

**BOR NİTRÜR NANO TABAKALARI İÇEREN
POLİETİLEN FİLMLEİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Oya DURUKAN
Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Temmuz, 2012

Bu tez çalışması Tübitak Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı tarafından (Proje No: 110M158) ve Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projelerini Destekleme Programı (Proje No: 1001F27) tarafından desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Oya DURUKAN'ın “**Bor Nitrür Nano Tabakaları İçeren Polietilen Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu**” başlıklı **İleri Teknolojiler/Nanoteknoloji** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 03.07.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Yard. Doç. Dr. A. Tuğrul SEYHAN
Üye	: Prof. Dr. Nuran AY
Üye	: Prof. Dr. Aydın DOĞAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi
BOR NİTRÜR NANO TABAKALARI İÇEREN POLİETİLEN
FİLMLEİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Oya DURUKAN
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. A. Tuğrul SEYHAN
2012, 65 sayfa

Bu projede alçak yoğunluk polietilen (AYPE) nano tabakalı bor nitrür kompozitler çalışılmıştır. Hekzagonal yapıdaki bor nitrür tozları başarıyla yüksek hızlı sıvı mikro işlemci ile eksfoliye edilmiştir. Alçak yoğunluk polietilen ve nano tabakalı bor nitrür (BNNS) arafazının iyileştirilmesi ile nanokompozitin özellikleri geliştirilmiştir. Bor nitrür nano tabakalarının (BNNS) ve AYPE ara yüzey etkileşimini modifiye etmek amacı ile işlem uygulanmıştır. Ayrıca bor nitrür nano tabakaları ve AYPE ara yüzeyindeki kimyasal etkileşimi arttırmaya yardımcı olarak AYPE graft edilmiştir. Bor nitrür nano tabakalarının (BNNS) yüzeyleri, vinil trimetoksisilan (VTS) kimyasalı ile kimyasal olarak işlevsel hale getirilmiştir. Bor nitrür nano tabakalarının yüzeylerindeki silan grupları X- ışınları Difraksiyon (XRD), Termogravimetrik analiz (TGA) ve temas açısı ölçer teknikleri ile doğrulanmıştır. Silan kimyasalı ile yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş düşük içeriklerdeki (ağ. % 0.3, 0.5 ve 1) bor nitrür nano tabakaları ile takviye edilmiş, 2- hidroksietilmetaakrilit (HEMA) ile graft edilmiş alçak yoğunluk polietilen (AYPE) nanokompozit filmleri eriyik ekstrüzyon metodu ile üretilmiştir. Silan kimyasalı ile modifiye edilmiş edilmemiş bor nitrür nano tabakaları içeren nanokompozit filmlerin özellikleri Dinamik Mekanik Analiz (DMA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) teknikleri ile incelenmiştir.

Bu çalışma ile bor nitrür nano tabakalarının yüzeylerinin VTS ile modifiye edilmesi sonucu takviye malzemesinin HEMA graft edilmiş AYPE matristeki dağılım durumunu etkilediği yapılan termal, mekanik ve mikroyapı analiz sonuçları ile anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nano Tabakalı Bor Nitrür Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci, Vinil Trimetoksisilan, Polietilen, Eriyik Ekstrüzyon Metodu

ABSTRACT
Master of Science Thesis
PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF POLYETHYLENE
BASED BORON NITRIDE NANO SHEETS
FILLED COMPOSITES

Oya DURUKAN

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Department of Advanced Technologies

Supervisor: Assist. Prof. A. Tuğrul SEYHAN
2012, 65 pages

In this project, preparation and characterization of low density polyethylene (LDPE) boron nitride nano sheets (BNNS) nanocomposites were studied. Properties of low density polyethylene boron nitride nano sheets composite were improved by enhancement of interphase between low density polyethylene and boron nitride nano sheets. Surface treatment of BNNS was applied for modification of interfacial interactions between LDPE and BNNS. Also to help improve the chemical interactions at the interface between BNNSs and LDPE during compounding, LDPE was grafted. The BNNSs surfaces were chemically functionalized using vinyl trimethoxy silane (VTS) coupling agent. The attachment of silane groups onto BNNSs surfaces was verified with a combination of various analytical techniques including X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetric Analyzer (TGA) and contact angle measurements. With the addition of low contents (0.3, 0.5 and 1 wt %) of pristine and silanized BNNSs, 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) grafted low density polyethylene (LDPE) based nanocomposite films were produced by melt extrusion. Properties of the resulting nanocomposite films containing BNNSs with and without silane treatment were evaluated using Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Dynamic Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

In this study it was concluded that modification of BNNS surface by VTS affects the dispersion state of fillers in HEMA grafted LDPE positively considering thermal, mechanical and microstructure analyses of HEMA grafted LDPE- BNNS nanocomposites.

