



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

2002-301

**POLİMER KOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

PROJE NO : 129

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ : Yrd. Doç. Dr. Funda Tihmınlıoğlu

**ARAŞTIRICILAR : Prof. Dr. Devrim Balköse
Prof. Dr. Semra Ülkü
Uzman Filiz Özmihçı
Ar. Gör. Hilal Pehlivan**

2002 İZMİR

**Makina, Kimyasal Teknolojiler, Malzeme ve İmalat Sistemleri
Araştırma Grubu**

**Mechanical Engineering, Chemical Technologies, Material
Sciences and Manufacturing Systems Research Grant
Committee**

98163

**POLİMER KOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

PROJE NO : 129

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ : Yrd. Doç. Dr. Funda Tihmınlıoğlu

**ARAŞTIRICILAR : Prof. Dr. Devrim Balköse
Prof. Dr. Semra Ülkü
Uzman Filiz Özmıhçı
Ar. Gör. Hilal Pehlivan**

2002 İZMİR

98163

543 2. BASKI

İÇİSİ

İL GRUPLARI

1.1 Polimer Kompozitler

1.1.1 Polimer Kompozitler

POLİMER KOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

PROJE NO : 129

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ : Yrd. Doç. Dr. Funda Tihminlioğlu

ARAŞTIRICILAR : Prof. Dr. Devrim Balköse

Prof. Dr. Semra Ülkü

Uzman Filiz Özmihçı

Ar. Gör. Hilal Pehlivan

2002 İZMİR

11.4.1 Sıcak Pres

11.4.2 Ekstrüzyon

11.4.3 Kalandır Yöntem

11.5 Polimer Kompozitlerin Üretimi

11.5.1 Polimer Kompozitlerin Üretimi

11.5.2 Doğal Zeolit, Polipropilen Kompozitlerin Üretimi

Karakterizasyonu

11.5.3 Mekanik Özellikler

11.5.4 Polimerlerin Üretimi

11.5.5 Ag-Zeolit-Polipropilen Kompozitlerin Üretimi

11.5.6 Kompozitlerde Renk Parametreleri

İÇİNDEKİLER

Tablo Listesi	vi
III.1 Matruyeler	
Şekil Listesi	vii
III.3 İyon Değişimi	
I.GİRİŞ	1
III.5 Kompozit Harırlarınan	
II. GELİŞME	3
III.5.1.1 Yoğunluk Ölçümleri	
III.5.1 II.1 Polimer Kompozitler	3
III.5.1.1.1 Örnek II.1.1 Polipropilen	3
III.5.1 II.1.2 Zeolit	4
III.5.1.1.2 Örnek II.1.2 Zeolit	
II.2 Yüzey Modifikasyonu	5
II.3 İyon Değişimi	6
II.3.1 İyon Değişimi Mekanizması	6
II.3.2 Zeolitlerde İyon Değişimi	6
III.5.2.1 Gümüş Yükleme	
III.5.2 II.4 Polimer Kompozitlerin Üretim Metodları	8
II.4.1 Sıcak Pres	8
II.4.2 Ekstrüzyon	8
II.4.3 Kalandır Yöntemi	9
II.5 Polimer Kompozitlerin Karakterizasyonu	10
II.5.1 Polipropilen ve Doğal Zeolit Mineralinin Kıızıl Ötesi Spektroskopisi (IR) ile Karakterizasyonu	10
II.5.2 Doğal Zeolit, Polipropilen, ve Kompozitlerin Termal Karakterizasyonu	11
II.5.3 Mekanik Özellikler	14
II.5.4 Polipropilen, Doğal Zeolit ve Kompozitlerin Kristal Yapısı	16
II.5.5 Ag - Zeolit- Polipropilen Kompozitlerin İncelenmesi	18
II.5.6 Kompozitlerde Renk Parametresi	19

II.5.7 Kompozitlerde Sorpsiyon Davranışının İncelenmesi	20
III. DENEYSEL	22
III.1 Malzemeler	22
III.2 Zeolit Minerallerinin Hazırlanması	22
III.3 İyon Değişimi	22
III.4 Yüzey Modifikasyonu	23
III.5 Kompozit Hazırlanması	23
III.5.1 Sıcak Pres Metodu	23
III.5.1.1 Yoğunluk Ölçümleri	24
III.5.1.2 Elektron Mikroskopu (SEM)	25
III.5.1.3 Optik Mikroskop	25
III.5.1.4 X-Işını Diagramı	25
III.5.1.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri	25
III.5.1.6 Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrofotometri	26
III.5.1.7 Mekanik Özellikler	26
III.5.1.8 Kompozitlere Su Sorpsiyonu	26
III.5.2 Ekstrüzyon Metodu	26
III.5.2.1 Gümüş Yüklü PP – Zeolit Kompozitlerin Hazırlanması	28
III.5.2.2 Metod I – PP – Zeolit Kompozit Filmlere Ag ⁺ Değişimi	28
III.5.2.3 Metod II – Ag – Zeolit – PP Kompozit Film Üretimi	28
III.5.2.4 Karakterizasyon Çalışmaları	29
III.5.2.4.1 ICP	29
III.5.2.4.2 Yoğunluk Ölçümleri	29
III.5.2.4.3 Optik Mikroskop	29
III.5.2.4.4 X-Işını Diagramı	29
III.5.2.4.5 FTIR Analizleri	29
III.5.2.4.6 Mekanik Testler	30
III.5.2.4.7 Renk Değişimi Testleri	30
III.5.2.4.8 Termal Analizler	30
IV. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
IV.1 Kompozit Bileşenlerinin Karakterizasyonu	31

IV.1.1 FTIR Spektroskopisi	31
IV.1.2 Termal Analiz Çalışmaları	33
IV.1.2.1 DSC	33
IV.1.2.2 TGA	34
IV.2 Sıcak Pres Çalışmalarının Sonuçları	35
IV.2.1 Kompozitlere Su ve Su Buharı Sorpsiyonun İncelenmesi	35
IV.2.2 Yoğunluk Ölçümleri	37
IV.2.3 Elektron Mikroskopu, Optik Mikroskop ve X-ışını Difraksiyonu ile Malzemelerin İncelenmesi	38
IV.2.4 Kompozitlerin Mekanik Özellikleri	41
IV.2.3 Kompozitlerin Termal Yöntemlerle İncelenmesi	42
IV.2.3.1 Polipropilenin Bozunması	48
IV.3 Ekstrüzyon Çalışmaları Sonuçları	50
IV.3.1 PP – Zeolit Kompozitlere Su Sorpsiyonu	50
IV.3.2 Metod I - PP – Zeolit Kompozitlerde Gümüş Sorpsiyonu	52
IV.3.2.1 Kompozitlerden Suya Ag ⁺ Salınımı	54
IV.3.3 Metod II – Ag ⁺ Zeolit – PP Kompozit Filmler	55
IV.3.3.1 Kompozit Filmlerden Ag ⁺ Salınımı Sonuçları	57
IV.3.4 Karakterizasyon Çalışmaları	59
IV.3.4.1 FTIR Spektroskopi Sonuçları	59
IV.3.4.3 Yoğunluk Ölçümleri	61
IV.3.4.2. Optik Mikroskop ve X-ışını Difraksiyonu ile Malzemelerin İncelenmesi	63
IV.3.4.5. Mekanik Testler	65
IV.2.4.5 Termal Analiz Sonuçları	68
IV.3.4.6.1 DSC Çalışmaları	69
IV.3.4.6.1.1 Metod I ile Hazırlanan Kompozitlerin Karakterizasyonu	69

IV.3.4.6.1.2 Metod II ile Hazırlanan Kompozitlerin Karakterizasyonu	70
IV.3.4.6.1.3 Kompozit Malzemelerin Isıl Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi	72
IV.3.4.6.2. TGA Çalışmaları	76
IV.3.4.6.2.1 Metod I ile Hazırlanan Kompozitlerin Karakterizasyonu	76
IV.3.4.6.2.2 Metod II ile Hazırlanan Kompozitlerin Karakterizasyonu	77
IV.3.4.6.2.3 Kompozit Malzemelerin Isıl Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi	78
IV.3.4.7. Renk Değişimi Parametreleri	80
V. SONUÇLAR	82
REFERANSLAR	84

ÖNSÖZ

Bu çalışma kapsamında, doğal zeolit - polipropilen (PP) kompozitlerinin sıcak pres ve ekstrüzyon teknikleri kullanılarak hazırlanması ve farklı teknikler ile (FTIR, TGA, DSC, XRD, mekanik testler, optik mikroskop) karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Bu projedeki ekstrüzyon çalışmalarının yürütülmesi için TÜBİTAK desteği ile Axon firmasından BX-18 tipi ekstruder alınmıştır.

Ekstruderin kurulmasını takiben eksik olan soğutma ve sarma üniteleri DPT katkısıyla tamamlanmış, ve ekstruder devreye alınmıştır. Katkılarından dolayı DPT ye teşekkür ederiz. Karakterizasyon çalışmalarında ICP analizleri için Uzman Nesrin Gafaroğulları'na, FTIR analizleri için Uzman Özlem Çağlar'a, mekanik testler için Petkim Petrokimya Holding A.Ş. ve Feridun Şenol'a, XRD analizleri için de D.E.Ü Maden Mühendisliği Bölümünden Uğur Köktürk'e teşekkür ederiz.

Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar:

Yrd.Doç. Dr. Funda TIHMİNLİOĞLU

Prof. Dr. Devrim BALKÖSE

Prof. Dr. Semra ÜLKÜ

Uzman Filiz ÖZMIHÇI

Ar. Gör. Hilal PEHLİVAN

Bu çalışma kapsamında, doğal zeolit ile polipropilen (PP) kompozitlerinin sıcak pres ve ekstrüzyon teknikleri ile hazırlanması ve farklı teknikler kullanılarak (FTIR, TGA, DSC, mekanik testler, optik mikroskop) karakterize edilmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, matris malzemesi olarak PP, dolgu malzemesi olarak ise doğal zeolit kullanılmıştır. Doğal zeolit mineralleri, topaklanmaları kırmak ve matris içersinde homojen bir dağılım elde etmek amacıyla PEG (Polietilen glikol) 4000 ile kaplanmıştır. Kompozit malzemelerin termal, mekanik ve yapısal özellikleri açısından zeolit yükü büyük önem taşır. Bu çalışma temel olarak 2 ana bölümden oluşmaktadır: sıcak pres ve ekstrüzyon çalışmaları. Zeolit yükü sıcak pres ve ekstrüzyon çalışmaları için sırasıyla % 0-40 ve % 0-6 aralığında değişmektedir.

Kompozit hazırlanmasına öncelikle, PP ve doğal zeolit FTIR, TGA, DSC teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Zeolitlerin yüzey modifikasyonu için PEG 4000 kalsiyum stearat ve stearik asit arasından en uygun yüzey aktif madde seçilmiştir.

Sıcak pres ile hazırlanan PP – zeolit filmlerinde artan zeolit yükü ile artan su (maksimum % 3) ve su buharı (maksimum % 0.95) çekiciliği elde edilmiştir. Dolayısıyla zeolit ilavesi ile hidrofobik bir malzeme olan PP ye su çekme özelliği kazandırılmıştır. Elde edilen kompozitlerin mikrogözenekli bir yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Sıcak pres de hazırlanan filmler ekstruder ile hazırlanan filmlere göre daha kırılğan olmasına rağmen yüksek zeolit katkılı (% 40) filmler elde edilebilmiştir.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, zeolitlerin gümüş iyonu içeren çözeltilerden gümüşün uzaklaştırılmasında uygun oldukları saptanmış olup gümüş formundaki zeolitlerin değişik kompozisyonlarda antifungal, bakteriyel ve antiseptik davranışları ilgiyle incelenmektedir. Gümüş iyonunun kompozit özelliklerine etkisini incelemek amacıyla ekstrüzyon çalışmaları gümüş yüklü zeolit mineralleri ile yapılmıştır. Zeolitlere gümüş yükleme işlemi iyon değişimi prosesi ile gerçekleştirilmiştir. İyon değişimi prosesine öncelikle klinoptilolitçe zengin doğal zeolit – PP kompozitlerin su sorpsiyonu davranışı incelenmiştir. İyon değişimi işlemi sulu bir ortamda gerçekleşeceğinden kompozit malzemelerin bu ortamda nasıl davrandığı gözlenmiş ve hidrofobik bir malzeme olan polipropilenin oluşan gözenekli yapıya bağlı olarak su çekme özelliği kazandığı görülmüştür. Suyun sıcak pres ve ekstrüzyon metodu ile hazırlanmış PP – zeolit kompozitlerdeki etkin difüzyon katsayısı sırasıyla $0.3 - 9.9 \times 10^{-10}$ ve $0.1 - 3.3 \times 10^{-12}$ cm^2/s aralığında

değişmektedir. PP – zeolit kompozitlere gümüş yüklemesi iki metotla gerçekleştirilmiştir. Metot I de PP – zeolit kompozit filmler farklı miktarlarda gümüş iyonu içeren (5 – 50 ppm $AgNO_3$) çözeltilerle muamele edilmiş, Metot II de ise farklı gümüş derişimindeki (50, 500, ve 5000 ppm $AgNO_3$) çözeltilerle iyon değişimine tabi tutulmuş zeolit mineralleri DOP ortamında PP ile film haline getirilmiştir. İyon değişimi prosesinde 50, 500, ve 5000 ppm Ag^+ içeren çözeltilerden gram zeolit başına yüklenen gümüş miktarı sırasıyla 4.36, 27.85, ve 183.78 mg olmuştur. Metot II ile hazırlanan örneklerde gümüşün renk üzerindeki etkisi renk bozunma parametrelerinde de görüldüğü gibi gözle görülebilir seviyede olmuştur. Gümüş iyonunun suya geri salınımı ise literatürde de belirtildiği gibi ihmal edilebilir düzeydedir.

Termal karakterizasyon çalışmaları zeolitın aşırı kristali gibi davranarak yapıdaki kristallik oranını arttırdığını ve PP'nin bozunmasını geciktirdiğini göstermektedir. Düşük gümüş derişimlerinde, zeolit PP içerisinde yavaşlatıcı etki yaparken yüksek gümüş derişimlerinde ise bozunmayı hızlandırmıştır. Metot II ile hazırlanmış örneklerde termal bozunma reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerinin Metot I'e kıyasla daha düşük olması da zeolitın ve dolayısıyla artan gümüş miktarının bozunmayı hızlandırdığını göstermektedir. Metod I ile filmlere sonradan Ag^+ emdirilmesi ile etkin antimikrobiyel özellik, renk, ve mekanik özellikleri etkilemeden kazandırılabilir.

PP fazına zeolitın eklenmesi ile PP'nin $0.89 g/cm^3$ olan yoğunluğunda yapıda oluşan boşluklardan dolayı azalma gözlenmiştir. Ancak, bu oranlar zeolitın PP fazında düzensiz dağılmış olmasından dolayı artan zeolit miktarına bağılı olarak sistematik bir değişim göstermemektedir. Gerdirilmiş filmlerde ise yoğunluk değerleri 0.58 ile $0.78 g/cm^3$ arasında değişmektedir. Mekanik testler, zeolitın ilavesi ile yapının akma geriliminin düştüğünü, Elastik modül değerlerinin ise ihmal edilebilir derecede azaldığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Polipropilen, Doğal Zeolit, Kompozit Malzeme, Termal Karakterizasyon

ABSTRACT

In the scope of this study, preparation of natural zeolite reinforced polypropylene (PP) composite system via hot press and extrusion methods and characterization by means of different techniques (FTIR, TGA, DSC, XRD, mechanical tests, optical microscopy) were aimed.

In the present study polypropylene was used as a matrix material and natural zeolite as a filler. Natural zeolite particles were modified with polyethylene glycol to break down the agglomerates and provide a homogeneous distribution of zeolite particles in the PP matrix. Zeolite loading is crucial in terms of the thermal, mechanical and structural characteristics of the composites. This study is mainly composed of two parts: hot press and extrusion studies. The zeolite loading ranged between 0 – 6 % and 0 – 40 % for extrusion and hot press studies, respectively.

Prior to composite preparation, both the PP and natural zeolite were characterized by means of FTIR, TGA, and DSC. For the surface modification of the zeolite particles, PEG 4000 was selected as the most suitable modifier among calcium stearate and stearic acid.

The composite films prepared by hot press showed an increasing trend water (maximum 3 %) and water vapor (maximum 0.95 %) sorption capacity with the increasing zeolite loading. Hence a hydrophobic polymer PP attained water sorption property. It was observed that the composite films possess microporous structure. Although the composites prepared by hot press, showed a brittle structure, it was possible to obtain high zeolite loaded composites (40 %).

In recent studies, it has been established that zeolites are suitable for removing Ag ions from silver containing solutions and that silver zeolites are increasingly investigated as germicidal, bactericidal, antifungal, and antiseptic components in different compositions. In order to investigate the effect of silver ion on composite properties, the zeolite minerals were loaded with silver via ion exchange for extrusion studies. Prior to the ion exchange processes, water sorption behavior of PP – clinoptilolite rich natural zeolite composites was investigated, since the ion exchange process was to be conducted in aqueous media. It was observed that a hydrophobic polymer, PP attained the property of water sorption due to the porous structure of the composite films. The effective diffusivity of liquid water in the PP – zeolite composites

prepared by hot press and extrusion techniques varied in the range of $0.3 - 9.9 \times 10^{-10}$ and $0.1 - 3.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. Silver loading to PP - zeolite composites was provided by means of two different methods. In Method I, PP - zeolite composite films were treated with various silver ion containing solutions (5 to 50 ppm AgNO_3 solution), whereas in Method II silver exchanged zeolite minerals (prepared with initial AgNO_3 concentrations of 50, 500, and 5000 ppm) were molded with PP in the presence of DOP (Dioctyl Phthalate). The amounts of Ag^+ loaded per gram of zeolite for initial AgNO_3 concentrations of 50, 500, and 5000 ppm were determined as 4.36, 27.85, and 183.78 mg, respectively. The discoloring effect of silver ion was readily observed for the samples prepared by Method II as indicated by the discoloration parameters. The release of Ag^+ to water was found to be negligible as reported in literature.

The thermal characterization studies showed that the addition of the zeolite increased the crystallinity of the polymer acting as a nucleating agent in PP crystallization as well as retarded the degradation temperature of PP. At low silver concentrations, the zeolite behaved as a decelerating agent in PP, however at higher silver concentrations, the composites degraded at a faster rate than pure PP. Yet the activation energy values for the thermal decomposition reactions of Method II was considerably lower indicating that the decomposition has been accelerated by the presence of silver. Ag^+ exchange to the composite films prepared by Method I, could provide sufficient antimicrobial effect without altering the mechanical and discoloration properties.

It was found that the addition of the zeolite into the PP matrix decreased the density of pure PP (0.89 g/cm^3) due to the formation of voids. However, a systematic approach was not observed with the increasing zeolite content as a consequence of the uneven zeolite distribution. On the other hand, a considerable enhancement was noticed for the tensile tested film densities changing between $0.58 - 0.78 \text{ g/cm}^3$. Mechanical tests indicated that the addition of the zeolite tended to decrease the yield stress values while a slight decrease was observed for Young moduli. The effect of silver on the Young Modulus values of the composites is not quite significant.

Keywords: Polypropylene, Natural zeolite, Composite Materials, Thermal Characterization

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Polipropilenin karakteristik pikleri	11
Tablo 2.2. Doğal zeolitin karakteristik pikleri	11
Tablo 2.3. İzotaktik polipropilende α ve β fazı düzlemleri ve açıları	17
Tablo 2.4: Klinoptilolit X-ışını diyagramı değerleri	18
Tablo 2.5: Heulandit X-ışını diyagramı değerleri	18
Tablo 3.1. Ekstrüzyon Prosesinin Deneysel Koşulları	28
Tablo 4.1: Sıcak Pres Kompozit Filmlerin Yoğunlukları	37
Tablo 4.2: Sıcak Presle Hazırlanmış Kompozitlerin Mekanik Özellikleri	42
Tablo 4.3: Kompozitlerin 1.Erime ve Kristallenme ve % Kristallenme Değerleri	43
Tablo 4.4: Kompozitlerin 2.erime ve kristallenme ve % kristallenme değerleri	44
Tablo 4.5: Kristaliniteye İlişkin Sonuçlar	46
Tablo 4.6: Kompozitlerin TGA Analiz Sonuçları	47
Tablo 4.7: Kinetik Analiz Değerleri	48
Tablo 4.8: 1620 cm^{-1} ve 900 cm^{-1} deki absorpsiyon oranları	50
Tablo 4.9. Su Sorpsiyon Sonuçları	51
Tablo 4.10. Suyun Ekstrüzyon Örneklerinde Efektif Difüzyon Katsayısı	51
Tablo 4.11. Zeolite Gümüş Sorpsiyon Değerleri	56
Tablo 4.12 PP – Zeolit Kompozitlerin Gerilme Dayanımı Testleri	66
Tablo 4.13 Metod I ile Hazırlanmış Kompozit Filmlerin DSC Analiz Sonuçları	70
Tablo 4.14 Metod II ile Hazırlanan Kompozitlerin DSC Analizi Sonuçları	72
Tablo 4.15 .% 4 Zeolit İçeren Kompozitlerin Kinetik Analiz Sonuçları	75
Tablo 4.16 Metod I ile Hazırlanan Kompozitlerin TGA Analiz Sonuçları	77
Tablo 4.17 Metod II ile Hazırlanan Kompozitlerin TGA Analiz Sonuçları	77
Tablo 4.18 Metod I ve II ile Hazırlanan %4 Zeolit İçeren Kompozitlerin Kinetik Analizi	79
Tablo 4.19 PP – Zeolit Kompozitlerde Renk Değişimi Parametreleri	80

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Polipropilen kompozit üretimi	9
Şekil 2.2: X-ışını difraksiyonu eğrileri	17
Şekil 2.3: Renk parametreleri grafiği	20
Şekil 3.1 Sıcak Pres Düzenegi	23
Şekil 3.2: Cahn Gravimetrik Adsorpsiyon Cihazı	27
Şekil 3.3 BX – 18 Axon Ekstruder ve Axon Kalandır	27
Şekil 4.1. Gördes 1 Doğal Zeolitinin FTIR Spektrumu	31
Şekil 4.2. Polipropilenin FTIR Spektrumu	32
Şekil 4.3 DOP nin FTIR Spektrumu	32
Şekil 4.4. Gördes 1 Zeolitinin DSC Eğrisi	33
Şekil 4.5. PP nin DSC Eğrisi	34
Şekil 4.6. Gördes 1 Zeolit TGA Eğrisi	34
Şekil 4.7 PP nin TGA Eğrisi	35
Şekil 4.8: Su ve su buharı adsorpsiyonunun zeolit % sine göre değişimi	36
Şekil 4.9: % 40 zeolit içeren örneğin su alım kesri	37
Şekil 4.10: % 10 Zeolit katkılı polipropilen filmlerin SEM görüntüleri	38
Şekil 4.11: Sıcak pres filmlerin optik mikroskop görüntüleri	39
Şekil 4.12: X- ışını kırınım diyagramları	40
Şekil 4.13: Kompozitlerin erime ve kristallenme eğrileri	43
Şekil 4.14: Kompozitlerin değişik yüzdelere göre a) erime ve b) kristallenme ısıları	45
Şekil 4.15: Avrami Grafiği	46
Şekil 4.16: Farklı ısıtma hızlarında % 10 zeolit katkılı kompozitin TGA eğrileri	47
Şekil 4.17 : %10 zeolit katkılı polipropilenin IR spektrumu	49

Şekil 4.18 Su Adsorpsiyonunun Zeolit Yüzdesine Göre Değişimi	51
Şekil 4.19. % 4 Zeolit İçeren Kompozitin Su Alım Kesri	52
Şekil 4.20.% 2 Zeolit İçeren Filmlerin Deneysel ve Teorik Sorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması	53
Şekil 4.21.% 4 Zeolit İçeren Filmlerin Deneysel ve Teorik Sorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması	53
Şekil 4.22.% 6 Zeolit İçeren Filmlerin Deneysel ve Teorik Sorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması	54
Şekil 4.23. Kompozit filmlerden NaCl çözeltisine Ag^+ Salınımı	55
Şekil 4.24. Ag^+ ın Zeolite Sorpsiyon İzotermi	57
Şekil 4.25 Metod II ile Hazırlanan Kompozit Filmlerden Suya Ag^+ Salınımı	58
Şekil 4.26 Metod II ile Hazırlanan Kompozit Filmlerden NaCl Çözeltisine Ag^+ Salınımı	58
Şekil 4.27 % 4 Zeolit, 4.36 (mg/g) Ag^+ İçeren Örneğin FTIR Spektrumu	59
Şekil 4.28 Farklı Gümüş Derişimlerinde b/a nın Zeolit Yüküne Göre Değişimi	60
Şekil 4.29 % 4 Zeolit İçeren Kompozitlerde b/a nın Gümüş Derişimine Göre Değişimi	61
Şekil 4.30. % 6 Zeolit İçeren 183.78 (mg/g) Ag^+ yüklü Kompozitlerin Optik Mikroskop Görüntüleri	64
Şekil 4.31 X- ışını kırınım diyagramları	65
Şekil 4.32. Metod II ile Hazırlanan Kompozitlerin Zeolit Yüküne Göre Elastik Modülü Değerleri Değişimi	66
Şekil 4.33 Metod II ile Hazırlanan % 6 Zeolit Yükündeki Kompozitlerin Akmada Gerilme Dayanımının Gümüş Derişimine Göre Değişimi	67
Şekil 4.34 Deneysel ve Teorik Elastik Modülü Değerlerinin Karşılaştırılması (Metod II)	67
Şekil 4.35 Deneysel ve Teorik Akmada Gerilme Dayanımı Değerlerinin Karşılaştırılması (Metod II)	68
Şekil 4.36 Metod I ile Hazırlanan Kompozitlerin DSC Eğrileri	69

Şekil 4.37 Zeolit Yükünün Erime Isısına etkisi	70
Şekil 4.38 % 4 Zeolit Yükünde , Farklı Gümüş Derişimlerdeki Kompozitlerin DSC Eğrileri	71
Şekil 4.39 27.85 (mg/g) Ag ⁺ içeren, Farklı Zeolit Yükündeki Kompozitlerin DSC Eğrileri	71
Şekil 4.40 Metod I ile Hazırlanan % 4 Zeolit İçeren Kompozitlerin DSC Eğrileri	73
Şekil 4.41 Metod II ile hazırlanmış % 4 Zeolit İçeren Kompozit Filmlerin DSC Eğrileri (4.36 mg/g Ag ⁺)	73
Şekil 4.42. Metod I ile Hazırlanan % 4 Zeolit İçeren Kompozitlerin Kissinger Eğrileri	74
Şekil 4.43. Metod II ile Hazırlanan % 4 Zeolit İçeren Kompozitlerin Kissinger Eğrileri (27.85 mg/g Ag ⁺)	74
Şekil 4.44 Metod I ile Hazırlanan Kompozitlerin TGA Eğrileri	76
Şekil 4.45 Metod II ile Hazırlanan % 4 Zeolit İçeren Kompozitin TGA Eğrileri	78
Şekil 4.46 Metod II ile Hazırlanan % 4 Zeolit, 27.85 mg Ag ⁺ /g İçeren örneklerin TGA Eğrileri	78

I. GİRİŞ

Polimer kompozitler, polimer matrisinin birtakım dolgu maddeleriyle pekiştirilmesi sonucu elde edilir. Kompozit malzeme üretiminin amacı kompozit bileşenlerinin özelliklerinden daha üstün özelliklere sahip malzemeler üretmektir. Bir başka deyişle değişik malzemelerin özelliklerinin birleştirilmesiyle farklı alanlarda kullanılacak çok amaçlı malzemeler üretilebilmektedir.

Seramik ve metal matrislere oranla polimerler matris malzemeler içerisinde en yaygın olarak kullanılanlardır. Bunun en önemli sebebi ise polimerlerin çok kolay kullanılabilirliğidir. Cam ve karbon fiberler ve tanecik dolgu malzemeleri pekiştirici malzemelere örnek gösterilebilir. Polimer kompozitlerin en önemli avantajları, sertlik, mukavemet ve boyutsal karalılık daki artış, gaz ve sıvı geçirgenliği ile maliyetteki düşüş olarak sıralanabilir.

Termoplastik polimerler içerisinde polipropilen (PP) en çok kullanılan polimer olup hafifliği (0.9 g/cc), kimyasal direnci, düşük maliyeti, işleme kolaylığı, ve geri dönüşüm özelliklerinden dolayı da giderek artan bir öneme sahiptir. Bu yüzden ki PP, başta ambalaj sektörü olmak üzere, otomotiv, mobilya, ev araç gereçleri endüstrisinde de katkı malzemeleri ile kullanılmaktadır.

PP' nin darbe direnci, sertlik, tokluk ve benzeri mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için son 20 yıldır tanecik dolgu malzemeleri ile çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Plastik endüstrisinde genellikle termoplastiklere katkı malzemesi olarak kalsiyum karbonat, mika ya da talk kullanılır.

Levita ve ark. (1989) kalsiyum karbonat katkılı polipropilenin mukavemet ve kırılma özelliklerini incelemiştir. İşlem görmemiş ve yüzeyi stearik asit ve titanat bağlayıcıları ile işlem görmüş dolgu malzemelerinin etkileri araştırılmıştır. İşlem görmemiş dolgu malzemesi tokluk da düşüşe sebep olurken, işlem gören dolgu malzemesi ortalama % 10 artış sağlamıştır.

Maiti ve ark. (1998) talk katkılı isotaktik polipropilenin çekme ve darbe özelliklerini incelemiştir. Artan dolgu malzemesi yükü ile çekme mukavemeti ve kopma uzaması azalırken elastik modülü artmıştır. Talkın titanat bağlayıcısı ile yüzeyinin modifikasyonu ise kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini daha da geliştirmiştir.

Liang ve ark. (1998) cam boncuk katkılı polipropilen kompozitlerde dolgu miktarı ve boyutunun mekanik özelliklere etkisini incelemiştir. Artan dolgu miktarı ile elastik modülü ve darbe direnci artarken akma gerilimi lineer olarak azalmıştır. Bu sonuçlar da

mineralceğam PP Sızıdaktaki matrisinin de 0.1-0.2 arasında

kompozitlerin sertlik ve tokluklarının cam boncuk katkısıyla etkili bir biçimde iyileştiğini göstermektedir.

Son zamanda yapılan çalışmalarda sentetik ya da doğal olmak üzere değişik zeolit mineralleri tanecik dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Tüm ticari zeolitler önemlerini şu üç özellikten alırlar: iyon değişimi, adsorpsiyon, ve kataliz. Zeolitler olağandışı bir kristal yapıya sahiptirler. Örneğin, 1 gram doğal zeolit içerisindeki kanallarda kimyasal reaksiyonların gerçekleşebileceği yüzlerce metrekare alan bulunur. Ayrıca doğal zeolitler kuru ağırlıklarının % 30 una kadar azot ve amonyak gibi gazları adsorplayabilir. Gümüş, kadmiyum, ve kurşunun kalsiyum, magnezyum, ve sodyumca zengin klinoptilolit tarafından iyon değişimi ile ortamdan uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Semmens ve ark., 1979). Ayrıca zeolitlerin gümüş içeren çözeltilerden gümüş iyonunu uzaklaştırılmada uygun olduğu saptanmış ve gümüşçe zengin zeolitler artan bir ilgiyle değişik alanlarda antibakteriyel olarak incelenmeye alınmıştır (Kawahara, 2000).

Polipropilen bazlı kompozit sistemlerle ilgili çeşitli çalışmalar bulunmasına rağmen hemen hemen tüm çalışmalar kalsiyum karbonat, talk ya da mika ile yapılmış olup, literatürde dolgu malzemesi olarak zeolit kullanıldığı çalışmalar oldukça azdır. Dirim (2000) gıda ambalajı olarak doğal zeolit içeren polietilen bazlı film üretimi üzerine çalışmıştır.

Bu nedenle bu çalışmada doğada bol miktarda bulunan doğal zeolit klinoptilolit mineralinin modifiye edilmemiş ve gümüş iyonu geçirilmiş halinin polipropilene katkı malzemesi olarak kullanılması hedeflenmiştir. Doğal zeolit - polipropilen (PP) kompozitlerinin iki farklı yöntemle; sıcak pres ve ekstrüzyon teknikleri kullanılarak hazırlanması ve farklı teknikler ile (FTIR, TGA, DSC, XRD, mekanik testler, optik mikroskop) kompozitlerde zeolit miktarı, modifikasyon, ve üretim metodu etkisi incelenmiştir.

Proje önerisinde tanımlanan çalışma ile gerçekleştirilen bu çalışma arasında birtakım farklılıklar meydana gelmiştir. Öncelikle ekstrüzyon tekniğinde kullanmış olduğumuz BX-18 tipi ekstruderin tek vidalı olması ve matris ile dolgu malzemesinin mekanik olarak karıştırılmasının yetersiz olmasından dolayı zeolit PP fazında homojen dağılımı sağlanamamıştır. Ekstrudere beslenmeden önce bu malzemelerin masterbatch yapılması mümkün olsaydı bu problem çok büyük ölçüde çözülecekti. 45 µ boyutuna indirilen zeolit mineralleri ile PP granüllerinin daha iyi bir şekilde karıştırılması amacıyla DOP (dioktilfitalat) plastikleştirici malzeme olarak kullanılmış ve bunun sonucunda zeolit minerallerinin PP fazındaki dağılımında belli ölçüde bir iyileşme görülmüştür.

