındaki heteroarj birikimi gözlemlenmiş ve nanokompozit konsantrasyon %5 olarak bulunmuştur. Nanokompozit de elektrotların yakınında homo şarj birikimi gözlenmiştir (ağırlıkça %3 konsantrasyon). Bu olguyu, farklı konsantrasyonlara sahip nanokompozitlerde farklı elektron veya delik hareketliliğine yol açabilecek sık tuzaklardan kaynaklanıyor olabildiği savunulmuştur.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

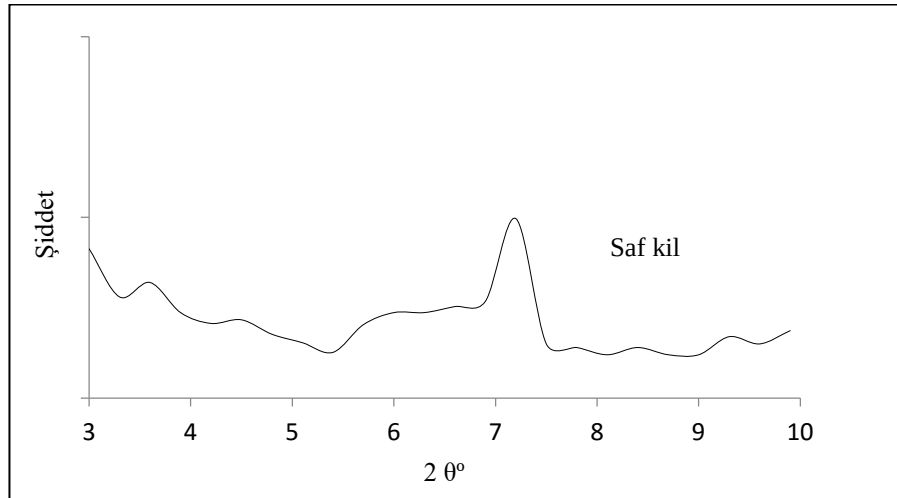
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan ham maddeler ve kimyasallar; düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) PETKİM Petrokimya Anonim Şirketinden, benzoilperoksit Aldrich firmasından, viniltrimetoksisilan Acros Organics firmasından, setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) Merck firmasından temin edilmiştir. Kimyasalların tümü analitik saflıktadır.

3.2. Kil

XLPE nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan 2:1 tabakalı yapıya sahip Na Montmorillonit (MMT) kil örneği Çankırı ilinden temin edilmiş ve saflaştırılarak kullanılmıştır.

Kil örneğinin X-ray difraksiyonu (XRD) Şekil 3.1’de, X-ray Floresansı ile belirlenen kimyasal bileşimi Çizelge 3.1’de ve elek analizi sonuçları Çizelge 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Na MMT’nin XRD difraktogramı

Smektit grubu 2:1 tabakalı yapıya sahip MMT'in karakteristik piki şekilde verilen difraktogram'a göre 7,19°'de (d mesafesi 1,23 nm) görülen pike aittir (Jiang 2006; Korucu 2010).

Çizelge 3.1. Montmorillonit'in XRF analiz sonuçları

Bileşen	%
SiO ₂	59,3200
Al ₂ O ₃	17,1900
Fe ₂ O ₃	05,9490
MgO	03,6320
CaO	02,2110
Na ₂ O	01,6670
K ₂ O	00,9732
TiO ₂	00,7436
SO ₃	00,5068
Diğer	07,8074

Çizelge 3.2. MMT'in tane boyutu dağılımı

Kil Yüzdesi (%)	ASTM tane boyutu
50,9420	>150 µm
23,3460	150-106 µm
24,6000	85-38 µm
00,6340	<38 µm
00,4620	106-85 µm

Çalışmada kullanılan yüzey aktif maddenin (CTAB) kimyasal özellikleri Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. CTAB’ın kimyasal özellikleri

Kimyasal adı	Hexadecyltrimethylammonium bromide
Formülü	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$
Molar Kütlesi	364,48 g/mol
CMC	$9,10^{-4}$ mol/L (328 mg/L)

Deneylerde kullanılan hidrokarbon örneğinin özellikleri Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Hidrokarbon örneğinin kısa analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri

Bileşen	(%)
C	83,42
H	11,93
N	0,80
S	1,48
Kül	0,031
Yoğunluk(15°C), kg/m ³	990,7
Kalori değeri, MJ/kg	42,74
Parlama noktası, °C	105,8

3.2.1. Kilin saflaştırılması

Çankırı ilinden temin edilen ham kil örneği mekanik olarak öğütülerek 200 mesh’lik bir elekten geçirildi. Quartz gibi ağır, camsı ve sert safsızlıkların çöktürülerek uzaklaştırılmasını sağlamak amacıyla; 1,5 kg kil örneği üzerine 1,2 L saf su ilave

edilerek hazırlanan kil süspansiyonu, 1 saat oda sıcaklığında mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra mezürlere doldurularak 24 saat beklemeye bırakıldı. Mezür de dibe çöken safsızlıkların ayrılması için üst kısımdaki kil içeren faz, başka bir mezüre aktarıldı. Bu kısım üzerinde aynı işlemler ilk tekrarda 2L ve diğer tekrarlarında 1 L saf su ilave edilmek üzere 4 kez tekrar edildi. Saflaştırılan örnek oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı (Carrado *et al.* 2006). Son olarak kurutulmuş örnek öğütüldükten sonra 200 mesh'lik elekten geçirilerek deneylerde kullanılmak üzere kapalı bir kapta muhafaza edildi.

3.2.2. Kilin katyon değişim kapasitesinin (CEC) belirlenmesi

Çalışmada kullanılan kilin katyon değişim kapasitesi, metilen mavisi yöntemi ile belirlenmiştir (Güneş 2015).

Metilen mavisi yöntemi ile, 0,5 gram kil örneği, 0,01M'lık 100 ml metilen mavisi çözeltisiyle 24 saat oda sıcaklığında çalkalandı ve santrifüj edildi. Süpernatanttan 0,1 mL'lik bir kısım alınarak saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. UV-VİS Spektrofotometresi kullanılarak süpernatant çözeltideki metilen mavisi konsantrasyonu 666 nm dalga boyu olarak ölçüldü. Hesaplamalar sonucunda kullanılan kilin katyon değişim kapasitesi (CEC) yaklaşık 147,9 meq/100g olarak bulundu.

3.3. DeneySEL Kısım

3.3.1. Hidrokarbon katkıli organo-killerin hazırlanması

Daha yüksek hidrofobisiteye sahip organokil elde etmek için Gürses ve diğerleri (2009) tarafından geliştirilen yöntemle, hidrokarbon katkıli organokil hazırlandı. Bunun için; 50 L 240 ppm CTAB çözeltisine 40,5 g hidrokarbon eklendi ve 150 rpm'de 30 dakika süreyle dispers edildi. Daha sonra, bu karışıma 100 g ham kil örneği eklenerek 60 rpm karıştırma hızında 30 dakika süreyle karıştırıldı. Süspansiyonların süzülmesiyle elde

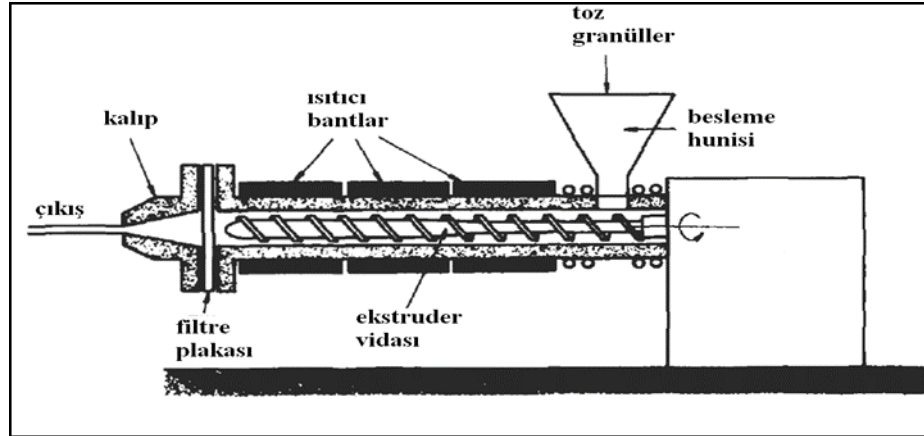
edilen hidrokarbon katkılı organokil 24 saat süreyle 110°C’de kurutuldu ve öğütülerek sonraki deneyler için desikatörde saklandı.

3.3.2. Çapraz bağlı polietilen hazırlanması

Çapraz bağlı polietilen hazırlanması için; BPO (%1, 0,75 ve 0,5 w/w), LDPE granülleri ile karıştırıldı. Karışım yaklaşık 2 saat boyunca 105°C’ye ayarlanmış etüvde bekletildi. Etüvden çıkarılan örnekler mekanik karıştırıcı kullanılarak 500 rpm’de yaklaşık 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra VTMS (%2, 3 ve 3,5 w/w) ilavesi yapılarak yine mekanik karıştırıcı altında 500 rpm’de yaklaşık 15 dakika karıştırıldı (Çapraz bağlı polietilen kil nanokompozitlerinin hazırlanması bu aşamada kil ilavesi yapılarak gerçekleştirildi.). Hazırlanan karışım ekstrüzyon için ekstruder’in besleme ünitesine yüklendi. Preslenerek hazırlanan örnekler çapraz bağlanmanın tamamlanması için kaynayan suya farklı süreler (4, 6, 8, 10, 12 ve 14 saat) boyunca daldırıldı. Son işlemin yapılmasından sonra örnekler desikatörlere alınarak karakterizasyon için saklandı.

3.3.3. Polimer/kil nanokompozitlerin hazırlanması

Polimer/kil nanokompozitleri, özel imalat tek vidalı ekstruder kullanılarak eriyik karıştırma yöntemiyle (170-190°C) hazırlanmıştır. Bu amaçla; farklı oranlarda BPO, VTMS ve organokil, lineer düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ile karıştırılarak Şekil 3.2’de verilen besleme ünitesine yüklenmiştir. Çıkış kısmından alınan örnekler preslenerek kalıplanmıştır. Sentezlenen nanokompozit örneklerinin kodları, ihtiva eden kimyasal oranları, organokil miktarları ve kaynama süreleriyle birlikte Çizelge 3.5’te verilmiştir.

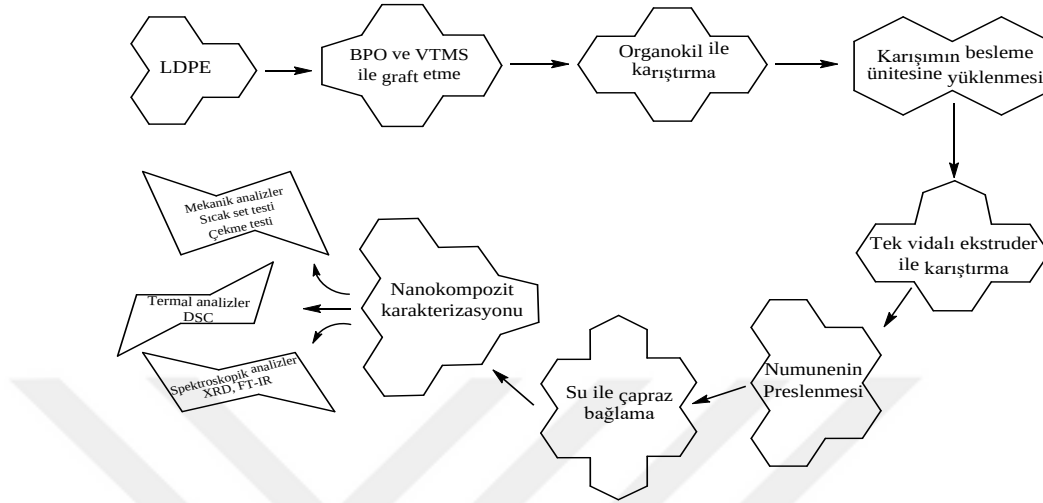


Şekil 3.2. Tek vidalı ekstruderin şematik gösterimi

Çizelge 3.5. Sentezlenen örneklerin kodları

Polimer	BPO İçeriği (%w/w)	VTMS İçeriği (%w/w)	Kil İçeriği (%w/w)	Kaynatma Süresi (saat)	Örnek Kodu
LDPE	1	2	0	8	XLPE1
LDPE	1	2	3	8	XLPEOC1
LDPE	0,75	2	3	8	XLPEOC2
LDPE	0,5	2	3	8	XLPEOC3
LDPE	1	3	3	8	XLPEOC4
LDPE	1	3	0	8	XLPE2
LDPE	1	3,5	3	8	XLPEOC5
LDPE	1	3,5	0	12	XLPE3
LDPE	1	3,5	0	14	XLPE3-1
LDPE	1	3,5	0	10	XLPE3-2
LDPE	1	3,5	0	8	XLPE3-3
LDPE	1	3,5	0	6	XLPE3-4
LDPE	1	3,5	0	4	XLPE3-5
LDPE	1	3,5	1	8	XLPEOC6
LDPE	-	-	-	-	LDPE
Ticari-XLPE	-	-	-	8	T-XLPE
LDPE	-	-	3	-	LDPEOC

Nanokompozit örneklerin hazırlanmasına ait akım şeması Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. XLPE organofil nanokompozit örneklerinin sentezine ait akım şeması

3.4. Yapısal, Termal, ve Mekanik Analizler

3.4.1. Morfolojik analiz

Çalışmada hazırlanan nanokompozit örneklerin morfolojik analizlerinde yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu kullanılmıştır.

3.4.1.a. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM)

TEM cihazının prensibi örneklerin içinden geçirilen yüksek enerjili elektronlar yardımıyla görüntü alınmasına dayanır. 1930'larda Max Knoll ve Ernst Ruska tarafından yapılan çalışmaların sonucu ortaya çıkmıştır. Optik mikroskoba kıyasla geçirimli elektron mikroskobu ile çok daha küçük ayrıntıları görüntüleme başarılmıştır. Özellikle HRTEM atomik ölçekte çözünürlük sağlamaktadır. Yaygın olarak polimer-kil nanokompozitlerin morfolojik karakterizasyonunda kullanılan HRTEM, özellikle polimer matriste kil dağılımının karakteristiklerini belirlemek için kullanılmaktadır.

(Sıbeko 2012). Bu çalışmada örneklerin toz halleri JEOL JEM-2100F cihazı (HRTEM) ile 200kV altında incelenmiştir.

3.4.2. Spektroskopik analiz

Çalışmada hazırlanan nanokompozit örneklerin spektroskopik analizleri XRD ve FTIR analizleri ile yapılmıştır.

3.4.2.a. X-ray difraksiyonu (XRD)

X-ray difraksiyonu, kristal örgüde dizilmiş olan atomların X ışınlarını yansıtmaları ve bu ışınların yoğunluğunun belirlenmesine dayanmaktadır. Hazırlanan nanokompozit örneklerinin XRD difraktogramları Cu K α (λ :1,5404) radyasyon kaynaklı Rigaku marka SmartLab model cihaz kullanılarak incelenmiştir. XRD difraktogramları $2\theta=0-30^\circ$ tarama aralığında ve $2^\circ/\text{dakika}$ 'lık tarama hızında katı halindeki örneklerden elde edilmiştir.

3.4.2.b. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

İnfrared spektroskopisi örneklerin infrared ışınlarını absorblaması esasına dayanmaktadır. Yaygın olarak yapısal analizlerde kullanılan bir spektroskopi tekniğidir. Polimer ve kil titreşim piklerinin değerleri ve kaymaları göz önünde bulundurularak polimer zincirleri ve kil tabakaları arasındaki etkileşimler hakkında yorumlar yapılabilir. Bu nedenle polimer kil nanokompozitlerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılır (Sirisinha *et al.* 2010). Çalışmada FTIR spektrumları hazırlanan örneklerin katı halleri zayıflatılmış toplam reflektans (ATR) detektörü ile $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında Pelkin-Elmer Spectrum-One cihazı ile elde edilmiştir.

3.4.2.c. Diferensiyel taramalı kalorimetri (DSC)

DSC analizi, referans kap ile örneğin bulunduğu kap sıcaklığı programlandırılmış bir hızda değiştirilirken, referans ile örnek arasındaki ısı akış hızının zamana ya da sıcaklığa göre değişiminin incelenmesine dayanmaktadır (Khonakdar *et al.* 2003). Polimer malzemelerde meydana gelen çekirdeklenme ve kristal büyüme esnasındaki sıcaklık ve entalpi değişimlerinden dolayı DSC, kristallenme prosesi hakkında da bilgi vermektedir. Bu çalışmada hazırlanan örnekler için termogramlar; DSC-60, Shimadzu marka cihaz kullanılarak alınmıştır. 0,3 mg ağırlığındaki örnekler alüminyum numune kabı (pan) içerisine yerleştirilip ve oda sıcaklığından 250°C'ye, dakikada 5°C arttırılarak ısıtılmıştır. Referans olarak boş bir numune kabı (pan) kullanılmıştır.