Keywords : Boron Nitride Nanosheets (BNNS), Microfluidics, Vinyl Trimethoxy Silane (VTS), Polyethylene, Melt Extrusion Method.

TEŞEKKÜR

Çalışmam süresince rehberliği ve desteği için danışman hocam Yar. Doç. Dr. A. Tuğrul Seyhan'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca değerli hocam Prof. Dr. Nuran Ay'a ve Yapıncak Göncü'ye değerli yorumlarını paylaştığı için minnettarım.

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na finansal destekleri için teşekkür eder, bu çalışmada yer almış olmaktan mutluluk duyduğumu belirtmek isterim.

Bu çalışmada bana destek olan sevgili çalışma arkadaşlarım Ayşegül Tuna, Yiğitalp Okumuş, Duygu Yılmaz'a, SEM ve TEM fotoğraflarının alınmasını sağlayan Dr. Hilmi Yurdakul'a ve proje arkadaşım Atakan Akay'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen ve her an yanımda olan aileme ve arkadaşlarım Saadet Dursun, Ceyhun Üstün, Soner Yalçın sağolsun ve varolsunlar.

Temmuz 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1.GİRİŞ	1
1.1 POLİMER MALZEMELER.....	5
1.1.1. Polimerik Nanokompozitler	5
1.1.2. İnorganik Nanopartiküller	7
1.1.2 a) Ekonomik Özelliklere Etkisi.....	7
1.1.2 b) Mekaniksel Özelliklere Etkisi.....	7
1.1.2 c) Elektriksel Özelliklere Etkisi.....	8
1.1.2 d) Bariyer Özelliği.....	8
1.1.2 e) Termal Kararlılık Özelliği.....	9
1.1.3. İdeal Nanokompozit.....	9
1.1.4. Alçak Yoğunluk Polietilen.....	10
1.1.5. Bor Nitrür	11
1.2. POLİMER- TAKVİYE MALZEMESİ ARAYÜZEYİ.....	12
1.2.1. Takviye Malzemesinin Yüzeyinin Modifiye Edilmesi.....	13
1.2.1 a) Reaktif Olmayan Muamele.....	14
1.2.1 b) Reaktif Muamele.....	14
1.2.2. Polimerin Modifiye Edilmesi.....	15
1.2.3. Sisteme Elastomer İlave Edilmesi.....	15
1.3. Takviye Malzemelerinin Yüzey Modifikasyonu.....	15
1.3.1. Bağlayıcı Ajanlar.....	16
1.3.1 a) Silan Bağlayıcı Ajan.....	17

2. MATERYAL VE YÖNTEM

20

2.1. Materyal	20
2.2. Yöntemler	20
2.2.1. Mikro Hekzagonal Bor Nitrür Sentezi	20
2.2.2. Nano Tabakalı Hekzagonal Bor Nitrür Üretimi	21
2.2.3. Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci (Microfluidizer)	23
2.2.4. Tabakalara Ayrılmış Hekzagonal Bor Nitrür Silanlama Prosesi.....	25
2.2.5. Nano Tabakalı Bor Nitrür (BNNS) Takviyeli Alçak Yoğunluk Polietilen Nanokompozit Filmlerin Üretilmesi.....	28
2.2.5 a) Polietilen Polimerin Graft Edilmesi	28
2.2.5 b) Ekstrüzyon Prosesi.....	30
2.3. Üretilen Bor Nitrür Nano Tabakaları Karakterizasyon Yöntemleri.....	32
2.3.1. Morfolojik Karakterizasyon.....	32
2.3.2. X- ışınları Difraktometre (XRD) Analizi	32
2.3.3. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	33
2.3.4. Temas Açısı Ölçümü	33
2.4. Nanokompozit Filmlerin Analizleri	33
2.4 a) Termogravimetrik Analiz (TGA).....	34
2.4 b) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	34
2.4 c) Dinamik Mekanik Analiz (DMA)	34

3. BULGULAR

35

3.1. Üretilen Silanlı ve Silansız BNNS' lerin Karakterizasyonu.....	35
3.1.1. Nano Tabakalı Hekzagonal Bor Nitrür SEM Karakterizasyonu.....	35
3.1.2. Nano Tabakalı Hekzagonal Bor Nitrür TEM Karakterizasyonu	37
3.1.3. Silan Modifiye Edilmiş BNNS Tozlarının TEM Karakterizasyonu....	41
3.1.4. BNNS Tozlarının XRD Karakterizasyonu.....	42
3.1.5. BNNS Tozlarının Termogravimetrik Analizi (TGA).....	44
3.1.6. Temas Açısı Ölçümü	45
3.2. Üretilen Polimer Nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu	48