II. GELİŞME

II.1 Polimer Kompozitler

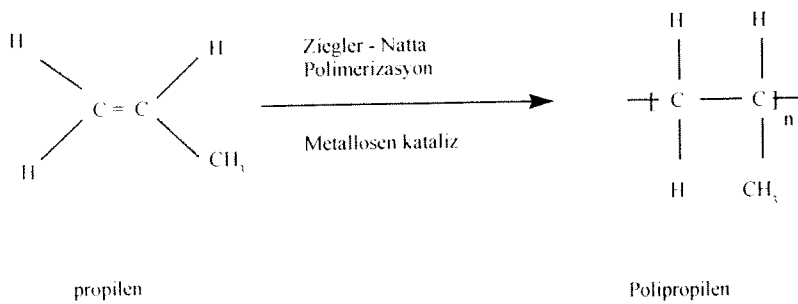
Anafazda polimer ve ikinci fazda liflerden yada katkı malzemelerinden oluşan malzemelere polimer matris kompozitler denir. Malzemenin ucuz ve doğal kaynaklardan sağlanması, doğal katkı malzemelerinden daha düşük yoğunluğa sahip olması, ve nihai ürünün mekanik özelliklerini artırıyor olması bu malzemelere olan ilgiyi giderek arttırmıştır. Polimer kompozitler, örneğin ABS malzemeleri, köpükler ve ambalaj malzemesi olarak özellikle gıda ambalajı pek çok yerde kullanılmaktadır.

Nago ve arkadaşları (1992) gözenekli CaCO_3 -pp kompozit malzemeler üzerine çalışmışlardır. CaCO_3 -pp kompozitler, adipik asit, propilen glikol ve antioksidant katılarak yüzeyi geliştirilmiş ve bu karışım tandem tipi bir ekstruderden geçirilerek peletler hazırlanmıştır. Hazırlanan peletlerden film çift yönlü gerdirilmiş film çekilmiştir.

Nakamura ve arkadaşları (1993). gözenekli CaCO -pp kompozit film üretmişlerdir. CaCO_3 -pp filmlerin gözenekli olmaları iki şekilde açıklanmaktadır. Birincisi, çift yönlü gerdirme yani mekanik yırtılma ikincisi kimyasal kabartma tozu ile şekillendirme olarak açıklanabilir. Çift yönlü gerdirme sırasında CaCO_3 parçacıklarının etrafında boşluk oluşmuş ve makinanın çekme yönünün tersi yönünde yapılan çekme sırasında boşluk ters yönde genişlemiştir. Bu iki yönlü çekme filmin yoğunluğunu düşürmektedir.

II.1.1 Polipropilen

Polipropilen (PP) iyi mekanik özellikleri, düşük maliyeti, kolay proses edilebilir olması ve geri dönüşümü olmasından kaynaklı çok tercih edilen bir termoplastiktir. Polipropilen aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi propilenin Ziegler Natta polimerizasyonu yada Metallosen katalizi ile üretilmektedir.

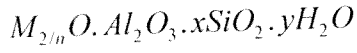


Polipropilen isotaktik, sindiotaktik ve ataktik olmak üzere üç farklı şekilde ortaya çıkmaktadır.

Polipropilenin kullanım alanları başlıca şöyle sıralanmaktadır; film yapımı, boru sanayi, ambalaj sektörü, araba sanayi.

II.1.2 Zeolit

Zeolitler I ve II grup elementlerinin alüminasilikatları olup sodyum, potasyum, baryum gibi değişebilir katyonlar ve su içeren gözenekli kristal yapılardır (Breck; 1974). Yapısal formülleri aşağıdaki gibidir:



M: katyon değeri

W: su moleküllerinin sayısı

y/x: yapısına göre 1-5 arasında değişen Si/Al oranıdır.

Klinoptilolit silisyum bakımından zengin hölandit grubuna ait doğal zeolit çeşitlerinin doğada en sık rastlanandır. Klinoptilolit hölanditten farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunmaktadır. Klinoptilolitte Si/Al mol oranı genellikle 1 ile 6 arasında değişmektedir. Hölandit ısıtıldığında 230⁰C de başka bir faza geçmekte ve 350⁰C de tamamen amorf hale geçmektedir. Buna karşılık klinoptilolit 700⁰C ye kadar kristal yapısını koruyabilmektedir (Breck; 1974).

Klinoptilolit minerali genellikle renksizdir fakat demir ve diğer safsızlıklardan kaynaklı beyazımsı yada tuğla kırmızısı renkli olanları da vardır. Yoğunlukları 1.7 ile 2.3 g/cc arasında değişir. Klinoptilolit mineralleri kompozisyon saflık ve özellik olarak buldukları yataklara göre farklılık gösterir (Gottardi ve Galli, 1985).

Zeolit minerali kurutma ve gaz saflaştırma sistemlerinde kurutucu ve adsorbent olarak, petrol rafinerileri ve petrokimya sanayiinde katalizör olarak, su ve atık su arıtımında iyon değiştirici olarak, deterjan endüstrisinde katkı malzemesi ve hayvan yemi katkısı olarak kullanılmaktadır (Mercer ve Ames, 1983).

II.2 Yüzey Modifikasyonu

Dolgu malzemelerinin yüzey modifikasyonu, matris ile katkı malzemesi karışımının bir biri içinde iyi dağılmasını sağlamak topaklanmaları engellemek ve matris ile katkı malzemesi arasında bağlayıcı olarak kullanılmak amacıyla yapılır. Ticari olarak kullanılmakta olan yüzey aktif malzemeleri yağ asitlerinden silanlara titan ve zirkonya ya kadar çeşitlilik gösterirler. Ticari olarak kullanımda olan tüm uygulamalar bir organik molekülü dolgu malzemesi yüzeyine bağlamak üzere seçilmiştir. En yaygın olan fonksiyonel gruplar arasında asitler ve alkoxy silanlar bulunur.

İnorganik katkı malzemeleri hidrofiliktir, polimerler ise hidrofobik malzemelerdir ve bir birlerine karşı kimyasal etkileşimleri oldukça azdır. Polimer ve inorganik katkı malzemesi karışımlarında topaklanma ve koagülasyonları engellemek ve malzemelerin birbirlerine olan kimyasal etkileşimlerini arttırmak için katkı malzemeleri yüzey aktif malzemeler ile kaplanır. Kaplama malzemeleri pek çok değişik yüzey aktif malzemelerle yapılabilir. Bu amaca yönelik olarak özel organik oxitilen bileşikleri düşünülebilir (Domka; 1994). Mekanik özelliklerde iyileştirme, dolgu malzemesinin matris içerisindeki dağılımı, reolojik özelliklerde gelişme, ve daha fazla dolgu malzemesi yükü yüzeyin hidrofobik olması ve polimerlerle arayüzeydeki uyumun artması ya da arayüzeyin fiziksel yapısının değişmesiyle enerji absorpsiyonun gerçekleşmesiyle mümkün olur.

Ulutan ve Balköse (1997), silikanın γ - aminopropil trimethoxysilan ile muamelesi sonucunda PVC – silika kompozitlerinin arayüzeylerinin iyileştirilmesini incelemiştir. Silan muamelesi ile su ve su buharı sorpsiyonunda sırasıyla % 24 ve % 11.9 azalma gözlenmiştir. Xavier ve Schultz (1990) isopropil triisostearoyl titanat ve 3 – aminopropil triethoxysilan ile mika – polipropilen kompozitlerde yüzey modifikasyonunun kompozitlerde mikroyapı ve kırılma yayılmasına olan etkilerini incelemişlerdir.

Rochette ve ark.(1998) mika polipropilen kompozitlerin reolojik özelliklerini incelemişlerdir. Mika yükünün ve silan kaplama malzemesinin vizkozite, storage modulus, ve loss modulus üzerine etkisi incelenmiştir. Polipropilenin muamele görmüş ve görmemiş mika ya ilgisi karakterize edilmiştir. Düşük mika konsantrasyonunda kompozitler homojen bir malzemenin göstereceği klasik viskoelastik davranış göstermişlerdir. Silan kaplaması ise bu kritik değeri ağırlıkça % 40 lara kadar çıkarmıştır. Yüzey aktif malzeme kompozitin homojenliğini, ve elastik modülüsünü iyileştirmiş ve PP nin mikaya ilgisini arttırmıştır.

II.2 Yüzey Modifikasyonu

Dolgu malzemelerinin yüzey modifikasyonu, matris ile katkı malzemesi karışımının bir biri içinde iyi dağılmasını sağlamak topaklanmaları engellemek ve matris ile katkı malzemesi arasında bağlayıcı olarak kullanılmak amacıyla yapılır. Ticari olarak kullanılmakta olan yüzey aktif malzemeleri yağ asitlerinden silanlara titan ve zirkonya ya kadar çeşitlilik gösterirler. Ticari olarak kullanımda olan tüm uygulamalar bir organik molekülü dolgu malzemesi yüzeyine bağlamak üzere seçilmiştir. En yaygın olan fonksiyonel gruplar arasında asitler ve alkoksisilanlar bulunur.

İnorganik katkı malzemeleri hidrofildir, polimerler ise hidrofobik malzemelerdir ve bir birlerine karşı kimyasal etkileşimleri oldukça azdır. Polimer ve inorganik katkı malzemesi karışımlarında topaklanma ve koagülasyonları engellemek ve malzemelerin birbirlerine olan kimyasal etkileşimlerini arttırmak için katkı malzemeleri yüzey aktif malzemeler ile kaplanır. Kaplama malzemeleri pek çok değişik yüzey aktif malzemelerle yapılabilir. Bu amaca yönelik olarak özel organik oksitlen bileşikler düşünülebilir (Domka; 1994). Mekanik özelliklerde iyileştirme, dolgu malzemesinin matris içersindeki dağılımı, reolojik özelliklerde gelişme, ve daha fazla dolgu malzemesi yükü yüzeyin hidrofobik olması ve polimerlerle arayüzeydeki uyumun artması ya da arayüzeyin fiziksel yapısının değişmesiyle enerji absorpsiyonun gerçekleşmesiyle mümkün olur.

Ulutan ve Balköse (1997). silikanın γ - aminopropil trimethoxysilan ile muamelesi sonucunda PVC – silika kompozitlerinin arayüzeylerinin iyileştirilmesini incelemiştir. Silan muamelesi ile su ve su buharı sorpsiyonunda sırasıyla % 24 ve % 11.9 azalma gözlenmiştir. Xavier ve Schultz (1990) isopropil triisostearoyl titanat ve 3 – aminopropil triethoxysilan ile mika – polipropilen kompozitlerde yüzey modifikasyonunun kompozitlerde mikroyapı ve kırılma yayılmasına olan etkilerini incelemişlerdir.

Rochette ve ark.(1998) mika polipropilen kompozitlerin reolojik özelliklerini incelemişlerdir. Mika yükünün ve silan kaplama malzemesinin vizkozite, storage modulus, ve loss modulus üzerine etkisi incelenmiştir. Polipropilenin muamele görmüş ve görmemiş mika ya ilgisi karakterize edilmiştir. Düşük mika konsantrasyonunda kompozitler homojen bir malzemenin göstereceği klasik viskoelastik davranış göstermişlerdir. Silan kaplaması ise bu kritik değeri ağırlıkça % 40 lara kadar çıkarmıştır. Yüzey aktif malzeme kompozitin homojenliğini, ve elastik modülüsünü iyileştirmiş ve PP nin mikaya ilgisini arttırmıştır.

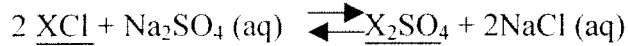
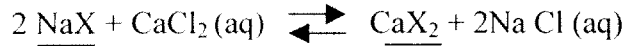
Alonso ve ark. (1997) yüzeyi modifiye edilmiş talk – polipropilen kompozitlerde dolgu malzemesinin kristallik ve aktivitesini incelemiştir. Talkın yüzey modifikasyonu ile talk – PP arasındaki etkileşimin arttığı gözlenmiştir.

II.3 İyon Değişimi

II.3.1 İyon Değişimi Mekanizması

İyon değişimi çözelti içerisinde bulunan iyonlar ile çözünmeyen fazdaki iyonlar arasındaki kimyasal reaksiyondur. İyon değişiminde, birtakım iyonlar katı fazdaki iyonlarla yer değiştirerek katı fazdan uzaklaştırılırlar. Elektronötrallitenin sağlanması için de katı fazdaki birtakım iyonlar çözeltiliye aktarılır.

İyon değiştiriciler, değişebilen kation veya anyon içeren çözünmeyen katı malzemelerdir. İyon değiştiriciler elektrolit bir çözeltiliyle temas halinde iken, içerdikleri iyonlar aynı yükü taşıyan iyonlarla stokiometrik olarak yer değiştirebilirler. Değiştirilebilir kation taşıyanlar kation değiştiriciler, anyon taşıyanlar ise anyon taşıyıcılar olarak adlandırılırlar. Tipik kation ve anyon değişimine birer örnek aşağıda verilmiştir.



Bu denklemlerde X bir iyon değiştiriciyi ifade ederken, katı fazların altı çizili olup aq elektrolitin sıvı fazda olduğunu göstermektedir.

II.3.2 Zeolitlerde İyon Değişimi

Çeşitli iyon değiştiriciler içerisinde zeolitler organik resinlere kıyasla birtakım avantajları vardır.

Zeolitlerin en önemli özellikleri şöyle sıralanabilir:

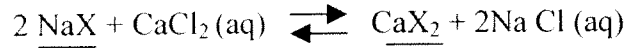
Alonso ve ark. (1997) yüzeyi modifiye edilmiş talk – polipropilen kompozitlerde dolgu malzemesinin kristallik ve aktivitesini incelemiştir. Talkın yüzey modifikasyonu ile talk – PP arasındaki etkileşimin arttığı gözlenmiştir.

II.3 İyon Değişimi

II.3.1 İyon Değişimi Mekanizması

İyon değişimi çözelti içerisinde bulunan iyonlar ile çözünmeyen fazdaki iyonlar arasındaki kimyasal reaksiyondur. İyon değişiminde, birtakım iyonlar katı fazdaki iyonlarla yer değiştirerek katı fazdan uzaklaştırılırlar. Elektronötrallitenin sağlanması için de katı fazdaki birtakım iyonlar çözeltiliye aktarılır.

İyon değiştiriciler, değişebilen kation veya anyon içeren çözünmeyen katı malzemelerdir. İyon değiştiriciler elektrolit bir çözeltiliyle temas halinde iken, içerdikleri iyonlar aynı yükü taşıyan iyonlarla stokiyometrik olarak yer değiştirebilirler. Değiştirilebilir kation taşıyanlar kation değiştiriciler, anyon taşıyanlar ise anyon taşıyıcılar olarak adlandırılırlar. Tipik kation ve anyon değişimine birer örnek aşağıda verilmiştir.



Bu denklemlerde X bir iyon değiştiriciyi ifade ederken, katı fazların altı çizili olup aq elektrolitin sıvı fazda olduğunu göstermektedir.

II.3.2 Zeolitlerde İyon Değişimi

Çeşitli iyon değiştiriciler içerisinde zeolitler organik resinlere kıyasla birtakım avantajları vardır.

Zeolitlerin en önemli özellikleri şöyle sıralanabilir:

1) Kristal yapıları içersinde katyonların difüze olabileceği düzgün kanal ve boşluklardan oluşmuşlardır.

2) Zeolitlerin çoğu iyon değişimi esnasında 3 boyutlu ağ yapılarından dolayı boyutsal olarak bir değişime uğramaz.

3) Aluminyum içeriği zeolit deki maksimum (-) yükünün bir göstergesidir.

4) Farklı zeolitlerde görülen zeolitlerde iyon seçiciliği olağandışı olup belirli kurallar dahilinde gerçekleşmez.

Zeolitlerin katyon değiştirme özellikleri

1) katyon yapısına, yüküne ve büyüklüğüne

2) sıcaklığa

3) çözeltilerdeki katyon derişimine

4) çözeltilere

5) yapısal özelliklere

bağlıdır.

Semmens ve ark. (1979) ağır metallerin klinoptilolit ile tuzlu sudan uzaklaştırılmasının incelemiştir. Doğal zeolit ile birlikte çinko nitrat, kalsiyum nitrat, kadmiyum nitrat, kurşun nitrat, gümüş nitrat, ve magnezyum nitrat gibi çeşitli kimyasallar kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre seçimlilik sırası şöyle olmuştur : $Pb^{++} > Ag^{+} > Cd^{++}$.

Czaran ve ark. (1988) doğal mordenit ve klinoptilolit ile gümüş iyonu değişimini incelemiştir. Her iki zeolit çeşidinin de gümüş iyonu içeren çözeltilerden gümüş iyonu uzaklaştırılmasında uygun olduğu saptanmıştır. İyon değişiminin yüksek verimde gerçekleşmesi mordenit ve klinoptilolit içeren kayaçların fotokimyasal atıksularda bulunan eser miktardaki gümüş iyonunun uzaklaştırılmasında avantajlı bir şekilde kullanılmasını sağlar. 0.15 M $AgNO_3$ çözeltisiyle 24 saat boyunca muamale edilen değişik katyonik formlardaki klinoptilolit mineralleri aşağıda belirtilen miktarlarda gümüş iyonu değişimine uğramıştır.

Na – Klinoptilolit: 120.7 mg/g

K – Klinoptilolit: 86.6 mg/g

NH_4 – Klinoptilolit: 84.3 mg/g

Mg – Klinoptilolit: 59.3 mg/g

Ca – Klinoptilolit: 75.0 mg/g

Orijinal kayaç: 74.0 mg/g

Zeolitlerde gümüş değişimi veriminin yüksek oluşu gümüş iyonlarının yüksek polarizibilitesiyle açıklanabilir.

II.4 Polimer Kompozitlerin Üretim Metodları

Mikroporlara sahip polimer kompozitlerin üretim yöntemlerinden başlıcaları ekstrüzyon, kalandır arasında film oluşturma sıcak pres, blender ve çözücü ile döküm metodu. Çözücü kullanarak döküm yöntemi polipropilen için pek kullanılan bir yöntem değildir. Polipropilen filmlerin büyük ölçekli üretimlerinde endüstride en yaygın olarak ekstrüzyon metodu kullanılmaktadır.

II.4.1 Sıcak Pres

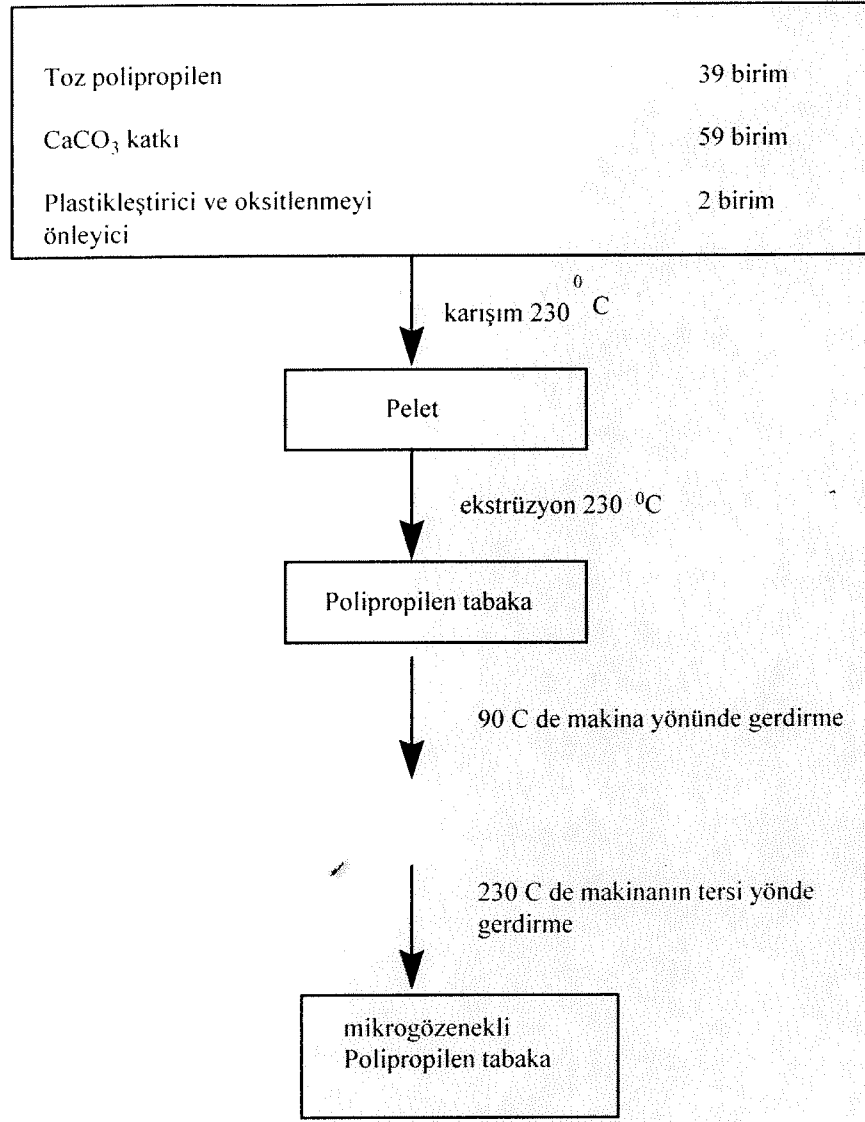
0.2 mm kalınlığında β -polipropilen sıcak preste β nükleator ile hava ortamında hazırlanmış ve soğutulmuştur. Hazırlanan sıcak press kompozitler belirli sıcaklık ve germe değeri belirlenerek çift yönlü gerdirilmişlerdir (Chu ve Kimura; 1996). Polimer kompozitlerin hazırlanmasında bu yöntem çok fazla tercih edilmemektedir. Bunun nedeni de kompozitlerin içindeki katkıların polimer içersinde düzgün dağılımının elde edilememesidir.

II.4.2 Ekstrüzyon

Ekstrüzyon metodunda vida içersinde ısıl muamele gören polimer eriyiği kalıplanarak soğutma ve sarma üniteleri yardımıyla film halinde çekilir. Ekstrüzyon polimer endüstrisinde kullanılan en temel prosestir. Ekstruder temel olarak iki ana parçadan oluşur: plastikleştirici ünitesi (vida), ve şekillendirme ünitesi (kalıp).

Ekstruderde katı plastik malzeme eritilerek kalıplanmak suretiyle polimer ürünler elde edilmektedir. Parlatılmış krom kaplı yüzeyi olan merdanelerden geçirilen film soğutularak sarılır. Polipropilen, polistiren, polietilen, ve ABS gibi paketleme malzemeleri bu metodla üretilmektedir.

Nago ve arkadaşlarının yaptığı araştırmada toz polipropilen, CaCO_3 katkı malzemesi ve diğer katkı malzemeleri (antioksidant ve plastikleştirici) 230 °C de karıştırıldıktan sonra makina yönünde ve makinanın tersi yönde şekil 2.1 de görüldüğü gibi gerdirilmişlerdir (Nago ve ark.; 1992).

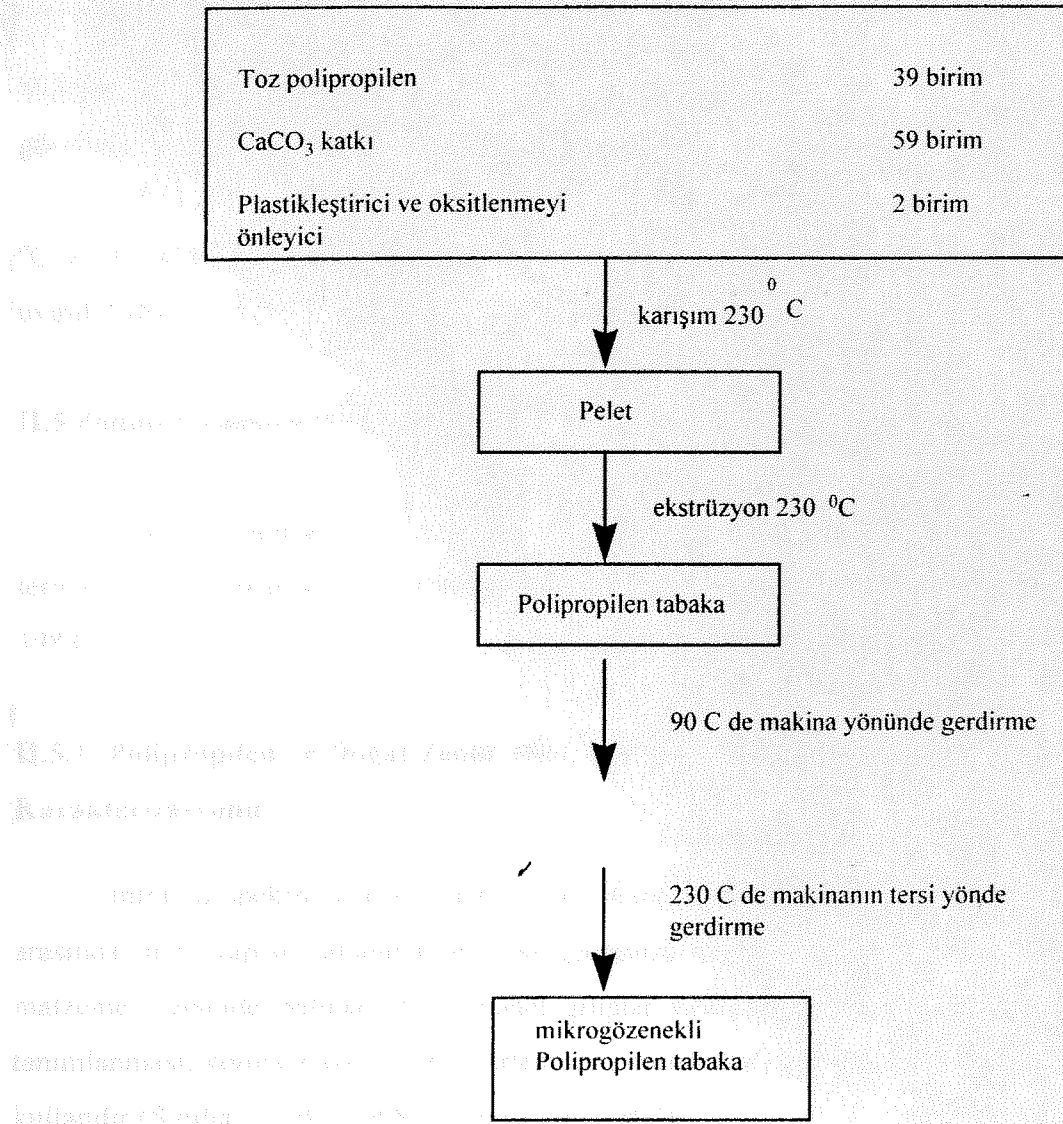


Şekil 2.1: Polipropilen kompozit üretimi

Galeski ve ark. (1993) CaCO₃ – PP kompozit malzemeleri çalışmışlardır. Öncelikle isotaktik PP sıvı yüzey geliştirici etilen oksit ile ıslatılmış ve çöktürülmüş CaCO₃ karışıma eklenmiştir. Daha sonra bu karışım çift vidalı ekstruderden geçirilerek film üretilmiştir.

II.4.3 Kalandır Yöntemi

Polimer kompozitlerin hazırlanmasında diğer bir yöntem de kalandır yöntemidir. Bu yöntemde ısıtılmış iki merdane arasına polimer ve katkıları ilave edilerek polimer kompozit film üretilir.



Şekil 2.1: Polipropilen kompozit üretimi

Galeski ve ark. (1993) CaCO₃ – PP kompozit malzemeleri çalışmışlardır. Öncelikle isotaktik PP sıvı yüzey geliştirici etilen oksit ile ıslatılmış ve çöktürülmüş CaCO₃ karışıma eklenmiştir. Daha sonra bu karışım çift vidalı ekstruderden geçirilerek film üretilmiştir.

II.4.3 Kalandır Yöntemi

Polimer kompozitlerin hazırlanmasında diğer bir yöntem de kalandır yöntemidir. Bu yöntemde ısıtılmış iki merdane arasında polimer ve katkıları ilave edilerek polimer kompozit film üretilir.

Ghosh ve arkadaşları (1997), metal katkılı termoplastik kompozitler üretmişlerdir. Vakum altında kurutulmuş polipropilen ve gümüş tozları iki mil arasına yerleştirilerek % 5.6 gümüş içeren kompozitler 15 dakika orada tutulmuş ve polimer tabaka oluşmuştur.

Mitsubishi ve ark (1991), CaCO_3 ve polipropileni iki mil arasına koyarak 180 ± 5 °C'de 8 dakika tutarak üretmişlerdir. Ürettikleri karışımı bir plakanın içine koyup basınç uygulayarak düzgün polipropilen tabaka üretmişlerdir.

II.5 Polimer Kompozitlerin Karakterizasyonu

Polimer karakterizasyonunda kullanılan en yaygın metodlar arasında spektroskopik, termal analiz, mekanik ve mikroyapısal karakterizasyon metodları sayılabilir (Sibilia ve ark. 1988).

II.5.1 Polipropilen ve Doğal Zeolit Mineralinin Kızıl Ötesi Spektroskopi (IR) Cihazı ile Karakterizasyonu

Infrared spektroskopisi malzemelerin kimyasal bileşimi hakkında bilgi verir. Bunlar arasında zincir yapısı, dallanma derecesi, geometrik isomerizm, kristallik, stereoregularite, ve malzeme içersinde bulunan fonksiyonel gruplar sıralanabilir. Diğer bir deyişle malzemenin tanımlanması, kompozisyonunun belirlenmesi, moleküler yapı hakkında bilgi edinilmesi için kullanılır (Sibilia ve ark., 1998; Cahn ve ark., 1992).

Polipropilenin IR spektrumunu alabilmek için filmlerin saydam olması gerekir. Polipropilene ait karakteristik pikler Tablo 2.1' de verilmiştir.

Kızıl Ötesi (IR) spektroskopi cihazı zeolit mineralinin yapısında bulunan safsızlıklar, organik ve inorganik malzemeler hakkında bilgi verir. Tablo 2.2'de karakteristik zeolit pikleri Gorayainov ve ark; (1995) tarafından verilmiştir. Zeolitik tüflerindeki heulandit ve klinoptilolit içeriğini IR spektroskopisi ile nitel olarak saptanmasına çalışmıştır.

609 ve 450 cm^{-1} pikleri zeolitin içinde bulunan klinoptilolit mineralinin tipik pikleridir. Polipropilenin karakteristik pikleri 998 ve 973 cm^{-1} dir. Bu iki piki birbirine oranlayarak kompozitlerin izotaktisite indeksleri bulunabilir. Saf polipropilen için izotaktisite indeks 0.688 olarak bulunmuştur (Horrocks ve D'Souza ; 1981).

Tablo 2.1: Polipropilenin karakteristik pikleri

Titreşim	Dalga Boyu cm^{-1}	
i-polipropilen	790	Polymer Handbook
	1158	Brandrup ve ark. (1976)
s-polipropilen	1131	Polymer Handbook
	1199	Brandrup ve ark.(1976)
	1230	
t-polipropilen	997	Polymer Handbook
	975	Brandrup ve ark. (1976)
-CH ₂ asimetric uzama	2930	Banwell (1983)
simetric uzama	2860	
deformasyon	1470	
-CH ₃ asimetric uzama	2970	Banwell (1983)
simetric uzama	2870	
asimetric deformasyon	1460	
simetric deformasyon	1375	

Tablo 2.2. Doğal zeolitin karakteristik pikleri

Titreşim	Dalga Boyu (Goryainov ve ark. 1995)
Izole edilmiş O-H gerilme	3700 cm^{-1}
Hidrojen bağlı H ₂ O, O-H gerilme	3400 cm^{-1}
H ₂ O bağı	1620 cm^{-1}
T-O asimetric gerilme (T : Al or Si)	1065 cm^{-1}
T-O simetric gerilme	790 cm^{-1}
T-O çift halkalı titreşim	609 cm^{-1}
T-O çift halkalı titreşim	450 cm^{-1}

II.5.2 Doğal Zeolit, Polipropilen, ve Kompozitlerin Termal Karakterizasyonu

Klinoptilolitin (doğal zeolit) dehidrasyon sıcaklıkları incelenmiş ve üç tip suya rastlanmıştır. Serbest su, hafif bağlı su, kuvvetli bağlı su. Mineral 75 ± 10 °C ye ısıtıldığında serbest su, 171 ± 2 °C ye ısıtıldığında hafif bağlı su, 271 ± 4 °C ye ısıtıldığında kuvvetli bağlı su ortaya çıkmaktadır (White; 1981).

Polipropilenin erime sıcaklığı literatürde 160 °C olarak verilmiştir (Brandrup;1976)

Kristalizasyon; zincirlerin düzgün olarak düzenlenmesini içeren ve negatif entropi değişimi ile bağlantılı bir prosestir. Kristal çekirdek oluşturmak için polimer zincirlerin düzeni, birinden diğerine olan belirli mesafeleri moleküller arası kuvvetleri güçlü olduğunda tercih edilir. Zincirler arasındaki etkileşim büyüdükçe ve kolayca paketlenirken daha fazla enerji değişimi olacaktır. Dolayısıyla, simetrik ve güçlü etkileşimli zincirler daha kararlı kristaller oluştururlar (Rayan, 1999).

Kompozitin % kristallliğini hesaplamak için %100 kristal olan polipropilenin kristallenme ısı literatürden 209 kJ/kg olarak bulunmuştur (Horrocks ve D'Souza 1991).

Kim ve arkadaşlarının (1997) i-polipropilenin çoklu erime karakteristiğini DSC'de çalışmışlardır. Kristalize olmuş i-polipropilenin erimesini farklı sıcaklıklarda (T_c) ısıtma hızının fonksiyonu olarak incelemişlerdir. $T_c=100$ °C'de tarama hızı 32 °C/dak.'daki erime sıcaklığı (T_m) tarama hızı 16 °C/dk.'da olana göre daha yüksektir. Bu hızlı ısıtma etkisine bağlı bir durumdur. 8 °C/dak. ve daha altındaki tarama hızlarında daha yüksek sıcaklıklarda yeni bir erime piki gözlenmiştir. $T_c=120$ °C'de 32°C/dak. tarama hızındaki erime piki 163 °C'dedir.