3.4.3. Mekanik analiz

Polimerler kil nanokompozitlerin saf polimerlere kıyasla mekanik özellikleri olumlu yönde değişim göstermektedir. Bu değişim polimere ilave edilen kilin konsantrasyonuna ve bazal mesafeye bağlıdır. Polimerlerin mekanik özelliklerini analiz etmek için kullanılan birçok önemli teknik vardır. Bu çalışmada çekme testi uygulanmıştır.

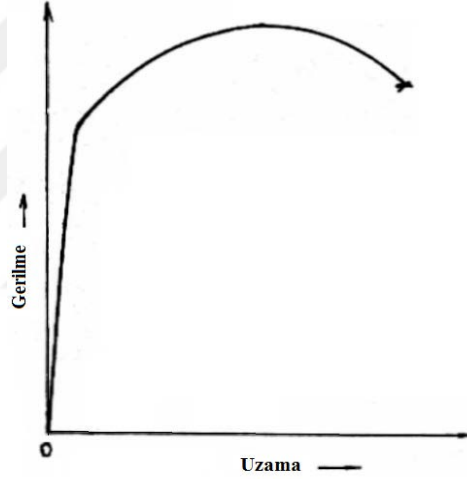
3.4.3.a. Çekme (Gerilme) testi

Bu test, malzemelerin statik yükleme koşulları altında akma mukavemeti, çekme mukavemeti, % kopma uzaması ve elastisite modülü gibi mekanik özelliklerini ortaya çıkarmak ve malzeme özelliklerine göre sınıflandırılmasını sağlamak amacıyla kullanılan bir analizdir.

Çekme, özellikle metal ve alaşımlar ile polimer, kompozit ve seramik malzemelere uygulanan en eski ve en yaygın kullanılan mekanik deneydir. Çekme deneyinin yaygın kullanımı, ihtiyaç duyulan malzemenin en temel mekanik özellikleri hakkında bilgi sağlayan test yöntemi olmasına dayanmaktadır. Buna ilaveten malzemelerin

uygulamadaki davranışlarının tahmin edilmesinde, yeni malzeme ve süreçlerinin geliştirilmesinde, çeşitli mühendislik alanlarında malzeme seçiminde, malzemelerin gerekli kalite standartlarının belirlenmesinde ve malzemelerin kıyaslanmasında kullanılmaktadır.

Çekme deneyi, standartlara göre hazırlanmış örneğin tek ekseninde, sabit hızla artan bir çekme kuvveti ile başlar. Uygulanan tek eksenli kuvvet ile bu kuvvetin uygulanması sonucu numunenin boyunda meydana gelen değişim cihaz tarafından sürekli olarak kaydedilerek, Şekil 3.4’de görülen gerilme-uzama eğrisi elde edilir.



Şekil 3.4. Gerilme–uzama eğrisi

σ ile gösterilen çekme-gerilmesi (tensile stress), kesit alanına düşen çekme (tensile) kuvvetidir ve eşitlik kullanılarak hesaplanmaktadır. ε ile gösterilen çekme uzaması (tensile strain), numunedeki uzama miktarının, numunenin başlangıç uzunluğuna oranıdır ve eşitlik ile hesaplanmaktadır.

$$\sigma = F/A_0$$

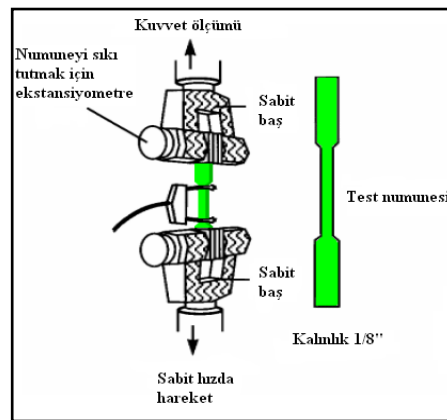
$$\varepsilon = \Delta L/L_0$$

Eşitlikte verilen F , kopmanın gerçekleştiği uzamada uygulanmış olan kuvvet değeridir. Birimi Newton (N)'dur. A_0 , kesit alan ölçüsüdür ve birimi mm^2 'dir. ΔL , uzunluk değişimi (mm), L_0 ise numunenin başlangıç uzunluğudur (mm). Maksimum çekme dayanımı (strenght), çekme testinde malzemenin kopmadan önce kaydedilen gerilme direncidir. Kopma anında maksimum gerilme meydana gelir. Gerilme-uzama eğrisinden hesaplanan gerilme-uzama oranı sertliğin ölçüsünü verir ve çekme modülü, young modülü ya da elastisite modülü olarak adlandırılır.

$$E = \sigma / \epsilon$$

Hesaplanan değerlerden, gerilme değeri malzemenin yük taşıma kapasitesi yani mukavemeti ile ilgili olduğu söylenebilir. Birim şekil değişim değerleri ise, malzemelerin sünekliği yani şekil değiştirme yeteneğiyle ilişkilidir. Bu sebeple, bu değerlerin hesaplanması, birbirinden farklı uzunluklara ve farklı kesit alanına sahip, dolayısıyla farklı yük ve farklı uzama değerleri veren malzemelerin, mukavemet ve süneklik açısından aynı birimlerle, doğru ve güvenilir bir şekilde kıyaslanması anlamına gelmektedir.

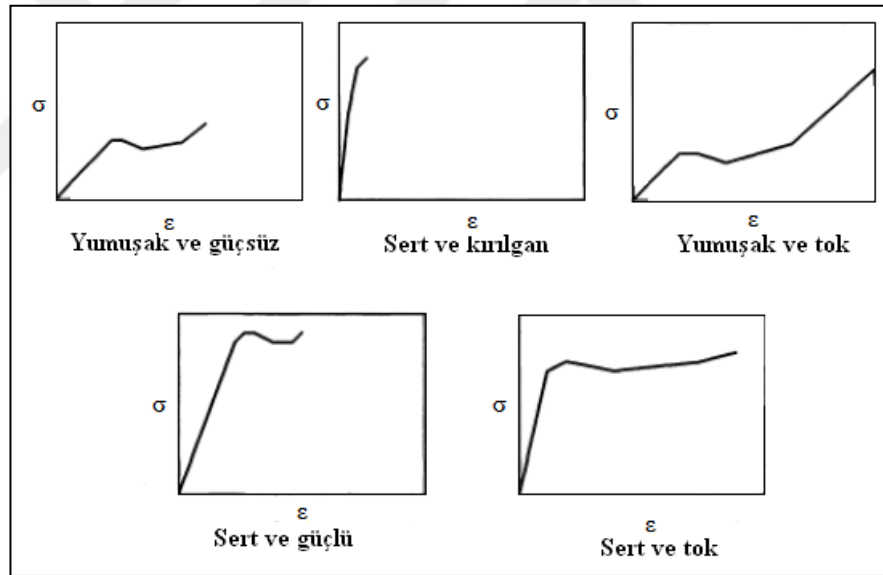
Bu analiz yöntemiyle kullanılan örnek biçimi Şekil 3.5'te görüldüğü gibi dikdörtgen ya da kaşık şeklindedir.



Şekil 3.5. Çekme testi için örnek şekli ve gerilme testinin şematik gösterimi

Hazırlanan örneklerin uç kısımları, test makinesinin çenelerine (ekstansiyometre) sıkıştırılır. Üst çeneye kuvvet uygulanarak örnek yukarıya doğru çekilir. Örnekte önce uzama ve sonrada kopma meydana gelir. Çekme deneyi, gerilme modüllerini belirlemede kullanılan gerilme-uzama (stress-strain) grafiğinin elde edilmesini sağlar. Gerilme-uzama (stress-strain) grafiği sadece malzemenin direncini göstermekle kalmaz, aynı zamanda malzemenin kırılmadan önce absorpladığı enerjiyi yani dayanıklılığında göstermektedir.

Şekil 3.6’da bazı polimerik malzemelerin gerilme-uzama grafiklerine göre özellikleri verilmektedir. Verilen şekiller mekanik özelliklere dayanarak polimerlerin sınıflandırılmasını sağlar.



Şekil 3.6. Bazı polimerik malzemelerin gerilme-uzama (stress-strain) grafikleri

Çapraz bağlı polietilen ve çapraz bağlı polietilen organokil nanokompozit malzemelerin çekme özelliklerini belirlemek için hazırlanan çekme test örnekleri ASTM 638M-91a standartlarına göre hazırlanmış ve test edilmiştir. Kompozit örneklerine Shimadzu AG-100kNIS test cihazı kullanılarak çekme testi uygulanmıştır. Bütün testler oda sıcaklığında 5 kN’luk yük uygulanarak ve 2 mm/dak.’lık bir hızla çekilerek gerçekleştirilmiştir. Tokluk değerleri Microsoft Office Excell 2003 kullanılarak çizilen

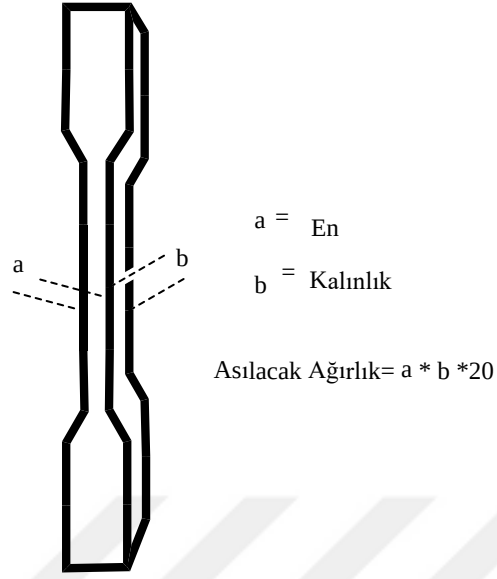
grafiklerin ikinci dereceden denklemleri yardımıyla eğrinin altında kalan alan bulunarak hesaplanmıştır.

3.4.3.b. Hot (Sıcak) set testi

Hot set testi kablo sektöründe kullanılan polietilenin çapraz bağlanması ile ilgili özel bir testtir. Isı etkisi ile büzüşen ürünler için hızlı kalite kontrol testi olarak endüstride kullanılabilmektedir. Jel içeriğinin tayini, FTIR spektrumlarının ve DSC eğrilerinin analizi oldukça zaman alıcı bir işlem olması sebebiyle tercih edilen ölçüm yöntemleri değildir. Ürünlerin çapraz bağ yoğunluğu, ana kalibrasyon eğrisi, çeşitli çapraz bağlanma seviyeleri için hot set testi ile daha kısa sürede belirlenebilmektedir. Bu testin başarılı olması belirli koşullar altında polietilenin çapraz bağlandığı anlamına gelmektedir. Diğer taraftan, teste başarısız olunması çapraz bağlanmanın gerçekleşmediği veya yeterli olmadığı anlamına gelmektedir (Khonakdar *et al* 2003).

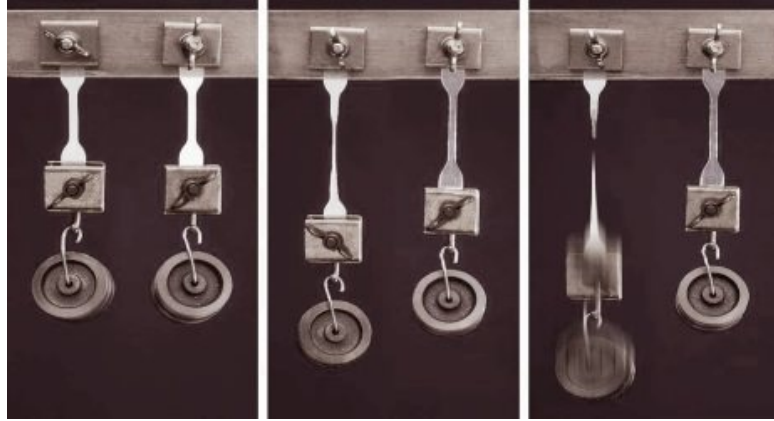
Hot set testindeki yükün neden olduğu deformasyonun belirli bir şekilde azaltılması için farklı polimer yapılarının farklı spesifik çapraz bağlanma sayısına ihtiyaç duyduğunu ortaya konulmaktadır. Polimerde yeterli çapraz bağ yapısının oluşması, polimerin yüksek sıcaklıkta daha iyi uzamasını sağlamaktadır (Sharif *et al* 2000).

Bu analiz yöntemiyle kullanılan örnek biçimi Şekil 3.7’de ve Hot Set Testinin şekilsel gösterimi Şekil 3.8’de verilmektedir.



Şekil 3.7. Hot set testi için kullanılan örnek biçimi ve örneklerle asılacak ağırlık hesabı

Şekil 3.8’de hot set testi verilmektedir.



Şekil 3.8. Hot Set Testi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

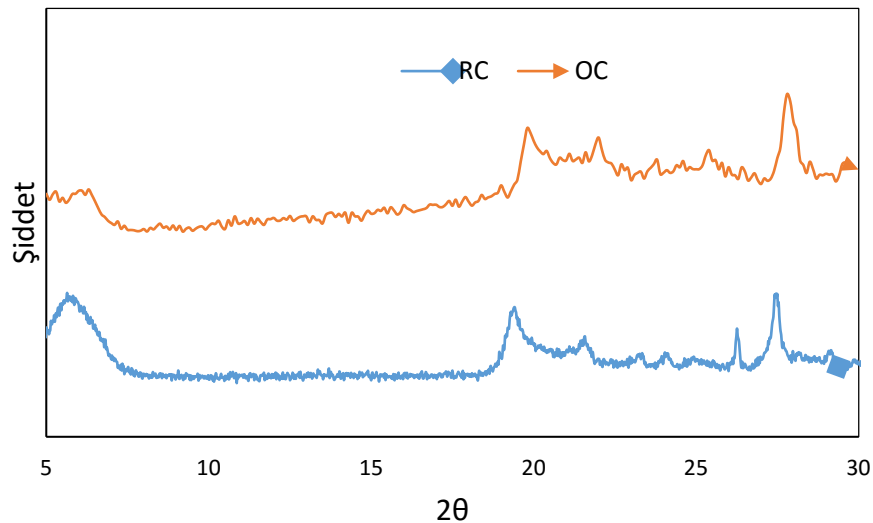
4.1. Organokil Örneklerinin Karakterizasyonu

4.1.1. Kil Örneklerinin XRD analizi

Silikat tabakaları arasındaki mesafe yeterince artırıldığı zaman eksfoliye dağılımlar meydana gelir. Bu durumda, tabakalar arası boşluk polimerin dönme yarıçapına yakın olabilir. Böylece, silikat tabakaları organik polimer içerisinde iyi dağılmış olarak kabul edilebilir. Bu karma nanoyapı, tabakalı silikat tabanlı kompozitler için çok yaygındır.

XRD polimer matris içerisinde kil/organokil nano dağılımının derecesini karakterize etmek için en yaygın kullanılan tekniklerden birisidir (Biswas and Sinha Ray 2001; Gürses *et al.* 2011).

Ham kil ve organokil örneğinin XRD difraktogramı Şekil 4.1’de görülmektedir.

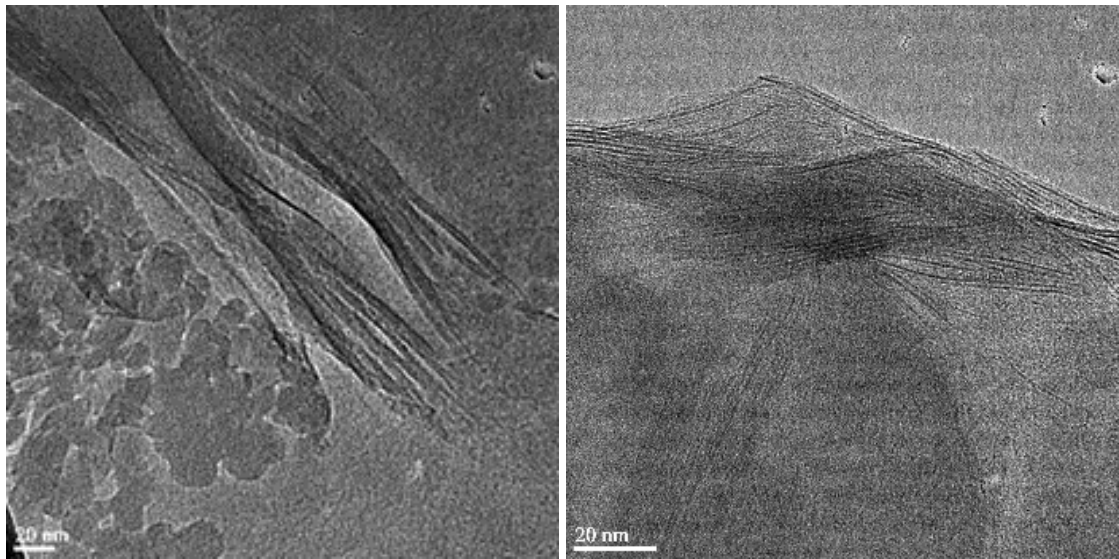


Şekil 4.1. Ham kil ve organokile ait XRD difraktogramları

Ham kil farklı kil minerallerinin ve kil olmayan minerallerin bir karışımı olduğu için çok sayıda pik gözlenmiştir. Ham kilde gözlenen bu şiddetli piklerin organokil örneklerinde şiddetleri önemli ölçüde azalmıştır. Bu durum kil tabakaları arasındaki mesafenin açılmasına atfedilebilir. Ayrıca, CTA^+ iyonları ile tabakalar arasındaki bölgede bulunan katyonlar arasındaki iyon değişimine dayalı etkileşimlerin sonucu olarak tabakalar arası mesafenin arttığı ve güçlü çok sayıda hidrofobik ve/veya dispersiyon etkileşimleriyle minerallerin organik matriste dağıldığı söylenebilir. Organo-kil örneğinin spesifik yüzey alanındaki önemli azalma ham kilin porozite kaybı ve hidrokarbon bağlı CTA^+ iyonlarının kil yüzeyindeki aktif merkezlerle yoğun etkileşimiyle ilişkilendirilebilir.