3.2.1. % 1 Silansız BNNS İlaveli Polietilen Nanokompozit Filmlerin TEM Karakterizasyonu.....	48
3.2.2. Nanokompozit Filmlerin Termal Analizleri	49
3.2.3. Nanokompozit Filmlerin Dinamik Mekanik Analizleri	57

4. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER	59
---------------------------------------	-----------

5. KAYNAKLAR	61
---------------------	-----------

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1.3.1 a) Takviye malzemesine bağlanmış olan siloksanların polimer ile kombinasyonu şematik olarak gösterimi	18
2.1.1 Hekzagonal Bor Nitrür Üretimi Akım Şeması	21
2.2.2 Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci ile BNNS Eldesi Akım Şeması.....	22
2.2.3 a) Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci (Microfluidizier).....	24
2.2.3 b) Etkileşim Çemberi Geometrik Yapısı.....	25
2.2.4 a) Silanlama prosesinin şematik gösterimi.....	26
2.2.4 b) Silanlama süreci akım şeması.....	28
2.2.5 a) a. Polietilen filmlerin graft edilmesi akım şeması.....	29
2.2.5 a) b. PE'nin graft edilme sürecinin şematik gösterimi.....	29
2.2.5 b) Ekstrüzyon ile film üretimine ait deney fotoğrafları.....	31
3.1.1 a. (a, b). Saf hekzagonal bor nitrür SEM görüntüleri.....	36
3.1.2 a. (a, b, c). Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemcide 20 çevrim işlem görmüş tabakalarına ayrılmış hekzagonal bor nitrür SEM görüntüleri.....	38
3.1.2 b. (a, c) Microfluidics tekniği ile üretilmiş BNNS'lerin düşük büyütmelede elde edilen bright field (BF)-TEM görüntüleri.....	38
3.1.2 c. RGB (RedGreenBlue) composite energy filtering (EF)TEM-3 window elemental mapping, high resolution TEM (HRTEM), nano beam electron diffraction ve electron energy loss spectroscopy (EELS) sonuçları.....	41
3.1.3 Silanlanmış BNNS tozlarının TEM görüntüleri.....	42
3.1.4 BNNS ve Silan modifiye edilmiş BNNS'e ait XRD pikleri.....	43
3.1.5 Silanlı ve silansız BNNS'e ait TGA sonuçları.....	44
3.1.6 a) Temas açısı prensibi ve sınıflandırma listesi.....	46
3.1.6 b. Statik temas açısı anlık BNNS ve silanlı BNNS yüzeyi görüntüsü.....	46
3.1.6 c. Silanlanmış BNNS'lerin hidrofobik karakterizasyonu a) 4 saat b) 24 saat c) 48 saat.....	47
3.2.1. %1 silansız BNNS ilaveli polietilen filmlerin TEM görüntüleri.....	48
3.2.2 a) Nanokompozit filmlerin DSC analiz sonuçları.....	50

3.2.2 b) AYPE'nin farklı soğutma hızlarındaki kristalleşme eğrileri.....	52
3.2.2 c) Graft edilmiş(1) ve edilmemiş (2) AYPE' nin kristalleşme eğrileri.....	53
3.2.2 d) Graft edilmiş AYPE'nin silanlı ve silansız BNNS ile kristalleşme eğrileri.....	53
3.2.2 e) AYPE-g % 0.3, 0.5 ve 1 BNNS içeren kompozitlerin kristalleşme eğrileri.....	54
3.2.2 f) Nanokompozitlerin TGA eğrileri.....	56

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.3.1. a) Polimer türleri için kullanılan silan türleri.....	19
2.2.5 b) Numunelerin Kompozisyonları.....	30
3.1.4 Silanlı ve silansız BNNS'e ait XRD pik değerleri.....	44
3.1.5 Termalgravimetrik analiz sonuçları.....	45
3.2.2 a) Nanokompozit filmlerin erime davranışı sonuçları.....	50
3.2.2 b) Farklı soğutma hızlarında nanokompozitlerin kristalleşme sonuçları.....	55
3.2.2 c) Nanokompozitlerin TGA sonuçları.....	57
3.2.3 35 °C' de Dinamik Mekanik Analiz Sonuçları.....	58