Cook ve Harper (1997), magnezyum hidroksitinin PP nin kristallenmesi üzerine çalışmış ve katkı malzemesinin PP nin kristallenmesine etkisini DSC ile incelemişlerdir. 10 – 15 mg ağırlığındaki malzemeler 10°C/dakikada 220°C ye ısıtılıp 70°C ye aynı hızla soğutulmuştur. Bu çalışmada % kristalinite piklerin alanlarından hesaplanmıştır. T_0 soğuma eğrisinin ilk başladığı sıcaklığı gösterir. T_c-T_p yaklaşık kristallenme değerinin gösterir, ve T_c yüksek sıcaklık ekzotermine başladığı sıcaklıktan alınan sıcaklıkların tanjantı ile hesaplanır. T_p ise baz eğrisi ile tanjantı alınan yüksek sıcaklık ekzotermine kesiştiği bölgeden hesaplanır. S_i nükleasyon değerini verir. Bu değer yüksek sıcaklık ekzotermine ilk eğimi ile gösterilir. ΔW ; kristallite dağılımını verir ve yüksek sıcaklık ekzotermine pik yüksekliğinin yarısından alınan genişlik ile hesaplanır (Cook ve Harper,1997).

Kristalizasyon malzemenin belli bir noktasında yada yüzeyinde başlar. Polimerin kristalizasyon değerleri genellikle Avrami denkliğinden bulunur ve denklem 2.1'de verilmiştir.

$$\ln (1-\theta) = K \times t^n \quad (2.1)$$

Burada;

θ = Kristallenme derecesi

K= Sabit sayı (Kristallenme derecesini tespit eder)

n = Çekirdeklenme ve büyüme prosesine bağlı sabit

Polipropilenin bozunması iki şekilde incelenmiştir. Azot ortamında ve havada bozunma . Azot ortamında bozunma Ozawa yöntemiyle ve Kissinger yöntemiyle açıklanabilir. Ozawa denkliği denklem 2.2'de verilmiştir.

$$d\alpha/(1-\alpha)^n = A/\beta \times \exp(-E/RT) \times dT \quad (2.2)$$

α = Degredasyon dönüşüm derecesi

β = Isıtma hızı

TGA analizinde reaksiyon n. derece ve kütle kaybı C olarak belirlenmiştir. Polimerin zincirleri kopmaya başladığı anda uçuculuk göstermemesi gerekmektedir.

Horrocks ve D'Souza (1991) PP filmlerin fizikokimyasal değişimlerini TGA kullanarak incelemiştir. 5 mg PP statik hava akımı altında 5 – 99 K/dak ısıtma hızında çalışılmıştır. Kütle kaybı başlangıç ve bitiş sıcaklıkları sırasıyla 241 ve 371°C olarak bulunmuştur.

Kissinger metoduna göre reaksiyonun hızı Denklem 2.3 ile tanımlanmaktadır.

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = A \exp(-E / RT)(1 - \alpha)^n \quad (2.3)$$

Denklem 2.3'de

α = reaksiyon hızı

A = frekans faktörü

E = aktivasyon enerjisi

T = sıcaklık

n = reaksiyon mertebesini göstermektedir.

Bu metoddaki en önemli varsayımlardan biri de DSC eğrisindeki maksima maksimum reaksiyon hızının olduğu sıcaklıkta gerçekleşir. Reaksiyonun hızının sıcaklıkla değiştiği varsayılmaktadır ki, bu durumda DSC piki ısıtma hızının bir fonksiyonudur. Isıtma hızı ile pik

sıcaklığındaki değişimden herhangi bir n değeri için E hesaplanabilir. Maksimum reaksiyon hızı $d/dt(d\alpha/dt)=0$ olduğunda gerçekleşir. Denklem 2.3 den 2.4'e geçildiğinde,

$$\frac{E\phi}{RT_m^2} = An(1-\alpha)_m^{n-1} \exp(-E/RT_m) \quad (2.4)$$

T_m pik maksimum sıcaklığını, ϕ ise ısıtma hızını göstermektedir. Denklem 2.3 ve 2.4 ün çözülmesiyle Denklem 2.5 elde edilmektedir.

$$\frac{d(\ln \phi / T_m^2)}{d(1/T)} = -E/R \quad (2.5)$$

$-E/R \gg 2T$ için $\ln \phi$ ye karşı $1/T$ nin eğimi $-E/R$ yi verir.

Çaykara and Güven (1998), PAA - Al_2O_3 (poly (acrylic acid) - alumina) kompozitlerinin termal sabiteleri üzerinde hazırlama tekniklerinin etkisini incelemiştir. Polimerizasyon ve karıştırma metodlarıyla hazırlanan kompozitlerin termal bozunma reaksiyonlarını TGA ile incelemiştir. Isıl bozunma reaksiyonlarının karıştırma metodunda PAA / Al_2O_3 oranı ile değişim göstermediği gözlenmiştir. Polimerizasyon metodunda ise ısıl bozunma reaksiyonunun değiştiği görülmüştür. Bu durumda polimerizasyon metodu ile hazırlanan kompozitlerin ısıl karalılığının daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Fernandes ve ark. (1999) polietilenin tek başına iken ve amonyum iyonu değiştirmiş çabazit içerirken ısıl bozunmasını incelemiştir. Ortamda bulunan çabazitin kütle kaybının başlangıç sıcaklığını, maksimum kütle kaybı hızını, ve son sabit kütle miktarını düşürdüğü görülmüştür. PE nin bozunma aktivasyon enerjisi 277.8 kJ/mol iken çabazit bulunması halinde 197.3 kJ/mol olmuştur.

II.5.3 Mekanik Özellikler

Hemen hemen tüm plastik malzemeler ekonomik bir maliyette istenilen mekanik özelliklere sahip olduklarından kullanılırlar. Bu yüzden de, birçok uygulama alanında polimerler için mekanik özellikler önemli yer tutar.

Kompozit malzemelerin özellikleri, bileşenlerinin özellikleri ile, dolgu fazının şekli ile, morfolojisi ve fazlar arasındaki ara yüzeyin doğası ile belirlenir. Ara yüzeyin en önemli özelliği kompozitlerin mekanik davranışını önemli ölçüde etkiler.

Prensipte dolgu malzemeleri polimerin mekanik karakterini iki şekilde değiştirir. İlk olarak parçacıkların kendileri örneğin parçacık boyutu, şekli ve modülü kompozitlerin özelliklerinde direk etkilidirler. İkincisi, mikromorfolojideki değişiklikler bulk özelliklerindeki değişikliklerin sebeb olur.

Elastik modülü ve kompozitlerin dayanıklılığı sırasıyla Denklem 2.6 ve Denklem 2.7 ile hesaplanmıştır. (Crawford, 1981)

$$E_c = E_m(1-V_f) + E_f V_f \quad (2.6)$$

E_c = Kompozitin Young modülü

E_m = Ortam Young modülü

E_f = Dolgunun Young modülü

$$\sigma_c = \sigma_m(1-V_f) + \sigma_f V_f \quad (2.7)$$

σ_c = Kompozitin maksimum gerilimi

σ_m = Ortamın maksimum gerilimi

σ_f = Dolgunun maksimum gerilimi

Çeşitli uygulama alanlarında kullanılmak üzere polimerik matrislerin fiziksel, mekanik, reolojik. ve termal özelliklerinin iyileştirmek amacıyla birtakım katkı malzemeleri kullanılmaktadır. Bunların en başında talk, silikat, kalsiyum karbonat, mika ve seramik, vb gibi inorganik partikül dolgu malzemeleri gelmektedir. Artan dolgu malzemesi yükünde, mekanik özellikler polimer matrisi ile dolgu malzemesi arasındaki arayüzey etkileşimi ile belirlenir. Son yıllarda, matris-dolgu malzemesi arayüzeyinin geliştirilmesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Arayüzeydeki yapışmanın yanısıra, dolgu malzemesi tane boyutu, şekli, ve polimer matrisi içersindeki dağılımı da kompozit özelliklerini etkileyen önemli faktörledendir (Khunova ve ark., 1999; Maiti ve ark., 1992).

Svehlova ve Poloucek (1993) talk dolgulu polipropilenin mekanik özelliklerini çalışmışlardır. Kompozitler KO-yoğurma makinası ile karışıma dağıtıcı ajanı eklenerek hazırlandı. Karışım enjeksiyon yöntemi ile kalıplandı ve peletlendi. Mekanik testler Intron TT-CM cihazı ile gerçekleştirildi. Kompozitlerin değerleri doldurulmamış polimerlerin

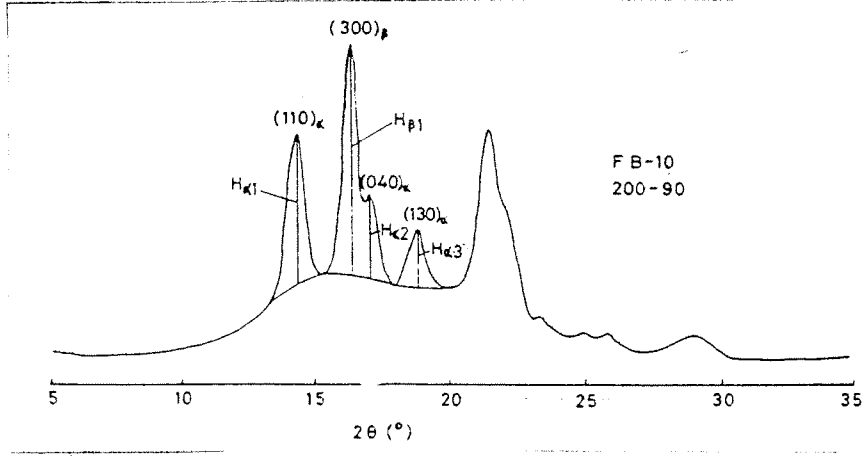
değerlerinkinden az olarak bulunmuştur. Daha çok matriks olan kompozitler daha az matriks olan kompozitlere oranla çok az daha güçlüdür. Pudra dolgulu polipropilen ile küresel kalsiyum dolgulu polipropilenin dayanıklılıklarındaki zayıf bağılılığı muhtemelen yassı formdaki pudra parçacıklardan kaynaklanmaktadır. Polipropilendeki pudra içeriğinin artması, polipropilen-pudra kompozitlerinin Young modülüs gelişimini iki katından daha fazla değere ulaşmasını sağlar. Kompozitlerin maksimum kopma uzaması ve gerilme çarpma dayanıklılığı dolgu miktarı arttıkça azalır.

Tanecik dolgulu polimerik kompozitlerde dolgu miktarı arttıkça Young modülü artar, (genellikle lineer bir artış gösterir) ve genel olarak kopma uzaması düşer. Young modülündeki artış hareketliliğin ve dolgu ilavesi ile polimer moleküllerinin deformasyonun kısıtlanmasından kaynaklanmaktadır. Uzamadaki azalışta bu kısıtlamanın bir sonucudur.

II.5.4 Polipropilen, Doğal Zeolit ve Kompozitlerin Kristal Yapısı

İzotaktik polipropilen iki ayrı düzende kristallenebilir. Birim hücre boyutları 12.74 ve 6.35 Å olan hekzagonal β yapısındaki izotaktik polipropilen 150-160°C de erir. Birim hücre boyutları 6.65, 20.56, 6.50 Å, birim hücre açısı ise 199.3° olan α yapısındaki izotaktik polipropilen ise 170°C de erir. β yapısı termodinamik olarak kararsızdır ve erimiş polimer yavaş yavaş soğutulduğunda termodinamik olarak kararlı α yapısı oluşur. β yapısı, düşük erime sıcaklığı nedeni ile polipropilenin erimiş polimere işlenmesini kolaylaştırdığından, γ -quinocridone gibi uygun aşı kristallerinin katılması ile oluşturulur (Fujiyama ve ark. 1988). Bir örnekteki β kristal kesri X-ışını difraksiyonu eğrilerinden denklem 2.8 kullanılarak bulunur

$$k = \frac{H_{\beta 1}}{H_{\beta 1} + H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3}} \quad (2.8)$$



Şekil 2.2: X-ışını difraksiyonu eğrileri

Şekil 2.2 de (Fujiyama ve ark. 1988) $H_{\beta 1}$, $H_{\alpha 1}$, $H_{\alpha 2}$, $H_{\alpha 3}$ sırasıyla β - kristallerinin (300) ve α kristallerinin (110), (040) ve (130) düzlemleri olarak tanımlanmıştır (Fujiyama ve ark;1988).

İzotaktik polipropilende α ve β fazı X- ışını yansıma düzlemleri ve açıları Tablo 2.3' de gösterilmiştir. (Piccorolo ve ark.. 1992), (Mitsuishi ve ark. 1991)

Tablo 2.3. İzotaktik polipropilende α ve β fazı düzlemleri ve açıları

Düzlem	Faz	110	300	040	130	131	041
2 θ	α	14.8		16.95	18.50	21.2	21.85
2 θ	β		16.3				

2 θ =14.8 de 110 ve 2 θ 16.95 040 düzlemlerinin şiddet oranları 1.5 den büyük ise a eksenini film yüzeyine paraleldir. 1.3 den küçük ise b eksenini film yüzeyine paraleldir (Cook ve Hurper, 1988). 1.3 ve 1.5 arasında ise yönelme yoktur. Film izotropiktir.

Gördes yöresi zeolitinde bulunabilecek başlıca bileşenler klinoptilolit ve heulandittir. Klinoptilolit, birim hücre boyutları a= 7.41, b=17.89, ve c=18.88 olan ve birim hücre açısı 91.29° olan monoklinik yapıda kristallenir. X- ışını diyagramından en şiddetli üç pikin düzlemler arası uzaklıkları Tablo 2.4'de verilmiştir. (Breck, 1974)

Tablo 2.4: Klinoptilolit X-ışını diyagramı değerleri

Düzlem	Düzlemler arası uzaklık(A)	Difraksiyon Şiddeti
020	8.92	100
132	3.96	55
044	2.97	80

Heulandit ise $a=17.73$, $b=17.82$, ve $c=7.43$ olan ve birim hücre açısı $116^{\circ}.2$ olan monoklinik yapıdadır. X- ışını diyagramından en şiddetli üç pikin düzlemler arası uzaklıkları Tablo 2.5' de verilmiştir. (Breck,1974)

Tablo 2.5: Heulandit X-ışını diyagramı değerleri

Düzlem	Düzlemler arası uzaklık(A)	Difraksiyon Şiddeti
020	8.8	80
421	3.91	100
350	2.95	90

Tablo 2.4 ve 2.5' den anlaşıldığı üzere düzlemler arası uzaklık değerleri birbirine oldukça yakındır.

II.5.5 Ag - Zeolit- Polipropilen Kompozitlerin İncelenmesi

Semmens ve arkadaşları (1979) tuzlu sudan klinoptilolit aracılığı ile ağır metal giderimi üzerine çalışmışlardır. Çinko nitrat, kalsiyum nitrat, kadmiyum nitrat, kurşun nitrat, gümüş nitrat ve magnezyum nitrat doğal zeolit kullanılarak giderimi çalışılmıştır. Bu ağır metallerden seçicilik sonuç olarak $Pb^{++} > Ag^{++} > Cd^{++}$ belirlenmiştir. Bu katyonlar zeolitle metal değişimini önemli derecede etkilerler. Gümüşle olan değişiminde metal giderimi en yüksek olan sırasıyla $Mg^{++} > Ca^{++} > Na^{++}$ dur. Gümüş giderimi düşük tuz konsantrasyonlarında çok etkilidir.

Czaran ve arkadaşları da (1988) doğal mordenit ve klinoptilolit Ag⁺ değişimini incelemiştir. İki zeolitinde gümüş içeren çözeltilerden gümüş iyonlarının gideriminde uygun olduğunu saptamışlardır. Hemen hemen tam bir iyon değişimine göre, mordenitçe ve klinoptilolitçe zengin kayalar petrokimyasal atıklarda bulunan düşük miktardaki gümüş iyonlarının gideriminde avantajlı olarak kullanılabilir. Gümüş değişimleri 0.15 molar AgNO₃

çözeltisi ile örnekler 24 saat gümüşün ışıksal indirgemesini engellemek için karanlıkta bekletilmiştir. Değişik katyon formlarındaki klinoptilolitin gümüş değişim miktarları aşağıda verilmiştir.

Na-kli: 120.7 mg/g

Mg-kli:59.3mg/g

K-kli: 86.6 mg/g

Ca-kli:75.0 mg/g

NH₄-kli: 84.3 mg/g

orjinal kaya: 74.0 mg/g

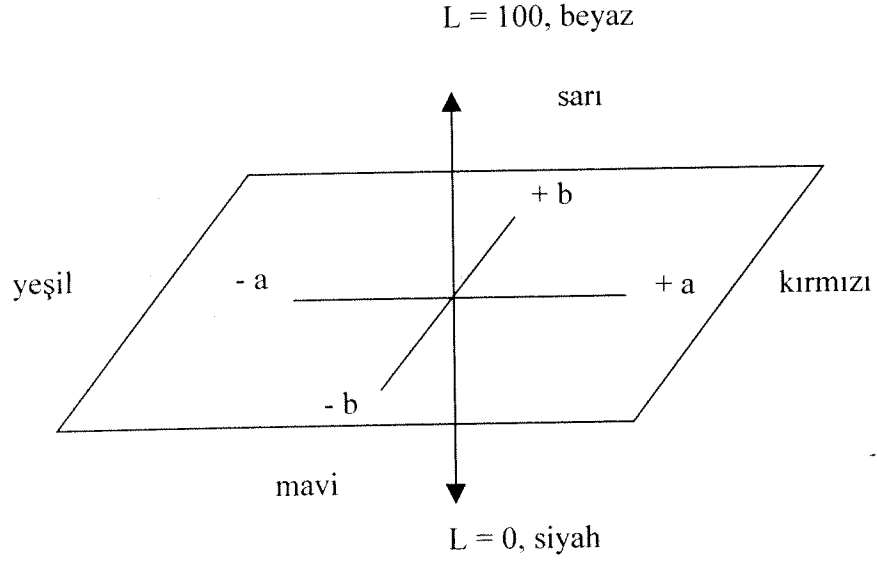
Gümüş iyonlarının iyi değişimi yüksek polarize olmuş gümüş iyonları ile açıklanabilir.

Hagiwara ve arkadaşları (1990); gümüş formunda zeolit içeren polimerik kompozitlerin antibakteriyel özelliklerini incelemiştir. Bu çalışmada iki metod kullanılmıştır. Birinci metotta antibakteriyel özellik gösteren metal iyonu yüklenmiş zeolitler ile polimer karıştırılmıştır. İkinci metotta ise zeolit tanecikleri içeren polimerik kompozitler, antibakteriyel özellik gösteren gümüş, bakır ve çinko gibi metal iyonu çözeltileri ile muamele edilmiştir. Her çalışmada da değişik mikroorganizmalara karşı yapılan testlerde gümüş iyonu içeren zeolitinin antibakteriyel etkisinin oldukça ümit verici olduğu sonucuna varılmıştır.

II.5.6 Kompozitlerde Renk Parametresi

Gümüş, bakır ve çinko formundaki zeolitlerin renk değişimi açısından dezavantajları vardır. İyon değiştirilmiş zeolit ile polimerin karıştırılması sırasında ısı ve Ultra viyole ışımına maruz kalan zeolitlerde kararmalar gözlenmektedir. Ürünün kalitesi açısından renk parametresi oldukça önemli bir yer tutar. Renk parametrelerinde üç ölçümden oluşur: L, a, ve b değerleri. Şekil 2.3'de verildiği gibi L değeri 0- 100 arasında değişirken siyahla beyaz arasındaki geçişi ifade eder. A ve b değerleri ise sırasıyla yeşil-kırmızı ve sarı-mavi arasındaki geçişi gösterir.

Niira ve arkadaşları (1990) gümüş, bakır ve çinko formundaki zeolitlerin 10, 30 ve 60 gün sonundaki renk değişimlerini incelemiştir. Bu çalışmada %3 Ag ve %5 Cu içeren örneğin 10 gün sonraki L değeri 64, a değeri -9.8 b değeri ise 2.5 olarak bulunmuştur.



Şekil 2.3: Renk parametreleri grafiği

II.5.7 Kompozitlerde Sorpsiyon Davranışının İncelenmesi

Kompozit membranların su ve nem geçirgenliği ve alımı konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Örneğin, PVC / silika kompozit membranlarına su buharı adsorpsiyonu ile ilgili olarak denge ve kinetik çalışmaları Cahn 2000 gravimetrik adsorpsiyon sistemi ile Ulutan ve Balköse tarafından gerçekleştirilmiştir. Su buharının membran içersinde çözünürlük ve yayımlık değerleri sırasıyla $4.23 - 7.74 \text{ cm}^3/(\text{cm}^3\text{cmHg})$ ve $2.0 - 3.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ olarak saptanmıştır. Membranların hesaplanan su buharı geçirgenliği $1.6 - 7.3 \times 10^{-6} ((\text{cm}^2/\text{s}) / (\text{cm}^2 \text{ cmHg}))\text{cm}$ olarak bulunmuştur, ancak bu değerler denklem 2.9'a göre hesaplanan kompozit için teorik geçirgenlik değerlerinden ($0.85 - 2.73 \times 10^{-8} ((\text{cm}^2/\text{s}) / (\text{cm}^2 \text{ cmHg}))\text{cm}$) daha yüksek bulunmuştur. Bu da elde edilen membranların gözenekli bir yapıda olduğunu göstermiştir.

$$X = X_1 W_1 + X_2 W_2 \quad (2.9)$$

X : kompozitin adsorpsiyon kapasitesi

W : ağırlık fraksiyonu

1, 2 : sırasıyla matris ve dolgu maddesi'ni göstermektedir.

III. DENEYSEL

Bu çalışmada sıcak pres ve ekstrüzyon yöntemleri kullanılarak kompozit filmler hazırlanmıştır. Sıcak pres ve ekstrüzyon yöntemlerinde sırasıyla toz PP (Aldrich) ve MH 418 (Petkim A.Ş., İzmir) PP kullanılmıştır.

III.1 Malzemeler

Bu çalışmada polimer matris malzemesi olarak Petkim Petrokimya Holding tarafından sağlanan granüler haldeki MH 418 PP ve Aldrich toz PP, dolgu malzemesi olarak ise Gördes yatağından alınmış klinopilolite zengin doğal zeolit kullanılmıştır. Yüzey modifikasyonu için PEG 4000, plastikleştirici malzeme olarak DOP, ve gümüş iyonu kaynağı olarak da $AgNO_3$ (Merck) kullanılmıştır.

III.2 Zeolit Minerallerinin Hazırlanması

Doğal zeolit kayaçları öncelikle çekiç yardımıyla daha küçük parçalara ayrılmıştır. Elde edilen bu parçacıklar MutifixBall – Mill ile etanol kullanılarak ıslak öğütme ile 4 saat boyunca öğütülmüştür. Öğütmenin ardından elde edilen çamur $110^{\circ}C$ de yeteri kadar kurutmak üzere alkol karışımından ayrılmıştır. Kurutulan zeolitler 45μ luk elekten geçirilerek 45μ ve altında zeolitler elde edilmiştir.

III.3 İyon Değişimi

İyon değiştirici ortam olarak başlangıç derişimleri 5 – 5000 ppm olan $AgNO_3$ çözeltileri kullanılmıştır. Tane boyutu 45μ ve altı olan zeolitler 24 saat boyunca $25^{\circ}C$ de , karanlık bir ortamda bu çözeltiler içerisinde bekletilmiştir. Her set deneyde katı / sıvı oranı 1: 100 (w/v) olmak üzere sabit tutulmuştur. İyon değişimi prosesinin ardından filtre ile süzmek suretiyle katı ve sıvı faz birbirinden ayrılmıştır. Sıvı faz kolloidal zeolit taneciklerinin uzaklaştırılması için sentrifuj edilmiş ve kalan gümüş iyonu derişiminin tayini için analiz edilmiştir. Katı faz ise fazla gümüş iyonlarından arındırılmak amacıyla 2 kez yıkanmıştır. Yıkanan zeolitler $110^{\circ}C$, 400 mbar da vakum fırınında kurutulmuştur.

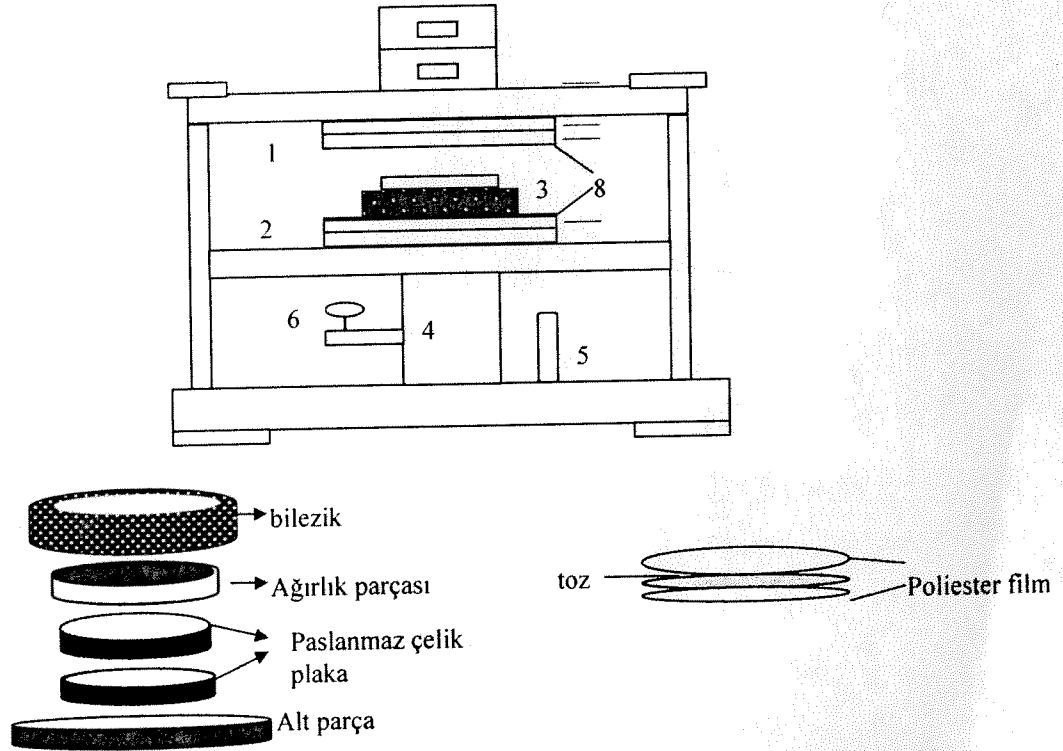
III.4 Yüzey Modifikasyonu

Zeolit minerallerinin yüzey modifikasyonu PEG (Polietilen glikol) 4000 (Aldrich) ile gerçekleştirilmiştir. Zeolitlerin yüzeyi hidrofobik bir yapı elde etmek amacıyla PEG 4000 ile kaplanmıştır. Bunun için zeolitler %10 yüzey geliştirici içeren % 50 lik etanol çözeltisi ile karıştırılmıştır. Karıştırma sırasında zeolitin çözeltiye oranı 1:0.3 (w/v) olarak alınmıştır (Özmihçi, 1999).

III.5 Kompozit Hazırlanması

III.5.1 Sıcak Pres Metodu

Polipropilen – zeolit kompozitlerin hazırlanmasında Şekil 3.1 de gösterilen sıcak pres kullanılmıştır (Ulutan, 1994). 10 g polipropilen iki polyester film arasında düzgün bir şekilde yayılmış ve iki paslanmaz çelik plaka arasında 100 bar basınç altında 200 °C ' ye kadar ısıtılmıştır. Kalıp 120°C 'ye kadar soğutulduktan sonra açılmıştır. Böylece % 0 – 40 zeolit içeren PP –zeolit kompozitler hazırlanmıştır.



Şekil 3.1 Sıcak Pres 1. Üst ısıtıcı 2. Alt ısıtıcı 3. Bilezik 4. Hidrolik parça 5. Basınç kolu 6. Basınç ölçer 7. Sıcaklık kontrol 8. Soğuk su giriş ve çıkış

III.5.1.1 Yoğunluk Ölçümleri

Zeolitin ve sıcak pres yöntemiyle elde edilen pp-zeolit kompozitlerin deneysel yoğunlukları Arşimed prensibine dayanılarak Sartorius YDK 01 terazisinin yoğunluk seti kullanılarak ölçüldü. Yoğunluklar sudan hafif örnekler için Denklem 3.1 Sartorius YDK 1Density Determination Kit User's Manual, May 1992, Germany) ve sudan ağır örnekler için Denklem 3.2 kullanılarak hesaplandı.

$$\rho = \left[W_s(\rho_f - 0.0012) \right] / G + 0.0012 \quad (3.1)$$

$$\rho = \left[W_s(\rho_f - 0.0012) \right] / 0.99983.G + 0.0012 \quad (3.2)$$

$$G = W_s - W_d$$

W_s : örnek ağırlığı

W_d : örneğin sıvıdaki ağırlığı

ρ_f : akışkanın (su)yoğunluğu

ρ : katı yoğunluğu

Ayrıca örnek ağırlığı ve geometrisinden de yoğunluklar hesaplandı.

Kompozitlerin teorik yoğunlukları ise Denklem 3.3 kullanılarak hesaplandı.

$$d_c = \frac{\sum M_i}{\sum (M_i/d_i)} = \frac{(M_1 + M_2)}{(M_1/d_1 + M_2/d_2)} \quad (3.3)$$

Burada,

d_c : Kompozit yoğunluğu

M : Kütle

d : Yoğunluk

1: Zeolit

2: Polipropilen

Zeolitin yoğunluğu 1.8 g/cm^3 , polipropilenin yoğunluğu 0.89 g/cm^3 olarak bulunmuş ve hesaplamalarda kullanılmıştır.

III.5.1.2 Elektron Mikroskobu (SEM)

Sıcak presde oluşturulan % 10 zeolit içeren kompozit film elle kırılarak kırılma yüzeyi altınla kaplandı ve Jeol J XA 733 X- ray super prob cihazında taramalı elektron mikroskop görüntüleri (SEM) alındı.

III.5.1.3 Optik Mikroskop

Optik mikroskop fotoğrafları alttan yansıtmalı mikroskop (Olympus CH-40) ile Olympus PM-C35B kamera kullanılarak alınmıştır. Sıcak preste hazırlanmış kompozitlerin boyuna kesit alınarak optik mikroskop fotoğrafları alınmıştır.

III.5.1.4 X-Işını Diagramı

Jeol X-ışını difraktometresinde toz zeolitin ve zeolit polipropilen filmlerinin X- ışını diyagramları alınmıştır. Kompozit filmlerin yansıma şiddetleri çok yüksek olduğundan kaydedici şiddet eksenini $1 \times 10^{-3} \text{ cps}$ den $2 \times 10^{-3} \text{ cps}$ 'a çıkarılarak pik maksimumları kaydedilmiştir.

III.5.1.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Thermal Gravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri

Sıcak preste hazırlanmış kompozitler Setaram DSC 92 cihazında $10 \text{ }^\circ\text{C/dak}$ ısıtma hızıyla $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ye ısıtılıp $2 \text{ }^\circ\text{C/dak}$ ısıtma hızıyla oda sıcaklığına soğutulmuştur. Bu işlem iki kez yapılmıştır. Kompozitler aynı zamanda TGA Shimadzu-51 cihazı kullanılarak $5, 10, 20 \text{ }^\circ\text{C/dak}$ ısıtma hızlarıyla ve 15 ml/dak azot akımında $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ye ısıtılarak analiz edilmişlerdir. TGA cihazında bulunan Ozawa kinetik analiz paket programı kompozitlerin bozunma kşnetiğinin incelenmesinde kullanılmıştır.

III.5.1.6 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometri (FTIR)

Filmlerin FTIR analizlerinde Shimadzu IR 470 cihazı ile Shimadzu 8601 spektrofotometri cihazı kullanılmıştır. IR analizlerinde polipropilen-zeolit kompozitler, filmlerin ışık yoluna konulması ile analiz edilmişlerdir. Zeolitler ise KBr ile 8 ton basınç altında pelet yapıldıktan sonra ışık yoluna konularak analiz edilmişlerdir.

III.5.1.7 Mekanik Özellikler

Filmlerin mekanik özellikleri Testometric AX M 500 ile incelenmiştir. Kompozit örnekleri ASTM D638 standartlarına göre hazırlanmış ve çekme testleri 300 mm/dak hızla gerçekleştirilmiştir.

III.5.1.8 Kompozitlere Su Sorpsiyonu

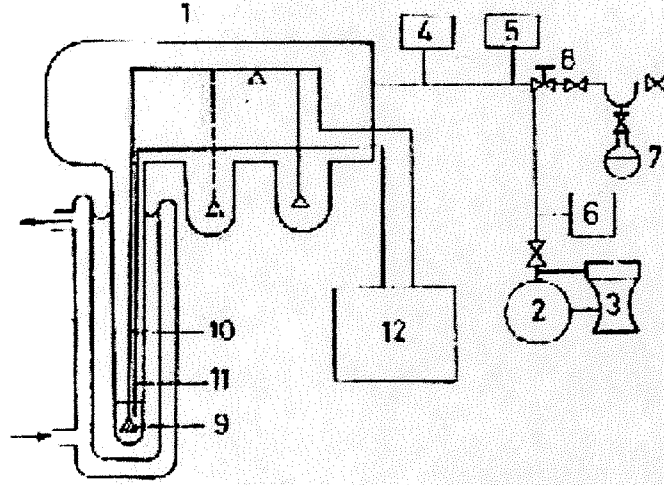
Farklı oranlarda zeolit içeren örnekler (% 6 - % 40) 25°C'de su içerisinde tutulmuş, hergün sudan çıkartılıp su emici kağıtla kurularak tartılmıştır. 12 gün süreyle örneklerin ağırlık artışları incelenmiştir. Gram kompozit başına adsorplanan su miktarı değerleri kullanılarak zeolit miktarına bağlı olarak su fazındaki adsorpsiyon izotermi çizilmiştir.