4.1.2. Ham kil ve organokil örneklerinin HRTEM analizi

Kil örneğinin yüzey aktif madde ile modifiye edilmesinden sonra meydana gelen yapısal değişimleri görmek için HRTEM analizi yapılmıştır. Saf kil, 240 mg/L CTAB konsantrasyonunda ve uzun kuyruklu CTA^+ iyonları kullanılarak sentezlenen organokillerin HRTEM görüntüleri Şekil 4.2’de verilmiştir



(a)

(b)

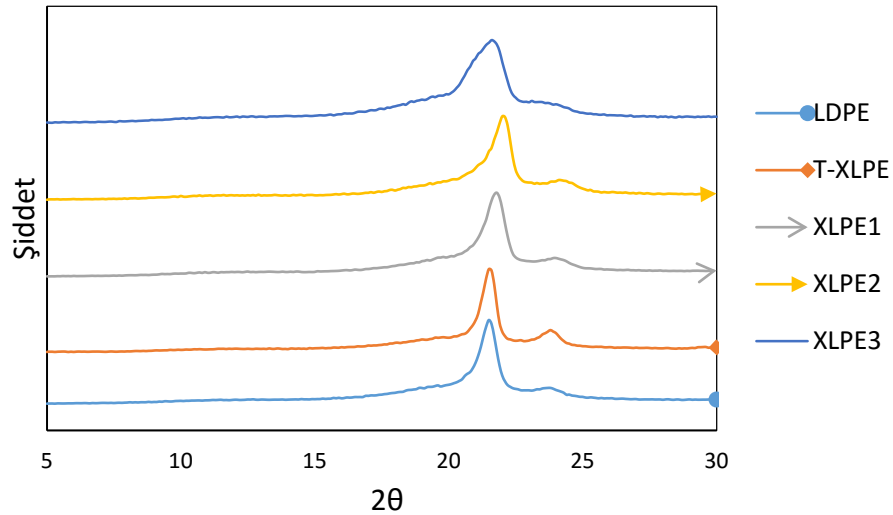
Şekil 4.2. Ham kil (a) ve organokil’e (b) ait HRTEM görüntüleri

HRTEM görüntülerinde görülen koyu çizgiler kil tabaka ve yığınlarına atfedilebilir. Dağılmış kil tabakaları dikkate alınarak görüntüler karşılaştırıldığında, hidrokarbon katkılı organokil örneğinde kil tabakaları arasındaki mesafenin daha geniş olduğu anlaşılmıştır. Bu durum kil tabakalarının eksfoliye olma potansiyeli açısından son derece önemlidir.

4.2. Polimer-Kil Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

4.2.1. Çapraz bağlı polietilen ve çapraz bağlı polietilen organokil nanokompozitlerine ait XRD difraktogramları

Farklı VTMS oranlarında hazırlanan XLPE örneklerinin XRD difraktogramları Şekil 4.3’de verilmiştir.

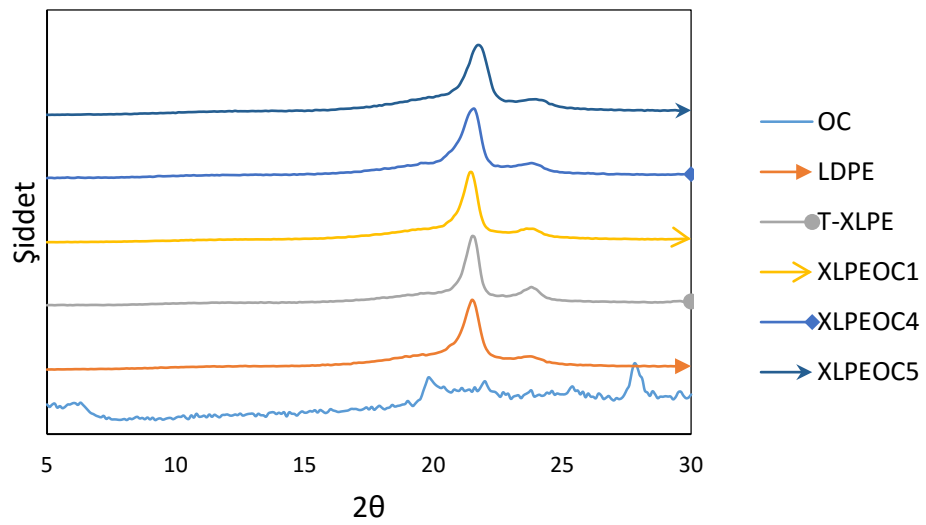


Şekil 4.3. LDPE, T-XLPE ve farklı VTMS oranlarında hazırlanan XLPE örneklerinin XRD difraktogramları

Şekil 4.3’de verilen örneklerin tümünde gözlenen $2\theta=21,7^\circ$ ve $24,1^\circ$ ’deki pikler polietilene ait 110 ve 201 düzlemlerinin karakteristik piklerini yansıtmaktadır (Oliveira and Costa 2010). Farklı VTMS oranları ile hazırlanan XLPE örneklerinde siloksan

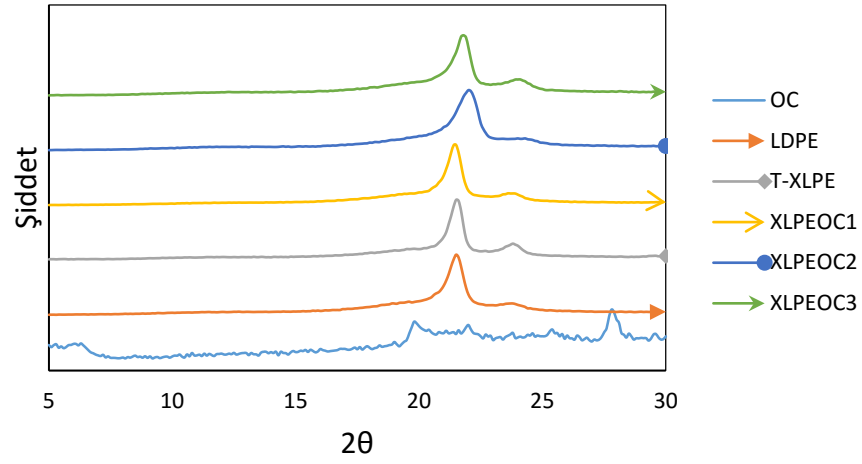
Çapraz bağ varlığı LDPE ve T-XLPE ile karşılaştırıldığında kristal yapının etkilenmediği söylenebilir. Kristal yapının değişmemesi çapraz bağlı örneklerdeki 2  pik değerlerinin ciddi bir yer değiştirmeye uğramamasına atfedilebilir.

Farklı VTMS oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin difraktogramları şekil 4.4’de verilmiştir.



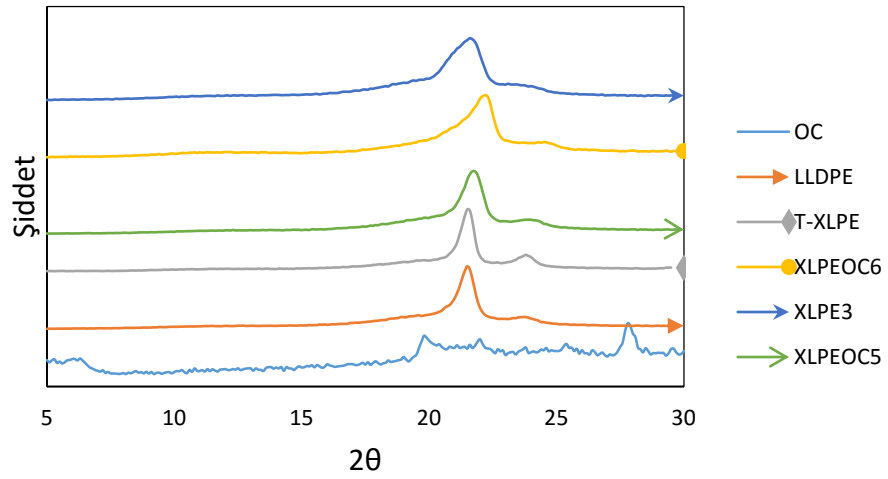
şekil 4.4. Organokil,LDPE, T-XLPE ve farklı VTMS oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin XRD difraktogramları

Farklı BPO oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin XRD difraktogramları şekil 4.5’te verilmiştir.



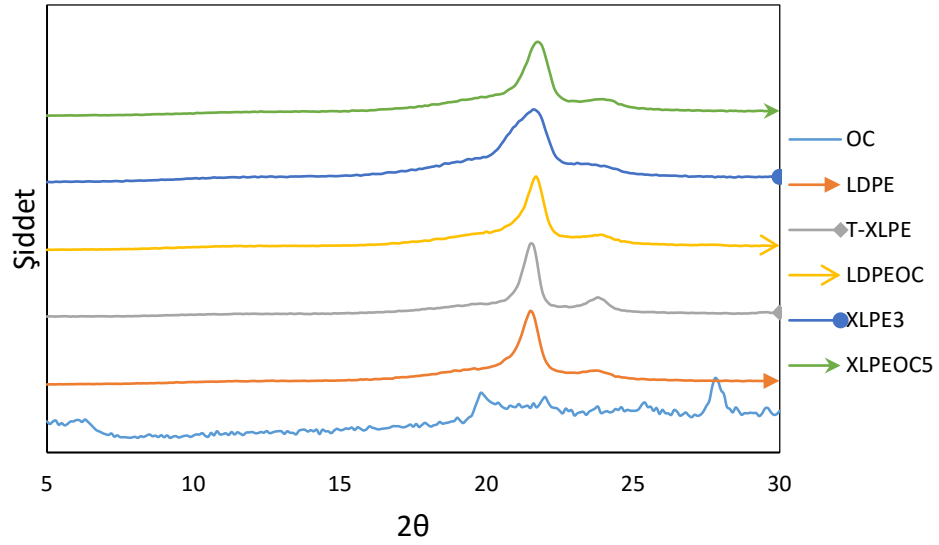
Şekil 4.5. Organokil,LDPE, T-XLPE ve farklı BPO oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin XRD difraktogramları

Farklı organokil oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin XRD difraktogramları Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6. Organokil,LDPE, T-XLPE ve farklı organokil oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin XRD difraktogramları

Şekil 4.7’de LDPE, T-XLPE, LDPEOC, XLPE ve XLPE-organokil nanokompozitlerin XRD difraktogramları verilmiştir.



Şekil 4.7. Organokil, LDPE, T-XLPE, LDPEOC, XLPE ve XLPE-organokil nanokompozitlerin XRD difraktogramları

Hazırlanan tüm çapraz bağlı polietilen örnekleri için LDPE ile yapılan etkileştirme sonrasında LDPE'e ait piklerin konumlarının değişmediği görülmektedir. Ayrıca XRD difraktogramından nanokompozitlerde kile ait herhangi bir pikin görülmemesi PE'nin kil tabakaları arasında tamamen girerek bazal mesafeyi açtığı ve bunun sonucunda kil tabakalarının PE içerisinde tamamen dağıldığını yani eksfoliye olduğunu göstermektedir (Pavlidou and Papaspyrides 2008). Eksfoliye yapıları tabaka ayrılmalarında tabaka yığınları düzenli değildir. Bu yüzden eksfoliye yapılarda tabakalar arası mesafe çok büyük olduğundan dolayı XRD difraktogramında hiçbir difraktogram piki gözlenmez (Beyer 2002).

4.2.2. Çapraz bağlı polietilen ve çapraz bağlı polietilen organokil nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları

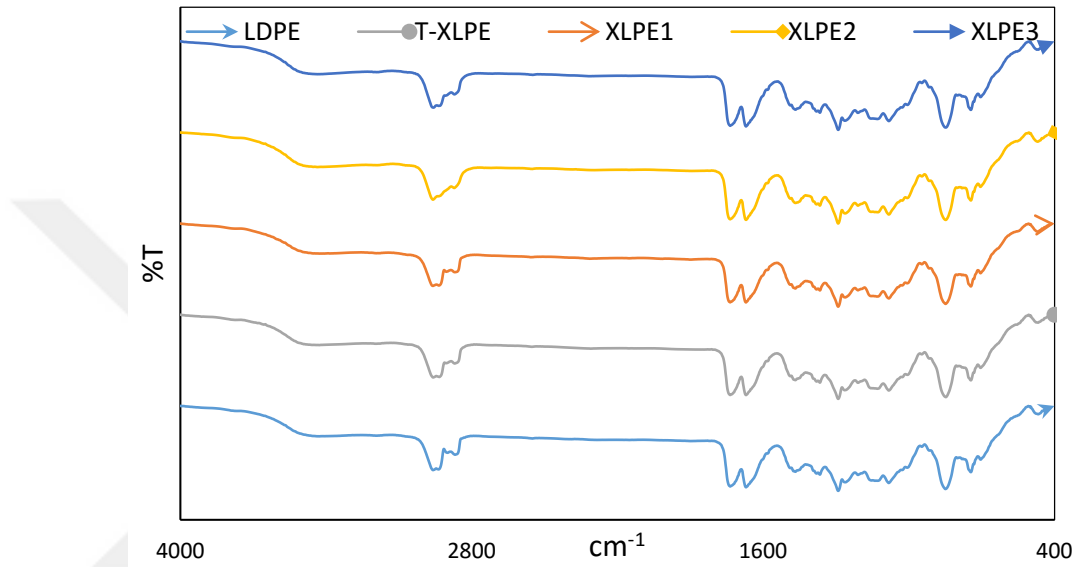
LDPE ve XLPE'ye ait, 4000 cm^{-1} ve 400 cm^{-1} arasındaki dalga sayısı değerlerine karşılık gelen bağ titreşim değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. LDPE ve XLPE'ye ait bağ titreşim değerleri (Sirisinha and Sirinya 2006; Kositchaiyong 2008; Sirisinha *et al* 2010; Sibeko 2012)

Bağ titreşim değerleri (cm ⁻¹)	Bağ titreşimi
3427	OH gerilme (Si-OH) (güçlü)
2958-2869	CH ₂ simetrik gerilme (güçlü)
1735	C=O gerilme (ester karbonil grubu)
1467	C-H bükülme (metilen grubu) (güçlü)
1366	C-H bükülme titreşimi (metil grubu) (zayıf)
1263	C-O gerilme (ester ve asit grubu) (güçlü)
1192-1082	Si-O-C gerilme (metoksisilan grubu) (orta)
1030	Si-O-Si gerilme (zayıf)
847	C-H deformasyonu (güçlü)
798	Si-O-C (metoksisilan grubu) (zayıf)
722	CH ₂ sallanma (rocking) deformasyonu (orta)

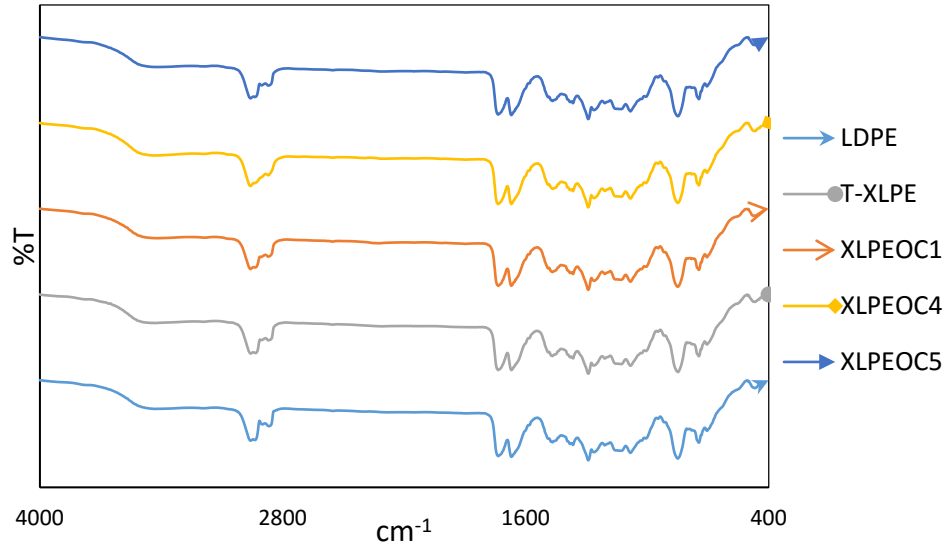
%1 oranında BPO ve farklı oranlarda VTMS (%2, 3 ve 3,5) içeren XLPE örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 4.8'de verilmektedir. Şekilde görülen spektrumda LDPE'de bulunmayan ve Si-OH kaynaklı olduğu düşünülen O-H gerilme piki T-XLPE'de ve farklı VTMS oranları ile hazırlanan XLPE örneklerinde yaklaşık olarak 3430 cm⁻¹ dalga sayısı değerinde görülmektedir. Yine aynı şekilde artan VTMS oranı ile T-XLPE değerine yaklaştığı söylenebilir. 2958 ve 2969 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında ortaya çıkan keskin pikler CH₂ simetrik gerilme pikleri olarak ifade edilebilir (Sirisinha *et al* 2010). Özellikle XLPE3 örneği (en yüksek VTMS oranı) bu pikin LDPE'den ziyade T-XLPE dalga sayısı değerine daha yakın olduğu şekilden görülebilmektedir. 1263 cm⁻¹ dalga sayısında ortaya çıkan ester ve asit grubundan kaynaklanan C-O gerilme piki, düşük VTMS oranlarında LDPE'yi işaret ederken yüksek VTMS oranlarında T-XLPE'yi işaret ettiği söylenebilir (Kositchaiyong 2008). Ayrıca literatür çalışmalarında da ifade edildiği gibi spesifik piklerden biri olan metoksisilan grubu kaynaklı Si-O-C gerilme piki, XLPE örneklerinin tümünde 1182 ve 1192 cm⁻¹ bölgesinde görülmektedir. Metoksisilan gruplarından kaynaklanan Si-O-C gerilme piki 798 cm⁻¹ ortaya çıktığı

söylenbilir (Shieh and Hsiao 1998). Bu spesifik piklerden yola çıkarak nispi olarak en belirgin örnek XLPE3 örneği olduğu söylenbilir. Artan VTMS oranı çapraz bağ yoğunluğunu artırdığı bu da polimer matris üzerindeki aktif merkezlerin daha çok silanol köprüleriyle etkileştiğine atfedilebilir.