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BNNS	: Bor Nitrür Nano Tabakaları
VTS	: Vinil Trimetoksisilan
HEMA	: Hidroksietil Metaakrilat
AYPE	: Alçak Yoğunluk Polietilen
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-ışınları Difraksiyonu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi

E' : Depolama modülü

E'' : Kayıp modülü

Tan δ : Faz açısı

1. GİRİŞ

Termoplastikler en çok kullanılan polimerlerdir. Ticari termoplastikler performanslarına göre, düşük performanslı PE, PP, PS ve PVC, mühendislik polimerleri yüksek performanslı PC, Naylon ve PET ve ileri teknoloji polimerler (en yüksek performanslı) sıvı kristal polimerler (LCP) poliphenyle sulfide (PPS) ve polietheretherketone (PEEK) 'dir. Günümüzde %12 mühendislik plastikleri ve %1 ileri teknoloji polimerler kullanılmaktadır [1-3]. Polimer nanokompozitler, nanometre büyüklüğünde parçacıkların bir polimer matris içerisinde homojen bir şekilde dağılmasıyla elde edilirler. Polimer nanokompozitler, nanometre boyutunda dolgu maddesi içerdiklerinden dolayı, polimer matris ile dolgu maddesi arasında oluşan çok büyük bir yüzey alanına sahiptirler [1-2]. Polimer nanokompozitlerin geleneksel kompozitlerden farklılık gösteren özellikleri ara yüzey etkileşimlere çok bağlıdır. Geleneksel bir polimer kompozit mikrometre boyutunda dolgu maddesi içerdiğinden dolayı, katkı maddesi ile polimer matrisin yüzeyleri arasında çok daha az bir hacimsel etkileşim meydana gelmektedir. Bu etkileşimlerin çok az olmasından dolayı mikro parçacık içeren geleneksel polimer kompozitlerde, ara yüzeyin son ürünün performansına etkisi nano parçacık içeren polimerlere kıyasla daha azdır. Literatürde, en çok kullanılan nano boyutlu dolgu maddeleri karbon nano tüpler, karbon nano fiberler ve nano silikatlardır [1-2]. Çok az miktarda nano katkı ilavesi bile polimerlerin yanma gecikmesinin, geçirgenliklerinin (bariyer özelliklerini oksijen, su gibi) ve mekanik özelliklerinin büyük ölçüde iyileştirilmesine olanak tanımaktadır. Başarılı bir nanokompozit hazırlamak için, inorganik maddenin polimer içerisinde homojen bir şekilde dağıtılması çok önemlidir. Eğer düzenli bir dağılım gerçekleşmez ise inorganik madde polimer matriks içinde topaklar halinde bulunur ve bu ya istenilen son üründe özelliklerinin sınırlanmasına ya da katkısız malzemenin sahip olduğu özelliklerin de altında özelliklerin son üründe gözlemlenmesine sebep olur. Bu duruma örnek olarak, çoklu silikat tabakalarından oluşan montmorilonit (MMT) verilebilir. Tabakalarının polimer zincileri arasında homojen ve çok iyi dağılması önemlidir. Bunun için önce MMT' nin kimyasal modifikasyonu ile organokil sentezlenmesi gerekir. Sonuç olarak, MMT' deki katyonların uzun zincirli alkil amonyum tuzları vasıtasıyla yer değiştirmesi sağlanır, bu kil tabakalarının arasına

polimer zincirlerinin çok daha kolay girebilmesinin mümkün kılar. Ara yüzey iyileştirilmesi bir takım matris uyumlu silanların kullanılmasıyla da sağlanabilir. Yüzeyleri matriks reçine ile uyumlu silan kimyasalı ile modifiye edilmiş nano parçacıklarının elde edilen son ürün özelliklerini belirgin bir şekilde iyileştirdiği literatürde yapılan birçok çalışmada belirtilmiştir.