Su buharı adsorpsiyonu ise Şekil 3.2'de verilen Cahn gravimetrik adsorpsiyon cihazında incelenmiştir. 100°C'de 10⁻³ mbarda kurutulan levha şeklindeki 80 – 100 mg örnek 25°C'ye soğutulmuştur. 25°C'de basıncı 0.05 mbar / dak hızla arttıracak şekilde Edwards CRV10K hassas iğne vanasından su buharı gönderilmiştir. Terazinin kaydedici aralığı 10 mg'a getirilerek basınç ve ağırlık kaydedilmiştir. Eşanlı basınç ve ağırlık artışı değerleri kullanılarak su buharı adsorpsiyon izotermi dinamik olarak elde edilmiştir.

III.5.2 Ekstrüzyon Metodu

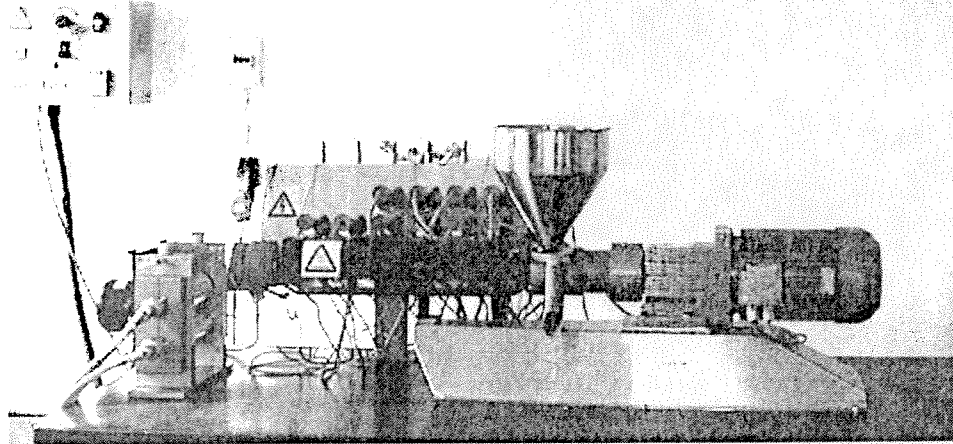
Ekstrüzyon metodunda zeolitler PP granülleri ile mekanik olarak karıştırılmış, ancak yoğunluk farkından dolayı zeolit tanecikleri arasında topaklanmalar gözlenmiştir. Bunu önlemek amacıyla DOP plastikleştirici olarak kullanılmıştır. PP granülleri, zeolit mineralleri (% 2, 4, ve 6), DOP (% 10 w/v) karıştırılmış ve 85°C, 400 mbar da 1 saat boyunca şartlandırılmıştır. Hazırlanan bu karışım şartlandırmayı takiben Şekil 3.3 de görülen

ekstrudere beslenmiştir. Ekstrüzyon prosesi boyunca Tablo 3.1 de verilen deneysel koşullar sabit tutulmuştur. Ekstruderin L/D oranı 18 olup kalıp boyutları ise (50x 1 mm) dir. Ekstruderden çıkan eriyiği soğutup film çekmek için silindir frekansı 15 Hz olan Axon kalandır kullanılmıştır. Bu işlemler sonucunda ortalama 275 μ kalınlığında ve 18 cm eninde filmler elde edilmiştir. Ekstrüzyon metodu ile PP – zeolit ve PP – gümüş iyonlu zeolit kompozit filmleri üretilmiştir.



Şekil 3.2: Cahn Gravimetrik Adsorpsiyon Cihazı

1. terazi, 2. mekanik pompa, 3. difüzyon pompası, 4,5,6. basınç ölçerler, 7. su kabı, 8. iğne vana, 9. örnek, 11. termoçift, 12. kaydedici



Şekil 3.3 BX – 18 Axon Ekstruder ve Axon Kalandır

Tablo 3.1. Ekstrüzyon Prosesinin Deneysel Koşulları

Vida Frekansı (Hz)	Motor Voltajı (V)	Motor Akımı (A)	Bölge Sıcaklıkları (°C)					
			1	2	3	4	5	6
20	38	4.5	200	220	220	220	220	220

III.5.2.1 Gümüş Yüklü PP – Zeolit Kompozitlerin Hazırlanması

Gümüş yüklü PP – kompozit hazırlanmasında iki farklı yol izlenebilir. Bunun için ya hazırlanan PP – zeolit kompozitler gümüş iyonu içeren çözeltilerle muamele edilir (Metod I) ya da gümüş ile önceden muamele görmüş zeolit mineralleri PP ile kalıplanıp ekstruderde film şeklinde çekilir (Metod II).

III.5.2.2 Metod I – PP – Zeolit Kompozit Filmlere Ag^+ Değişimi

Metod I de % 2 - 6 zeolit içeren PP – zeolit kompozit filmleri derişimleri 5 – 50 ppm arasındaki $AgNO_3$ çözeltileriyle 25 °C de 24 saat boyunca bekletilmiştir. Bunun sonucunda örnekler 2 kez yıkandıktan sonra 400 mbar ve 100 °C de 1 saat boyunca vakum fırınında kurutulmuştur.

III.5.2.3 Metod II – Ag – Zeolit – PP Kompozit Film Üretimi

Metod II de gümüş formundaki zeolit mineralleri ile PP karıştırılıp film şeklinde üretilmiştir; diğer bir deyişle zeolite gümüş iyonu değişimi film çekme işleminden önceye alınmıştır.

III.5.2.4 Karakterizasyon Çalışmaları

III.5.2.4.1 ICP

Gümüş iyon değişimi prosesinin ne mertebede gerçekleştiğinin tayini için sıvı fazda kalan Ag^+ miktarı Varian ICP – AES ile analiz edilmiştir. Öncelikle derişimi bilinen standard çözeltiler hazırlanmış ve bu standartlar yardımıyla 328.068 dalgaboyunda bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Örnek çözeltilerin derişimleri de bu kalibrasyon eğrisine göre tayin edilmektedir.

III.5.2.4.2 Yoğunluk Ölçümleri

12 mm çapında hazırlanan kompozit filmlerin yoğunluk tayini Sortorious YDK 01 yoğunluk aracı ile Arşimed prensibi kullanılarak yapılmıştır.

III.5.2.4.3 Optik Mikroskop

Farklı zeolit ve gümüş yükündeki örneklerin ve gerdirme testleri yapılmış örneklerin optik mikroskop görüntüleri Olympus BX – 60 optik mikroskobu kullanılarak farklı büyütmelerde alınmıştır.

III.5.2.4.4 X-Işını Diagramı

Philips X-pert pro marka X- ışını difraktometresinde % 2 zeolit ve 4.36 mg/g Ag^+ içeren kompozit filmin X- ışını diyagramı alınmıştır.

III.5.2.4.5 FTIR Analizleri

Kompozit filmlerin IR spektrumları örneklerin ışık yoluna yerleştirilmesiyle alınmıştır. Sıvı haldeki plastikleştirici madde olan DOP nin analizi ise KBR pelletleri hazırlanarak yapılmıştır. Tüm spektrumlar 400 cm^{-1} ile 4400 cm^{-1} Shimadzu FTIR 8201 modeli kullanılarak alınmıştır.

III.5.2.4.6 Mekanik Testler

Kompozit filmlerin mekanik testleri Instron (Series IX Automated Materials Testing System) kullanılarak ASTM 822 standartlarına göre yapılmıştır. Gerilme testleri 500 mm / dak hızla 50 kgf hücre yükü ile gerçekleştirilmiştir. Her test 3 kez tekrarlanmış ve ortalama değerler kullanılmıştır.

III.5.2.4.7 Renk Değişimi Testleri

Gümüş yüklü zeolit içeren kompozit filmlerin renk değişimleri Minolta renk değişimi cihazı 2600 D yardımıyla ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar referans olarak alınan saf PP ile karşılaştırılmıştır.

III.5.2.4.8 Termal Analizler

Gümüş ile muamele edilmiş ve işlem görmemiş zeolit içeren kompozitlerin termal analizleri Shimadzu Diferansiyal Taramalı Kalorimetre (DSC 50) ve Shimadzu Termal Gravimetrik Analizör (TGA 51) kullanılarak yapılmıştır. Deneyler oda sıcaklığından DSC için 500 °C, TGA için 1000°C ye kadar çıkılarak 5, 10, ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında yapılmıştır. Analizler kuru azot ortamında yapılmış olup azot akış hızı 40 ml/dak olarak sabit tutulmuştur.

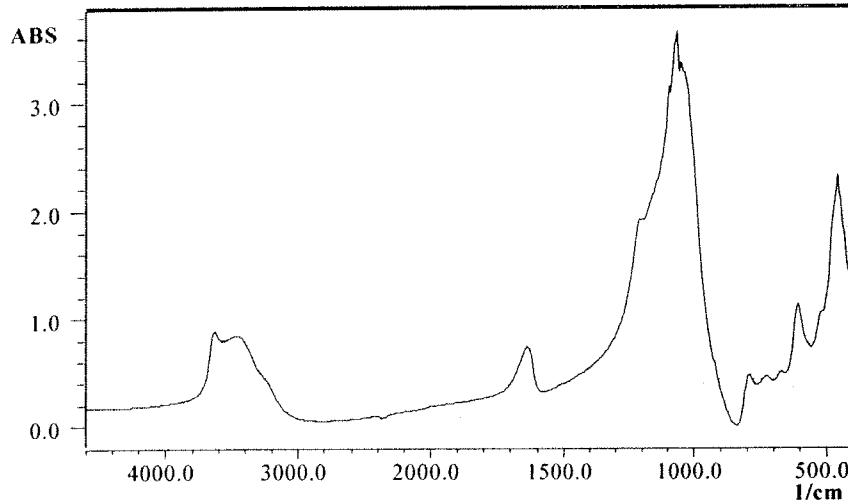
IV. BULGULAR VE TARTIŞMA

IV.1 Kompozit Bileşenlerinin Karakterizasyonu

IV.1.1 FTIR Spektroskopisi

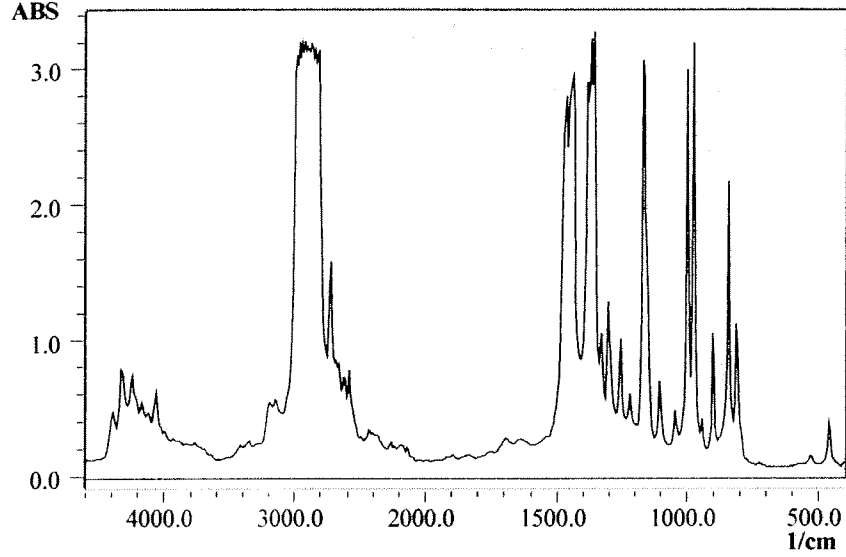
Gördes 1 doğal zeolitinin FTIR spektrumu Şekil 4.1 de verilmiştir. Şekil 4.1 de görüldüğü gibi Tablo 2.2 de verilen tüm karakteristik pikler zeolitinin FTIR spektrumunda görülmektedir. Gördes mineralinin IR spektrumu incelendiğinde 450 cm^{-1} T-O bükülme bandı, 609 cm^{-1} T-O çift halkalı titreşim bandı, 750 cm^{-1} deki dış bükülme T-O bandı, 1050 cm^{-1} asimetrik gerilme bandı, 1620 cm^{-1} deki H_2O bükülme bandı, 3400 cm^{-1} deki hidrojen bağlı su yada O-H gerilme bandı ve 3700 cm^{-1} deki izole O-H gerilme bandı görülmektedir. Ayrıca bazı örneklerde 2800 cm^{-1} de organik safsızlıklara ait C-H titreşim bandı gözlenmektedir.

609 cm^{-1} de bulunan pik tipik klinoptilolit mineraline ait olup (Krivacy et. al;1997) mineral içindeki klinoptilolit miktarının belirlenmesini sağlayan piktir.



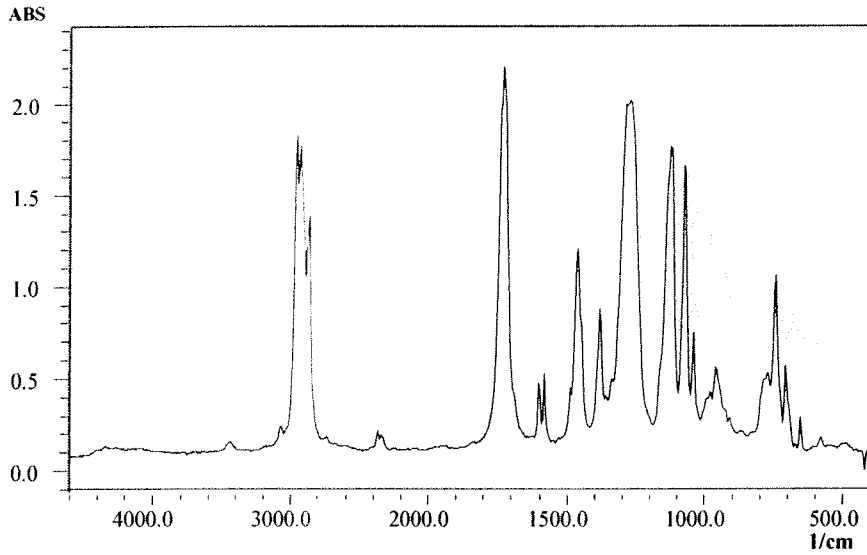
Şekil 4.1. Gördes 1 Doğal Zeolitinin FTIR Spektrumu

MH 418 Petkim PP nin FTIR spektroskopisi Şekil 4.2 de verilmiştir. PP nin Tablo 2.1 da verilen tüm karakteristik pikleri FTIR spektrumunda görülmektedir. Şekil 4.2 de görülen 3100 ve 1640 cm^{-1} deki geniş pikler PP içerisinde bulunan antioksidanlardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.2. Polipropilenin FTIR Spektrumu ✓

Plastikleştirici olarak kullanılan DOP nin FTIR spektrumu Şekil 4.3 de verilmiştir. 1750 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pik karbonil grubuna ve 1590 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pik ise benzen halkasına aittir.

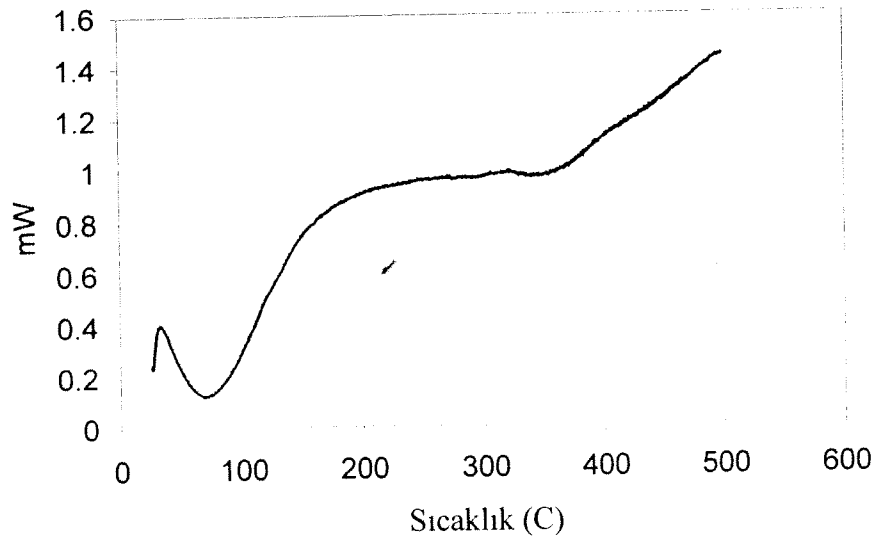


Şekil 4.3 DOP nin FTIR Spektrumu.

IV.1.2 Termal Analiz Çalışmaları

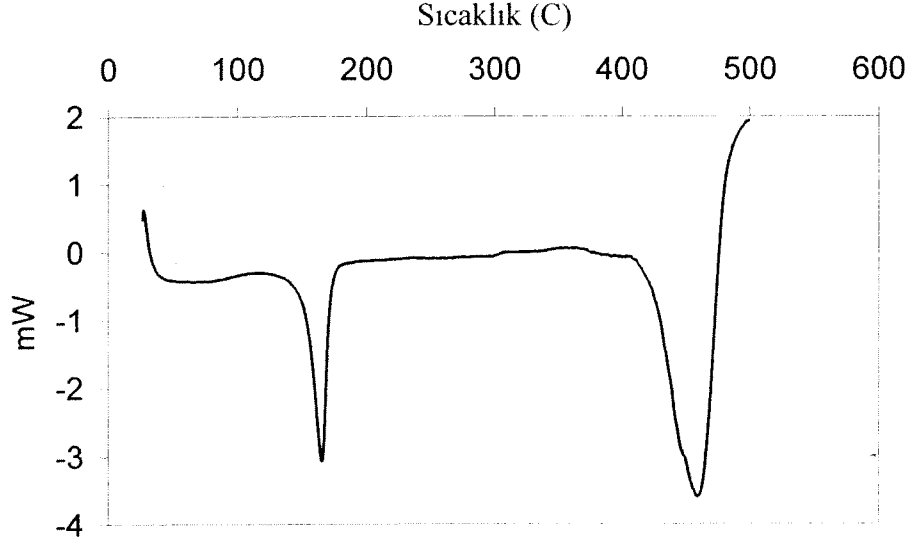
IV.1.2.1 DSC

Doğal zeolitin DSC eğrisi Şekil 4.4 de verilmiştir. DSC eğrisinden zeolit de bulunan yüzeyde adsorbe olan su ve bağ kuvveti az olan suyun 70°C civarında, bağ kuvveti yüksek olan suyun ise 350°C civarında ortamdaki uzaklaştırıldığı gözlenmiştir. Bu prosesler için gereken enerji sırasıyla 69.12, ve 9.66 kJ/kg olmuştur.



Şekil 4.4. Gördes 1 Zeolitinin DSC Eğrisi

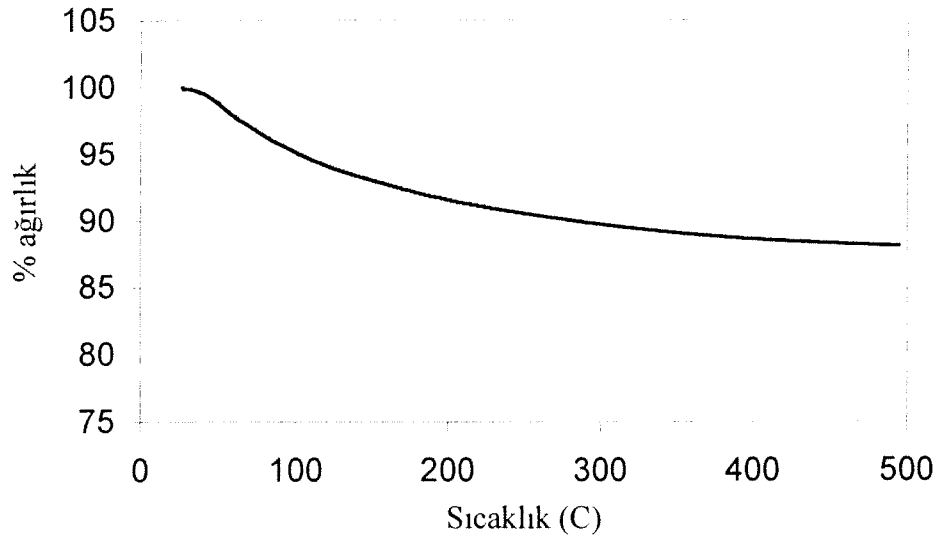
Polipropilenin 10°C/dak ısıtma hızında 500°C ye kadar yapılan DSC analizi Şekil 3.5 de verilmiştir. PP nin erime ve bozunma sıcaklıkları sırasıyla 165°C, ve 459.9°C olarak bulunmuştur. Füzyon ısı (ΔH_f), ise 59.6 kJ/kg olarak bulunmuştur.



Şekil 4.5. PP nin DSC Eğrisi

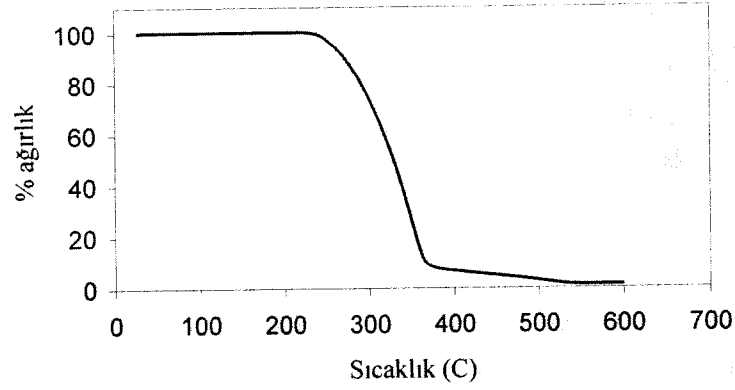
IV.1.2.2 TGA

Şekil 4.6 Gördes 1 doğal zeolitinin $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında azot ortamında yapılan TGA eğrisini göstermektedir. Şekil de görüldüğü gibi 500°C civarındaki ağırlık kaybı % 12 civarında olmuştur.



Şekil 4.6. Gördes 1 Zeolitin TGA Eğrisi

Şekil 4.7 PP nin $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında azot ortamında yapılan TGA eğrisini göstermektedir. Şekil de görüldüğü gibi ağırlık kaybı 230°C civarında başlamış, ve 390°C civarında iken % 93 lere ulaşmıştır. İkinci basamaktaki yavaş kütle kaybı ise $390 - 600^{\circ}\text{C}$ arasında gözlenmiştir.



Şekil 4.7 PP nin TGA Eğrisi

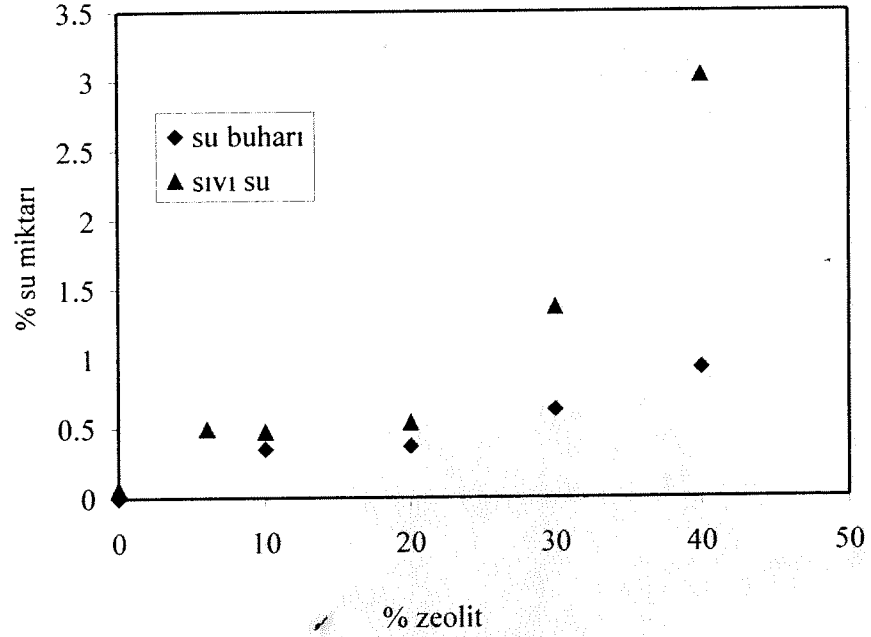
IV.2 Sıcak Pres Çalışmalarının Sonuçları

IV.2.1 Kompozitlere Su ve Su Buharı Sorpsiyonun İncelenmesi

Polipropilen saf halde 25°C 'de hiç su çekmezken, Şekil 4.8'de da görüldüğü gibi % 10, 20, 30, ve 40 zeolit katkılı polipropilen filmler sırasıyla sıvı sudan % 0.471, % 0.535, % 1.366, ve % 3.035 oranında su çekmektedir. Bu çalışmada kullanılan zeolit minerali ise aynı koşullarda suda bekletildiğinde % 24.5 oranında su çekmiştir. Bu durumda zeolitin polipropilen içinde dağılmış olması suyun polipropilen fazından geçerek zeolite ulaşmasını ve zeolitin tam kapasite ile su çekmesini engellemiştir. % 10, 20, 30, ve 40 zeolit içeren kompozitlerdeki zeolitler su ile doyabilseydi, kompozitler Denklem 2.9'a göre sırasıyla % 2.45, % 4.9, % 7.35, ve % 9.8 oranında su çekebilecekti.

Saf halde hiç su buharı çekmeyen polipropilen Şekil 4.8'de verilen su buharı adsorpsiyon izotermelerinde de görüldüğü gibi % 10 – 40 zeolit içerdiğinde, 5 mmHg basınçta % 0.35, 25 mmHg basınçta ise artan zeolit oranına bağlı olarak % 0.35 – 0.95 oranında nem çekmektedir. Bu çalışmada kullanılan zeolit minerali ise 0.5 mmHg basınçta bile % 13.5 su

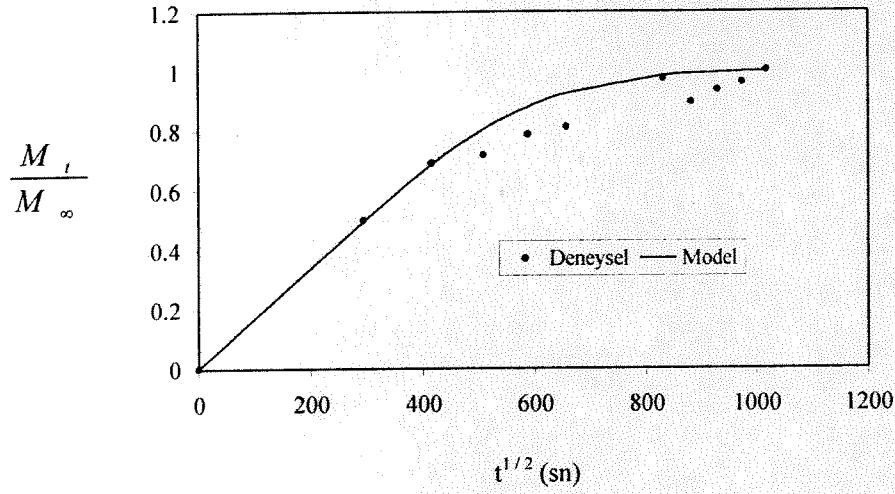
buharı adsorplamaktadır. Denklem 9'den bulunan teorik değerler ise % 10, 20, 30, ve 40 zeolit içeren filmler için sırasıyla % 1.35, % 2.7, % 4.05, % 5.4 dür .



Şekil 4.8: Su ve su buharı adsorpsiyonunun zeolit % sine göre değişimi

Sorpsiyon prosesi, örnek içindeki konsantrasyonu yere ve zaman göre belirlemek için tek boyutlu difüzyon denkleminin çözümüyle modellenabilir (Crank;1975). Su sorpsiyonunda en fazla ağırlık artışı, %3.035 oranıyla % 40 lık örnek olmuştur. En fazla su çeken bu örneğin alım kesri, M_t / M_∞ 'un zamanla değişimi Şekil 4.9 daki gibidir. Suyun kompozit içindeki sorpsiyonu kısa zaman süreleri için basitlemiş halde denklem 2.11 ile ifade edilebilir.

M_t / M_∞ 'un \sqrt{t} 'ye göre değişim grafiği çizildiğinde eğrinin başlangıç anındaki eğimi (m) ve 9 kullanılarak 4.01×10^{-13} olarak hesaplanmıştır. Bu değer, Ulutan ve Balköse (1998) tarafından PVC – Silika kompozitleri için bulunan $0.4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 'den daha büyüktür. Şekil 3.9, denklem 10' e göre Difüzyon denkleminin (Crank;1968) analitik çözümü ile deneysel verilerin karşılaştırılmasını göstermektedir.



Şekil 4.9: % 40 zeolit içeren örneğin su alım kesri

IV.2.2 Yoğunluk Ölçümleri

Polipropilen kompozit filmler, mikro gözenekli yapıya sahiptirler. Bu gözenekler katkı malzemesinin etrafında oluşan boşluklardan meydana gelmektedir. Bu durumda gözenekli yapının kompozit malzemenin yoğunluğunu düşürmesi beklenmektedir. Saf polipropilenin ve zeolitin yoğunluğu sırasıyla 0.89 ve 1.8 g/cm³ olarak literatürden alınmıştır. Sıcak pres ile hazırlanmış kompozit filmlerin yoğunluğu teorik olarak Denklem 15 kullanılarak hesaplanmıştır. Filmlerin teorik ve deneysel yoğunlukları, malzemelerin film kalınlıkları ve görünüş itibari ile katkı malzemesinin dağılımıda Tablo 4.1'de verilmiştir.

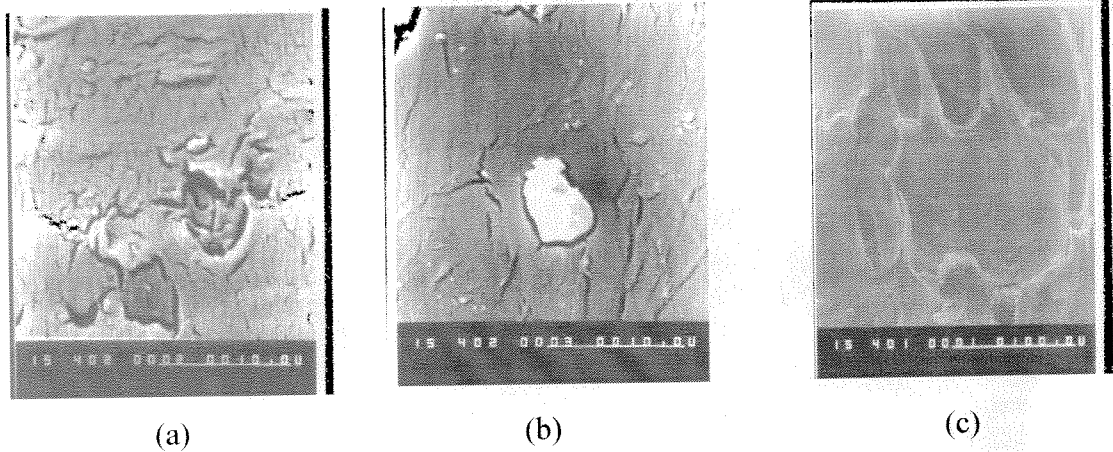
Tablo 4.1: Sıcak Pres Kompozit Filmlerin Yoğunlukları

Zeolit Yüğü %	ϵ	Filmlerin Kalınlığı (mikron)	Katkı Malzemesinin Dağılımı	Yoğunluk (g/cm ³)	
				Teorik	Sartorius
% 0	-	560	Düzenli	0.89	1.0
% 10	0.05	760	Düzensiz	0.98	0.96
% 20	0.11	850	Düzensiz	1.1	1.04
% 30	0.15	870	Düzensiz	1.2	1.02
% 40	0.16	640	Düzensiz	1.3	1.09

Tablo 4.1' de verildiği üzere, filmlerde katkı malzemesi dağılımı oldukça düzensiz olmuştur ve bazı bölgelerde gözle görünen aglomeratlar oluşmuştur. Teorik yoğunluklar deneysel yoğunluklardan büyük bulunmuştur. Bu durum gerçekten filmlerde boşlukların varlığını kanıtlamaktadır.

IV.2.3 Elektron Mikroskobu, Optik Mikroskop ve X-ışını Difraksiyonu ile Malzemelerin İncelenmesi

Sıcak pres filmlerin morfolojisi SEM, optik mikroskop ve X-ray cihazları ile incelenmiştir. Filmlerin yoğunluk ölçümlerinde zeolit katkısının etrafında boşlukların oluştuğundan bahsedilmiştir. SEM sonuçları da bu durumu kanıtlamaktadır. Şekil 4.10'da görülen elektron mikroskop fotoğraflarından yüzeyinin kırılğan ve plastik kopma gösteren iki farklı karakterde olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.10 (a) ve (b) de kopma hiç uzama olmaksızın gerçekleşirken (c) de polipropilen fazda uzama olmuştur. Kırılğan kopmanın olduğu yüzeylerde hem polipropilen fazında çizgi şeklinde çatlaklar, hem de zeolit tanecikleri etrafında boşluklar görülmektedir. Zeolitin gözenekli olması ve gözeneklerinde bulunan havanın ısıtıldığında çevresine yayılması polipropilen fazı ile zeolit tanecikleri arasında boşluk oluşmasına neden olmuştur.