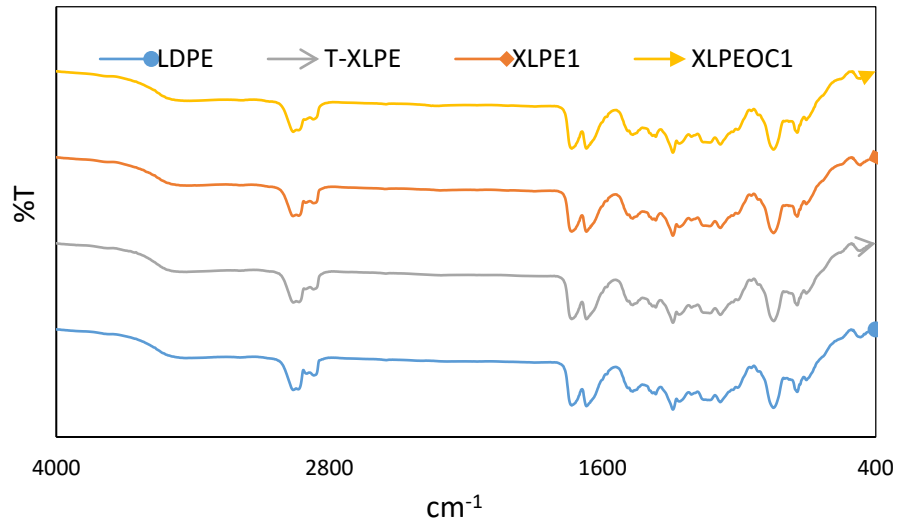
Şekil 4.8. LDPE, T-XLPE ve farklı VTMS oranlarında hazırlanan XLPE örneklerinin FTIR spektrumları

Şekil 4.9’da verilen ve farklı oranlarda VTMS (%2, 3 ve 3,5) içeren XLPE organokil nanokompozitlerin tamamında Si-OH kaynaklı olduğu düşünülen OH piki mevcuttur. Fakat örneklerden XLPEOC5 nanokompozitinin pik genişliği T-XLPE örneğine oldukça yakın olduğu ifade edilebilir. Yine 2958 ve 2969 cm⁻¹ dalga sayısı değerlerinde ortaya çıkan CH₂ simetrik gerilme piki hazırlanan tüm örneklerde bulunmaktadır. Ester ve asit gruplarına ait 1263 cm⁻¹’de C-O gerilme piki hazırlanan nanokompozitlerin tümünde gözlenirken T-XLPE’ye en yakın değer XLPEOC4 nanokompoziti olarak ifade edilebilir (Shieh *et al.* 1998). Metoksisilan gruplarına atfedilen Si-O-C piki artan VTMS miktarıyla pik şiddeti, genişliği ve dalga sayısı değeri göz önüne alınarak T-XLPE örneğine yaklaştığı söylenbilir. Bu değerlendirmeler ışığında öne çıkan nanokompozitler XLPEOC4 ve XLPEOC5 olarak ortaya konabilir.



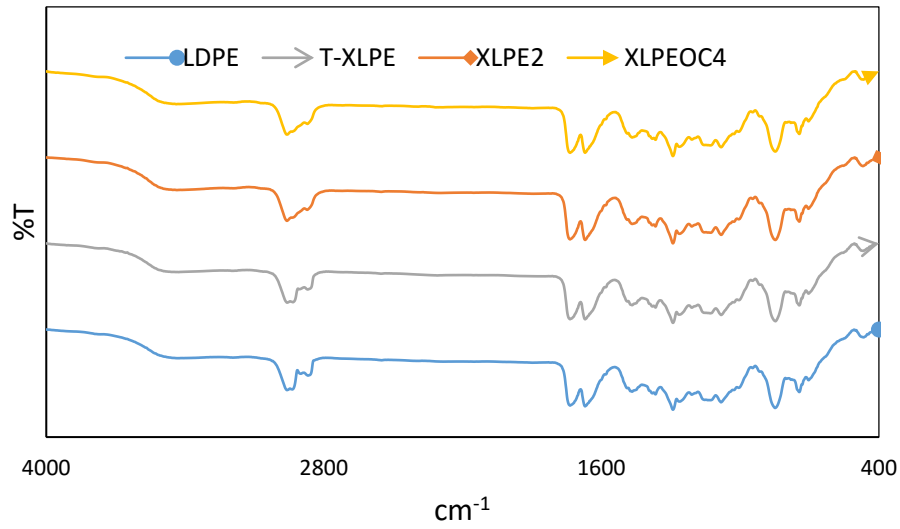
Şekil 4.9. LDPE, T-XLPE ve farklı VTMS oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin FTIR spektrumları

Organokilli ve organokilsiz örneklerin FTIR spektrumları Şekil 4.10-4.12’de verilmektedir.



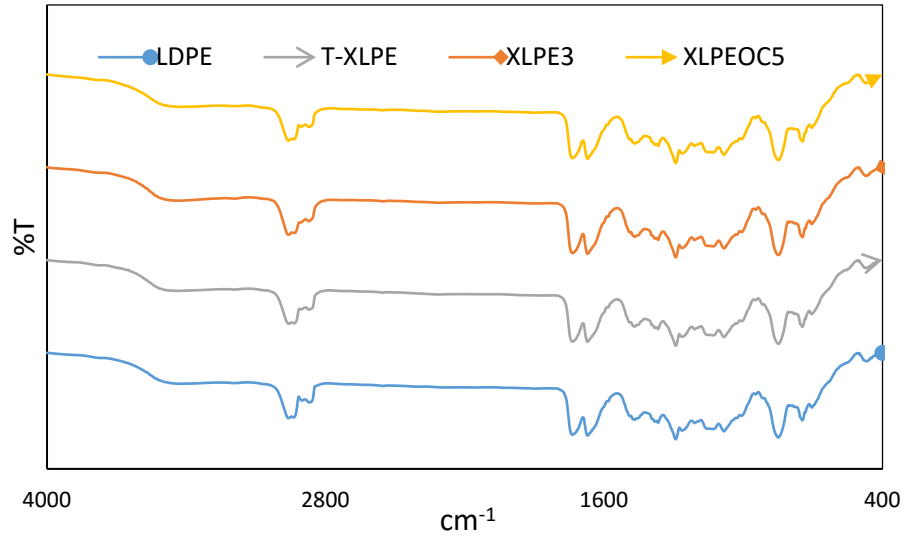
Şekil 4.10. LDPE, T-XLPE ve %2 oranında VTMS içeren XLPE ve XLPE-organokil nanokompozitlerin FTIR spektrumları

Şekil 4.10'da verilen FTIR spektrumlarından yola çıkarak XLPE1 ve XLPEOC1 örneklerinde spesifik piklerin (1192 ve 1082 cm^{-1} Si-O-C piki, 1030 cm^{-1} Si-O-Si piki) tamamını sergilediği söylenebilir (Oliveira and Costa 2010). Fakat organokil takviyeli nanokompozitin dalga sayısı değerleri T-XLPE örneğine yakın olduğu ifade edilebilir.



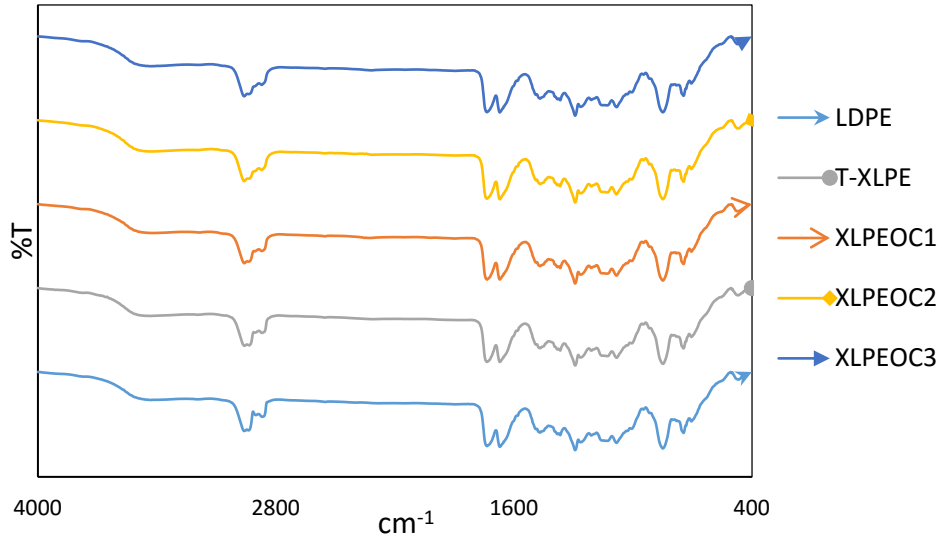
Şekil 4.11. LDPE, T-XLPE ve %3 oranında VTMS içeren XLPE ve XLPE-organokil nanokompozitlerin FTIR spektrumları

Şekil 4.11'de %3 oranında VTMS içeren %3 organokilli ve organokilsiz örneklerin FTIR spektrumları verilmektedir. Spektrumlarda 3427 cm^{-1} görülen Si-OH kaynaklı O-H gerilme pikinin daha düşük enerjili bölgeye kayması dikkat çekicidir. Bu kayma nispeten XLPE2 örneğinde daha azdır. Buna ilave olarak 1263 cm^{-1} görülen C-O gerilme piki, 1192 ve 1082 cm^{-1} de ortaya çıkan Si-O-C piki ve 1030 cm^{-1} de Si-O-Si piki XLPE2 örneğinin T-XLPE'ye benzediği söylenebilir (Kositchaiyong 2008).



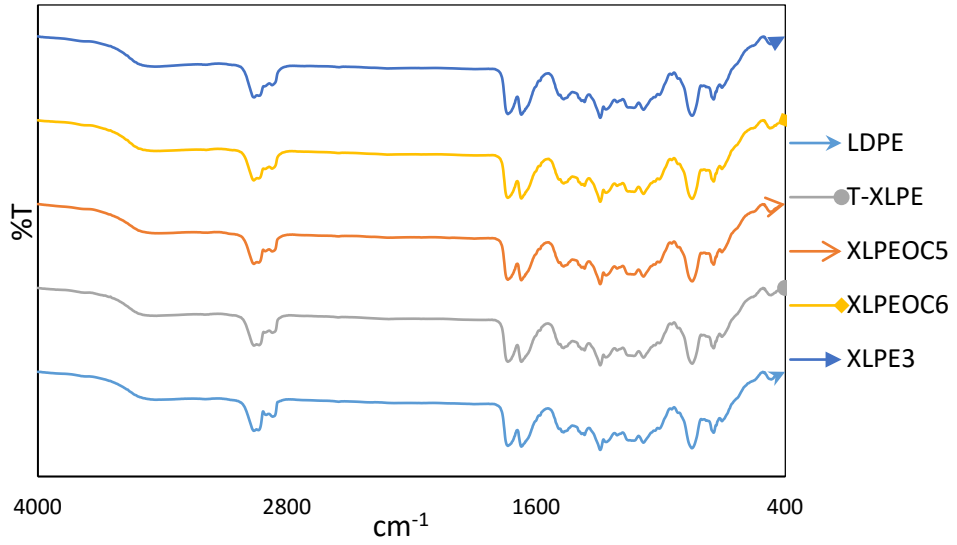
Şekil 4.12. LDPE, T-XLPE ve %3,5 oranında VTMS içeren XLPE ve XLPE-organokil nanokompozitlerin FTIR spektrumları

Şekil 4.12’de %3,5 oranında VTMS içeren organokilli ve organokilsiz örnekler için FTIR spektrumları verilmektedir. Bu spektrumlarda XLPEOC5 örneğinde O-H gerilme pikinin nispeten zayıf olduğu söylenebilir. Fakat 1192 ve 1082 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde görülen metoksisilan grubundan kaynaklanan Si-O-C piki, XLPEOC5 örneğinde T-XLPE’ye daha yakın olduğu şekilden görülebilir. Si-O-Si gerilmesinin habercisi olan, 1030 cm^{-1} ’de görülen pikte ifade edilen örnekler arasında büyük bir fark görülmektedir (Fabris *et al.* 2004; Lu *et al.* 2006). Nitekim bu karşılaştırmada da olumlu anlamda değişikliğe sahip olan örnek XLPEOC5 kodlu nanokompozit olarak ifade edilebilir.



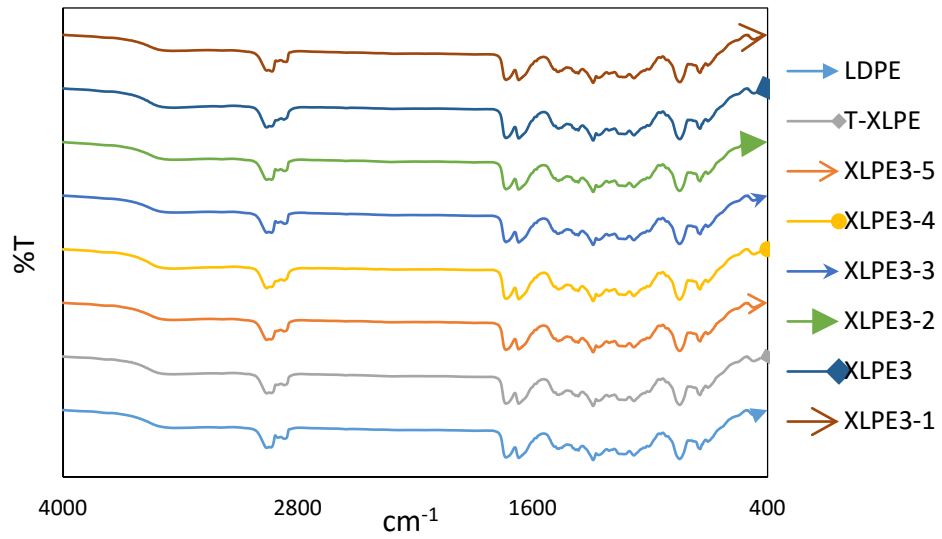
Şekil 4.13. LDPE, T-XLPE ve farklı BPO oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin FTIR spektrumları

Şekil 4.13'te %2 VTMS, %3 organokil ve farklı oranlarda BPO (%0,5, 0,75 ve 1) içeren XLPE organokil nanokompozitlerinin FTIR spektrumları verilmektedir. Şekilde verilen spektrumlardan XLPEOC2 ve XLPEOC3 örneklerinin çapraz bağlanmayı işaret eden pikleri T-XLPE'ye göre daha farklı dalga sayısı değerlerinde görülmektedir. XLPEOC1 nanokompozitinin, metoksisilan grubunun Si-O-C gerilmesini işaret eden 1192 ve 1082 cm^{-1} 'de görülen pikleri T-XLPE'yi nispi olarak daha iyi yansıttığı söylenebilir (Kositchaiyong 2008). Artan BPO miktarıyla çapraz bağlı polimer yapısının spesifik piklerinin artması serbest radikalın polimer matrisi üzerinde daha çok noktayı aktif hale getirdiği bunun da çapraz bağlanmayı artırdığı anlamına gelebilir.