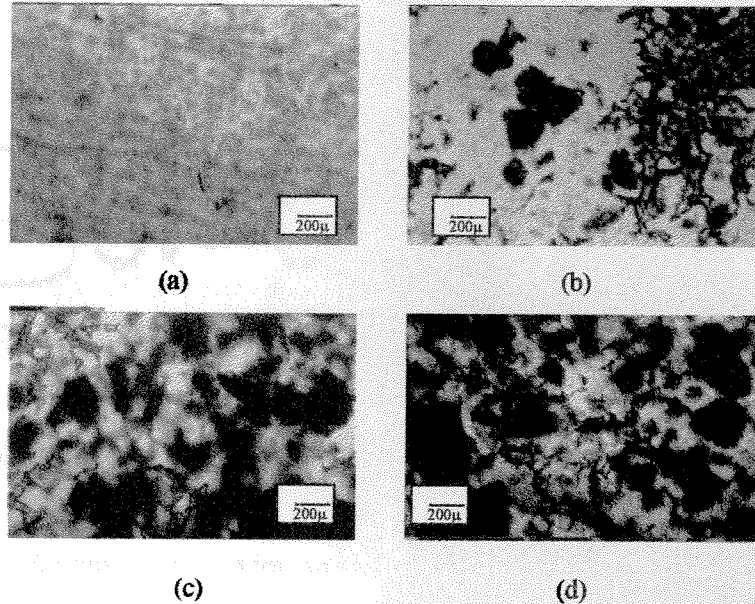
Şekil 4.10: % 10 Zeolit katkılı polipropilen filmlerin SEM görüntüleri
4000X (b) 4000X (c) 400X

Film içinde zeolit tanecikleri bir boyut dağılımı göstermekle birlikte maksimum 3 μm boyutunda olmak üzere genelde 1 μm nin altındadır. Boşluklar ise yaklaşık 0.5 μm kalınlığında ve 2-3 μm eninde olarak tüm yüzeye yayılmış durumdadır.

Filmlerin optik mikroskop fotoğrafları alttan aydınlatmalı (transmitted) optik mikroskop cihazında çekilmiş ve Şekil 4.11'de verilmiştir.

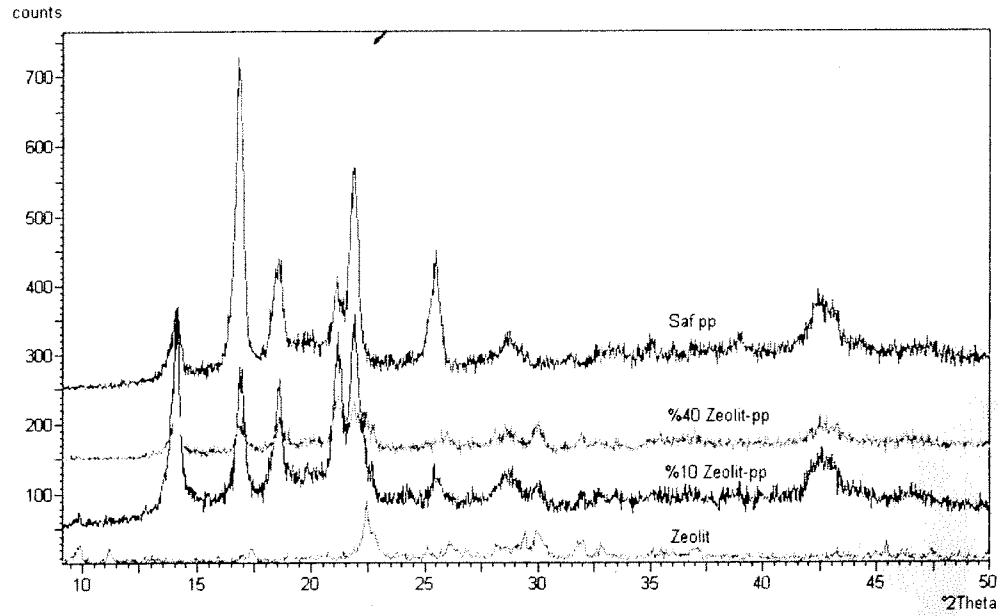
Sıcak pres filmlerin optik mikroskop görüntüleri 100 kez büyütülerek alınmıştır. Aldrich polipropilen parçacıklar 2.6- 100 μm arasındadır. Şekil 4.11 (a)'da polipropilen parçacıklar gözlenmektedir. Parçacıkların varlığı 200 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılan polipropilenin eriyip özü bozulmadan çok çabuk bir biçimde soğumasından kaynaklanmaktadır. (b), (c) ve (d) zeolit katkılı polipropilen kompozitleri göstermektedir. Koyu renk görünen parçacıklar zeoliti açık renk parçacıklar ise polipropilen fazı göstermektedir. Katkılı polimer kompozitlerde topaklanma gözlenmiştir. Optik mikroskop fotoğraflarında da görüldüğü üzere zeolit polipropilen fazı içerisinde iyi dağılmamıştır. Ayrıca polipropilen ile zeolit arasındaki hava kabarcıkları da dallanmış bir şekilde fotoğraflarda görülmektedir.

Gerek optik mikroskop görüntülerinden gerekse elektron mikroskop görüntülerinden tüm kesit boyunca dağılmış boşlukların olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.11: Sıcak pres filmlerin optik mikroskop görüntüleri (a) 100X Aldrich polipropilen (b) 100X %10 zeolit kompozit (c) 100X %20 zeolit kompozit (d) 100X %40 zeolit kompozit

Kompozitlerin kristal yapıları ile ilgili bilgilere ulaşmak amacıyla X-ışını difraksiyon diyagramları Şekil 4.12’de verilmiştir. Polipropilen ve zeolit katkılı polipropilen α yapıya ait olan $2\theta = 14.8, 16.95, 18.50, 21.2, \text{ ve } 21.85$ yansımalarını vermektedir. Bu yapı, Baltacıoğlu ve ark. (1997) nın gözlemediği yapı ile aynıdır. β yapısının karakteristiği olan $2\theta = 16.3$ piki gözlenmemektedir. Bu durumda zeolit katkısı β aşısı kristali olarak davranmamaktadır. Doğal zeolitin X-ışını diyagramı, içerisinde esas olarak klinoptilolit ve heulandit olabileceğini göstermektedir (Breck, 1974). Düzlem uzaklıkları 9.03, 3.97, ve 2.97 Å olan düzlemler hem klinoptilolit hem de heulanditi tanımlamaktadır. Aynı örneğin DSC analizi klinoptilolit olduğunu doğrulamıştır (Özmihçı, 1999). Kompozit filmlerde klinoptilolit varlığı 9.03 Å da gözlenen pik ile doğrulanmaktadır. 9.03 Å pikinin %10 zeolit içeren kompozit teki yüksekliği, % 40 zeolit içeren az olmakla birlikte bu oran 1 : 4 şeklinde değil, 0.8 : 1 şeklindedir. X-ışını diyagramları da zeolitin polipropilen içerisinde homojen bir dağılım göstermediğini doğrulamıştır.



Şekil 4.12: X- ışını kırınım diyagramları

110 ve 040 düzlemlerinin şiddet oranları polipropilen, % 10 ve % 40 zeolit içeren filmlerde sırasıyla 2.57, 2.24, ve 2.93 dür. Bu durumda Cook ve Harper’ ın (1988) kriterine göre kristaller a eksenleri boyunca yüzeye paralel yerleşmiştir.

IV.2.4 Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

Sıcak pres ile hazırlanan filmlerin mekanik özellikleri incelenmiş ve Tablo 4.2'de verilmiştir. Deneyler 3 kez tekrar edilmiş ve ortalama değerleri kullanılmıştır.

Bazı filmler için zeolit dağılımının düzensiz olması kopma gerilimi ile kopma uzaması değerlerini ölçmek mümkün olamamıştır. Bazı örnekler de fazla zeolit içeriğinden dolayı daha kırılğan olmuşlardır. Örneklerin Elastik modülü değerleri Testometric AX M 500 cihazından elde edilen değerlerden hesaplanmıştır. Bazı örneklerde ise gerilim-uzama diyagramlarından elastik modülleri hesaplanması mümkün olmamıştır.

Tablo 4.2 de görüldüğü gibi mekanik test sonuçları sıcak preste hazırlanan filmlerin düşük mukavemette olduğunu göstermiştir. Saf polipropilenin maksimum gerilme 25.9 N/mm^2 bulunmuştur. Kompozitlerde maksimum gerilme değerlerinin zeolit oranı arttıkça düştüğü gözlenmiştir. Aynı şekilde uzama değerleri de artan zeolit miktarı ile düşmüştür. Sıcak preslenmiş örneklerin gerilme-uzama diyagramlarında ne elastik ne de plastik bölge vardır. Kompozit filmlerin kopma gerilimi ile kopma uzaması değerleri çok küçük olup gerilim uygulandığında kolayca kırılmışlardır.

Kompozit malzemelerin özellikleri, bileşenlerinin özellikleri, dolgu fazının şekli, morfolojisi ve fazlar arasındaki ara yüzeyin doğası ile belirlenir. Ara yüzeyin en önemli özelliği kompozitlerin mekanik davranışını önemli ölçüde etkilemesidir. Testler sonucunda artan zeolit miktarı ile elastik modülünün arttığı, kopma uzaması ve mukavemetinin düştüğü gözlenmektedir. Saf polipropilene % 10 zeolit ilavesi kopma uzamasını % 5.1 den % 2.1 e düşürmektedir. Kopma uzamasındaki azalma sadece polipropilen ile zeolitin iyi yapışmamasından değil, aynı zamanda polipropilen ile zeolit arasındaki boşlukların bulunmasından meydana gelmektedir. Sıcak presle hazırlanan filmlerde zeolit ile PP arasında hava kesecikleri elde edilmektedir. Elektron mikroskop ve optik mikroskop sonuçları bu boşlukları göstermektedir. Zeolitin gözeneklerinden ve polipropilen içinde oluşan havayı çıkarmak mümkün olmadığından PP ile zeolit düzgün bir yapışma göstermemekte, bu da mekanik özelliklerini etkileyerek mukavemeti düşürmektedir. Dolayısıyla PP - zeolit filmi hazırlama sırasında boşluklarda oluşan havayı çekecek bir vakum sistemi tasarlanmadığı sürece sıcak pres yöntemi ile film hazırlama uygun bir yöntem olarak gözükmemektedir.

Ayrıca filmlerde zeolitin homojen yayılmamasından bazı örneklerin gerilme ve uzama değerleri ölçülememekte, ve bazı filmlerdeki yüksek zeolit miktarından dolayı da daha kırılğan bir davranış gözlenmektedir.

Tablo 4.2: Sıcak Presle Hazırlanmış Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

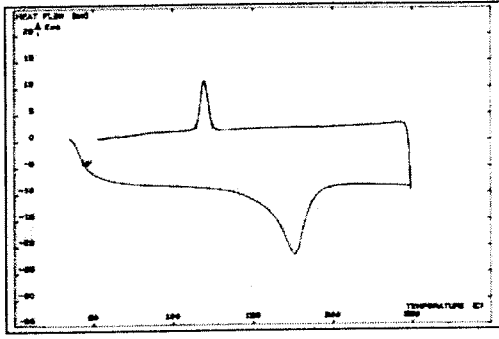
Zeolit yüzdesi	Maksimum Gerilim N/mm ²	Maksimum Uzama %	Kopma Gerilimi N/mm ²	Kopma Uzaması	Elastik Modülü
Saf PP	25.9	4.7	4.1	5.9	569.0
10%	9.8	4.4	3.5	2.1	-
20%	3.76	0.9	1.5	1.5	-
30%	6.1	1.1	3.1	2.1	-
40%	1.4	0.42	0.7	1.0	-

IV.2.3 Kompozitlerin Termal Yöntemlerle İncelenmesi

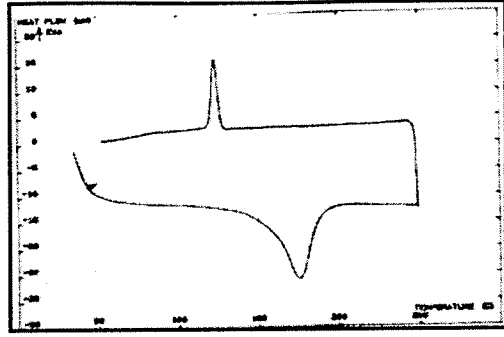
Doğal zeolitin polipropilenin bozunmasına etkisi DSC ve TGA ile incelenmiştir. Değişik yüzdelerde zeolit katkılı polipropilen kompozitlerin DSC cihazından alınan erime ve kristallenme eğrileri Şekil 4.13 de verilmiştir.

Şekil 4.13 de verilen DSC eğrilerinden kompozitin erime ve kristallenmesi hakkında bilgiler edinilmiştir. %10, %20, %30 ve %40 zeolit katkılı polipropilen için erime sıcaklığı ve ısıısı sırasıyla 179 °C ve 75.9 J/g, 179 °C ve 74.2 J/g, 171.4 °C ve 69.9 J/g, 171.4 °C ve 69.9 J/g bulunmuştur. Kristallenme sıcaklığı ve ısıısı %10, %20,%30 ve %40 zeolit katkılı polipropilen için sırasıyla 119.9 °C ve 65.5 J/g, 122.8 °C ve 64.8 J/g, 123.7 °C ve 58.3 J/g, 123.7 °C ve 58.3 J/g olarak bulunmuştur. Yüzde kristalinite denklem 4.1'de verilmiştir.

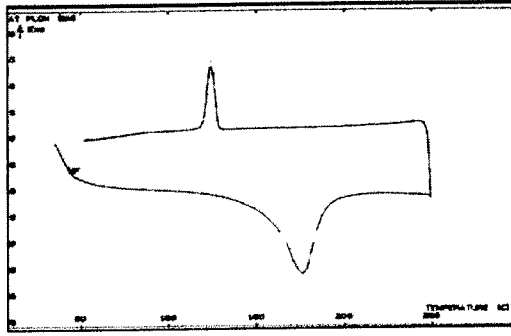
$$\% \text{ Kristallik} = \frac{\text{Örneğin kristallenme ısıısı}}{\%100 \text{ kristal polipropilenin kristallenme ısıısı}} \quad (4.1)$$



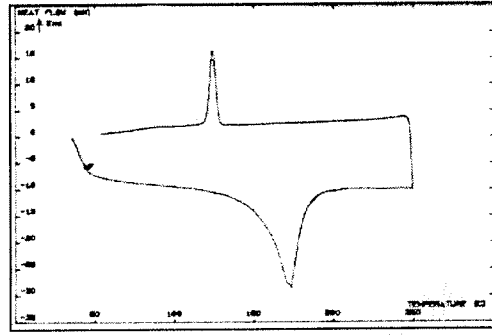
% 10 zeolit –polipropilen



% 20 zeolit-polipropilen



% 30zeolit-polipropilen



% 40 zeolit-polipropilen

Şekil 4.13: Kompozitlerin erime ve kristallenme eğrileri

Kompozitlerin 1. ve 2. erime ve soğuma eğrilerinde bulunan erime ve kristallenme sıcaklıkları Tablo 4.3 ve 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.3: Kompozitlerin 1.Erime ve Kristallenme ve % Kristallenme Değerleri

Zeolit katkısı	Erime T_{max} ($^{\circ}C$)	Kristallenme T_{max} ($^{\circ}C$)	% Kristallik
Aldrich PP	172.5	113.6	40
0 % film	168.2	117.1	38
10 % film	179.0	119.9	31
20 % film	179.0	122.8	31
30 % film	171.4	123.7	27
40 % film	174.7	124.4	28

Tablo 4.3 de verildiği üzere kompozitlerin erime ve kristallenme sıcaklıkları zeolit katkısına göre değişimi çok fazla değildir. % kristallenmeleri ise zeolit katkısı arttıkça azalmıştır.

Tablo 4.4: Kompozitlerin 2.erime ve kristallenme ve % kristallenme değerleri

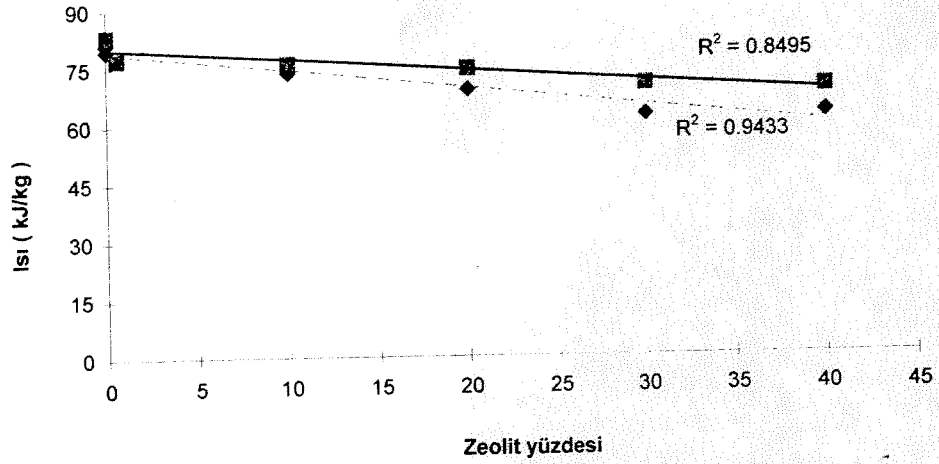
Zeolit Yüğü (% ağırlık)	Erime Sıcaklığı (C)	Kristallenme Sıcaklığı (C)	% Kristallik
Aldrich PP	172	114.9	40
0 % film	173	117.4	38
10 % film	173.6	120.5	32
20 % film	172.5	125.2	31
30 % film	175.2	124.6	28
40 % film	173.1	125.5	28

1. ve 2. erime ve kristallenme sıcaklık değerleri birbirinden farklı değerler göstermektedir. Zeolitin kompozite katılma yüzdesi arttıkça polipropilenin yüzdesi azalır. Eğer zeolitin polipropilenin kristallenmesine bir etkisi yoksa zeolit miktarına karşılık erime ısılarında bir lineer azalış beklenmelidir. Bu durumu değerlendirmek için erime ısılarına karşılık zeolit yüzdelерinin grafiğı Şekil 4.14 de verilmiştir.

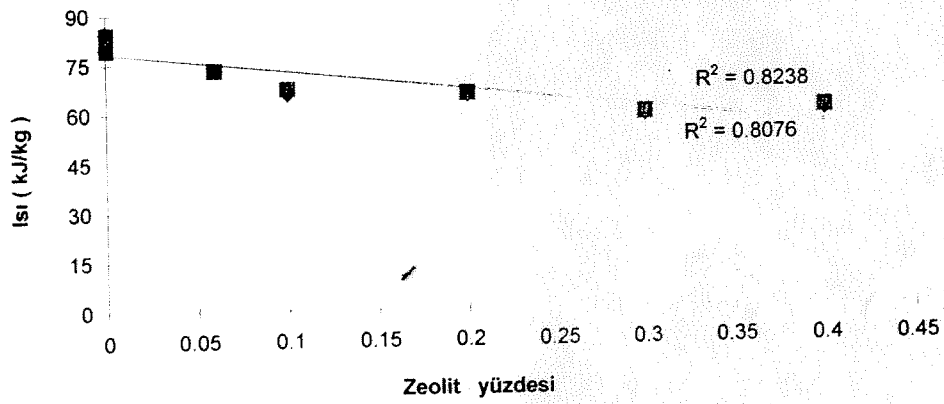
Şekilde görüleceğı gibi eğrilerin lineerlik katsayıları yaklaşık 0.9 dur. Kristalizasyon malzemenin belli bir noktasında yada yüzeyinde başlar. Polimerin kristalizasyon değerleri genellikle Avrami denkliğinden bulunur avrami denkliği denklem 1'de verilmiştir.

Kompozitin kristalizasyon davranışını incelemek için DSC eğrisinde 1. Kristalizasyon pikinden nümerik integrale Şekil 4.15'de görülen lineerleştirilmiş Avrami grafiğı çizilmiştir.

Şekil 4.15'de görüldüğü üzere grafiğın eğimi 'n' değerini; grafiğın kesim noktası kristalizasyon derecesi 'K' değerini verir. 'n' değeri saf polipropilen için 1.9 olarak bulunmuştur. Literatürde stearik asit kaplı CaCO₃ katkılı polipropilen kompozitler için 'n' 2.2 olarak verilmiştir. Bulduğumuz değer CaCO₃ katkılı polipropilen kompozitin değerine oldukça yakındır.



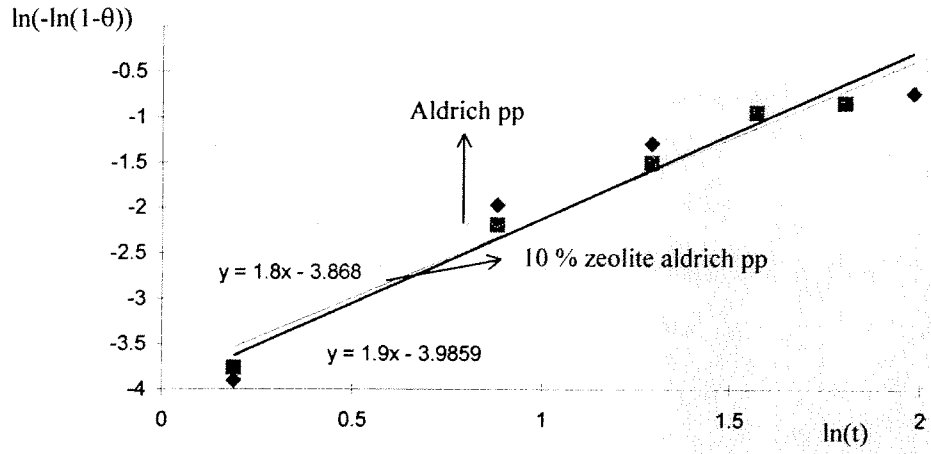
(a)



(b)

Şekil 4.14: Kompozitlerin değişik yüzdelere göre a) erime ve b) kristallenme ısıları

Cook ve Harper; (1997)' in çalışmalarına uygun olarak DSC eğrileri değerlendirilmiş ve sonuçlar Tablo 4.5'de verilmiştir. Cook ve Harperin $Mg(OH)_2$ katkılı polipropilende T_0 değeri $120-130$ °C arasında değişirken bu çalışmada $129.5-133.1$ °C arasında değişmektedir. ΔW Cook ve harperin çalışmasında 10 °C/dak soğutulmuş ve $14-26$ değerleri arasında bulunurken, 2 °C/dak hızla soğutmanın yapıldığı bu çalışmada $2.87-4.92$ °C değerleri bulunmuştur. Zeolit katkısının ΔW nin azalmasına ve kristallerin daha az bir büyüklük dağılımını göstermesine neden olmaktadır. Polipropilen'ne $Mg(OH)_2$ katkısının tersine zeolit katkısı S_1 değerinde azalmaya neden olmuştur. S_1 değeri polipropilende 0.41 iken %40 zeolit katkılı polipropilende 0.25 olmuştur. S_1 değerinin kristalizasyonun başlangıcı ile orantılı olduğu düşünülürse, zeolit katkısı kristallenmenin başlangıç hızını yavaşlatmış görülmektedir. Bu ise zeolitin aşı kristali olarak davranmadığını göstermektedir.

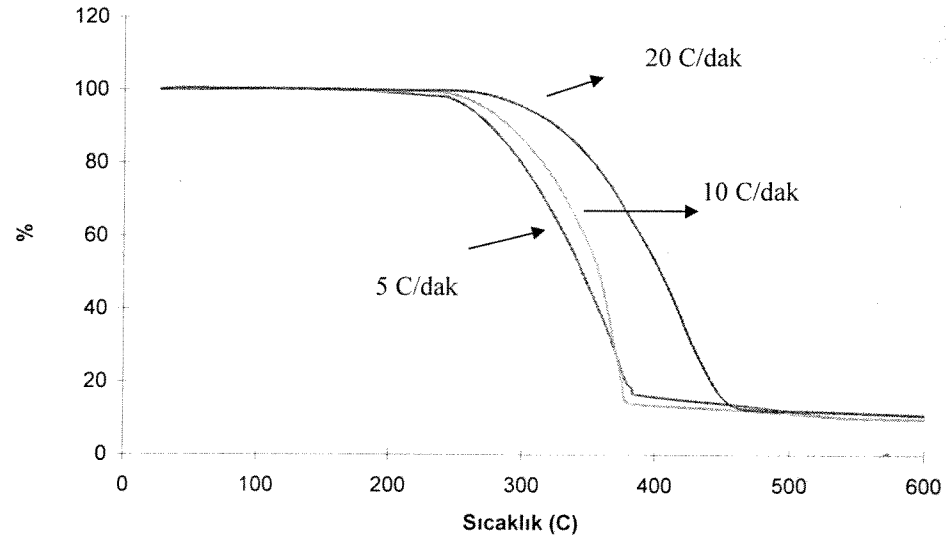


Şekil 4.15: Avrami Grafiği

Tablo 4.5: Kristaliniteye İlişkin Sonuçlar

Zeolit kesri		T_0 °C	$T_c - T_p$	S_1	ΔW
0% petkim PP	1.	130,3	7.9	0.4	4.92
	2.	129.6	9.6	0.3	4.92
10% zeolit-PP	1.	129.5	9.1	0.4	3.69
	2.	130.5	6.5	0.4	4.1
20% zeolit-PP	1.	131.1	6.4	0.3	4.1
	2.	132.7	4.3	0.4	2.87
30% zeolit-PP	1.	131.8	4.3	0.3	4.1
	2.	132.7	5.6	0.3	3.28
40% zeolit-PP	1.	132.5	4.8	0.25	3.28
	2.	133.1	3.5	0.28	3.28

Farklı ısıtma hızlarında elde edilen TGA eğrileri Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16: Farklı ısıtma hızlarında % 10 zeolit katkılı kompozitin TGA eğrileri

Şekilde görüldüğü üzere bütün ısıtma hızlarında kütle azalışının başladığı sıcaklık 220 °C ve bittiği sıcaklık 550 °C bulunmuştur. Diğer kompozitlerin kütle azalışının başladığı ve bittiği sıcaklık ve toplam kütle azalışları Tablo 4.6'da verilmiştir.

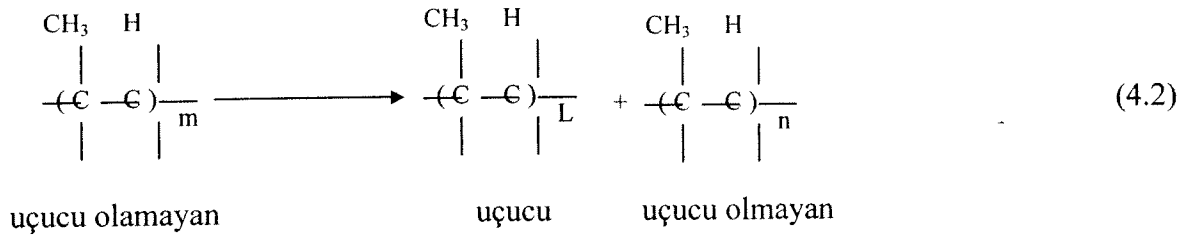
Tablo 4.6: Kompozitlerin TGA Analiz Sonuçları

Zeolit Yüzdesi	Bozunma Başlangıç Sıcaklığı (c)	Bozunma Bitiş Sıcaklığı (C)	600°C de % Kütle Kaybı	Kalan Kütle 1000 C
0 % Aldrich PP	208	500	100	0
10 %	200	580	88.5	4.5
20 %	190	560	83.1	16.9
30 %	190	550	84.6	15.4

Tablo incelendiğinde kalan kütle azalışı 600 °C de %10 zeolit için 4.5, %20 için 16.9 ve %30 için 15.4 bulunmuştur. Bu durum zeolitlerin homojen dağılmadığını göstermektedir.

IV.2.3.1 Polipropilenin Bozunması

Bu çalışmada polipropilenin bozunması iki durumda incelenmiştir Azot ortamında termal bozunma ve havada oksidatif bozunma. Azot ortamında bozunma denklem 4.2'de verilmiştir.



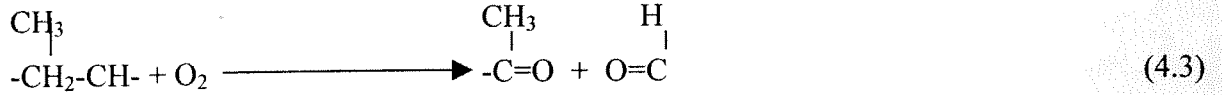
Azot ortamında bozunma Ozawa kinetiği ile açıklanabilir. Yönteme göre polipropilenin uçuculuğu oldukça önemlidir. Belirli bir kritik n değeri vardır ve bu değer altında polimerler uçucu olur bu değer polipropilen için 5 bulunmuştur. Ozawa yöntemi denklem 2.2 ile ifade edilmiştir.

TGA Shimadzu-51 de bulunan yazılım programından yararlanarak Tablo 4.7'de verilen değerlere ulaşılmıştır.

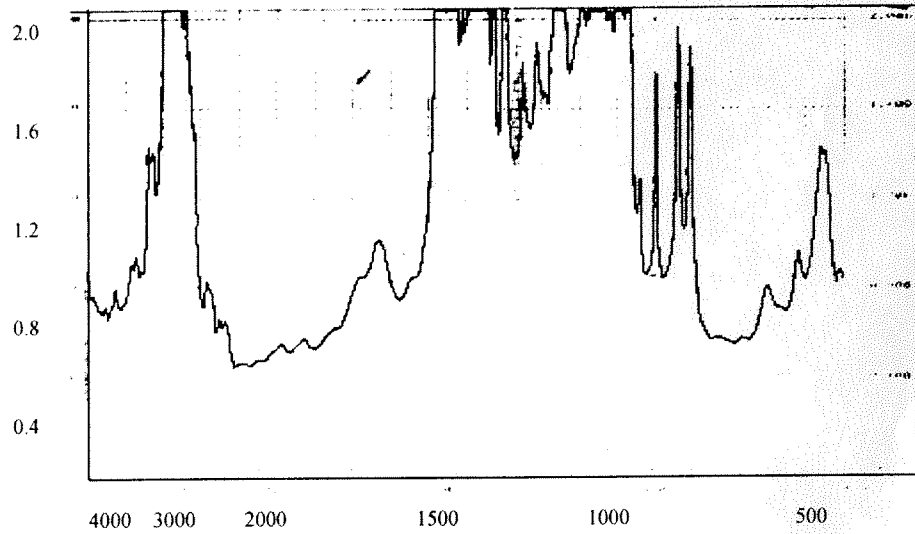
Tablo 4.7: Kinetik Analiz Değerleri

Zeolit oranı %	E	L	A	k*10 ³ 250 C
0	56.35	4.9	3.57*10 ³	8.4
10	67.18	5.0	3.03*10 ²	5.9

Tablo 4.6’da verilen E, L, ve A değerleri zeolit katkılı ve katkısız preslenmiş film için birbirinden çok farklı değerler çıkmamıştır. Fakat k değeri zeolit katkılı polipropilen kompozit için azalmıştır. Bu değer azalması zeolit reaksiyon hızını yavaşlattığı anlamına gelir. Havada oksidatif bozunma; polipropilenin oksitlenmesi ve C=O piki oluşturması şeklinde olur ve bu reaksiyon Denklem 4.3’de verilmiştir.



Hazırlanan kompozitlerin oksitlendiğini araştırmak için IR spektrumları alınmıştır. %10 zeolit katkılı polipropilenin IR spektrumu Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17 : %10 zeolit katkılı polipropilenin IR spektrumu

Şekil 4.17’de gözlenen karakteristik polipropilen piklerin yanısıra zeolit pikleride gözlenmektedir. IR analizlerinde ışık yoluna konan kompozitin kalınlığı ışığın geçmesi için önemli bir etkidir. Kalın bir örnekte absorbanın yüksek olması nedeniyle bazı pikler net olarak gözlenmemekte ve omuz pikleri görülmektedir. 1620 cm⁻¹ zeolitteki H₂O bükülme pikinin absorbanının 900 cm⁻¹ polipropilen pikinin absorbanına oranı hesaplanmış ve Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.8: 1620 cm⁻¹ ve 900 cm⁻¹ deki absorbands oranları

Polipropilen	Zeolit/polipropilen
Petkim polipropilen	-
10% zeolit katkılı polipropilen	0.35
20% zeolit katkılı polipropilen	2.39
30% zeolit katkılı polipropilen	2.73
40% zeolit katkılı PP	-

Tablo 4.7’de görüldüğü üzere zeolit miktarının artmasıyla piklerin oranları da artmaktadır. 40% zeolit katkılı kompozit için bu değer absorbandsın yüksekliği nedeni ile hesaplanamamıştır. Kompozitlerde zeolit katkısı arttıkça zeolit/polipropilen oranının da artması beklenir. Bu çalışmada da artış gözlenmiştir. fakat bu artış çok düzenli değildir; nedeni malzemelerin homojen dağılmaması ile açıklanabilir.

C=O pikinin gözlemlendiği absorbands değeri 1700 cm⁻¹ olarak literatürden bulunmuş ve alınan IR spektrumlarıyla karşılaştırılmıştır. Kompozitlerde 1700 cm⁻¹ de hiç bir pike rastlanmamıştır. Bu durum FTIR’da 1720 cm⁻¹ de C=O bandı görülmemesi sıcak preste ısıtma sırasında polipropilenin oksitlenmediğini göstermektedir.

IV.3 Ekstrüzyon Çalışmaları Sonuçları

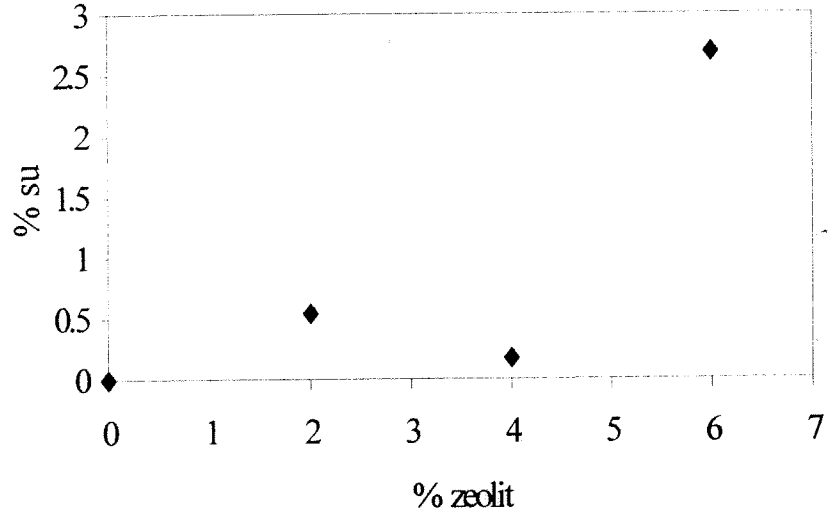
IV.3.1 PP – Zeolit Kompozitlere Su Sorpsiyonu

Ağırlıkça % 2-6 zeolit içeren kompozit filmlerin su sorpsiyonu davranışları incelenmiştir. Kompozit filmlerin zeolit yüküne bağlı olarak su alım kesirleri Şekil 4.18 de verilmiştir.

Kompozitlerin denklem 2.9 kullanılarak hesaplanan teorik su sorpsiyon kapasiteleri ile deneysel olarak elde edilen sonuçlar Tablo 4.9 da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Deneysel sonuçlarla teorik sonuçlar arasındaki farklılıklar zeolit polimer matrisi içerisinde homojen olarak dağılmamasından kaynaklanmaktadır. Suyun ekstrüzyon örnekleri içerisindeki efektif difüzyon katsayısı zeolit yüküne bağlı olarak hesaplanmış ve Tablo 4.10 da verilmiştir. Sıcak pres ve ekstrüzyon sonuçları karşılaştırıldığında ekstrüzyon örneklerinde difüzyon katsayısı sıcak pres örneklerine kıyasla daha düşük bulunmuştur. % 4 zeolit içeren

örneğin su alım kesri, M_t / M_∞ 'un zamanla değişimi Şekil 4.19 daki gibidir. Deneysel sonuçlarla analitik çözümün çok yakın olduğu gözlenmektedir.



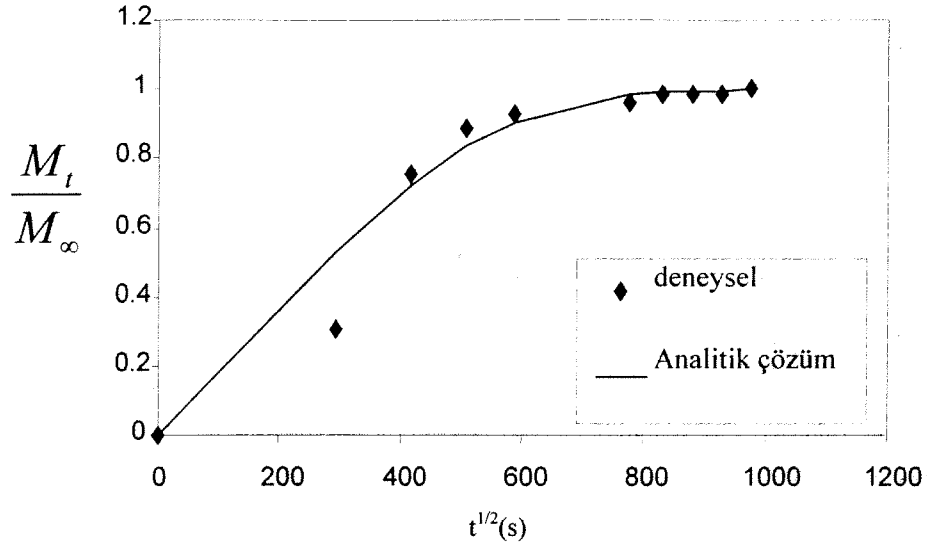
Şekil 4.18 Su Adsorpsiyonunun Zeolit Yüzdesine Göre Değişimi

Tablo 4.9. Su Sorpsiyon Sonuçları

Zeolit Yüğü (% ağırlık)	Su sorpsiyonu (deneysel), %	Su sorpsiyonu (teorik), %
2	0.54	0.49
4	0.17	0.98
6	2.68	1.47

Tablo 4.10. Suyun Ekstrüzyon Örneklerinde Efektif Difüzyon Katsayısı

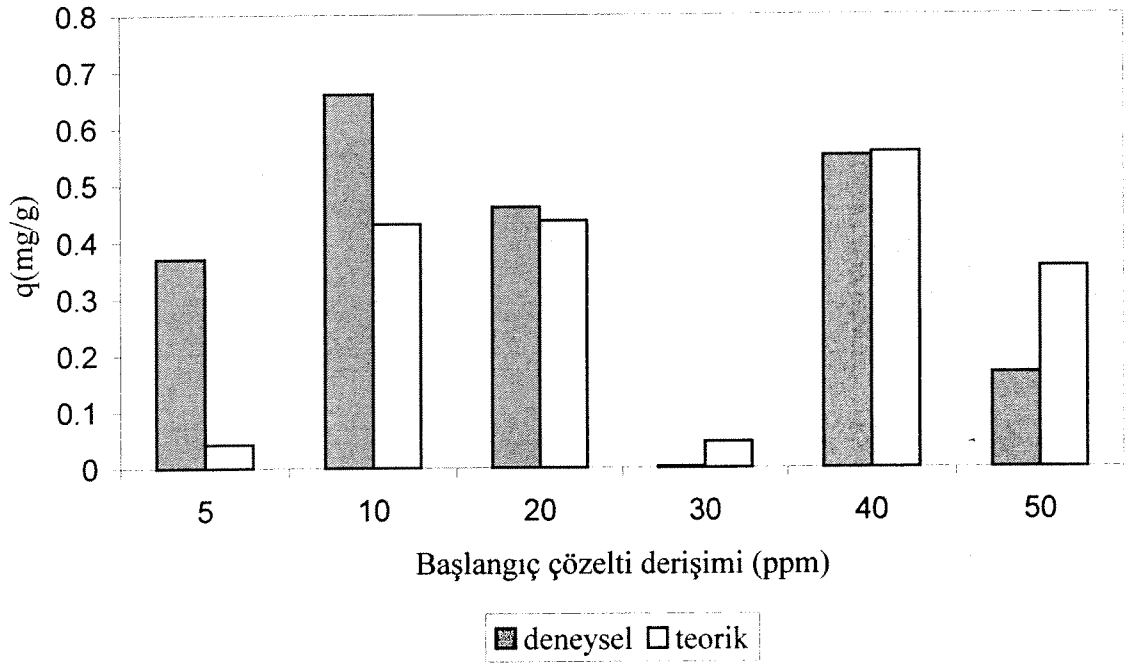
% Zeolit	$D_e \times 10^{12}$ (cm ² /s)
2 (2 µm)	0.13
2 (45µm)	1.33
4 (2µm)	2.4
4 (45µm)	3.34
6 (2µm)	0.22



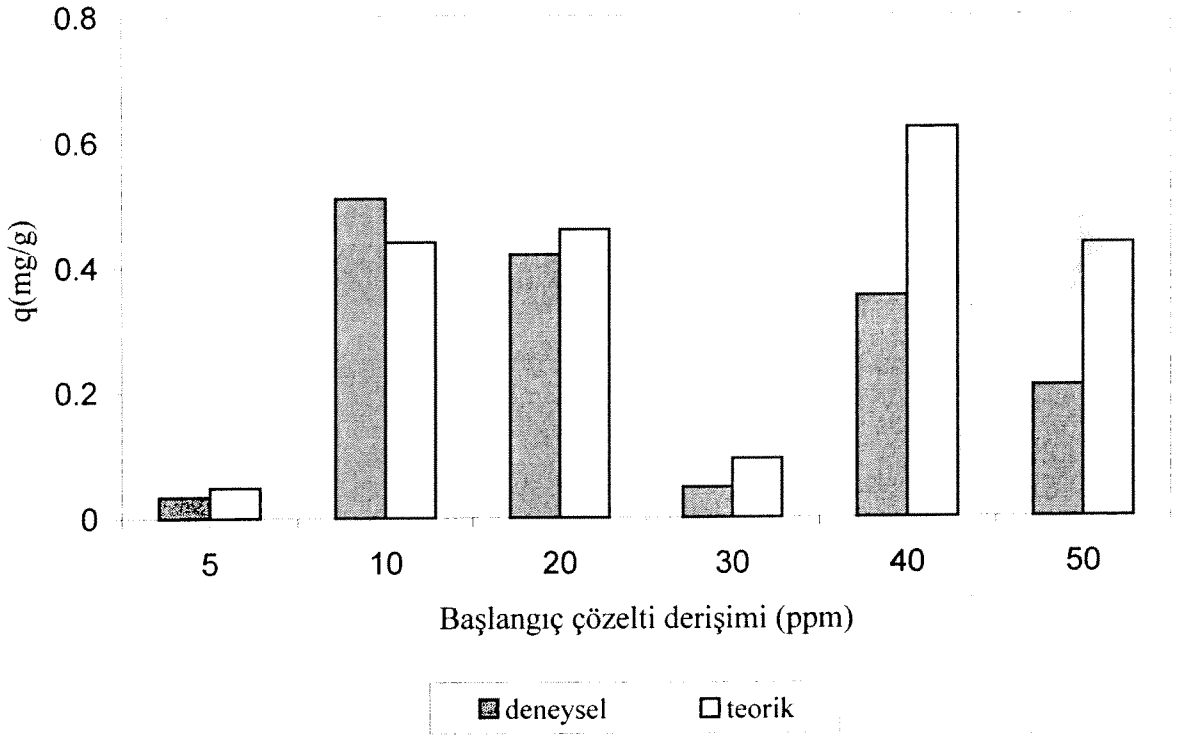
Şekil 4.19. % 4 Zeolit İçeren Kompozitin Su Alım Kesri

IV.3.2 Metod I - PP – Zeolit Kompozitlerde Gümüş Sorpsiyonu

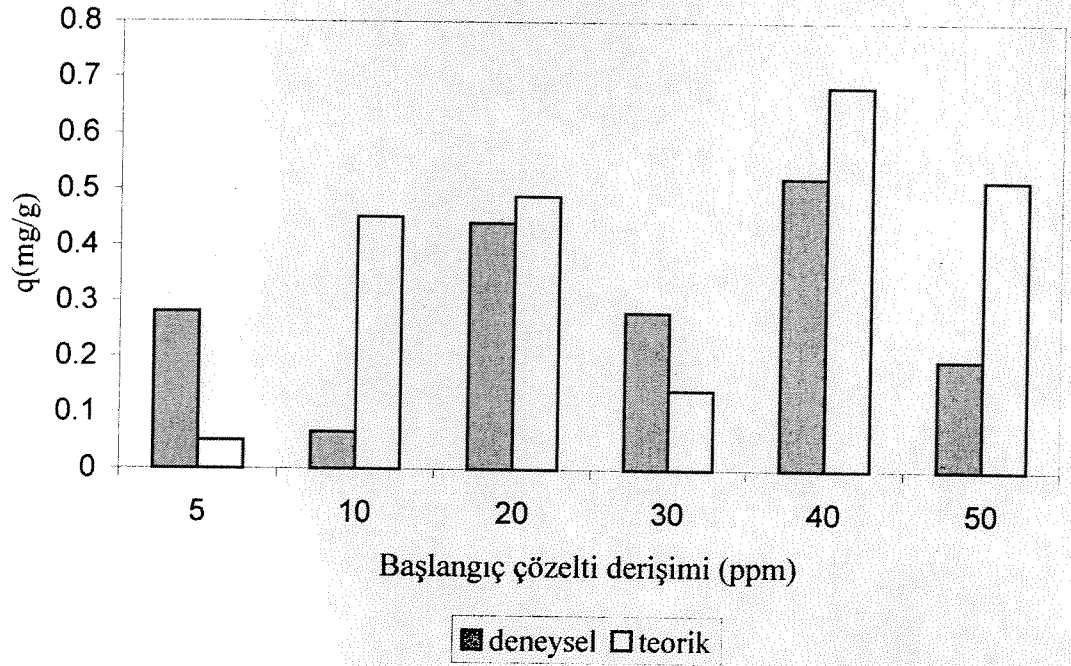
PP – zeolit kompozitlerin 25°C deki gümüş sorpsiyon kapasiteleri ICP tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Zeolit yükü ve gümüş iyonunun başlangıç derişiminin etkisi incelenmiştir. Gümüş iyonunun başlangıç derişimi göreceli olarak düşük olmasına karşın % 2-6 zeolit içeren kompozit filmlere dikkate alınır oranda gümüş geçişi gerçekleşmiştir. Ancak zeolitın polipropilen matrisi içersinde düzensiz olarak dağılmış olmasından zeolit yükünün sorpsiyona etkisi belirsiz olmuştur. Denklem 2.9 kullanılarak hesaplanan teorik sorpsiyon sonuçları ile deneysel sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 4.20 – 4.22 de verilmiştir.



Şekil 4.20.% 2 Zeolit İçeren Filmlerin Deneysel ve Teorik Sorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması



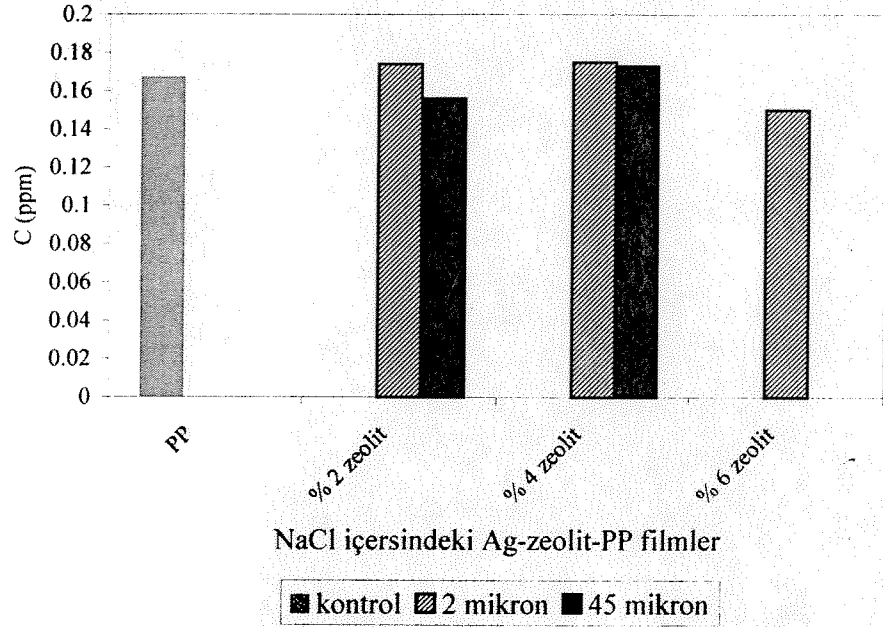
Şekil 4.21.% 4 Zeolit İçeren Filmlerin Deneysel ve Teorik Sorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması



Şekil 4.22.% 6 Zeolit İçeren Filmlerin Deneysel ve Teorik Sorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

IV.3.2.1 Kompozitlerden Suyu Ag^+ Salınımı

Kompozit filmlerden suya Ag^+ salınımı incelenmiş ve literatür ile karşılaştırılmıştır. Literatürde de verildiği üzere suya Ag^+ salınımı ihmal edilebilir derecede az olmuş ve ICP tekniği kullanılarak tayin edilememiştir. Ancak desorpsiyon ortamı olarak NaCl çözeltisi kullanıldığında suya salınan Ag^+ miktarında az da olsa bir artış gözlenmiş ve Şekil 4.23 de gösterilmiştir.



Şekil 4.23. Kompozit filmlerden NaCl çözeltisine Ag⁺ Salınımı

IV.3.3 Metod II – Ag⁺ Zeolit – PP Kompozit Filmler

Metod I' e alternatif olarak zeolite gümüş yükleme işlemi zeolit ile PP nin film haline getirilmesinden önce yapılmıştır. İyon değişimi prosesinin toz halindeki zeolit e uygulanması Metod I e kıyasla yıkama, süzme, ve kurutma açısından daha zor olmasına rağmen endüstriyel anlamda zeolitin önce muamele görmesi daha pratiktir.

Başlangıç derişimleri 0 ile 5000 ppm arasında değişen AgNO₃ çözeltileriyle muamele gören doğal zeolitin gümüş sorpsiyon değerleri Tablo 4.11 de verilmiştir. Langmuir (4.4) ve Freundlich (4.5) izotermleri ile karşılaştırmalı olarak verilen zeolitin gümüş sorpsiyonu ise Şekil 4.24 deki gibidir. Literatürde de verildiği gibi zeolitin katyonlara özellikle de Ag⁺ a karşı ilgisi yüksektir.

$$q = \frac{(bC)}{(1 + bC)} q_s \quad (4.4)$$

Denklem (4.4) de

q = sorblanan miktarı (mg Ag^+ / g zeolite)

q_s = maximum sorpsiyon kapasitesini

C = dengedeki çözelti derişimini (ppm)

b = sabit i göstermektedir.

$$q = KC^{1/n} \quad (4.5)$$

Denklem (4.5) de

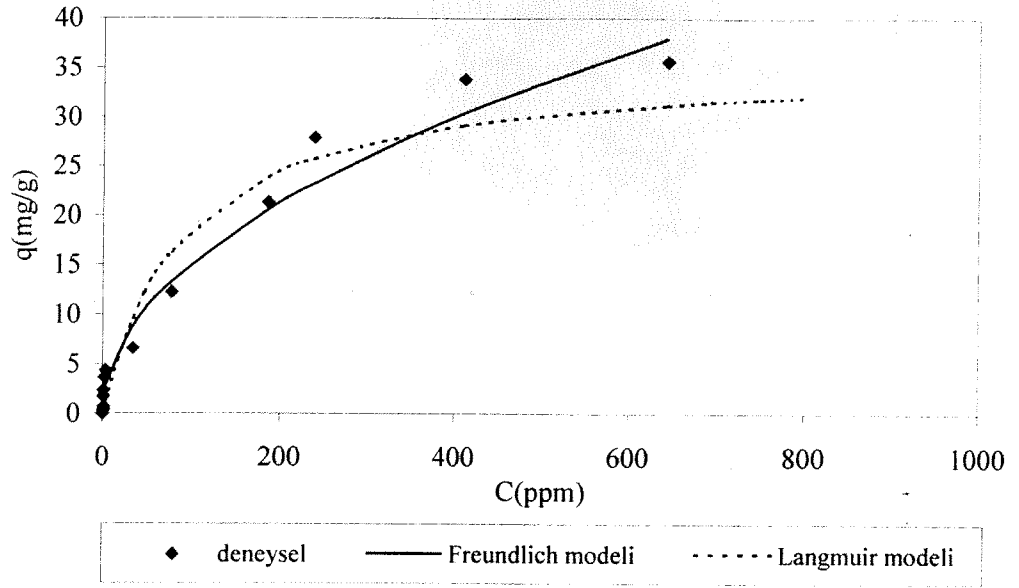
q = sorblanan miktarı (mg Ag^+ / g zeolite)

C = dengedeki çözelti derişimini (ppm)

K, n = sabit i göstermektedir.

Tablo 4.11. Zeolite Gümüş Sorpsiyon Değerleri

Başlangıç çözelti derişimi (ppm)	Dengedeki çözelti derişimi (ppm)	q (mg / g zeolit)
5	1.14	0.35
10	1.52	0.71
20	0.89	1.72
30	1.22	2.34
40	2.23	3.67
50	3.58	4.36
100	33.91	6.6
200	77.59	12.24
400	186.24	21.3
500	238.57	27.85
750	411.40	33.8
1000	643.51	35.64
5000	3234.60	183.78



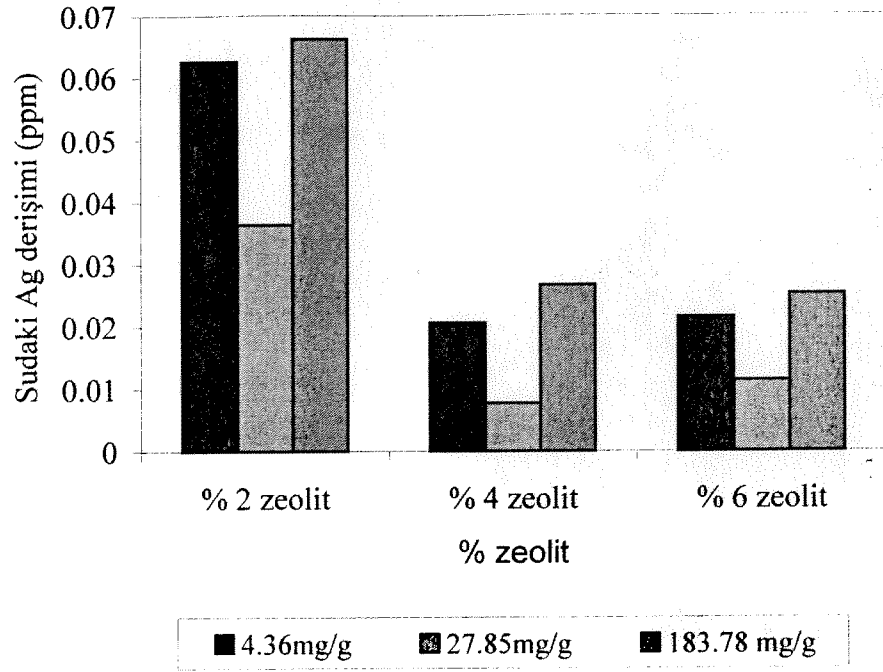
Şekil 4.24. Ag^+ in Zeolite Sorpsiyon İzotermi

Şekil 4.24 de görüldüğü gibi deneysel sonuçlar Freundlich izoterm modeline daha iyi uymaktadır. Maksimum gümüş sorpsiyonu ($183.78 \text{ mg / Ag}^+ / \text{g zeolit}$) literatürde verilen farklı monokatyonik klinoptilolit formlarıyla kıyaslanabilir durumdadır. Örneğin, Czaran (1988) in yaptığı çalışmada orijinal klinoptilolit, NH_4 formu, K formu, ve Na formu sırasıyla 74.0, 84.3, 86.6, ve 120.7 ($\text{mg Ag}^+ / \text{g zeolite}$) değerlerini elde etmiştir.

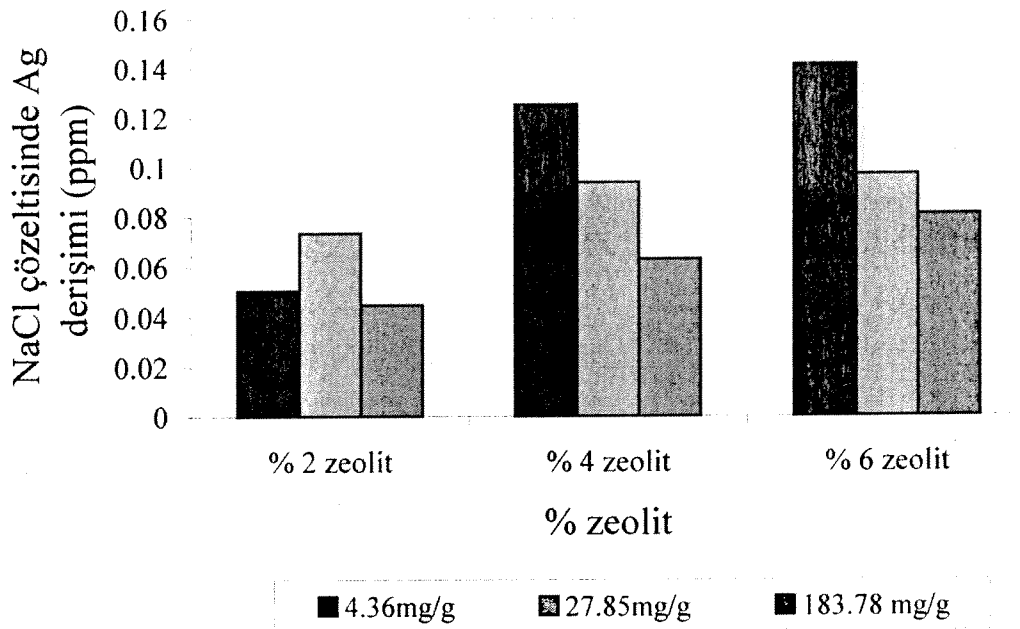
Başlangıç Ag^+ derişimleri 50, 500, ve 5000 ppm olan $AgNO_3$ çözeltileriyle muamele edilmiş ve sırasıyla 4.36, 27.85, ve 183.78 ($\text{mg Ag}^+ / \text{g zeolite}$) gümüş sorplamış olan zeolit mineralleri kullanılarak kompozit film üretilmiştir.

IV.3.3.1 Kompozit Filmlerden Ag^+ Salınımı Sonuçları

Metod II ile hazırlanmış kompozit filmlerinden suya Ag^+ salınımı incelenmiştir. Metod I den farklı olarak suya salınan gümüş miktarı tayin edilebilir derecede olmuştur. Bunun sebebi de zeolitin kompozit içersindeki zeolite kıyasla daha fazla gümüş iyonu sorplamış olmasıdır. Farklı gümüş yükündeki örneklerin Ag^+ salınımı sonuçları Şekil 4.25 ve 4.26 da verilmiştir.



Şekil 4.25 Metod II ile Hazırlanan Kompozit Filmlerden Suya Ag⁺ Salınımı



Şekil 4.26 Metod II ile Hazırlanan Kompozit Filmlerden NaCl Çözeltisine Ag⁺ Salınımı

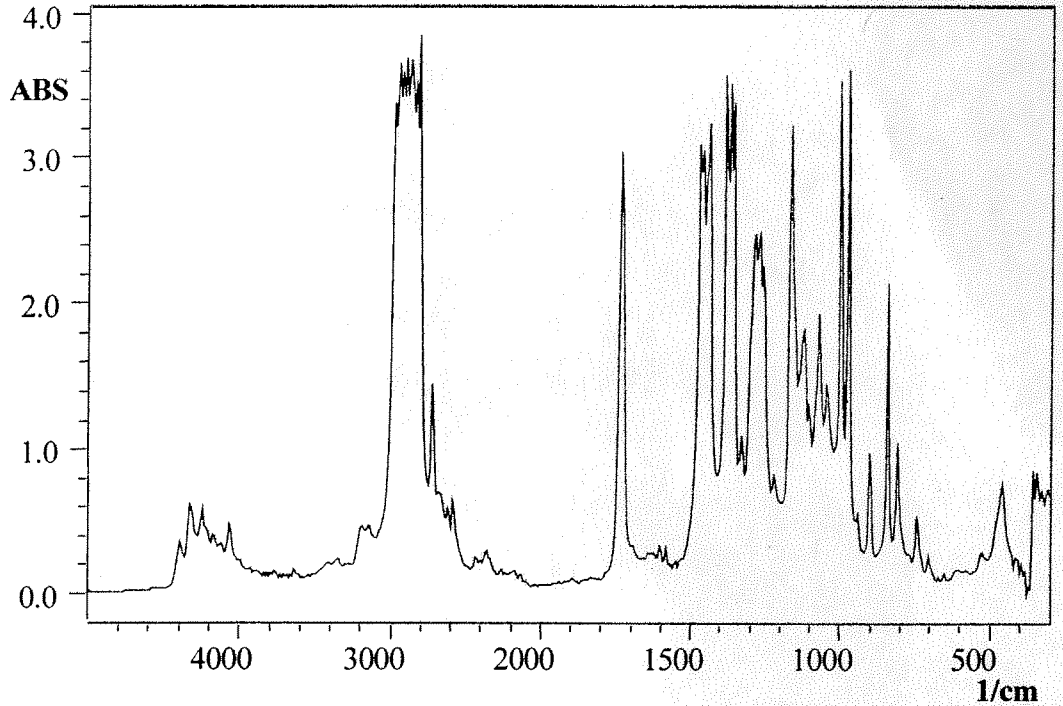
IV.3.4 Karakterizasyon Çalışmaları

Metod II ile hazırlanan kompozit filmler farklı teknikler kullanılarak PP matrisi içerisinde zeolitin ve gümüşün etkisini incelemek için karakterize edilmiştir.

IV.3.4.1 FTIR Spektroskopi Sonuçları

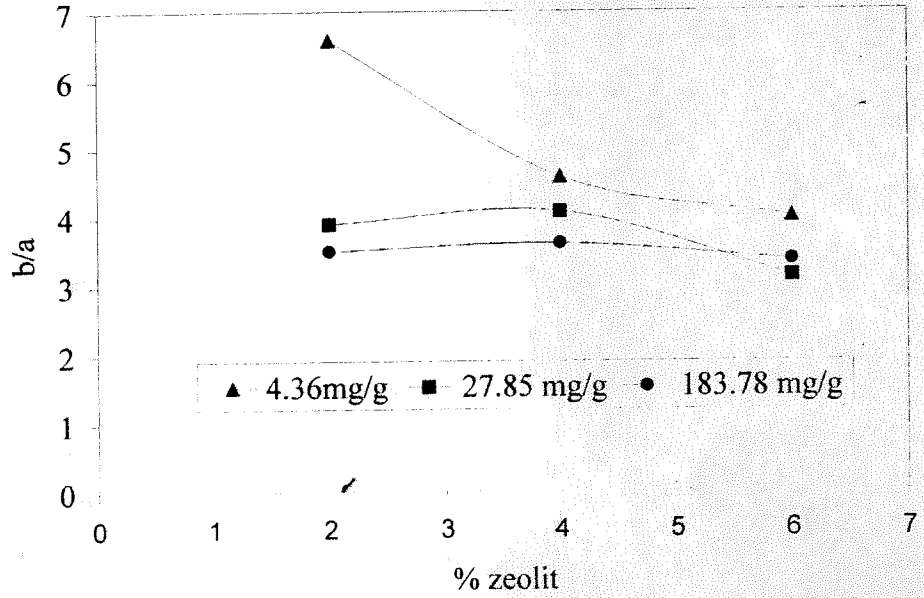
PP – zeolit kompozitlerinin yapısal özelliklerini incelemek için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır.

4.36 mg/g Ag^+ yüklü ve % 4 zeolit içeren kompozit örneğin FTIR spektrumu Şekil 4.27 de verilmiştir. $450cm^{-1}$ piki zeolitin karakterisitk piki olmasına rağmen PP spektrumunda da gözlenmiştir. Bu durum PP içerisinde bulunan çeşitli katkı malzemelerinden kaynaklanabilir. Şekil 4.27 de görüldüğü üzere $450 cm^{-1}$ piki saf PP FTIR spektrumundakine göre daha büyüktür.



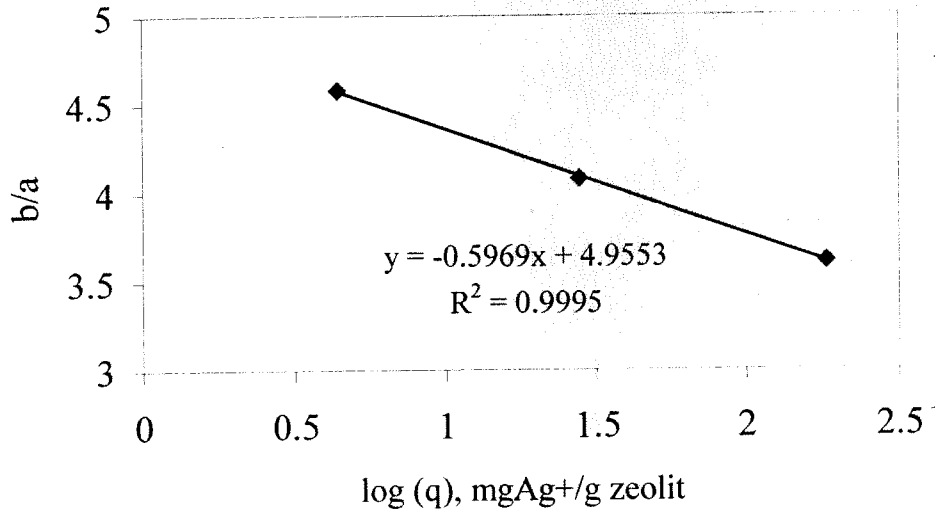
Şekil 4.27 % 4 Zeolit, 4.36 (mg/g) Ag^+ İçeren Örneğin FTIR Spektrumu

Metod II ile hazırlanan tüm örneklerde zeolit pikini DOP pikine göre değişimi incelemiştir. Bunun için zeolit yüküne göre b/a kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Burada b ve a sırasıyla 1750 cm^{-1} dalga boyundaki DOP absorbansını ve 450 cm^{-1} dalga boyundaki PP – zeolit absorbansını göstermektedir. Zeolit ve gümüş yüküne göre b/a nın değişimi Şekil 4.28 de verilmiştir. Artan gümüş yükü ile DOP etkisinin azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 4.28 Farklı Gümüş Derişimlerinde b/a nın Zeolit Yüküne Göre Değişimi

Şekil 4.29, gümüş yükünün sabit zeolit yükünde (% 4) b/a üzerindeki etkisini göstermektedir. Yüksek zeolit ve gümüş yükünde b/a değerinin düştüğü gözlenmektedir. Bu da ortamda buluna zeolit mineralleri ve gümüş iyonu DOP' nin katalitik degradasyonuna sebep olmasından kaynaklanabilir.



Şekil 4.29 % 4 Zeolit İçeren Kompozitlerde b/a nın Gümüş Derişimine Göre Değişimi

Sıcak pres ve ekstrüzyon yöntemiyle hazırlanan örneklerin FTIR spektrasi karşılaştırıldığında karakteristik zeolit ve PP piklerine her iki yöntemle hazırlanan örneklerde rastlanmıştır. Sıcak pres yönteminde örneklerin kalın olması absorbandsın yüksek olmasına sebep olduğundan bazı pikler net olarak gözlenememekte ve omuz piki şeklinde görülmektedir.

IV.3.4.3 Yoğunluk Ölçümleri

Kompozit malzemenin yoğunluğu malzeme üretimi açısından bakıldığında dikkate alınması gereken en önemli faktörlerden biridir. Perlize PP filmlerin en önemli özellikleri mikrogözenekli yapının iyileştirilmesi ve yoğunluğun düşürülmesidir. Perlize filmlerde kullanılan dolgu malzemeleri tanecik ya da fiber olabilir. Filmleri makine yönünde ya da ters yönde gerdirirken dolgu malzemelerinin etrafında gözenekler oluşur, bu da malzemenin yoğunluğunu düşürür.

Metod II ye göre hazırlanan örneklerin yoğunlukları ve boşluk hacimleri sırasıyla Denklem 2.13 ve 2.14 e göre hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan yoğunluk ve boşluk hacimleri ile deneysel sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 4.11 de verilmiştir.