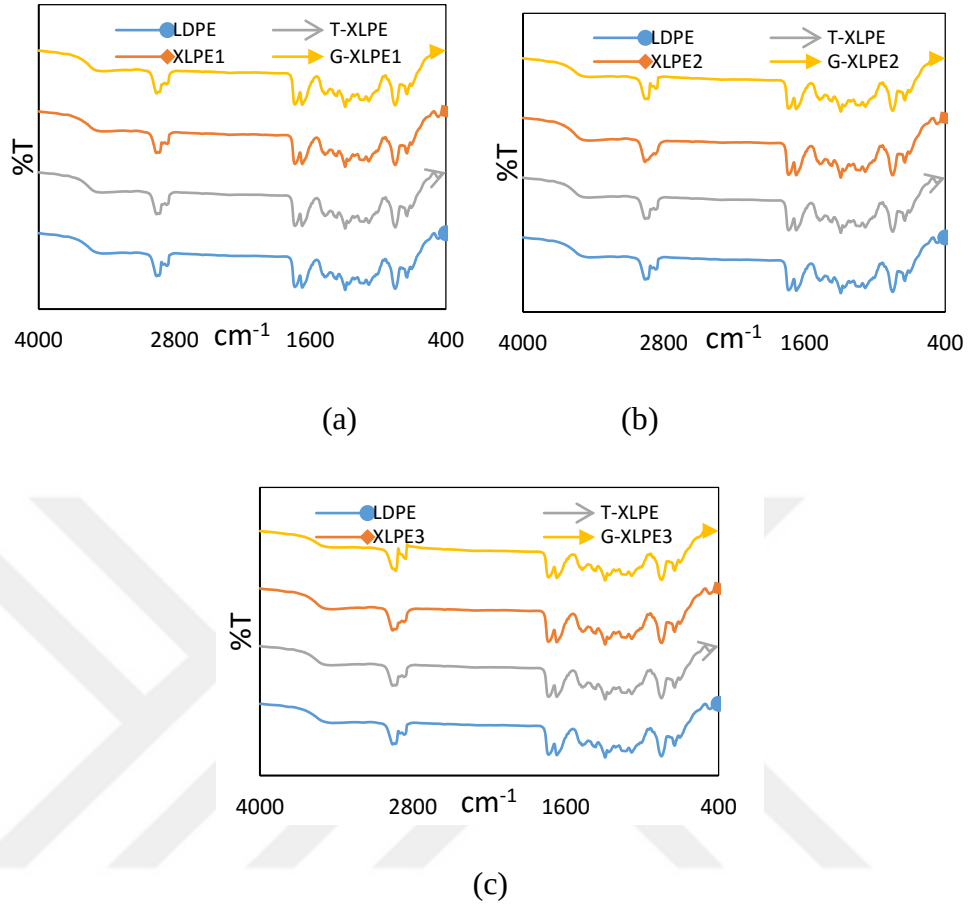
Şekil 4.14. LDPE, T-XLPE ve farklı organokil oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin FTIR spektrumları

Şekil 4.14’de LDPE, T-XLPE ve %0, 1 ve 3 oranında organokil içeren nanokompozitlerin FTIR spektrumları verilmektedir. Spektrumlarda 3427 cm^{-1} ’de O-H gerilme pikini gösteren pikin XLPEOC5 kodlu örnekte dar, XLPE3 kodlu örnekte ise daha düşük enerjili bölgeye kaydığı söylenebilir. XLPEOC6 örneğinde bu pik literatürde verilen değere en yakın değer olma özelliğini taşımaktadır. Ayrıca 1263 cm^{-1} ’de görülen ester ve asit grubundan kaynaklanan C-O gerilme değeri neredeyse T-XLPE değeri ile aynı olduğu görülmektedir. 1192 ve 1082 cm^{-1} ’de görülen metoksisilan grup kaynaklı Si-O-C piki üç örnekte de yaklaşık değerler aldığı söylenebilir. 1030 cm^{-1} ’de zayıf Si-O-Si gerilmesinde de çok büyük değişiklikler görülmektedir (Sirisinha and Sirinya 2006; Kositchaiyong 2008). Bunun sonucu olarak artan organokil miktarının az da olsa değişikliğe sebep olduğu söylenebilir.



Şekil 4.15. LDPE, T-XLPE ve su ile çapraz bağlanmanın farklı süreler içinde gerçekleştiği XLPE örneklerinin FTIR spektrumları

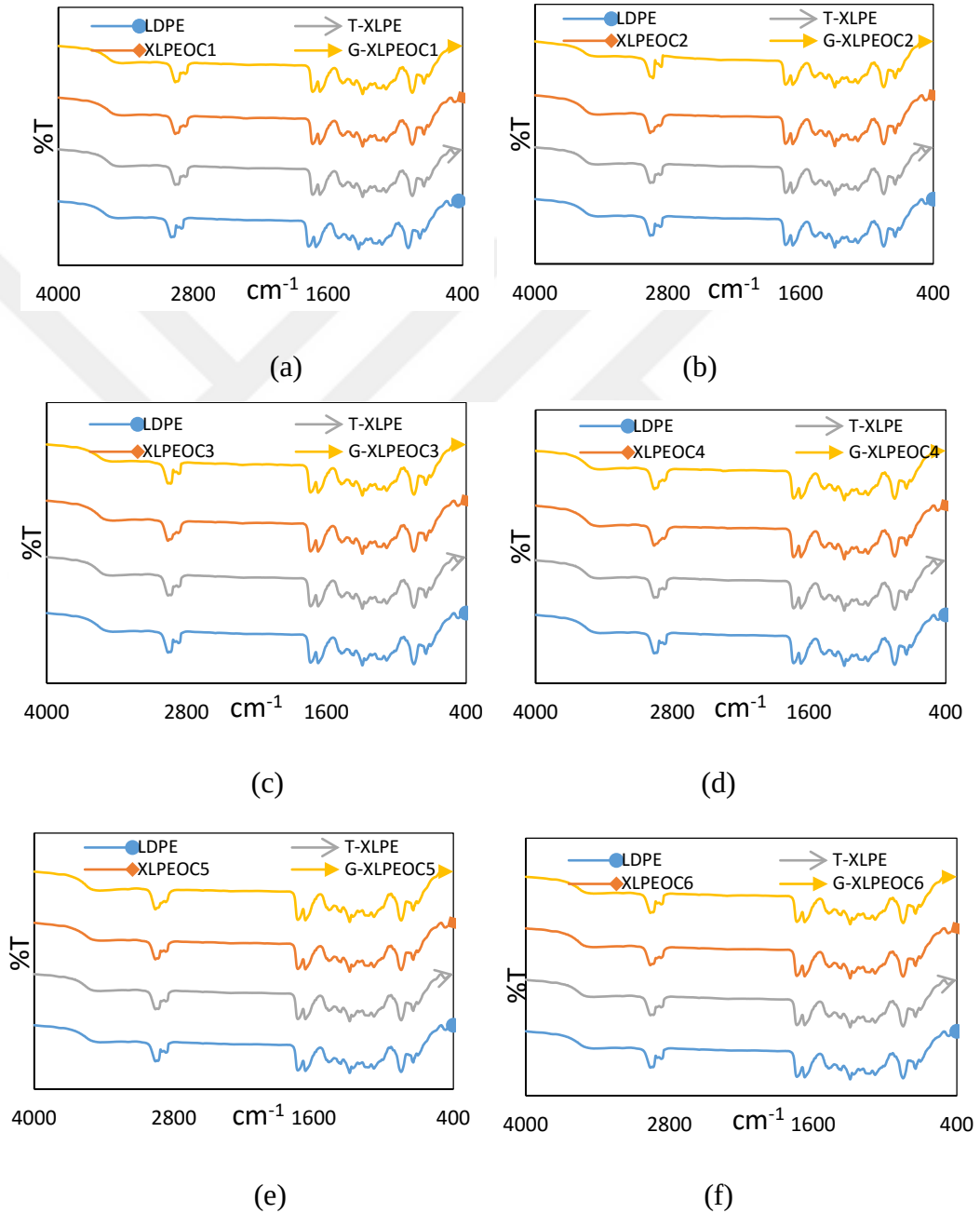
Şekil 4.15’de %1 BPO ve %3,5 VTMS içeren su içerisinde kalma sürelerinin incelendiği XLPE örneklerinin FTIR spektrumları verilmektedir. 3427 cm^{-1} ’de görülen Si-OH kaynaklı O-H gerilme piki kaynayan su içerisinde daha düşük sürede kalan örneklerde (XLPE3-1, XLPE3-2 ve XLPE3-3) çok daha zayıftır. Bu piki XLPE3-4 örneğinde belirginleşerek XLPE3 örneğiyle güçlü bir pik haline geldiği şekilden görülebilir. 2959 ve 2869 cm^{-1} ’de görülen ve CH_2 gerilmesine atfedilen pikin yarıldığı, XLPE3-3 ve XLPE3-4 örneklerinde görülmektedir. Ester ve asit grubuna ait C=O gerilmesini 1735 cm^{-1} ’de çıkan pikini daha iyi yansıtan XLPE3 kodlu örnektir. 1192 ve 1082 cm^{-1} dalga sayısı değerinde oraya çıkan metoksisilan grubu Si-O-C gerilmesi XLPE3-3, XLPE3-4, XLPE3 ve XLPE3-5 örneklerinde belirgin bir şekilde görülebilir (Sirisinha *et al* 2010; Sıbeko 2012). Buna ilaveten 1030 cm^{-1} ’de görülen Si-O-Si gerilmesi bu dört örnekte oldukça belirgindir (Lu *et al.* 2006). Bu da çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi için örneklerin yeterli sürede su ile hidroliz olması ve daha sonra kondenzasyon ile çapraz bağlanmanın gerçekleşmesine atfedilebilir.



Şekil 4.16. LDPE, T-XLPE, çapraz bağlı polietilen ve graft polietilen örneklerinin FTIR spektrumları (a) XLPE1, (b) XLPE2 ve (c) XLPE3

Şekil 4.16 (a,b ve c)'de çapraz bağlı polietilen ve graft polietilen örneklerinin FTIR spektrumları verilmektedir. 3427 cm^{-1} 'de Si-OH'dan kaynaklanan O-H gerilme piki çapraz bağlı örneklerde oldukça belirgin bir şekilde görülürken graft örneklerde belirgin değildir. 2958 ve 2869 cm^{-1} 'de görülen CH_2 simetrik gerilme piki graft örneklerde yüksek enerjili kısma kayarken çapraz bağlı örneklerde T-XLPE'ye benzer değerler aldığı söylenebilir. Graft ve çapraz bağlı örneklerin tümünde 1467 cm^{-1} 'de metilen grubuna ait C-H bükülme piki ve 1366 cm^{-1} 'de metil grubuna ait C-H bükülme titreşimi aynı dalga sayısı değerinde pikler verdiği şekilde görülmektedir. 1263 cm^{-1} dalga sayısı değerinde görülen ester ve asit grubu kaynaklı C-O gerilme pikine bütün örneklerde rastlanırken ayrıca graft örneklerde yüksek enerji bölgesine kaydığı söylenebilir. Bununla birlikte bütün örnekler birbirlerine ve T-XLPE'ye yakın, 1192 ve 1082 cm^{-1} 'de metoksisilan gruplarına ait Si-O-C piki göstermektedir. Fakat 1030 cm^{-1} 'de görülen Si-

O-Si gerilme piki cm^{-1} 1100 civarında belirgin değildir (Sirisinha *et al* 2010; Sıbeko 2012). Bu da graft numunelerde hidrolizin ve kondenzasyonun gerçekleşmediği yani Si-O-Si bağlarının kurulamadığı anlamına gelebilir.



Şekil 4.17. LDPE, T-XLPE, Si-O-Si bağlı polietilen organosilane ve graft polietilen organosilane nanokompozitlerin FTIR spektrumları (a)XLPEOC1, (b) XLPEOC2, (c) XLPEOC3, (d)XLPEOC4, (e) XLPEOC5 ve (f) XLPEOC6

Çapraz bağlı polietilen organokil ve graft polietilen organokil nanokompozitlerin FTIR spektrumları Şekil 4.17 (a, b, c, d, e ve f)'de verilmektedir. Çapraz bağlı örneklerin tümünde 3427 cm^{-1} 'de Si-OH kaynaklı O-H gerilme piki bulunduğu söylenebilir. Ayrıca 2959 ve 2869 cm^{-1} 'de CH_2 simetrik gerilme piki çapraz bağlı ve graft örneklerin hepsinde bulunmaktadır. Fakat G-XLPEOC2 ve G-XLPEOC3 örneklerde 2959 ve 2869 cm^{-1} 'de görülen pik yüksek enerjili bölgeye kaydığı şekilden fark edilebilir. Yine XLPEOC5 örneğinde 2869 cm^{-1} 'deki pik yarıldığı görülebilir. 1467 cm^{-1} 'deki metilen grubuna ait C-H bükülme titreşimi ve 1366 cm^{-1} metil grubu kaynaklı C-H bükülme titreşimi hem çapraz bağlı hem de graft nanokompozitlerde aynı dalga sayısı değerine sahiptir. Ester ve asit grubuna ait C-O gerilme piki 1263 cm^{-1} 'den daha yüksek enerjili bölgeye kaydığı söylenebilir. Metoksisilan grubuna ait Si-O-C gerilme piki bütün örnekler için yaklaşık olarak 1192 ve 1082 cm^{-1} dalga sayısı değerine sahiptir. Özellikle dikkat çeken Si-O-Si bağı 1030 cm^{-1} 'de çapraz bağlı örnekler için belirgin ve geniş bir pik verirken graftlarda bu pik belirgin değildir (Sirisinha and Sirinya 2006; Kositchaiyong 2008; Sirisinha *et al* 2010). Sonuç olarak graft örneklerin su ile yeterince etkileşime sokulmadan ağ yapısının oluşturulamayacağına atfedilebilir.

4.2.3. Çapraz bağlı polietilen ve çapraz bağlı polietilen organokil nanokompozitlerine ait DSC analizi

Çapraz bağlı polietilen ve çapraz bağlı polietilen organokil nanokompozit örneklerin termal özelliklerini incelemek için XLPE ve XLPE/Organokil nanokompozitlerinin DSC analizleri yapılmıştır. DSC analizleri sonucunda elde edilen termal özellikler Çizelge 4.2'de verilmiştir. Bu çalışmada kristallenme oranı (χ), camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime entalpisi (ΔH_m) elde edilmiştir. Çapraz bağlı polietilen ve çapraz bağlı polietilen organokil nanokompozitlerinin kristallenme oranı (χ); deneysel olarak elde edilen erime entalpileri (ΔH_m) yardımıyla aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Sibeko 2012).

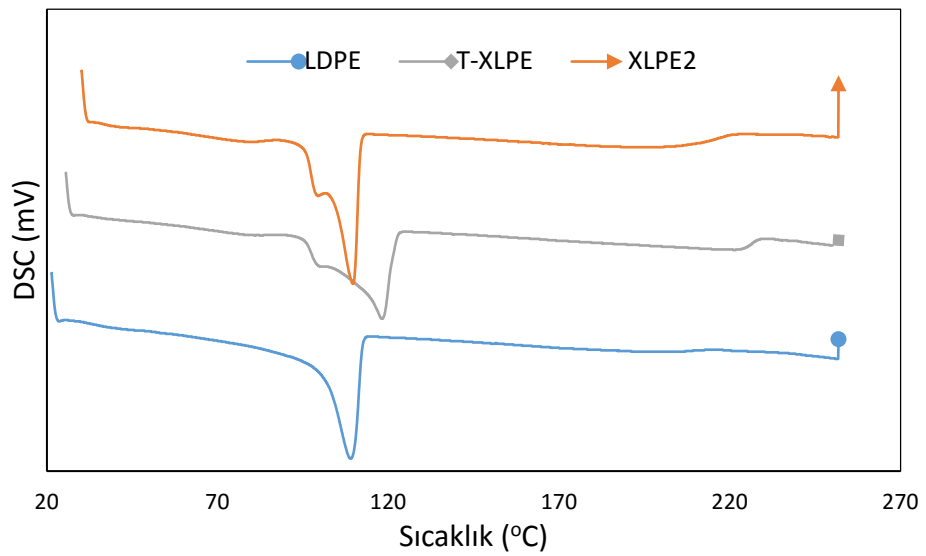
$$\% \chi = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{mo}} * 100$$

Kristallenme oranı belirlenmek istenen örnekler için; örneğin entalpi değeri, saf polimerin %100 kristalin referans entalpisine bölünmesiyle elde edilir. %100 kristalin PE için erime entalpi değeri 290 Jg^{-1} 'dir (Sirisinha *et al* 2010).