Zeolit yüküne bağlı olarak yoğunluk sonuçlarında sistematik bir değişim gözlenememektedir, bu da zeolit düzensiz dağılımını bir kez daha göstermiştir. Gerdirilmiş

Tablo 3.11. Ekstrüzyon Örneklerinin Yoğunluk Sonuçları

Zeolit yükü % ağırlık	Kompozit içerisindeki Ag^+ (mg/g)	DOP (w/w %)	Kalınlık (mm)	Yoğunluk $d_{c,t}$ (g/cm^3) (teorik)	Yoğunluk $d_{c,e}$ (g/cm^3) (deneysel)	Gedirilmiş Örneklerde Yoğunluk (g/cm^3) (deneysel)	Boşluk oranı (ϵ)
0	0	0	0.270	0.890	0.857	0.760	0.036
0	0	10	0.233	0.890	0.875	0.781	0.016
2	0	10	0.266	0.899	0.871	0.662	0.031
4	0	10	0.263	0.908	0.830	0.877	0.085
6	0	10	0.276	0.917	0.966	0.584	-
2	4.36	10	0.263	0.899	0.763	0.782	0.150
4	4.36	10	0.283	0.908	0.856	0.691	0.057
6	4.36	10	0.306	0.917	0.947	-	-
2	27.85	10	0.260	0.899	0.829	0.712	0.077
4	27.85	10	0.253	0.908	0.874	0.625	0.037
6	27.85	10	0.333	0.917	0.748	-	0.184
2	183.78	10	0.263	0.899	0.823	0.687	0.084
4	183.78	10	0.276	0.908	0.849	0.638	0.064
6	183.78	10	0.320	0.917	0.919	-	-

örneklerin yoğunluklarına bakıldığında bunların daha düşük olduğu gözlenmiştir ki bu da istenilen bir durumdur.

Gerek ekstrüzyon gerekse sıcak pres yöntemlerinde teorik yoğunlukların deneysel yoğunluklardan büyük bulunması filmlerdeki boşlukların varlığını kanıtlamaktadır. Ekstrüzyon yöntemindeki boşluk oranı sıcak pres yöntemiyle hazırlanan kompozitlerin boşluk oranından oldukça büyük bulunmuştur. Bu durum ekstrüzyon yönteminde daha fazla mikrogözenekli yapının oluştuğunu göstermektedir.

IV.3.4.2. Optik Mikroskop ve X-Işını Difraksiyonu ile Malzemelerin İncelenmesi

Kompozit malzemelerin mikroyapıları optik mikroskop görüntüleri alınarak incelenmiştir. Şekil 4.30 de % 6 zeolit (183.78 mg Ag⁺/g zeolit) içeren kompozit filmlerin gerdirilmemiş örnekleri (a,b), PP nin gerdirilmiş örneği (c,d), ve % 6 zeolit içeren gerdirilmiş örneğin optik mikroskop görüntüleri (e,f) sırasıyla 50 ve 100 kat büyütmede gösterilmektedir.

Şekil (a) ve (b)' de koyu renkli küresel zeolit topları kolaylıkla görülebilmektedir. Zeolit mineralleri 45 µ a kadar öğütülmüş olmasına rağmen PP ile zeolit arayüzeyindeki uyumsuzluktan dolayı zeolit mineralleri büyük topraklar oluşturmuş ve zeolit PP matrisi içerisinde homojen dağılımını engellemiştir.

Ekstrüzyon yönteminde zeolit mineralleri 45 µ a kadar öğütülmüş olmasına rağmen PP ile zeolit arayüzeyindeki uyumsuzluktan dolayı zeolit mineralleri büyük topraklar oluşturmuş ve zeolit PP matrisi içerisinde homojen dağılımını engellemiştir. Her ne kadar ekstrüzyon yönteminde dağılım homojen olmasa da sıcak pres yöntemine kıyasla daha küçük aglomeratlar gözlenmiştir.

Kompozitlerin kristal yapıları ile ilgili bilgilere ulaşmak amacıyla X-ışını difraksiyon diyagramları Şekil 4.31 de verilmiştir.

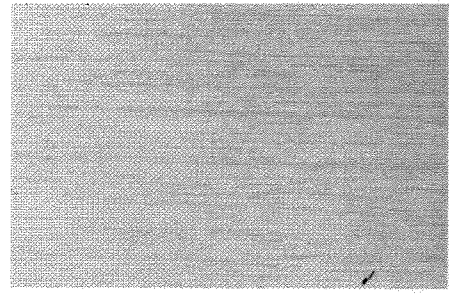
Ekstruderde çekilmiş filmlerde α fazına ait $2\theta = 14.8^\circ$ deki yansıma gözlenmemekte, β yapısına ait $2\theta = 16.3^\circ$ de yansıma gözlenmektedir. Sonuç olarak çekilmiş filmlerde yarı karalı faz olan β yapısı gözlenmektedir. Diğer taraftan DSC analizinde β fazının 140°C de erimesi gerektiği halde, erime α fazına ait erime sıcaklığı olan 165°C de gerçekleşmektedir. Bu durumda α fazının varlığı ve çekme nedeni ile kristallerin yönelmesi söz konusudur. $2\theta = 14.8^\circ$ pikini $2\theta = 16.95^\circ$ e oranı bu durumda 0 olduğundan kristallerin b eksenleri film yüzeyine paralel olarak yerleşmiştir.



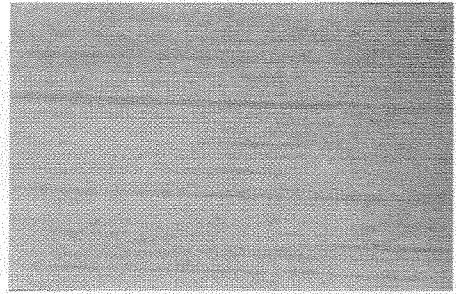
(a)



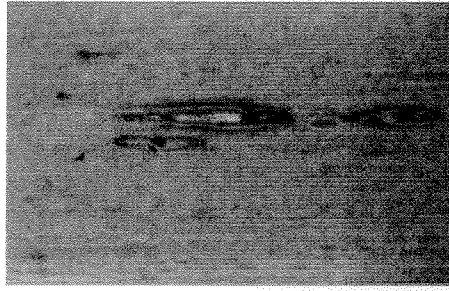
(b)



(c)



(d)

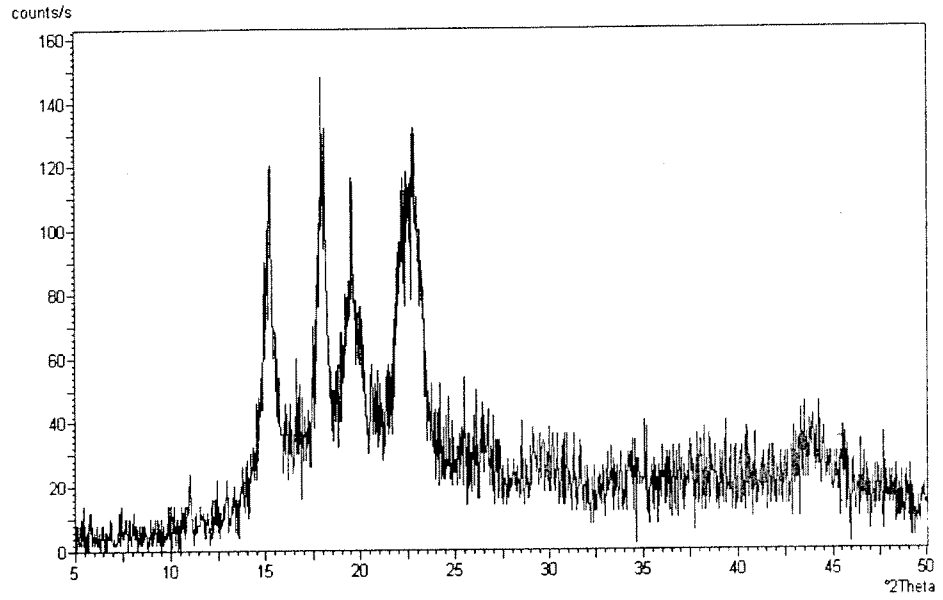


(e)



(f)

Şekil 4.30. % 6 Zeolit İçeren 183.78 (mg/g) Ag^+ yüklü Kompozitlerin Optik Mikroskop Görüntüleri (a) 50 kat büyütülmüş (b) 100 kat büyütülmüş ; Gerdirilmiş PP nin optik Mikroskop Görüntüleri (c) 50 kat büyütülmüş (d) 100 kat büyütülmüş ; % 6 Zeolit İçeren Gerdirilmiş Kompozitlerin Optik Mikroskop Görüntüleri (e) 50 kat büyütülmüş (f) 100 kat büyütülmüş.



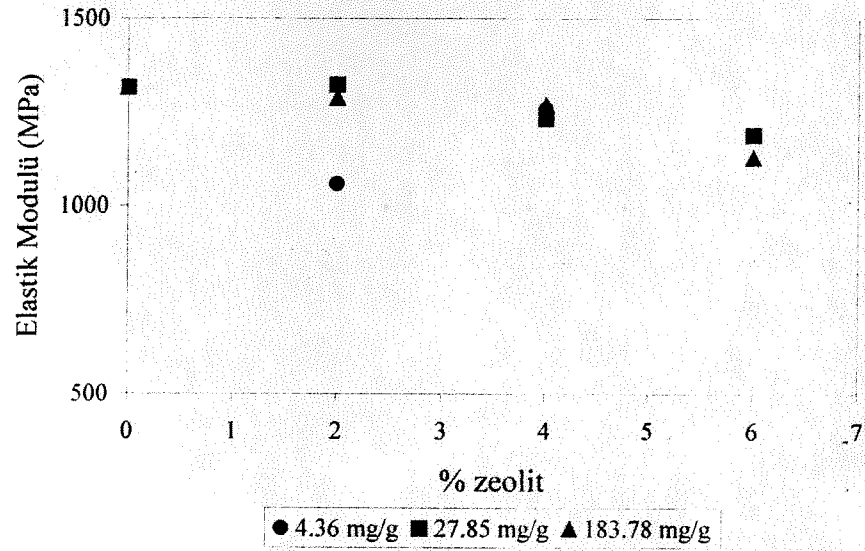
Şekil 4.31 X- ışını kırınım diyagramları

IV.3.4.5. Mekanik Testler

Metod II ile hazırlanan örneklerin ve kontrol amaçlı olarak da gümüş içermeyen kompozitlerin mekanik testleri yapılarak ve malzemelerin akmada gerilme dayanımı, kopmada gerilme dayanımı, kopmada % uzama ve Elastik modülü değerleri ölçülmüş ve Tablo 4.12 de verilmiştir.

Mekanik test sonuçları ortamdaki DOP nin akmada gerilme dayanımını düşürürken kopmada gerilme dayanımı ve kopmada uzama % değerlerinin arttırdığını göstermektedir. Zeolitin PP matrisine ilavesinin ise Elastik modülünü pek fazla değiştirmedığı artan gümüş konsantrasyonu ile Elastik modülü değerlerinde çok küçük bir düşüş meydana gelmiştir; fakat bu ihmal edilebilir düzeydedir.

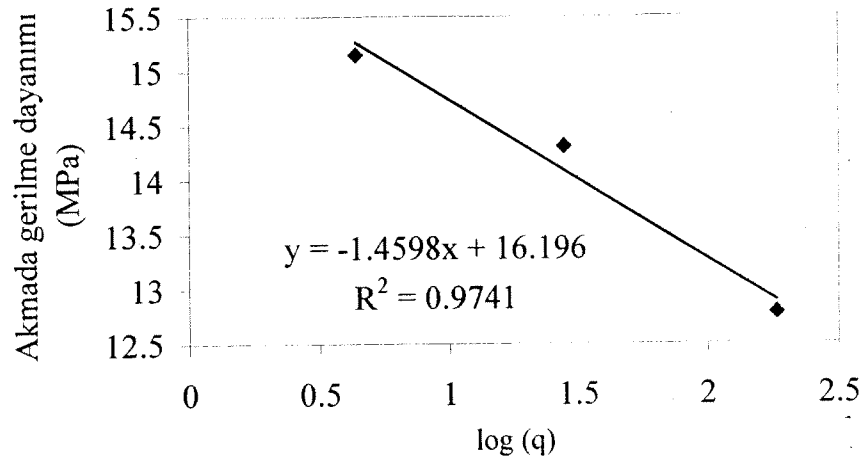
Şekil 4.32 farklı gümüş yüklerinde zeolit miktarına bağlı olarak elastik modülü değerlerinin değişimini göstermektedir. 1100 – 1300 MPa arasında değişim gösteren Elastik modülü değerlerine bakıldığında gümüş miktarının Elastik modülüne pek de etki etmediği gözlenmiştir. Şekil 4.32 belirli bir zeolit yükünde gümüş yükünün akmada gerilme dayanımına olan etkisini göstermektedir. Artan gümüş miktarı ile akmada gerilme dayanımı değerlerinde lineer bir azalma görülmüştür.



Şekil 4.32. Metod II ile Hazırlanan Kompozitlerin Zeolit Yüküne Göre Elastik Modülü Değerleri Değişimi

Tablo 4.12 PP – Zeolit Kompozitlerin Gerilme Dayanımı Testleri

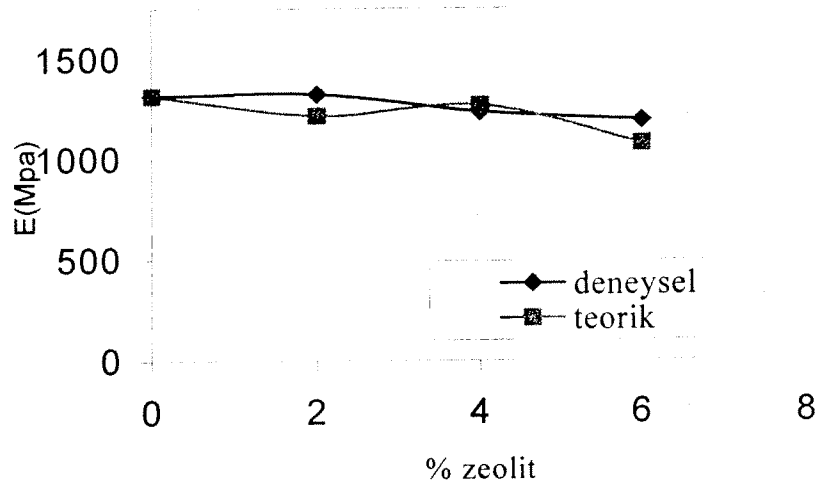
% Zeolit	% DOP (v/w)	Ag ⁺ Derişimi (mg/g)	Akmada Gerilme Dayanımı (MPa)	Kopmada Gerilme Dayanımı (MPa)	Kopmada (%) Uzama	Elastik Modülü (Mpa)
0(PP)	0	0	24.59	29.18	389.20	1608.32
0(PP)	10	0	23.63	31.29	410.60	1315.95
2	10	0	20.83	31.26	424.33	867.90
4	10	0	27.93	18.75	188.41	1273.60
6	10	0	27.64	24.08	319.72	1483.04
2	10	4.36	22.32	29.47	404.27	1057.67
4	10	4.36	21.92	21.70	382.33	1258.09
6	10	4.36	15.15	15.36	6.39	1189.33
2	10	27.85	27.20	24.40	343.2	1322.96
4	10	27.85	23.22	17.66	344.93	1233.10
6	10	27.85	14.31	15.78	5.99	1190.0
2	10	183.78	29.46	26.49	395.86	1288.43
4	10	183.78	22.78	15.67	205.78	1269.22
6	10	183.78	12.78	13.33	5.03	1129.24



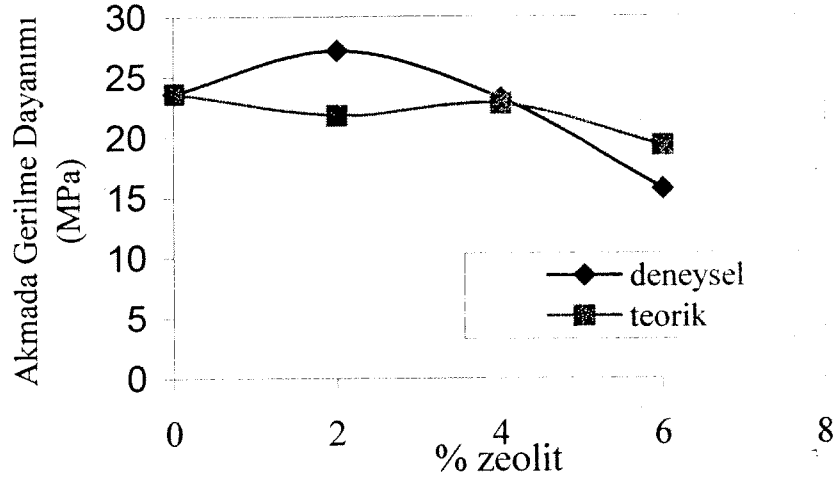
Şekil 4.33 Metod II ile Hazırlanan % 6 Zeolit Yükündeki Kompozitlerin Akmada Gerilme Dayanımının Gümüş Derişimine Göre Değişimi

Elastik modülü ve akmada gerilme dayanımı değerlerinin teorik olarak hesaplanması için sırasıyla Denklem 2.6 ve 2.7 kullanılmıştır. Matris ve dolgu malzemesi arayüzeyinde yapışma olmadığından dolgu malzemesinin mekanik özelliklere etkisi ihmal edilmiştir.

Hesaplanan ve ölçülen elastik modülü ve akmada gerilme dayanımı değerleri sırasıyla Şekil 4.34 ve 4.35 de verilmiştir.



Şekil 4.34 Deneysel ve Teorik Elastik Modülü Değerlerinin Karşılaştırılması (Metod II)



Şekil 4.35 Deneysel ve Teorik Akmada Gerilme Dayanımı Değerlerinin Karşılaştırılması (Metod II).

Sıcak pres ve ekstrüzyon yöntemiyle hazırlanan örneklerin farklı standartlarda ve cihazlarda analiz edilmeleri mekanik özelliklerinin karşılaştırılmasını güçleştirmektedir. Sıcak pres ile hazırlanan kompozitlerin elastik modülü hiç hesaplanamazken ekstrüzyon ile hazırlanmış kompozitlerde elastik modülü hesaplanabilmiştir, ancak literatür ile karşılaştırıldığında dolgu malzemesi oranıyla elastik modülünün artması beklenirken bu artış gözlenmemiştir. Bunun nedeni de PP ile zeolit arasındaki yapışmanın olmamasındandır. Sıcak pres ile hazırlanan filmlerin mukavemeti oldukça düşük bulunmuştur. Bu da filmlerin zeolit içeriğinin fazla olmasından dolayı oldukça kırılğan bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

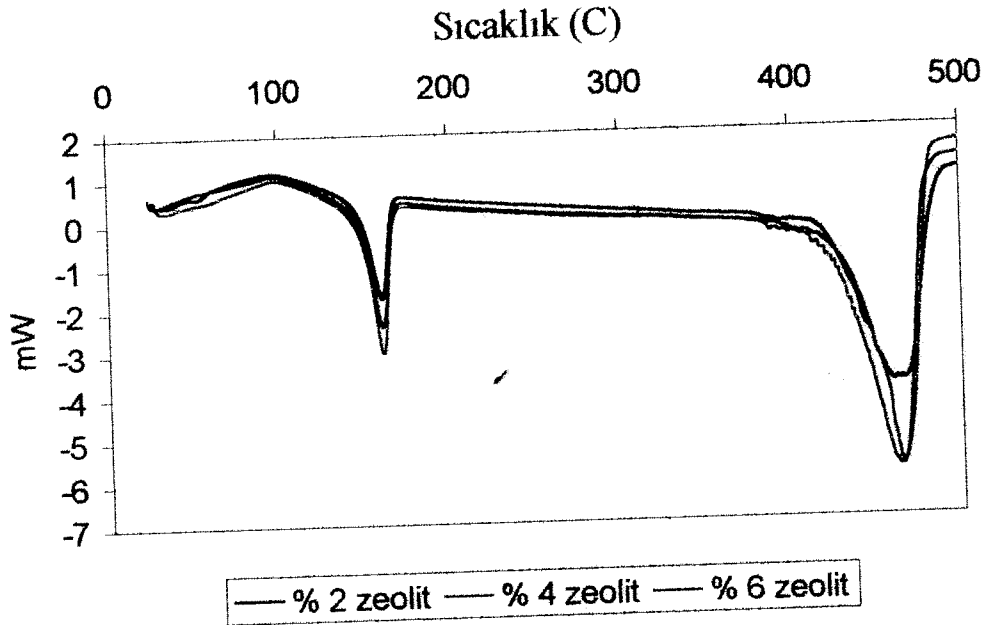
IV.2.4.5 Termal Analiz Sonuçları

Bu çalışmada örneklerin termal karakterizasyonu için TGA ve DSC kullanılmıştır. Örneklerin erime, kristallenme, ve bozunma davranışları ile kinetik analizleri incelenmiştir.

IV.3.4.6.1 DSC Çalışmaları

IV.3.4.6.1.1 Metod I ile Hazırlanan Kompozitlerin Karakterizasyonu

% 2 – 6 zeolit içeren 50 ppm AgNO₃ ile muamele edilmiş kompozitlerin 10°C/dak ısıtma hızındaki DSC eğrileri Şekil 4.36 deki gibidir.

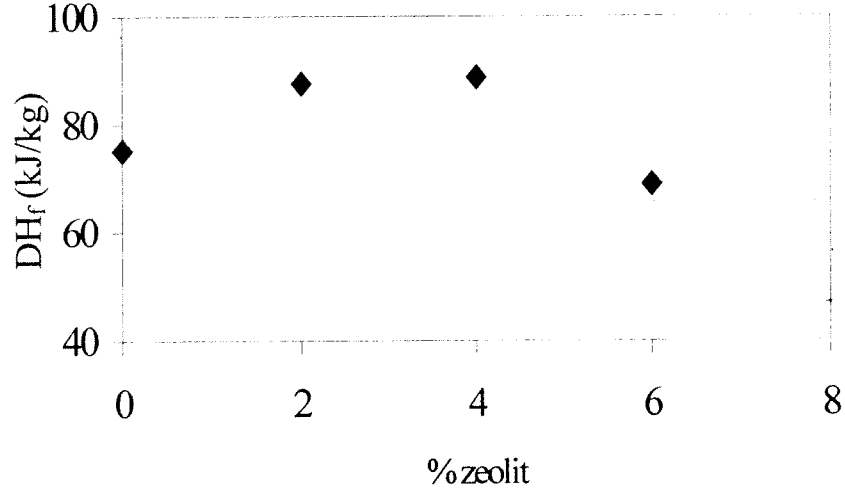


Şekil 4.36 Metod I ile Hazırlanan Kompozitlerin DSC Eğrileri

Şekil 4.36 de görülen DSC eğrisinde 1. ve 2. pik sıcaklıkları sırasıyla erime ve bozunma sıcaklıklarını göstermektedir. Kompozitler 161 – 162 °C civarında erirken bozunmaları da 459 – 465°C civarında gerçekleşmiştir. Erime sıcaklığı zeoliti yükünden etkilenmezken, bozunma sıcaklığı artan zeolit yükü ile hafif bir artış göstermiştir. 10°C/dak ısıtma hızındaki pik sıcaklıkları, erime ve bozunma ısıları, ve denklem 16 ya göre hesaplanan % kristallik değerleri Tablo 4.13 de verilmiştir.

% 100 kristal PP için ΔH_f değeri literatürde 209 kJ/ kg olarak verilmiştir (Horrocks ve D'Souza, 1991). Bu değer kompozitlerin kristallik oranları hesaplarında kullanılmıştır. Tablo 4.13 de görüldüğü gibi artan zeolit yükü ile PP nin kristallik değerinde % 6 lık örnekler dışında artış olmuştur. Bu düzensizlik de zeolitin PP matrisinde homojen olarak dağılamamasından kaynaklanabilir.

Kompozitlerde zeolit yükü ile füzyon ısısı arasındaki ilişki Şekil 4.37 de verilmiştir. Artan zeolit miktarı ile erime ısılarında artış gözlenmiştir.



Şekil 4.37 Zeolit Yükünün Erime Isısına etkisi

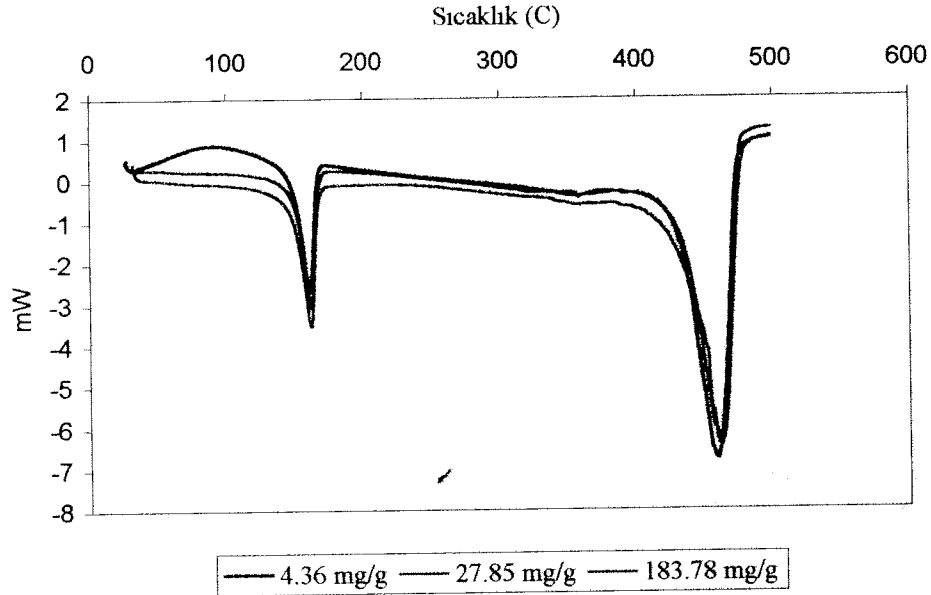
Tablo 4.13 Metod I ile Hazırlanmış Kompozit Filmlerin DSC Analiz Sonuçları

Zeolit Yükü (%)	Pik Sıcaklığı (C)	2. Pik Sıcaklığı (C)	ΔH_f (kJ/kg)	ΔH_d (kJ/kg)	% Kristallik
0	161.7	459.2	75.2	365.6	35.9
2	160.3	465.6	87.6	387.8	41.9
4	161.2	463.2	88.8	386.9	42.5
6	162.2	460.7	68.9	356.8	33.0

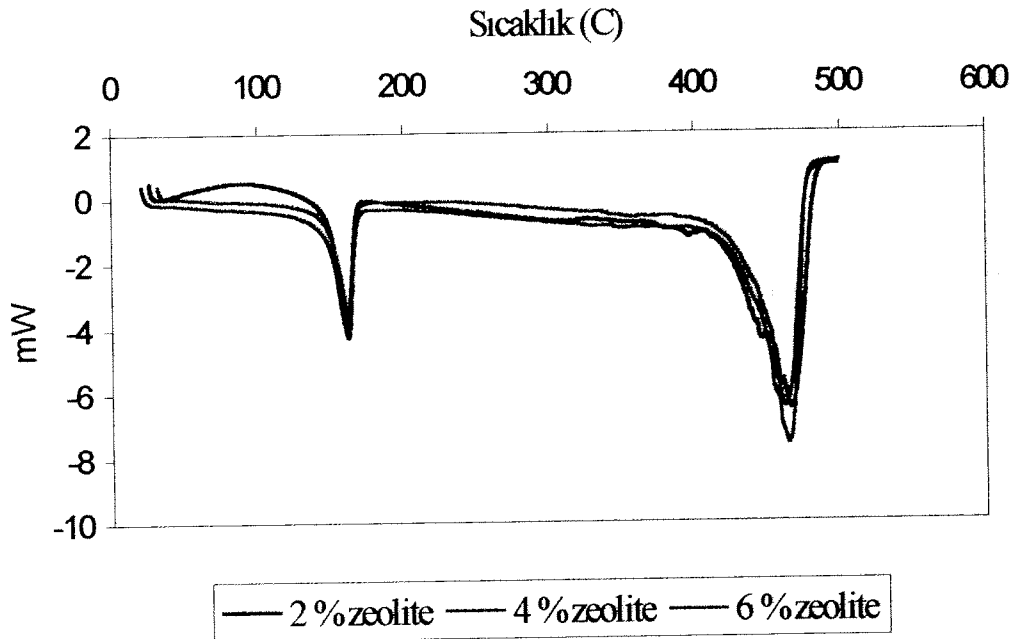
IV.3.4.6.1.2 Metod II ile Hazırlanan Kompozitlerin Karakterizasyonu

Metod II ile hazırlanan % 4 zeolit içeren, farklı gümüş yüklerindeki kompozitlerin 10°C/dak ısıtma hızındaki DSC eğrileri ile 27.85 mg/g gümüş içeren farklı zeolit yükündeki kompozitlerin DSC eğrileri sırasıyla Şekil 4.38 ve 4.39 de verilmiştir.

Her iki şekilde de DSC eğrileri benzer davranış göstermektedir. Şöyle ki kompozitlerin erime ve bozunma sıcaklıkları sırasıyla 161 – 165°C, ve 459 – 466 °C arasında değişmektedir. Bu durumda gümüş ve zeolit yükünün erime ve bozunma ısılarını pek de etkilemediği görülmüştür. 10°C/dak ısıtma hızındaki pik sıcaklıkları, erime ve bozunma ısıları, ve denklem 16 ya göre hesaplanan % kristallik değerleri Tablo 3.14 de verilmiştir.



Şekil 4.38 % 4 Zeolit Yükünde , Farklı Gümüş Derişimlerindeki Kompozitlerin DSC Eğrileri.



Şekil 4.39 27.85 (mg/g) Ag⁺ içeren, Farklı Zeolit Yükündeki Kompozitlerin DSC Eğrileri

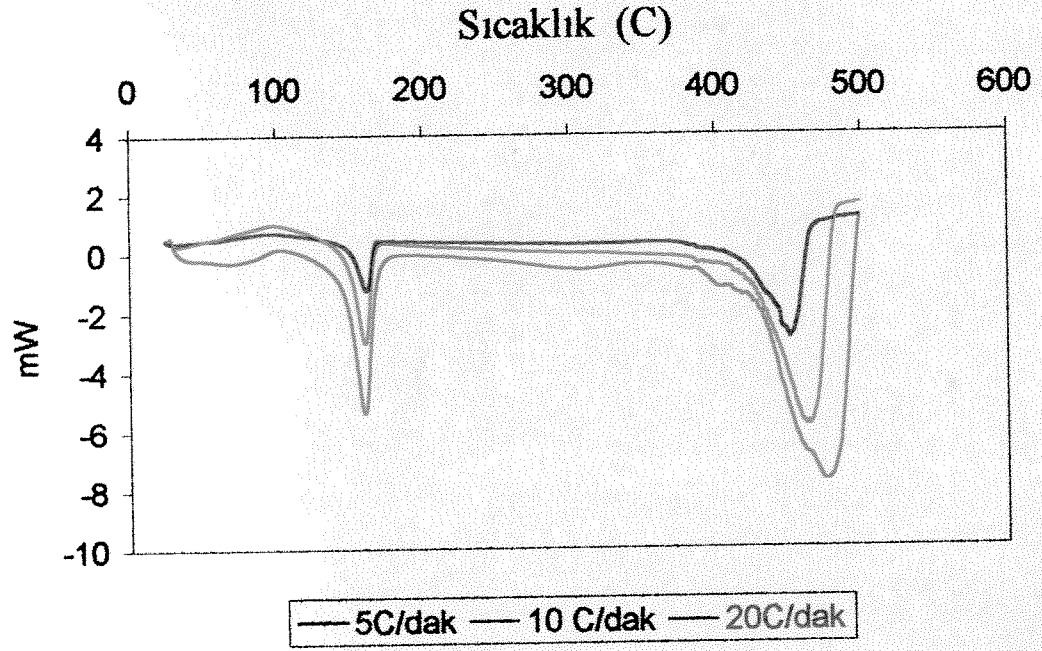
Tablo 4.14 de görüldüğü gibi ΔH_f ve ΔH_d değerleri artan gümüş ve zeolit yükü ile artış göstermektedir. Düşük gümüş derişimlerinde zeolit PP matrisi içersinde bozunmayı yavaşlatıcı bir etki yaparken, yüksek gümüş derişimlerinde zeolit PP nin bozunmasını hızlandırmıştır.