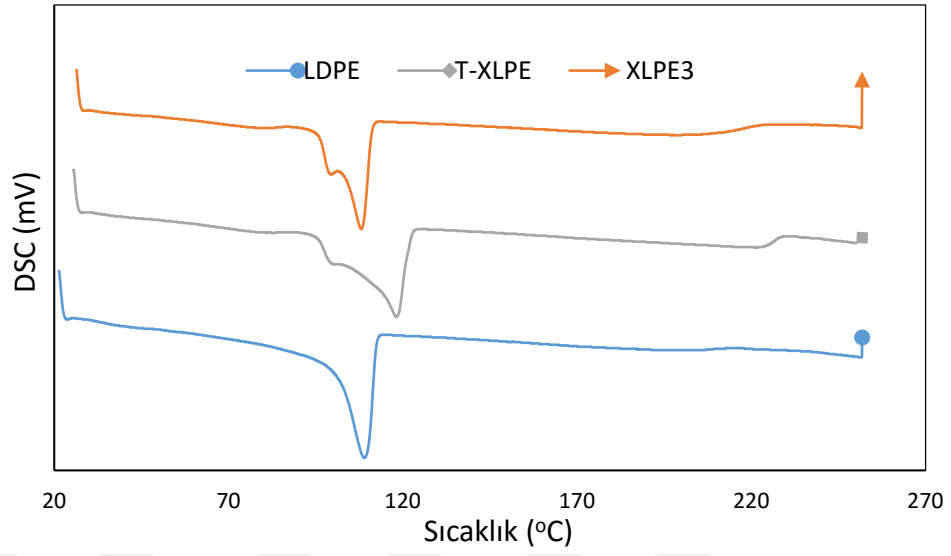
Çizelge 4.2'de LDPE, T-LDPE, XLPE ve XLPE Organokil örnekleri için DSC analizlerinden elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 4.2. LDPE, T-XLPE, XLPE ve XLPE-organokil örnekleri için DSC analizlerinden elde edilen sonuçlar

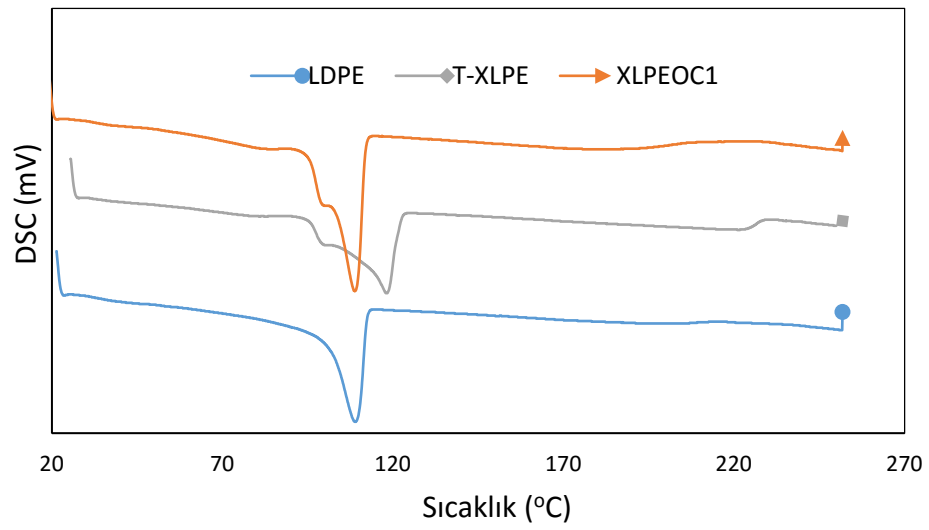
Örnek	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m (\text{J/g})$	$\chi(\%)$
LDPE	100,19	97,46	33,61
T-XLPE	95,37	96,06	33,12
XLPEOC1	100,59	75,90	26,17
XLPEOC6	103,35	76,82	25,11
XLPE2	101,99	79,50	27,42
XLPE3	95,73	80,61	27,80



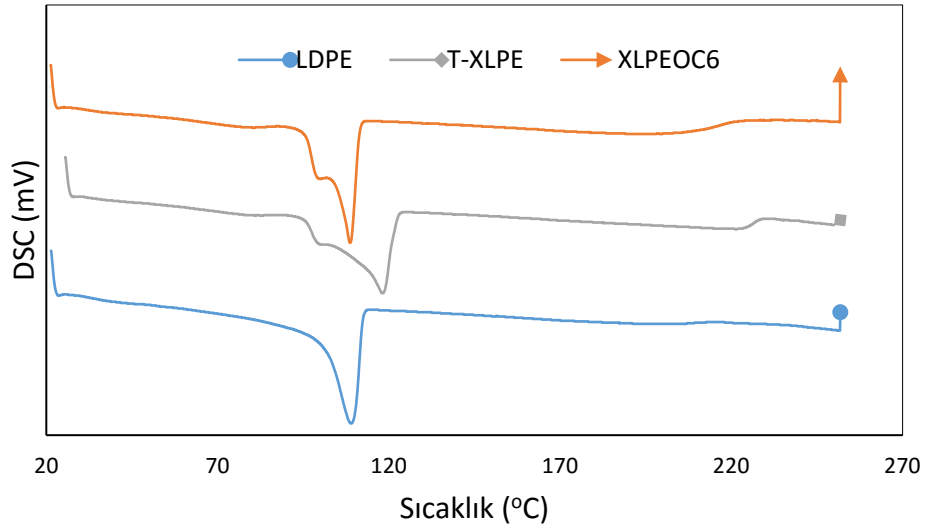
Şekil 4.18. LDPE, T-XLPE ve XLPE1 örneğinin DSC spektrumları



Şekil 4.19. LDPE, T-XLPE ve XLPE3 örneğinin DSC spektrumları



Şekil 4.20. LDPE, T-XLPE ve XLPEOC1 örneğinin DSC spektrumları



Şekil 4.21. LDPE, T-XLPE ve XLPEOC6 örneğinin DSC spektrumları

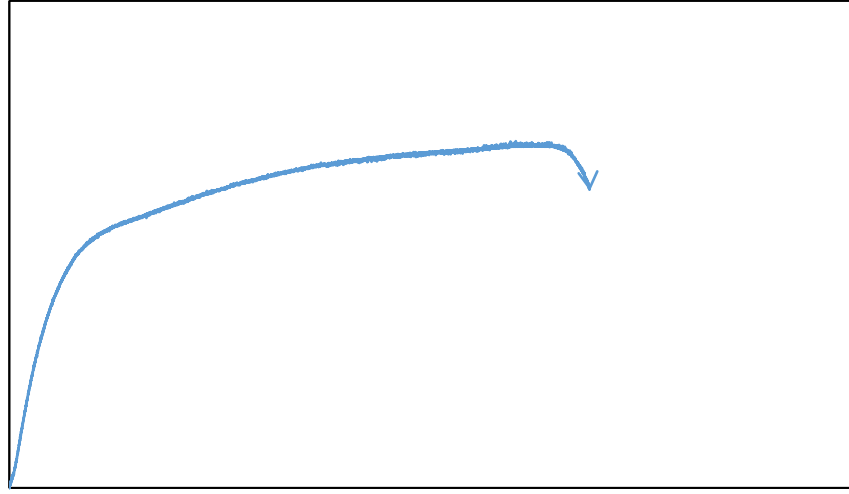
Şekil 4.18-4.21 LDPE örneğinin 109°C’de, T-XLPE örneğinin 118°C’de ve XLPE organokil nanokompozitlerinin 110°C’de keskin bir erime zirvesi sergilediği fark edilebilir. Çapraz bağlama işleminde kullanılan VTMS ve BPO çapraz bağlı örneklerin ΔH_m ’sinde ve kristallenme derecesinde azalmaya neden olur (Çizelge 4.2). Kristalin bileşen içindeki bir azalma, diğer bir deyişle, sistem boyunca amorf bölgedeki bir artış, çapraz bağ reaksiyonunu kolaylaştırmak için suyun nüfuz etmesine yardımcı olabilir. Sonuç olarak, çapraz bağlanma oranı ve çapraz bağlanma noktalarının yoğunluğu, VTMS ilavesi ile birlikte artmaktadır (Sirisinha *et al.* 2010).

4.2.4. Çapraz bağlı polietilen ve çapraz bağlı polietilen organokil nanokompozitlerinin mekanik özellikleri

LDPE, T-XLPE, XLPE ve XLPE-organokil örneklerinin; çekme dayanımı, elastisite modülü, % uzama gibi mekanik özellikleri Çizelge 4.3’de topluca verilmiştir. Ayrıca bu örneklerin gerilme şekil değiştirme eğrileri Şekil 4.22-4.27’de verilmiştir.

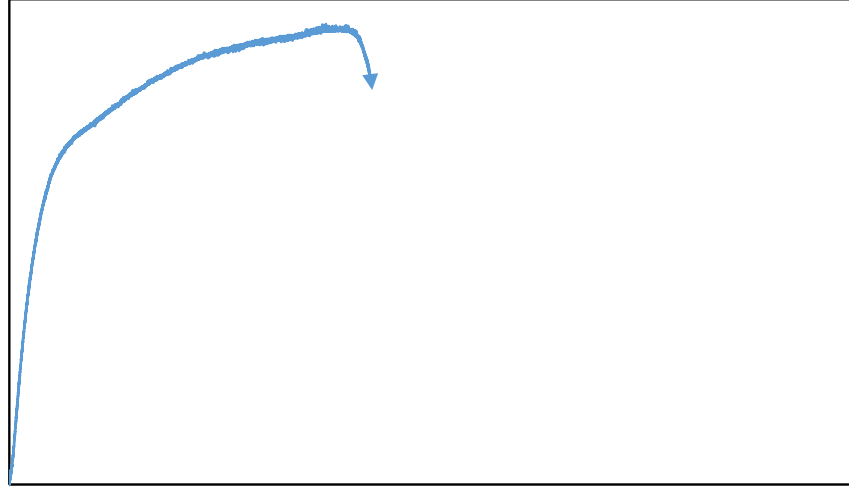
Çizelge 4.3. LDPE, T-XLPE, XLPE ve XLPE-organokil örneklerinin bazı mekanik özellikleri

Örnek Kodları	Tokluk	Çekme Mukavemeti (MPa)	Elastisite Modülü (MPa)	Uzama (%)
LDPE	37,18	11,39	175,96	289,44
T-XLPE	41,00	10,74	423,02	765,66
LDPEOC	54,02	10,41	232,10	489,54
XLPE1	37,08	10,75	402,77	283,23
XLPE2	59,07	13,88	253,28	379,99
XLPE3	72,14	9,34	129,60	464,54
XLPE3-1	92,11	10,57	174,83	769,47
XLPE3-2	55,81	9,87	128,75	482,73
XLPE3-3	96,54	12,73	121,41	668,99
XLPE3-4	53,07	8,34	159,74	636,19
XLPE3-5	98,73	11,31	125,98	756,40
XLPEOC1	40,44	11,25	230,67	563,09
XLPEOC2	25,46	9,62	153,44	160,97
XLPEOC3	25,97	9,34	101,63	110,54
XLPEOC4	80,11	13,27	166,63	513,85
XLPEOC5	66,98	12,28	233,90	481,26
XLPEOC6	84,48	12,65	191,60	618,65



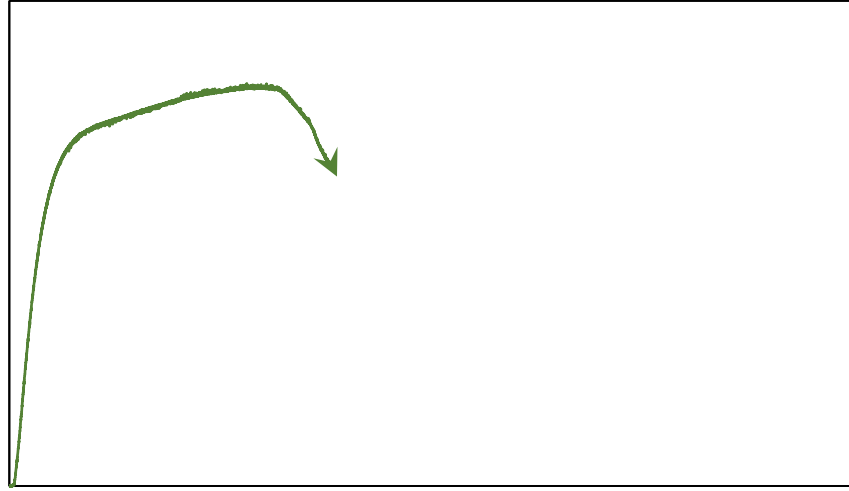
Şekil 4.22. LDPE, T-XLPE ve farklı VTMS oranlarında hazırlanan XLPE örneklerinin Gerilme-Şekil değiştirme eğrisi

Şekil 4.23. LDPE, T-XLPE ve farklı VTMS oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin Gerilme-Şekil değiştirme eğrisi



Şekil 4.24. LDPE, T-XLPE ve farklı BPO oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin Gerilme-Şekil değiştirme eğrisi

Şekil 4.25. LDPE, T-XLPE ve farklı organokil oranlarında hazırlanan XLPE-organokil nanokompozitlerin Gerilme-Şekil değiştirme eğrisi



Şekil 4.26. LDPE, T-XLPE ve kaynayan su ile çapraz bağlanmanın farklı süreler içinde gerçekleştiği XLPE örneklerinin Gerilme-Şekil değiştirme eğrisi

Şekil 4.27. LDPE, T-XLPE, LDPEOC, XLP3 ve XLPEOC1 örneklerinin Gerilme-Şekil değiştirme eğrisi

Çizelge 4.3'te verilen mekanik özellikler incelendiğinde en yüksek tokluk değerine sahip XLPE3-5 örneği, en düşük tokluk değerlerine sahip XLPEOC2 ve XLPEOC3 örnekleri olarak göze çarpmaktadır. Buna ilaveten LDPE ve T-XLPE örneklerine en

yakın tokluk değerlerine sahip örnekler %2 VTMS içeren XLPE1 ve %2 VTMS %3 organokil içeren XLPEOC1 nanokompozit olduğu ifade edilebilir. Bu verilerden yola çıkarak yüksek VTMS oranının tokluğu artırdığı ve yüksek BPO değerlerinde hazırlanan nanokompozitlerin ise tokluk değerlerinde azalma olduğu söylenebilir.

Yine çekme mukavemeti değerleri incelendiğinde en yüksek çekme mukavemeti 13,88 MPa değeri ile yüksek VTMS oranlı XLPE2 örneği olduğu gözlemlenmektedir. En düşük çekme mukavemeti ise düşük BPO oranlarında elde edilen nanokompozitler olarak göze çarpmaktadır.

Elastisite modülü incelenecek olursa en yüksek değer (432,02 MPa) T-XLPE örneği için olduğu gözlemlenebilir. Buna ek olarak %1 BPO ve %3,5 VTMS içeren kaynayan su içerisinde kalma sürelerinin incelendiği XLPE örneklerinde XLPE3-1 örneğinin tamamen LDPE'ye yakın elastisite modülü gösterirken XLPE3 ve XLPE3-5 (sırasıyla 12 ve 14 saat kaynayan suda kalma süresi) örnekleri T-XLPE yakın değer aldığı söylenebilir. Ayrıca T-XLPE örneğinin elastisite modülüne en yakın değeri XLPE1 örneği 402,77 MPa değeriyle sağlamaktadır.

Son olarak yüzde uzama değerlerinde, LDPEOC örneğinin %489,54 uzama ile dikkat çekici olduğu söylenebilir. Yüzde Uzama değerlerinde ön plana çıkan örnekler XLPEOC1, XLPEOC4, XLPEOC5 ve XLPEOC6 olarak ifade edilebilir.

4.2.5. Çapraz bağlı polietilen ve çapraz bağlı polietilen organokil nanokompozitlerine ait hot (sıcak) set testi sonuçları

Hot set testi, 200 °C'ye ayarlanan etüvde gerçekleştirilmiştir. Numuneler, eni ve kalınlığı kullanılarak hesaplanan statik yük altında etüve yerleştirilmiş ve bu sıcaklıktaki dayanım süresi belirlenmiştir. LDPE, T-XLPE, XLPE ve XLPE-organokil örneklerinin hot set süreleri Çizelge 4.4'te verilmektedir.

Çizelge 4.4. 200°C’de gerekli ağırlık altında hot set test sonuçları

Örnek Kodları	Hot Set Süreleri	
LDPE	Başarısız 0-1 dk.	50 s
T-XLPE	Başarılı >15 dk.	30 dk.
LDPEOC	Başarısız 0-1 dk.	55 s
XLPE1	Başarılı >15 dk.	27 dk.
XLPE2	Başarılı >15 dk.	28 dk.
XLPE3	Başarılı >15 dk.	22 dk.
XLPE3-1	Başarısız 2-3 dk.	2,47 dk.
XLPE3-2	Başarısız 5-6 dk.	5,34 dk.
XLPE3-3	Başarılı >15 dk.	18,30 dk.
XLPE3-4	Başarılı >15 dk.	20 dk.
XLPE3-5	Başarılı >15 dk.	22 dk.
XLPEOC1	Başarılı >15 dk.	27 dk.
XLPEOC2	Başarılı >15 dk.	16 dk.
XLPEOC3	Başarısız 3-4 dk.	3,09 dk
XLPEOC4	Başarılı >15 dk.	16 dk.
XLPEOC5	Başarılı >15 dk.	15,1 dk.
XLPEOC6	Başarısız 7-8 dk.	7,18 dk.

Hot set süreleri incelendiğinde VTMS oranının artmasıyla hem organokilli (XLPEOC1, XLPEOC4 ve XLPEOC5) hemde organokilsiz (XLPE1, XLPE2 ve XLPE3) örnekler için hot set sürelerinin arttığı Çizelge 4.4’den görülmektedir. Bu sonuç, ağ yapısının VTMS oranının artmasıyla daha yoğun bir şekilde oluştuğu ile ilişkilendirilebilir.

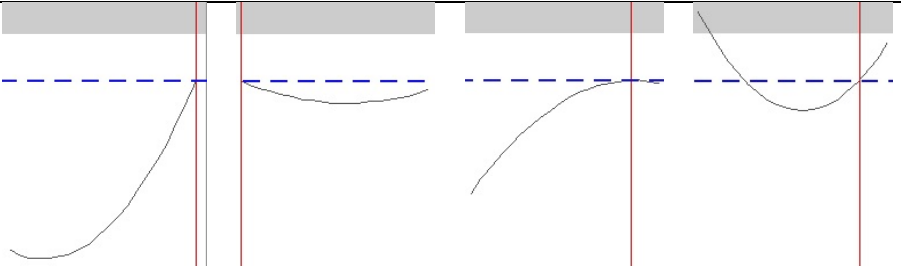
Düşük BPO oranında (XLPEOC3 örneği için) hot set sonuçlarının başarısız olması zincirlerin peroksit ile aktif hale geçmesinin yeterli olmadığını ortaya koyabilir. Organokil oranının incelendiği örneklerde özellikle %3 organokil oranıyla XLPEOC5 örneği hot set testini başarıyla geçtiği Çizelge 4.4’ten görülmektedir.

Kaynayan suda bekleme süresinin incelendiği örneklerde (XLPE3, XLPE3-1, XLPE3-2, XLPE3-3, XLPE3-4 ve XLPE3-5) 4 ve 6 saatlik kaynayan suda bekletme süresi hot set testinde başarısız olduğu Çizelge 4.4'te görülmektedir. Çapraz bağlanma için yeterli sürenin 8 saatlik sıcak suda bekleme ile gerçekleştiği ve en iyi sonucun 10 saatlik bekleme süresi ile ortaya çıktığı söylenebilir.

4.2.6. Çapraz bağlanma ile ilgili proses değişkenlerinin optimizasyonu

Proses değişkenlerinin optimizasyonu, çapraz bağ yoğunluğunu en üst düzeye çıkarmak yüzde uzama değerini standartlara uygun hale getirmek için MINITAB 15 yazılımı kullanılarak, proses değişkenlerinin optimizasyonu Yüzey Cevap Metodu (Response Surface Methodology, RSM) ile VTMS, BPO ve organokil oranı ve ayrıca kaynatma süresi gibi dört farklı değişkenin yüksek ve düşük değişim sınırları dikkate alınarak yapılmıştır. Ayrıca dikkate alınan değişkenlerin sınır değerleri, optimum değerleri ve optimizasyon eğrileri Regresyon Katsayısı ile birlikte Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Dört proses değişkeni için optimizasyon eğrileri ve değerleri

Optimal değerler d:0,9818		BPO (%w/w)	VTMS (%w/w)	Organokil (%w/w)	Kaynatma süresi (saat)
		Yük.	Yük.	Yük.	Yük.
	Yük.	1,00	3,50	3,00	14,00
	Opt.	1,00	2,00	2,57	12,47
	Düş.	0,50	2,00	0,00	4,00
					
% Uzama Hedef: 650,00 y: 640,17 d: 0,9818					

Çizege 4.5'ten; yüzde uzama için BPO, VTMS, organokil ve kaynatma süresine ait optimum değerlerin sırasıyla 1,00, 2,00, 2,57, ve 12,47 olduğu görülmektedir. Kodlanmamış terimler şeklinde Regresyon Denklemi de aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

$$\begin{aligned} \% \text{ Uzama} = & 1801 - 3415 \text{ BPO } (\%w/w) - 275 \text{ VTMS } (\%w/w) + 388 \text{ Organokil } (\%w/w) - \\ & 169,6 \text{ Kaynatma Süresi (saat)} + 2893 \text{ BPO } (\%w/w) * \text{ BPO } (\%w/w) + 82 \text{ VTMS } (\%w/w) \\ & * \text{ VTMS } (\%w/w) - 45,8 \text{ Organokil } (\%w/w) * \text{ Organokil } (\%w/w) + 8,93 \text{ Kaynatma} \\ & \text{Süresi (saat)} * \text{ Kaynatma Süresi (saat)} - 75,2 \text{ VTMS } (\%w/w) * \text{ Organokil } (\%w/w) \\ & (R^2=0,9271) \end{aligned}$$

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada silan bileşiği ile radikalik olarak ve ekstrüksiyonla graft edilmiş LDPE-organokil nanokompozitlerinin su kullanılarak çapraz bağlanmış formunun hazırlanması ve üretim parametrelerinin optimizasyonu amaçlanmıştır. Bunun için, 2:1 tabakalı yapıya sahip MMT kil örneği, CTAB ile modifiye edilerek polimerlerle nanokompozit oluşturmak üzere polimer/kil arayüzey enerjisi düşürülmeye çalışılmıştır. Optimizasyon için farklı oranlarda VTMS, BPO ve organokil örnekleri hazırlanmıştır. Ayrıca hazırlanan örneklerin, çapraz bağlanmasının gerçekleşmesi için kaynayan su içerisinde kalma süreleri incelenmiştir. Bu şekilde hazırlanan nanokompozit örneklerin karakterizasyonu yapılmış ve bazı fiziksel özelliklerinin değişimi incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Kil örneğinin ağırlıklı olarak smektit-illit karışımı olduğu ve kation değişim kapasitesinin de 147,9 meq/100 g'a karşılık geldiği belirlenmiştir.
- Ham kil ve organokil örneklerinin HRTEM görüntülerinde görülen koyu çizgiler kil tabaka ve yığınlarına atfedilebilir. Dağılmış kil tabakaları dikkate alınarak görüntüler karşılaştırıldığında, hidrokarbon katkılı organokil örneğinde kil tabakaları arasındaki mesafenin daha geniş olduğu anlaşılmıştır. Bu durum kil tabakalarının eksfoliye olma potansiyeli ile ilişkilendirilmiştir.
- XRD grafikleri incelendiğinde organokil takviyeli XLPE nanokompozitlerde kile ait herhangi bir pikin görülmemesi XLPE'nin kil tabakaları arasına tamamen girerek bazal mesafeyi genişlettiği ve bunun sonucunda kil tabakalarının XLPE içerisinde tamamen dağıldığını yani eksfoliye olduğunu göstermektedir.
- %1 oranında BPO ve farklı oranlarda VTMS (%2, 3 ve 3,5) içeren XLPE örneklerinin FTIR spektrumlarında artan VTMS oranı çapraz bağ yoğunluğunu artırdığı bu da polimer matris üzerindeki aktif merkezlerin daha çok silanol köprüleriyle etkileştiğine atfedilebilir.
- Farklı oranlarda VTMS (%2, 3 ve 3,5) içeren XLPE organokil nanokompozitlerin FTIR spektrumlarından, artan VTMS miktarıyla pik şiddeti, genişliği ve dalga sayısı

değeri göz önüne alınarak T-XLPE örneğine benzer değerler alan nanokompozitler XLPEOC4 ve XLPEOC5 olduğu söylenebilir.

- %2 VTMS, %3 organokil ve farklı oranlarda BPO (%0,5, 0,75 ve 1) içeren XLPE organokil nanokompozitlerinin FTIR spektrumlarında, artan BPO miktarıyla çapraz bağlı polimer yapısının spesifik piklerinin artması serbest radikalın polimer matrisi üzerinde daha çok noktayı aktif hale getirdiği bunda çapraz bağlanmayı artırdığı anlamına gelebilir.
- LDPE, T-XLPE ve % 0, 1 ve 3 oranında organokil içeren nanokompozitlerin FTIR spektrumlarında, artan organokil miktarının azda olsa değişikliğe sebep olduğu söylenebilir.
- %1 BPO ve %3,5 VTMS içeren kaynayan su içerisinde kalma sürelerinin incelendiği XLPE örneklerinin FTIR spektrumlarında çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi için örneklerin yeterli sürede su ile hidroliz olması ve daha sonra kondenzasyon ile çapraz bağlanmanın gerçekleşmesine atfedilebilir.
- Çapraz bağlı polietilen ve graft polietilen örneklerinin FTIR spektrumlarında graft numunelerde hidrolizin ve kondenzasyonun gerçekleşmediği yani çapraz bağların kurulamadığı anlamına gelebilir.
- Çapraz bağlı polietilen organokil ve graft polietilen organokil nanokompozitlerin FTIR spektrumlarında, graft örneklerin su ile yeterince etkileşime sokulmadan ağ yapısının oluşturulamayacağına atfedilebilir.
- DSC spektrumlarından, LDPE örneğinin 109°C’de, T-XLPE örneğinin 118°C’de ve XLPE organokil nanokompozitlerinin 110°C’de keskin bir erime zirvesi sergilediği fark edilebilir. Çapraz bağlama işleminde kullanılan VTMS ve BPO çapraz bağlı örneklerin ΔH_m ’sinde ve kristallenme derecesinde azalmaya neden olmaktadır. Kristalin bileşen içindeki bir azalma, diğer bir deyişle, sistem boyunca amorf bölgedeki bir artış, çapraz bağ reaksiyonunu kolaylaştırmak için suyun nüfuz etmesine yardımcı olabilir. Sonuç olarak, çapraz bağlanma oranı ve çapraz bağlanma noktalarının yoğunluğu, VTMS ilavesi ile arttığı söylenebilir.
- Yine DSC verilerinden, silan aşılınmış suyla çapraz bağlanmış XLPE, LDPE'nin suyla çapraz bağlanması esnasında faz ayrılmasından kaynaklanan çoklu erime

davranışı sergilediği söylenebilir. Faz ayrımlarından, bir tanesi yaklaşık 90°C'de diğeri de yaklaşık 110°C'de olmak üzere iki erime davranışına neden olmaktadır.

- Mekanik özelliklerin incelendiği çekme testlerine göre, LDPE ve T-XLPE örneklerine en yakın tokluk değerlerine sahip örnekler %2 VTMS içeren XLPE1 ve %2 VTMS %3 organokil içeren XLPEOC1 nanokompozit olduğu ifade edilebilir. Bu verilerden yola çıkarak yüksek VTMS oranının tokluğu artırdığı ve yüksek BPO değerlerinde hazırlanan nanokompozitlerin ise tokluk değerlerinde azalma olduğu söylenebilir.
- Yine çekme mukavemeti değerleri incelendiğinde en yüksek çekme mukavemeti 13,88 MPa değeri ile yüksek VTMS oranlı XLPE2 örneği olduğu gözlemlenmektedir. En düşük çekme mukavemeti ise düşük BPO oranlarında elde edilen nanokompozitler olarak göze çarpmaktadır.
- Elastisite modülü incelemelerinde T-XLPE örneğinin elastisite modülüne en yakın değeri XLPE1 örneği 402,77 MPa değeriyle sağlamaktadır. Buna ek olarak %1 BPO ve %3,5 VTMS içeren kaynayan su içerisinde kalma sürelerinin incelendiği XLPE örneklerinde XLPE3-1 örneğinin tamamen LDPE'ye yakın elastisite modülü gösterirken XLPE3 ve XLPE3-5 (sırasıyla 12 ve 14 saat suda kalma süresi) örnekleri T-XLPE yakın değer aldığı söylenebilir. Yüzde Uzama değerlerinde ön plana çıkan örnekler XLPEOC1, XLPEOC4, XLPEOC5 ve XLPEOC6 olarak ifade edilebilir.
- Hot set süreleri incelendiğinde VTMS oranının artmasıyla hem organokilli hemde organokilsiz örnekler için hot sürelerinin arttığı ve bu sonucun, ağ yapısının VTMS oranının artmasıyla daha yoğun bir şekilde oluştuğu söylenebilir.
- Düşük BPO oranında hot set sonuçlarının başarısız olması zincirlerin peroksit ile aktif hale geçmesinin yeterli olmadığını ortaya koyabilir. Organokil oranının incelendiği örneklerde özellikle %3 organokil oranının hot set testini başarıyla geçtiği belirlenmiştir.
- Kaynayan suda bekletme süresinin incelendiği örneklerde 4 ve 6 saatlik kaynayan suda bekletme süresinin hot set testinde başarısız sonuçlar verdiği görülmektedir. Çapraz bağlanma için yeterli sürenin 8 saatlik sıcak suda bekleme ile gerçekleştiği ve en iyi sonucun 10 saatlik bekleme süresi ile ortaya çıktığı belirlenmiştir.

- Proses değişkenlerinin optimizasyonu için Yüzey Cevap Metodu ile yapılan istatistiksel değerlendirme sonucunda; yüzde uzama için BPO, VTMS, organokil ve kaynatma süresine ait optimum değerlerin sırasıyla 1,00, 2,00, 2,57, ve 12,47 olduğu bulunmuştur ($R^2 = 0,9271$).



KAYNAKLAR

- Akdüzen, M., 2006. Çapraz Bağlı PVA İçine Ters Emülsiyon Yöntemi İle Manyetit Nanotanciklerinin Hapsedilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul.
- Alexandre, M., Dubois, P., 2000. Polymer layered silicate nanocomposites: preparation properties and uses of new class of materials. *Materials Science Engineering*, 28, 1-63.
- Anonymous, 2017. Polymer Properties Database, “Required Temperature (°C) for One Hour and Ten Hours Half-Life”, son güncelleme tarihi 23.05.2017, [.http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/t-half2.html](http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/t-half2.html) .
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P. K., 2004. *Handbook of Layered Materials*. USA: Marcel Dekker.
- Azeez, A.A., Rhee, K. Y., Park, S. J., Hui, D., 2013. Epoxy clay nanocomposites processing, properties and applications: A review. *Composites: Part B* 45, 308–320.
- Barrer, R. M., 1989. Shape-selective sorbents based on clay minerals : A Review *Clays and Clay Minerals*, 37(5), 385-395.
- Barzin, J., Azizi, H., Morshedian M., 2007. Preparation of Silane-Grafted and Moisture Crosslinked Low Density Polyethylene. Part II: Electrical, Thermal and Mechanical Properties, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46, 305–310.
- Bengtsson, M., Gatenholm, P., Oksman K., 2005. The effect of crosslinking on the properties of polyethylene/wood flour composites, *Composites Science and Technology*, 65, 1468–1479.
- Bengtsson, M., Oksman, K., 2006a. Silane crosslinked wood plastic composites: Processing and properties. *Composites Science and Technology*, 66, 2177–2186.
- Bengtsson, M., Oksman, K., 2006b. The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites, *Composites: Part A*, 37, 752–765.
- Beyer, G., 2002. Nanocomposites: A new class of flame retardants for polymers. *Plastics, Additives and Compounding*, 4(10), 22–27.
- Biswas, M., Ray, S. S., 2001. Recent progress in synthesis and evaluation of polymer-montmorillonite nanocomposites. *Advence in Polymer Science*, 155, 167-221.
- Breakwell, K. I., Homer, J., Lawrence, M. A. M., McWhinnie, W. R., 1995. Studies of organophilic clays: the distribution of quaternary ammonium compounds on clay surfaces and the role of impurities. *Polyhedron* 14, 2511–2518.
- Büyüksakallı, B., 2011. Polietilen ve Polietilen Nanokompozit Filmlerde Ambalajlanan Gıdaların Raf Ömrünün Karşılaştırılması, Yüksek lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Camargo, P. H. C., Satyanarayana, K. G., Wypych, F., 2009. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities *Materials Research*, 12, 1, 1-39.
- Carrado K. A., Decarreau A., Petit S., Bergaya F. and Lagaly G. 2006. Synthetic clay minerals and purification of natural clays. *Handbook of clay science*, Chapter 4

- F. Bergaya, B. K. G. Theng and G. Lagaly. Elsevier Ltd. All rights reserved. 115-139.
- Carter, L.W., Hendricks, J. G., Bolley, D.S., 1950. United States Patent No. 2531396.
- Celina, M., George, G. A., 1995. Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 48, 297-312.
- Chodak, I., 1995. Properties of Crosslinked Polyolefin-Based Materials, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 20, 1165-1199.
- Ciuprina, F., Teissedre, G., Filippini, J.C., 2001. Polyethylene crosslinking and water treeing, *Polymer*, 42, 7841-7846.
- Crosby A. J., Lee, J. Y., 2007. Polymer Nanocomposites: The “Nano” Effect on Mechanical Properties, *Polymer Reviews*, 47, 217–229.
- Çavuşoğlu, Y., 2003. Çapraz Bağlı Poli (Dimetil Siloksan) Nanokompozitlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Davis, R. D., Jarrett, W. L., Mathias, L. J. (2000). Observation of a and g crystal forms and amorphous regions of nylon 6-clay nanocomposites using solid state ¹⁵N nuclear magnetic resonance. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 82, 272–273.
- de Paiva, L. B., Morales, A. R., Díaz, F. R.V., 2008. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, 42, 8–24.
- Dennis, H. R., Hunter, D. L., Chang, D., Kim, S., White, J. L., Cho, J. W, Paul, D. R., 2001. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, 42, 9513–9522.
- Durmuş, A., 2006. Poliolefin nanokompozitlerin hazırlanması. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ebbesen, T., 1997. Carbon Nanotubes: Preparation and Properties, New York: CRC Press.
- Ejder Korucu, M., 2010. PEO/Organokil ve PE/Organokil nanokompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu. (Doktora Tezi). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Emek, B., 2013. Grafit Katkılı Polimer Nanokompozitlerin Termofiziksel Özellikleri Üzerine Bir Çalışma, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Eriman, B., 2008. Polietilen Aşı Kopolimerlerinin Polietilen/Kil Nanokompozitlerinin Yapısına ve Mekanik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ersoy, E., 2008. Çapraz Bağlı Poli Dimetilsiloksan (PDMS) Membranların Sentezi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Fabris, F.W., Stedile, F.C., Mauler, R. S., Nachtigall S. M. B., 2004. Free radical modification of LDPE with vinyltriethoxysilane, *European Polymer Journal*, 40, 1119–1126.
- Feynman, R. P., 1959. Plenty of Room at the Bottom (Sözlü Bildiri) (Aralık 1959).
- Fornes, T. D., Yoon, P. J., Keskkula, H., Paul, D. R., 2001. Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecularweight. *Polymer*, 42, 9929–9940.