Tablo 4.14 Metod II ile Hazırlanan Kompozitlerin DSC Analizi Sonuçları

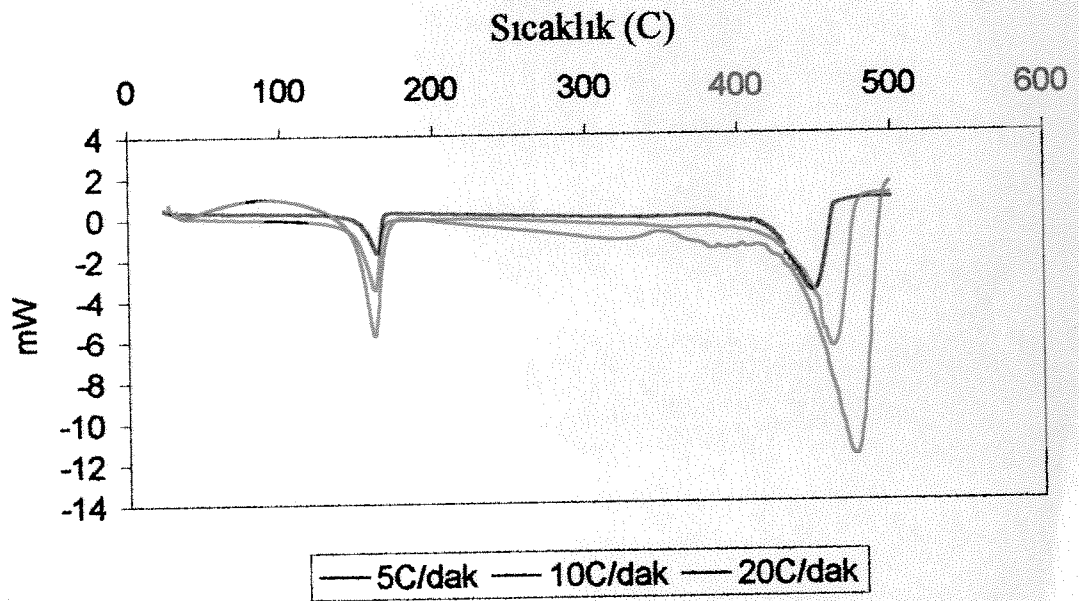
Zeolit Yükü (%)	Ag ⁺ Derişimi (mg Ag ⁺ /g zeolit)	Pik Sıcaklığı (C)	2. Pik Sıcaklığı (C)	ΔH_f (kJ/kg)	ΔH_d (kJ/kg)	% Kristallik
0	0	165.0	459.89	59.57	258.21	28.5
2	4.36	161.03	464.19	58.41	321.80	27.9
4	4.36	161.53	459.89	70.00	352.05	33.49
6	4.36	165.60	459.32	79.17	363.55	37.88
2	27.85	158.35	464.08	72.74	315.89	34.8
4	27.85	162.72	462.81	79.31	360.47	37.94
6	27.85	165.70	465.7	83.80	319.43	40.09
2	183.78	162.71	466.54	78.18	390.23	37.4
4	183.78	162.74	459.91	69.66	335.30	33.33
6	183.78	162.60	462.6	81.46	314.60	38.97

IV.3.4.6.1.3 Kompozit Malzemelerin Isıl Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi

Kompozitlerin ısı bozunma kinetiği Ozawa ve Kissinger metotları kullanılarak incelenmiştir. Isıl bozunma, 5, 10, 20°C/dak ısıtma hızlarında azot ortamında incelenmiştir. Kinetik analizler sadece % 4 zeolit yükü içeren Metod I ve II ye göre hazırlanan örneklere uygulanmıştır. Metod I ve II ile hazırlanan örneklerin DSC eğrileri sırasıyla Şekil 4.40 ve 4.41 da verilmiştir.

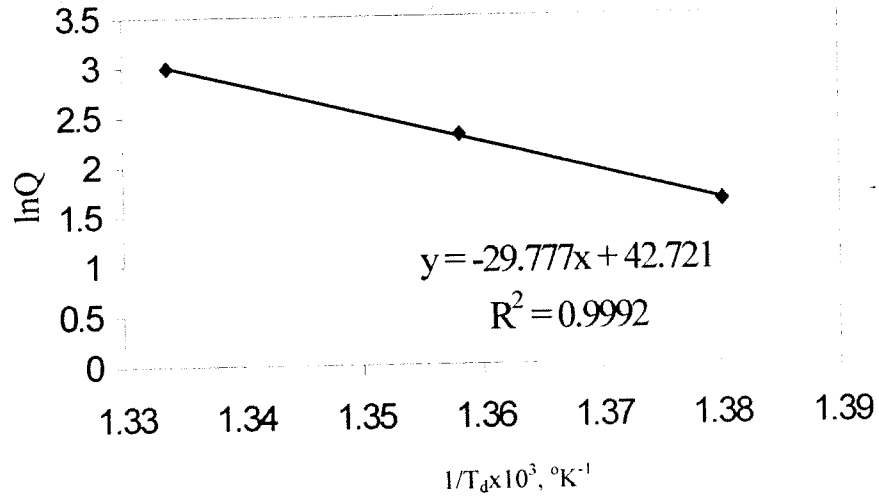


Şekil 4.40 Metod I ile Hazırlanan % 4 Zeolit İçeren Kompozitlerin DSC Eğrileri

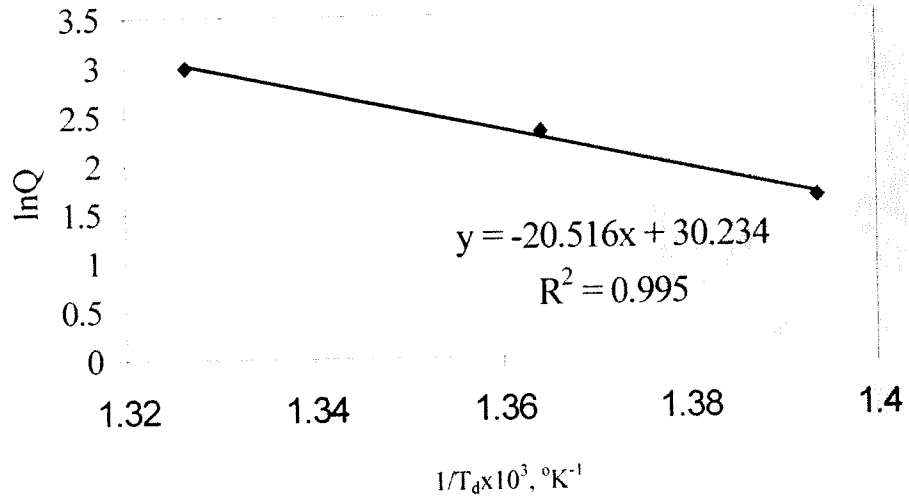


Şekil 4.41 Metod II ile hazırlanmış % 4 Zeolit İçeren Kompozit Filmlerin DSC Eğrileri (4.36 mg/g Ag⁺).

Kissinger Metoduna göre kompozitlerin bozunma aktivasyon enerjileri $\ln Q$ (ısıtma hızı) ya karşı $1/T_d$ (ısıl bozunma sıcaklığı) grafiğinin eğiminden bulunmuştur. Metod I ve II ye göre hazırlanmış % 4 zeolit içeren kompozitlerin Kissinger eğrileri sırasıyla Şekil 4.42 ve 4.43 de verilmiştir.



Şekil 4.42. Metod I ile Hazırlanan % 4 Zeolit İçeren Kompozitlerin Kissinger Eğrileri



Şekil 4.43. Metod II ile Hazırlanan % 4 Zeolit İçeren Kompozitlerin Kissinger Eğrileri (27.85 mg/g Ag^+).

Termal bozunma aktivasyon enerjileri Kissinger eğrilerinin $-E_a/R$ ye karşı gelen eğimlerinden bulunmuştur.

Ayrıca DSC eğrileri Shimadzu DSC 50 software yardımıyla Ozawa metodu ile de incelenmiştir. Ozawa ve Kissinger metotlarıyla elde edilen aktivasyon enerjileri Tablo 4.15 de verilmiştir.

Tablo 4.15 de görüldüğü gibi Ozawa ve Kissinger metotlarıyla elde edilen sonuçlar birbirlerine çok yakın çıkmıştır.

Isıl bozunma 450°C civarlarında olduğundan reaksiyon sabiti, k , Arrhenius denklemi (4.6) kullanılarak 450°C de hesaplanmış ve reaksiyon sabitinin gümüş yükünden pek de etkilenmediği gözlenmiştir.

$$k = A \exp(-E / RT) \quad (4.6)$$

Denklem (4.6) da,

E = aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

A = frekans faktörü (min^{-1})

R = gaz sabiti

T = sıcaklık (K) göstermektedir.

Tablo 4.15 .% 4 Zeolit İçeren Kompozitlerin Kinetik Analiz Sonuçları

Metod	Başlangıç AgNO ₃ Derişimi (ppm)	Kissinger Metodu Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Ozawa Metodu		
			Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Frekans Faktörü (min^{-1})	$k \times 10^2$ @ 450°C
I	50	247	242	8.62×10^{16}	0.282
II	50	170	168	4.09×10^{11}	0.297
II	500	221	226	6.2×10^{15}	0.291
II	5000	215	214	8.68×10^{14}	0.299

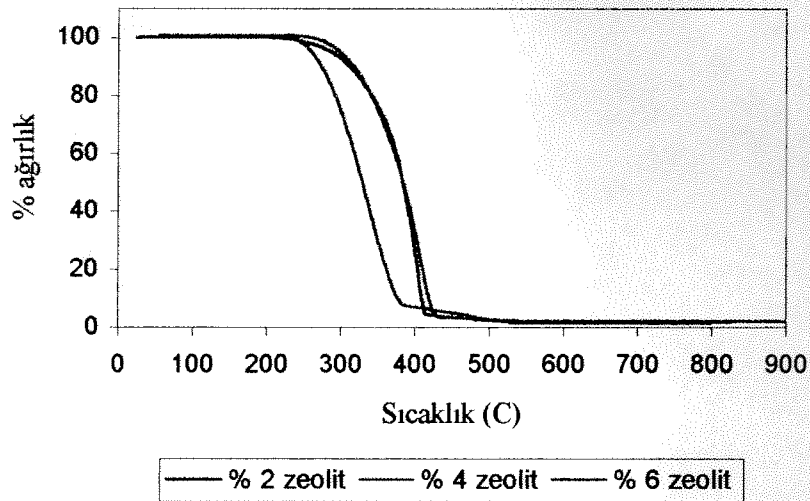
Örneklerinin DSC analizi sonuçlarında kristallik oranları, ekstrüzyon metodu ile hazırlananlarda sıcak prese oranla daha yüksek bulunmuştur. Bunun sebebi de zeolitin ekstruder yöntemiyle kompozitin içinde daha iyi dağılması, bu da kristallik oranının yüksek

çıkmasını sağlamıştır. Sıcak pres ile hazırlanan kompozitlerde zeolit yükü daha fazla olduğundan daha yüksek kristallik oranı beklenmesine rağmen homojenlik ekstruder yöntemine göre daha kötü olması bu sonuçlara sebep olmuş olabilir. Erime sıcaklıkları ise sıcak pres yönteminde ekstrüzyon yöntemine göre daha yüksek bulunmuştur. Bu da ekstrüzyon yönteminde kullanılan gümüş iyonu ve zeolit yükündendir.

IV.3.4.6.2. TGA Çalışmaları

IV.3.4.6.2.1 Metod I ile Hazırlanan Kompozitlerin Karakterizasyonu

Metod I ile hazırlanan % 2-6 zeolit içeren kompozit filmlerin 10°C/dak ısıtma hızındaki TGA eğrileri Şekil 4.44 de verilmiştir. Şekil 4.44 de görüldüğü gibi tüm örnekler 250°C nin altında kararlıdır, ancak 300°C nin üzerinde ağırlık kaybında ani bir artış gözlenmektedir. % 2 ve 6 oranında zeolit içeren örnekler birbirine çok benzer davranış göstermiştir. Bozunmanın başlangıç ve bitiş sıcaklıkları birbirlerine çok yakın olmuştur. % 4 zeolit içeren örnek ise daha hızlı bozunmuştur. Bozunmanın başlangıç sıcaklığı zeolit miktarı ile artarken gümüş derişimi artması ile de reaksiyonu hızlandırmıştır. Saf PP 200°C civarında bozunmaya başlarken, 550°C civarlarında bozunma tamamlanmıştır. Gümüş ile muamele gören filmler ise Tablo 4.16 da görüldüğü gibi % 6 lık filmler hariç daha düşük sıcaklıklarda bozunmuştur. Bu da gümüşün bozunmayı daha düşük sıcaklıklara kaydırıldığını göstermektedir.



Şekil 4.44 Metod I ile Hazırlanan Kompozitlerin TGA Eğrileri

Tablo 4.16 Metod I ile Hazırlanan Kompozitlerin TGA Analiz Sonuçları

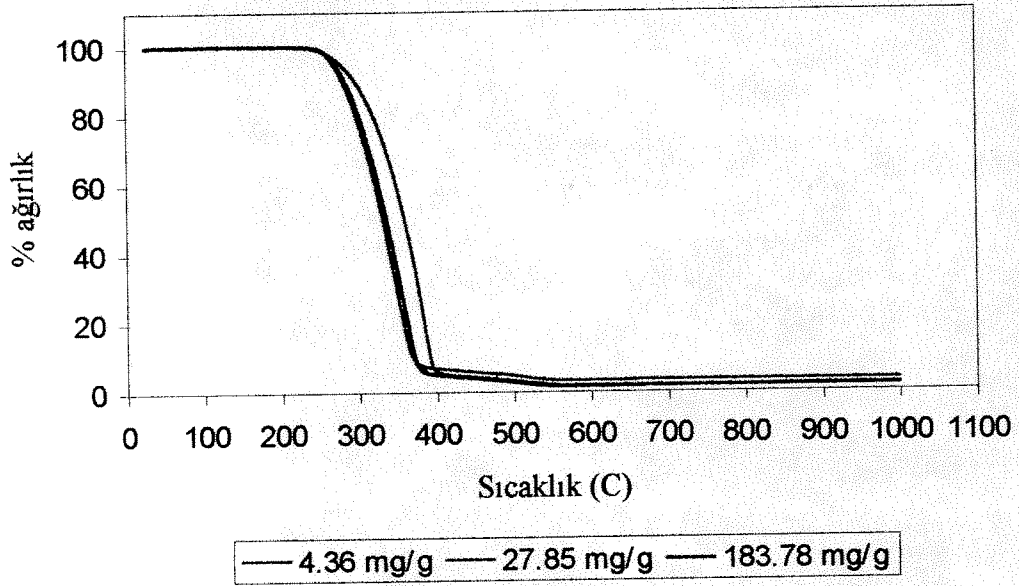
Zeolit Yüğü (% ağırlık)	Bozunma Başlangıç Sıcaklığı (C)	Bozunma Bitiş Sıcaklığı (C)	Ağırlık Kaybı (%)
0 (PP)	257	537	100
2	218	526	97.87
4	251	535	98.11
6	237	533	97.74

IV.3.4.6.2.2 Metod II ile Hazırlanan Kompozitlerin Karakterizasyonu

Metod II ile hazırlanan % 4 zeolit içeren kompozitlerin gümüş yüküne bağı TGA termogramları Şekil 4.45 de verilmiştir. Farklı gümüş yükündeki örneklerin TGA eğrileri birbirlerine çok benzer çıkmıştır. Artan gümüş derişimi ile bozunmanın başlangıç sıcaklığı çok az miktarda artmaktadır. Bozunmanın başlangıç aralığı 210 - 225°C civarında olup tamamlandığı sıcaklık aralığı ise 552,- 556° C civarındadır. Burada gümüş derişimi arttıkça örneklerin daha erken bozulduğu daha iyi görülmektedir. Tablo 4.17 de verildiği üzere % 4 zeolit içermesi gereken örneklerde ağırlık kaybının %96 olması gerekirken artan gümüş derişimine göre sırasıyla % 98.6, 98.2, ve 96.9 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar da yine zeolit dağılımının düzensizliğini göstermektedir.

Tablo 4.17 Metod II ile Hazırlanan Kompozitlerin TGA Analiz Sonuçları

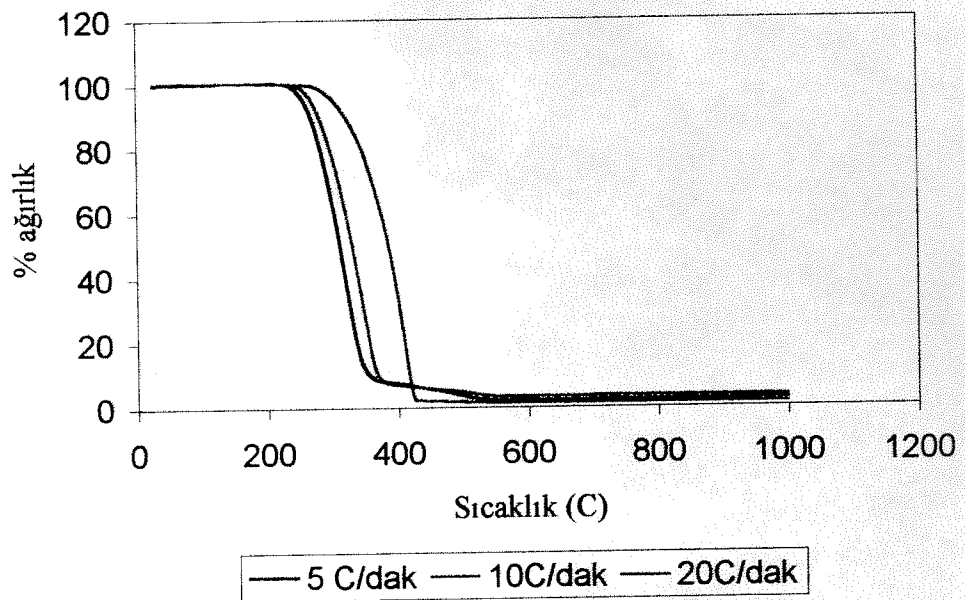
Ag ⁺ Miktarı (mg Ag ⁺ /g zeolit)	Bozunma Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Bozunma Bitiş Sıcaklığı (°C)	Ağırlık Kaybı (%)
4.36	212.2	556.9	98.6
27.85	224.6	553.8	96.9
183.78	225.5	552.3	98.3



Şekil 4.45 Metod II ile Hazırlanan % 4 Zeolit İçeren Kompozitin TGA Eğrileri

IV.3.4.6.2.3 Kompozit Malzemelerin Isıl Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi

Metod I ve II ile hazırlanmış % 4 zeolit içeren kompozit filmlerin ısıl bozunma kinetiği TGA ile 5, 10, 20°C/dak ısıtma hızlarında incelenmiştir. Şekil 4.46, % 4 zeolit ve 27.85 (mg/g) Ag⁺ içeren filmlerin TGA eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.46 Metod II ile Hazırlanan % 4 Zeolit, 27.85 mg Ag⁺/g İçeren örneklerin TGA Eğrileri

Şekil 4.47 de görüldüğü gibi termogramlar artan ısıtma hızıyla sağa doğru kaymış ve bozunma sıcaklıkları yükselmiştir. Kompozitlerin ısıl bozunma kinetiklerinin analizi Shimadzu 51 TGA kinetik analiz software kullanılarak 250 - 550°C aralığında yapılmıştır. Ozawa grafiği ısıtma hızının logaritmasına karşılık farklı ağırlık kayıplarında 1/T (bozunma sıcaklığı) yi gösterir. Software de grafiğin eğiminden farklı ağırlık kayıplarındaki aktivasyon enerjileri bulunur ve ortalamaları alınır. Kinetik analiz sonuçları Tablo 4.18 de verilmiştir.

Bozunma reaksiyonunun reaksiyon sabiti Arrhenius denklemi kullanılarak 250°C de hesaplanmıştır. Metod I ile hazırlanan filmlerde gümüş ilavesinin PP nin bozunmasının hızlandırdığı, zeolitin ise yavaşlattığı gözlenmiştir. Benzer davranış Metod II ile hazırlanan kompozitlerde de görülmüştür. Ancak, sabit zeolit yükünde aktivasyon enerjileri artan gümüş derişimi ile azalmıştır. Bu da PP nin ortamda gümüş yüklü zeolit varken saf PP – zeolit' e kıyasla termal bozunmaya daha yatkın olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.18 Metod I ve II ile Hazırlanan %4 Zeolit İçeren Kompozitlerin Kinetik Analizi

Metod	Zeolit %	Başlangıç AgNO ₃ Derişimi (ppm)	E (kJ/mol)	L	A (min ⁻¹)	kX10 ³ @ 250°C (min ⁻¹)
Kontrol	0	0	56.1	5	4.79x10 ³	11.9
I	0	50	53.9	3	5.84x10 ³	24.3
I	4	50	61.3	3	1.68x10 ⁴	12.6
II	4	50	96.5	5	9.98x10 ⁶	2.28
II	4	500	56.5	4	7.75x10 ³	17.4
II	4	5000	64.6	5	2.78x10 ⁴	9.7

Her iki yöntemle hazırlanmış kompozitlerin TGA eğrilerinden zeolitin PP içinde homojen dağılmadığı sonucuna varılmıştır. Ancak ekstruder yöntemi daha homojen dağılım göstermiştir. PP nin bozunma kinetiği incelendiğinde her iki yöntemle hazırlanan kompozitlerde zeolitin bozunmayı yavaşlattığı gözlenmiştir. Ekstrüzyon yöntemiyle hazırlanan örneklerde ise gümüş ilavesinin bozunmayı hızlandırdığı görülmüştür.

IV.3.4.7. Renk Değişimi Parametreleri

Gümüş, bakır ve çinko iyonu ile muamele edilmiş zeolitlerin kararlılık gibi bir dezavantajları bulunmaktadır. Polimer ile film çekme sırasında ısı ve ultraviyole ışığa maruz kalan kompozit malzemenin renginde kararlılık gözlenmektedir. Üretilen ürünün kalitesi göz önüne alındığında renk önemli bir parametredir.

Renk parametre ölçümlerinde L, a, ve b değeri olmak üzere 3 farklı ölçü bulunmaktadır. L değeri 0 – 100 arasında değişmekte ve siyah ile beyaz arasındaki geçişi ifade etmektedir. Sırasıyla a ve b değerleri ise yeşil – kırmızı ve mavi – sarı arasındaki geçişi göstermektedir.

Metod I ve II ile hazırlanan kompozitler renk parametre ölçüm sonuçları Tablo 4.19 da verilmiştir.

Tablo 4.19 PP – Zeolit Kompozitlerde Renk Değişimi Parametreleri

Metod	% Zeolit	Başlangıç AgNO ₃ derişimi (ppm) ✓	ΔL	Δa	Δb
I	2	50	0.35	-0.13	-0.04
I	4	50	0.72	-0.01	-0.16
I	6	50	-0.11	-0.07	0.62
II	2	50	-1.19	-0.41	1.81
II	4	50	-2.02	-0.57	-2.65
II	6	50	-3.71	-0.63	3.96
II	2	500	-2.67	-1.19	6.72
II	4	500	-5.16	-2.16	14.5
II	6	500	-9.93	-2.50	25.3
II	2	5000	-6.39	-0.82	12.6
II	4	5000	-10.8	-1.6	23.6
II	6	5000	-16.3	-1.34	28.8

Gümüş derişiminin artmasıyla filmlerin elde edilen renk parametrelerinden beyazdan siyaha kırmızıdan yeşile, ve maviden sarıya doğru değişim görölmektedir. 'L', ve 'b' parametreleri 'a' parametresine göre daha fazla değişmiştir.

V. SONUÇ

Zeolit mineralinin ülkemizde oldukça yaygın bir biçimde bulunması bu mineralin farklı kullanım alanlarını gündeme getirmiştir. Bu çalışmada, polipropilen ile doğal zeolit mineralinin kompozit malzemelerinin sıcak pres ve ekstrüzyon yöntemleriyle geliştirilmesi ve farklı teknikler kullanılarak karakterize edilmesi amaçlanmıştır.

Zeolit mineralinin matris malzemesi olarak kullanılan PP ile arayüzeyindeki uyumsuzluğu gidermek amacıyla uygun yüzey aktif madde (PEG) seçilmiş, zeolit minerali uygun parça boyutuna indirildikten sonra yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.

Örneklerin termal bozunmaları hava ve azot ortamında incelenmiştir. Hava ortamında incelenen kompozitlerde zeolitin PP'nin oksidasyonuna sebep olmadığı sonucuna varılmıştır. N₂ atmosferinde ise zeolitin bozunmayı yavaşlattığı saptanmıştır. Her iki yöntemle hazırlanmış kompozitlerde de zeolitin PP içinde homojen dağılmadığı ekstrüzyon yönteminde kullanılan gümüş ilavesinin ise bozunmayı hızlandırdığı sonucuna varılmıştır.

Sıcak pres ile hazırlanan kompozitlerde artan zeolit yükü ile filmlerde sararma gözlenirken mat filmler elde edilmiştir. Ekstrüzyon yönteminde ise renk değişimi olmazken şeffaf filmler elde edilmiştir. Ancak gümüş ile muamele edilmiş zeolitlerin ilavesi ile özellikle yüksek gümüş derişiminde filmlerde kararma görülmüş, filmler yeşilimsi sarı bir renk almışlardır.

Sıcak pres yönteminde deneysel yoğunluklar teorik yoğunluklardan küçük bulunmuştur. Aynı durum ekstrüzyon yöntemi için de geçerlidir. Bu durum, filmlerdeki boşlukların varlığını kanıtlamaktadır. Ekstrüzyon yöntemindeki boşluk oranı sıcak pres yönteminden daha fazladır, bu da ekstrüzyon yöntemiyle daha fazla mikrogözenekli yapının oluştuğunu göstermektedir.

Her iki yöntemle hazırlanan filmlerde PP ile zeolit arasında yapışma olmamıştır. Bu durumda dolgu maddesi oranıyla artması beklenen elastik modülün bu artışı gözlenmemiştir. Sıcak pres ile hazırlanan filmlerin mukavemeti oldukça düşük bulunmuştur. Bu da filmlerin zeolit içeriğinin fazla olmasından dolayı oldukça kırılğan bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmadaki en önemli sorun matris ile katkı malzemesi arayüzeyindeki uyumsuzluktur. Bunun yanısıra ekstruder içindeki karıştırma yeterli olmamaktadır. TGA sonuçları da zeolit dağılımlının dzemsiz olduğunu doğrulamaktadır. Eğer ift vidalı bir ekstruderde bu çalışma gerekleştirilseydi daha iyi bir karışım elde edilebilirdi. Ayrıca, gümüş iyonunun kararma etkisini önlemek amacıyla kararmayı önleyici malzemeler kullanılabilir.

REFERANSLAR

- Alonso M., Velasco J.I, Soja J.A.; Constrained Crystallization and Activity of Filler in Surface Modified Talc polypropylene Composites; *European Polymer Journal*, Vol.33, No 3, 1997,
- Brandrup J., Immergut E. H., Polymer Handbook Second Edition, 1976, Newyork..
- Breck D.W., Zeolite Molecular Sieves, Structure Chemistry and Use, A Wiley Interscience Publication, 1974, Newyork.
- Cahn R.W., Hoasen P., Kramer E.J., Material Science and Technology, Vol. 12, New York, 1993.
- Cook M. and Harper J. F. , The Influence of Magnesium Hydroxide Morphology on the Crystallinity and Properties of Filled Polypropylene; *Advances in Polymer Technology*, Vol. 17, no.1, 1998, 53-62
- Çaykara T., Güven O., The Effect of Preparation Methods on the Thermal Properties of Poly (Acrylic Acid) / Alumina Composites, *Polymer Composites*. Vol. 19, No.2, 1998.
- Chu F., Kimura Y., Structure and Gas Permeability of Microporous Films Prepared by Biaxial Drawing of β -form Polypropylene, *Polymer*, Vol. 37, N.4, 1996, 573-579.
- Czaran E., Papp J., Agnes M.K., Domokos E., Ag-Ion Exchange by Natural Mordenite and Clinoptilolite, *Acta Chimica Hungarica*, 126 (5), 1989.
- Dirim (Aktaş), Safiye Nur, Manufacturing of a New Protective Polyethylene Based Film Containing Zeolites for Packaging of Food, Doktora Tezi, 2000.
- Domka L., Modification at Kaolin, Chalk, and Precipitated Calcium Carbonate as plastomer and Elastomer Fillers, *Colloid and Polymer Science*, 272, 1994.

Fernandes Jr., V.J., Araujo A.S., Medeiros R.A., Matos J.R., Mercuri L.P., Silva A.O., Melo M.A., Kinetic Parameters of Polyethylene Degradation by the Natural Zeolite Chabazite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 56, 1999.

M. Fujiyama, Y. Kawamura, T. Wakino, T. Okamoto, Study on Rough Surface Biaxially Oriented Polypropylene Film. I. Formation of β - Form Crystals in Sheet Cast with T- Die Extruder, *Journal of Applied Polymer Science*, 36, 985-993 (1988).

Galeski A., Kryszewski M., and Kawolewski T., High Orientation of Toughened Chalk-Filled i-Polypropylene: Preparation and Properties; *Polymer Engineering and Science*, September, Vol.32, No.17, 1992, 1217-1227.

Ghosh K., Maiti S.N., Melt Rheological Properties of Silver Powder-Filled Polypropylene Composites, *Polymer-Plastic Technology Engineering*, Vol.35, No.5; 1997, 700-722.

Goryainov S. V., Stolpovskaya V. N., Likhacheva A. Y., Belitsky I. A., Fursenko B. A., Quantitative Determination of Clinoptilolite and Heulandite in Tuffaceous Deposits by Infrared Spectroscopy, *Natural Zeolites*, Ming D. W., Mumpton F. A., eds., 1995, 245-255.

Gottardi G., Galli E., *Natural Zeolites*, Brühlsche Universitätsdruckerei, 1985, Giesen.

Hagiwara Z., Hoshiro S., Nohara S., Tagawa K., Zeolite particles Retaining Silver Ions Having Antibacterial Properties, United States Patent, 1990.

Horrocks A. R., D'Souza J. A., Physicochemical Changes in Stabilized, Oriented Polypropylene Films during the Initial Stages of Thermal Oxidation, *Journal of Polymer Science*, Vol. 42, 1991, 243 - 261.

Kawahara K., Tsuruda K., Morishita M., Uchida M., Antibacterial Effect of Silver – Zeolite on Oral Bacteria Under Anaerobic Conditions, *Dental Materials*, 16, 2000.

Khunova V., Hurst J., Janigova I., Smatko V., Plasma Treatment of Particulate Polymer Composites for Analyses by Scanning Electron Microscopy, *Polymer Testing* 18, 1999.

- Knowlton G.D., White T.R., Thermal study of types of Water Associated with Clinoptilolite Clays and Clay Minerals, Vol. 29, No.5, 1981.
- Levita G., Marchetti A., Lazzeri A., Fracture of Ultrafine CaCO₃ / polypropylene composites *Polymer Composites*, February Vol. 10, No. 1, 1989, 39-43.
- Levita G., Marchetti A., Lazzeri A., Fracture of Ultrafine Calcium Carbonate / Polypropylene Composites, *Polymer Composites*, Vol. 10, No.1, 1989.
- Liang J.Z., Li R.K.Y., Mechanical Properties and Morphology of Glass Bead-Filled Polypropylene Composites, *Polymer Composites*, Vol.19, No.6, 1998.
- Maiti S.N., Sharma K.K., Studies on Polypropylene Composites Filled with Talc Particle *Journal of Materials Science*, 27, 1992.
- Mercer N., ve Ames L., Zeolite Ion Exchange in Municipal and Wastewater, 1983.
- Mitsuishi K., Ueno S., Kodama S., Kawasaki H., Crystallization Behavior of Polypropylene Filled with Surface - Modified Calcium Carbonate, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 43, 1995.
- Mitsuishi K., Veno S., K. Sanji K., Kawasaki H., Crystallization Behaviour of Polypropylene Filled with Surface- Modified Calcium Carbonate, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 43, 1991, 2043-2049.
- Nago S., Mizutani Y., Preparation of Microporous Polypropylene Sheets Containing CaCO₃ Filler: Effect of Draft Ratio. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 61, 1996, 31-35.
- Nago S., Nakamura S., Mizutani Y., Structure of Microporous Polypropylene Sheet Containing CaCO₃ Filler, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 45, 1992, 1527-1535.
- Nakamura S., Kaneko S., Mizutani Y., Microporous Polypropylene Sheets Containing CaCO₃ Filler, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.49, 1993, 143-150.

Niira R., Niira Y., Yamamoto T., Uchida M., Antibiotic Zeolite, United States Patent:4,938,955, 1990.

Rayan A. J., Terrilli N. J., Patrick J., Fairclough A., Scattering Study of Nucleating Phenomena in Homopolymer Melts, Nato/ASI Advanced Study Institute, May 1999, Portugal.

Rochette A., Choplin L., Tanguy P.A., Rheological Study of Mica-Filled Polypropylene as Influenced by a Coupling Agent, Polymer Composites, Vol.9. No.6, 1988.

Semmens M.J., Martin W., Studies on Heavy Metal Removal From Saline Waters by Clinoptilolite, AIChE Symposium Series, No 197, Vol. 76, 1979.

Sibilia J.P., A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis, New York, 1988.

Ulutan S., Balköse D., Interfacial Enhancement of Flexible PVC – Silica Composites by Silane Coupling Agents, Composite Interfaces, Vol.4, No.4, 1997.

Xavier S.F., Schultz J.M., Friedrich K., Fracture Propagation in Particulate – Filled Polypropylene Composites, Journal of Materials Science 25. 1990.

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Kodu: MISAG-129
Proje Başlığı: Polipropilen Bazlı Kompozit Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu
Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Yrd. Doç. Dr. Funda TIHMINLIOĞLU Prof. Dr. Devrim BALKÖSE Prof. Dr. Semra ÜLKÜ Uzman Filiz ÖZMIHÇI Ar. Gör. Hilal PEHLİVAN
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi : İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gülbahçe Köyü, Urla –İZMİR
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Bornova - İzmir
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: Şubat 99 – Şubat 02
Öz: Bu çalışma kapsamında, polipropilen – zeolit kompozitlerin sıcak pres ve ekstrüzyon teknikleri ile hazırlanması ve farklı teknikler kullanılarak (FTIR, TGA, DSC, XRD, mekanik testler, optik mikroskop) karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında hazırlama tekniği, zeolit yükü ve zeolit üzerine yapılan modifikasyonların kompozitler üzerindeki etkileri incelenmiştir.
Anahtar kelimeler : Polipropilen, Doğal Zeolit, Kompozit Malzeme, Isıl Karakterizasyon
Projeden Kaynaklanan Yayınlar: IV: Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi 'Doğal Zeolit Katkısının Polipropilen Kristallenme ve Isıl Bozunma Kinetiğine Etkisi', Eylül 2000. II. International Packaging Congress and Exhibition, 'Investigation of Water and Water Vapor Sorption in Natural Zeolite – Polypropylene Composites', Mayıs, 2001. Eastern Mediterranean Chemical Engineering Conference, 'Silver Exchange on Polypropylene – Zeolite Composite Films', Mayıs, 2001.
Bilim dalı: KM Doçentlik B. Dalı Kodu: 9.2