- Galland, G.B., Seferin, M., Mauler R. S., Santos, J. H.D., 1999. Linear low-density polyethylene synthesis promoted by homogeneous and supported catalysts, *Polym Int* 48, 660-664.
- Gheysari, D., Behjat, A., Haji-Saeid, M., 2001. The effect of high-energy electron beam on mechanical and thermal properties of LDPE and HDPE, *European Polymer Journal*, 37, 295-302.
- Grubbström, G., Holmgren A., Oksman, K., 2010. Silane-crosslinking of recycled low-density polyethylene/wood composites, *Composites: Part A*, 41, 678–683.
- Grubbström, G., Oksman, K., 2009. Influence of wood flour moisture content on the degree of silane-crosslinking and its relationship to structure–property relations of wood–thermoplastic composites, *Composites Science and Technology*, 69, 1045–1050.
- Güneş, K. 2015. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Gürses, A., 2015. Introduction to Polymer–Clay Nanocomposites, Taylor and Francis: USA.
- Gürses, A., Ejder-Korucu, M., Karaca, S., 2011. Clay-Organoclay and Organoclay/Polymer Nanocomposites. In: *Clay: Types, Properties and Uses*, Chapter 4 Justin P. Humphrey and Daniel E. Boyd. Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, United States of America, 155-192.
- Hameed, T., 2012. Study of Reactions Between Highly Functionalized Low Molecular Weight Polyethylene and Polyamines to Produce Thermoset Materials, Master Thesis, McMaster University, Chemical Engineering.
- Hanemann, T., Szabó, D. V., 2010. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications, *Materials*, 3, 3468-3517; doi:10.3390/ma3063468
- Huang, H., Lu, H.H., Liu, N.C., 2000. Influence of grafting formulations and extrusion conditions on properties of silane-grafted polypropylene. *J Appl Polym Sci*, 78, 1233-38.
- Hussain, F., Hojjati, M., Masami Okamoto M., Russell E. Gorga R. E., 2006. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *Journal of Composite Materials*, 40, 17, 1511-1576.
- Işık, I., 2007. Impact modified polyamide-organoclay nanocomposites. (Doktora Tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- İşçi, S., 2007. Kil/PVA ve Organokil/PVA Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- İşçi, Y., 2015. Farklı Kil Minerallerinin Nanokompozitlere Etkisi Ve Vermiküler/Polimer Nanokompozitlerinin Özellikleri Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Jacob, A., 2008. Rubber-Layered Clay Nanocomposites. Doktora Tezisi, Cochin University of Science and Technology, Kerala, India.
- Jaynes, W. F., Boyd, S. A., 1991. Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Soil Science Society of America Journal*, 55(1), 43-48.

- Jordana, J., Jacobb, K. I., Tannenbaumc, R., Sharafb, M. A., 2005. Jasiukd, I., Experimental trends in polymer nanocomposites—a review, *Materials Science and Engineering A*, 393, 1–11.
- Kawko, K., 2004. A Study an Silane Grafting and Water Crosslinking of Polypropylene and its Filled Compositesi Master Thesis, Mahıdol University, Polymer Science and Technology.
- Ke, Y. C., Stroeve, P., 2005. *Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.
- Khonakdar, H.A., Jafari, S.H., Wagenknecht, U., Jehnichen D., 2006. Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene, *Radiation Physics and Chemistry*, 75, 78–86.
- Khonakdar, H.A., Morshedian, J., Mehrabzadeh, M., Wagenknecht, U., Jafari, S.H., 2003b. Jehnichen D., Thermal and shrinkage behaviour of stretched peroxide-crosslinked high-density polyethylene, *European Polymer Journal*, 39, 1729–1734.
- Khonakdar, H.A., Morshedian, J., Wagenknecht, U., Jafar, S.H., 2003a. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene, *Polymer*, 44, 4301–4309.
- Kiliaris, P., Papaspyrides C.D., 2010. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy, *Progress in Polymer Science*, 35, 902–958.
- Kim, G. M., Lee, D. H., Hoffmann, B., Kressler, J., Stoppelmann, G., 2001. Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide 12 nanocomposites. *Polymer*, 42, 1095–1100.
- Kim, J. H., Ko, J. H., Bae, B. S., 2007. Dispersion of silica nano-particles in sol-gel hybrid resins for fabrication of multi-scale hybrid nanocomposite. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 41, 249–255.
- Koltuksuz, B., 2015. Çapraz Bağlanabilir Yüksek Yoğunluklu Polietilen ve Polipropilen Karışımlarının Hazırlanışı, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Koo J. H., 2006. *Polymer Nanocomposites Processing, Characterization, and Applications*, The McGraw-Hill Companies, New York, USA.
- Kositchaiyong, S., 2008. Influence of Various Ethylene Copolymers on The Silane-Water Crosslinking of High-Density Polyethylene, Mahıdol University, Polymer Science and Technology.
- Kotal, M., Bhowmick, A. K., 2015. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges, *Progress in Polymer Science*, 51, 127–187.
- Kumar, A. P., Depan, D., Tomer, N. S., Singh R. P., 2009. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science* 34, 479–515.
- Liu, R., Frosta, R. L., Martens, W. N., Yuan, Y., 2008. Synthesis, characterization of mono, di and tri alkyl surfactant intercalated Wyoming montmorillonite for the removal of phenol from aqueous systems. *Journal of Colloid Interface Science*, 327, 287–294.
- Liu, S.P., Tu, L.C., 2011. Studies on mechanical properties of dispersing intercalated silane montmorillonite in low density polyethylene matrix, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 38, 879–886.

- Lu, H., Hu, Y., Li, M., Chen, Z., Fan, W., 2006. Structure characteristics and thermal properties of silane-grafted-polyethylene/clay nanocomposite prepared by reactive extrusion *Composites Science and Technology*, 66, 3035–3039.
- Mandalia, T., Bergaya, F., 2006. Organo clay mineral-melted polyolefin nanocomposites effect of surfactant/CEC ratio. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, 836–845.
- McCormick, J.A., Royer, J.R., Hwang, R.C., Khan, S.A. 2000. Tailored rheology of a metallocene polyolefin through silane grafting and subsequent silane crosslinking, *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 38, 2468-79.
- Melo, R., de P., de Aguiara, V., O., de Marquesa M., F., V., 2015. Silane Crosslinked Polyethylene from Different Commercial PE's: Influence of Comonomer, Catalyst Type and Evaluation of HLPB as Crosslinking Coagent. *Materials Research*, 18(2), 313-319.
- Meunier, A., 2005. *Clays*. New York: Springer.
- Mindivan, F., 2013. Fenolik Reçine ve Modifiye Edilmiş Kıl/Reçine Kompozitlerinin Hazırlanması ve Yapısal, Termal Ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Mirik, M., 2010. Karbon Nanotüp Takviyeli Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE) Nanokompozit Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Moad, G., 1999. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion, *Prog. Polym. Sci.*, 24, 81–142.
- Morgan, A. B., Gilman, J. W., 2003. Characterization of poly-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study. *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 1329–1338.
- Mortland, M. M., Shaobai, S., Boyd, S. A., 1986. Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. *Clays and Clay Minerals* 34(5), 581-585.
- Mortland, M.M. 1970. Clay-organic complexes and interactions. *Adv agronom.*
- Nachtigall, S.M.B., Stedile, F.C., Felix, A.H.O., Mouler, R.S., 1999. Polypropylene functionalisation with vinyltriethoxysilane, *J Appl Polym Sci.*, 72, 1313-19.
- Nilsson, S., Hjertberg, T., Smedberg, A., 2010. Structural effects on thermal properties and morphology in XLPE, *European Polymer Journal*, 46, 1759–1769.
- Ogawa, M., Handa, T., Kuroda, K., Kato, C., 1990. Formation of organoammonium montmorillonites by solid–solid reactions. *Chemistry Letters*, 19, 71–74.
- Olad A., 2011. *Polymer/Clay Nanocomposites, Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, Dr. Boreddy Reddy (Ed.), ISBN: 978-953-307-202-9, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-diverse-industrial-applications-of-nanocomposites/polymer-clay-anocomposites>.
- Oliveira, G. L., Costa, M. F., 2010. Optimization of process conditions, characterization and mechanical properties of silane crosslinked high-density polyethylene, *Materials Science and Engineering A*, 527, 4593–4599
- Parent, J.S., Geramita, K., Ranganathan, S., Whitney, R.A., 2000. Silane-modified poly(ethylene-co-vinyl acetate): influence of comonomers on peroxide- initiated vinylsilane grafting, *J Appl Polym Sci*, 76, 1308-14.
- Paul, D.R., Robeson L.M., 2008. Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, 49, 3187–3204.

- Pavlidou, S., Papaspyrides, C. D., 2008. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science* 33, 12, 1119-1198.
- Powell, C. E., Beall, G. W., 2006. Physical properties of polymer-clay nanocomposites. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 10, 73-80.
- Ray, S. S. and Okamoto, M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress Polymer Science*. 28, 1539-1641.
- Ray, S. S., Bousima, M., 2005. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites in greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, 50, 962-1079.
- Rezanejad, S., Mehrdad Kokabi, M., 2007. Shape memory and mechanical properties of cross-linked polyethylene/clay nanocomposites, *European Polymer Journal*, 43, 2856-2865.
- Saçak, M., 2002. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi.
- Saheb, D. N., Jog, J. P., 1999. Natural Fiber Polymer Composites: A Review, *Advances in Polymer Technology*, Vol. 18, 4, 351-363.
- Sanchez, F., Sobolev, K., 2010. Nanotechnology in concrete – A review, *Construction and Building Materials*, 24, 2060-2071.
- Sharif, J., Aziz, S. H. S. A., Hashim, K., 2000. Radiation effects on LDPE/EVA blends, *Radiation Physics and Chemistry* 58, 191-195.
- Shieh Y.T., Tsai T.H., 1998b. Silane Grafting Reactions of Low-Density Polyethylene. *J Appl Polym Sci*; 69: 1075-1082.
- Shieh, Y. T., Hsiao K., 1998. Thermal Properties of Silane-Grafted Water-Crosslinked Polyethylene *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 1075-1082.
- Shieh, Y. T., Liao, J. S., Chen, T. K., 2001. An Investigation of Water Crosslinking Reactions of Silane- Grafted LDPE, *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 186-196.
- Shieh, Y.T, Liu, C.M., 1998a. Silane Grafting Reactions of LDPE, HDPE, and LLDPE. *J. Appl. Polymer Sci.*, 69, 255-261.
- Sıbeko, M., A., 2012. Preparation and Characterization of Vinylsilane Crosslinked Thermoplastic Composites Filled With Nanoclays. MS Thesis, University of The Free State, Phuthaditjhaba, South Africa.
- Sinha Ray, S., Okamoto, M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539-1641.
- Sirishinha, K., Boonkongkaew, M., Kositchaiyong, S., 2010. The effect of silane carriers on silane grafting of high-density polyethylene and properties of crosslinked products, *Polymer Testing*, 29, 958-965.
- Sirishinha, K., Chimdist, S., 2006. Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials, *Polymer Testing*, 25, 518-526.
- Smedberg, A., T. Hjertberg, T., Gustafsson, B., 1997. Crosslinking reactions in an unsaturated low density polyethylene, *Polymer*, 38, 16, 4127-4138.
- Solmaz, G., 2016. Çapraz Bağlı Polimerik Sistemler İçin Alternatif Yaklaşımlar, Yüksek Lisans Tezi Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Soyubol, G., Durmuş, A., Ercan, N., Kaşgöz A., 2010. HDPE/Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması, Termal, Reolojik ve Gaz Geçirgenlik Özelliklerinin İncelenmesi, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-9), Gazi Üniversitesi, Ankara,

- 22-25 Haziran 2010. Sperling, L. H., 2006. Introduction to Physical Polymer Science. 4th Ed. New Jersey: John Wiley and Sons.
- Spencer, M., Parent, J. S., Whitney, R. A., 2003. Composition distribution in poly(ethylene-graft-vinyltrimethoxysilane), *Polymer*, 44, 2015–2023.
- Stuart, B. H., 2002. Polymer Analysis. UK: John Wiley and Sons.
- Sunay, M. S., 2012. Polimer-Polimer ve Polimer-Metaloksit Kompozit Sistemlerde Film Oluşum Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Şen, F., Palancıoğlu, H., Aldaş, K., 2010. Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları, *Electronic Journal of Machine Technologies*, 7, 1, 111-118.
- Tamboli, S. M., Mhaske, S. T., Kale, D.D., 2004. Crosslinked Polyethylene, *Indian Journal of Chemical Technology*, 11, pp. 853-864.
- Tjong, S. C., 2006. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R*, 53, 73–197.
- Tombàcz, E., Szekeres, M., Baranyi, L., Michèli E., 1998. Surface modification of clay minerals by organic polyions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 141, 379–384.
- Uçar, E., 2007. Yüksek Yoğunluk, Lineer Alçak Yoğunluk ve Alçak Yoğunluk Polietilenlerin Üçlü Sistem Nanokompozitleri, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Unnikrishnan, L., Mohanty, S., Nayak, S. K., Ali, A. 2011. Preparation and characterization of poly (methyl methacrylate)–claynanocomposites via melt intercalation: Effect of organoclay on thermal, mechanical and flammability properties. *Materials Science and Engineering: A*, 528, 3943–3951.
- Uskarcı, T., 2006. Behaviour of Bentonite Suspensions in Non-Aqueous Media. (Yüksek Lisans Tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Utracki, L.A., 2004. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. Volume 1. UK: Rapra Technology Limited.
- Vaia, R. A., Vasudevan, S., Krawiec, W., Scanlon, L. G., Giannelis, E. P., 1995. New polymer electrolyte nanocomposites: Melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates. *Adv. Mater.*, 7, 154–156.
- van Oss, C. J., Giese, R. F., 1995. The Hydrophilicity and Hydrophobicity of Clay Minerals. *Clays Clay Minerals*, 43, 474 – 481.
- Vasile, C. and Pascu, M., 2005. Practical Guide to Polyethylene, Rapra Technology Ltd., Shawbury, UK.
- Wang, Y., Wang, C., Xiao, K., 2016. Investigation of the electrical properties of XLPE/SiC nanocomposites, *Polymer Testing* 50, 145-151.
- Wang, Y.-J. Larsson, M., Huang, W.-T., Chiou, S.-H., Nicholls, S. J., Chao, J.-I. Liu, D.-M., 2016. The use of polymer-based nanoparticles and nanostructured materials in treatment and diagnosis of cardiovascular diseases: Recent advances and emerging designs, *Progress in Polymer Science*, 57, 153–178.
- Weimer, M. W., Chen, H., Giannelis, E. P., Sogah D. Y., 1999. Direct Synthesis of Dispersed Nanocomposites by in Situ Living Free Radical Polymerization Using a Silicate-Anchored Initiator. *Journal of the American Chemical Society*, 121, 1615-1616.

- Yanmaz, L., 2016. Ekstrüzyon Şişirme Kalıplama Uygulamaları İçin Yüksek Yoğunluklu Polietilen Kompozit Malzeme Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yıldırım, E., 2011. Molecular Dynamics Simulations on The Structure and Interfacial Interactions of Polyethylene-Organoclay Nanocomposites, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, FEN Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yıldız, Y., 2008. Doğrusal ve Çapraz Bağlı Poli(N-İzopropilakrilamit-Komonoitakonik Asit Ester)Leri: Sentezi, Karakterizasyonu ve Çözelti Özelliklerinin İncelenmesi Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Zanetti, M., Lomakin, S., Camino, G., 2000. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Materials Engineering*, 279, 1-9.
- Zhao, X., Lv, L., Pan, B., Zhang, W., Zhanga, S., Zhanga, Q., 2011. Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review, *Chemical Engineering Journal*, 170, 381–394.
- Ziaiea, F., Borhanic, M., Mirjalili, G. Bolourizadehc, M.A., 2007. Effect of crystallinity on electrical properties of electron beam irradiated LDPE and HDPE, *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 1684–1687.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Zafer EROĞLU

Doğum Yeri ve Tarihi: Erzurum, 07 Mart 1989

Eğitim Durumu

Yüksek Lisans: Atatürk Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Ana Bilim Dalı, Kimya Eğitimi Bilim Dalı.

Lisans: Atatürk Üniversitesi-2013 Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği

Dil: İngilizce

İletişim

Adres: Şükrüpaşa Mah. Sahra Evler. A blok 3-5 Yakutiye/ERZURUM

Elektronik Posta: zaferoglu7@gmail.com