Polimer şekillendirilmesi çok çeşitli yöntemlerle yapılabilmektedir. Ekstrüzyon ile şekillendirme, enjeksiyon ile kalıplama, termoform kalıplama, şişerek vakum altında sıcak kalıplama bu tekniklerden bazılarıdır. Pek çok plastik parça, genelde ekstrüzyon yöntemiyle üretilmeye uygundur. Eriyik akış indeksi (Melt Flow Index, MDI) polimerlerin işlenebilirliği açısından önemlidir [4-5]. Düşük MFI değeri, yüksek viskozite ve molekül ağırlığını gösterir, yüksek MFI değeri ise bunun tersini işaret eder. Polimerlerin ekstrüzyon tekniği ile sağlıklı bir şekilde işlenebilmesi için MFI değeri 0.01 – 1 değerine sahip olması aranır [5]. Ekstrüzyon metodu, kontrollü şartlarda uygun sıcaklık ve basınç uygulayarak, eritilmiş plastik eriyiğin kalıp içinden geçirilerek şekillendirilmesi ile malzeme elde edilmesine olanak tanır. Bu yöntemle termoplastik malzemelerin, tüp, film ve levha olarak şekillendirilmesi mümkündür. Üretimin sürekli olması ve üretim parametrelerinin uygun değerlerde set edilmesi durumunda, ekstrüzyon, plastiklerin işlenmesinde kullanılan birim hacim malzeme başına düşen maliyeti en az olan yöntemlerden biridir. Polimer hammaddeleri toz, granül, sıvımsı v.b. şekillerde üretilir ve bu halleriye pek kullanılmazlar. Katkı maddeleriyle karıştırıldıktan sonra ancak kendilerinden beklenen özelliklere kavuşurlar. Katkı maddeleri, antioksidanlar, antistatik maddeler, dolgu maddeleri, boyar maddeler, elyafımsı takviye edici maddeler, süreci kolaylaştıran maddeler, ısı stabilizatörleri, kaydırıcılar, plastifiyanlar, yanmazlık sağlayıcı maddeler, ultraviyole stabilizatörleri olarak kullanılmaktadır [4-10]. Katkı maddelerinin bir kısmı sadece plastiklerin üretim sürecini kolaylaştırmak için (processing aids), bazıları ise plastiklerin mekanik ve ısıl özelliklerini etkilemek için kullanılır. Bazı katkı maddeleri ise birden çok görevi üstlenebilirler.

Basınç ve sıcaklık polimerin akışını etkiler. Akıştaki düzensizlikler eriyik kopması (melt fracture) olarak bilinir, dalgalı yüzey (shark – skin) veya yarıлма (gross melt fracture) olarak bozuk yüzey oluşmasına sebep olur. Bu hataların

ortadan kaldırılarak üretimin hızlandırılması için eriyik kopmasının önlenmesi veya daha yüksek hızlara ötelenmesi gerekir. Hatasız yüzeyler elde etmek için son on yılda çeşitli süreç ilaveleri denenmeye başlanmıştır. Süreç ilaveleri belirli bir polimer akışı için gerekli basıncı ve işlem sıcaklığını düşürürler, kalıpta kalıntıyı azaltarak eriyik kopmasını ya tamamen ortadan kaldırır ya da daha yüksek hızlara ötelerler. Böylece süreç, daha geniş parametre aralığında çalışmaya başlamaktadır [8]. Çok farklı inorganik dolgu malzemelerinin, örneğin diatomit, talk, kalsiyum karbonat polietilen glikol (PEG) ile karıştırılarak talk/PEG ile karıştırılarak talk/PEG, diatomit/PEG ve kalsiyum karbonat/PEG ikili süreç ilavesi olarak kullanıldığında metalocene doğrusal alçak yoğunluklu polietilen (DAYPE) viskozitesini azaltarak dalgalı yüzey olumunun ortadan kaldırıldığı bulunmuştur [7-9].

Bor nitrür, B ve N atomlarının oluşturduğu yapay seramik bir malzemedir. Karbonun polimorfları ile aynı kristal yapıya sahip olup, iki önemli polimorfu hekzagonal bor nitrür ve kübik bor nitrürdür. Bu yapıyla beyaz grafit olarak da adlandırılmaktadır ve yağlayıcı, yüksek ısı iletkenliği, elektriği iletmemesi, yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı ile çok farklı alanlarda kullanılmaktadır.

Bu kapsamda, bor nitrürün polimer süreç ilavesi olarak kullanımı son yıllarda giderek artmaktadır. Polietilenin içine süreç ilavesi olarak bor nitrür katıldığında dalgalı yüzey oluşmadığı ve yarıma hatalarının daha yüksek kayma oranlarına ötelendiği ve reolojik özelliklerinde çok etkilenmediği bulunmuştur [6-8]. Poliolefin ve fluoropolimerlerin ekstrüzyon ile şekillendirilmesinde süreç ilavesi olarak BN ağırlıkça % 0.01 – 0.5 eklendiğinde yüzey düzgünlüğü yüksek kayma oranlarına kadar devam etmektedir. BN ilavesinin polimerin çekme deformasyon özelliklerinin geliştirilmesinde, yüzey hataları daha yüksek kayma oranlarına ötelenir. Aynı zamanda erimiş polimer içinde BN partikülleri kütle içinde gerilme giderici gibi davranarak homojen düzgün yüzeyli şekillendirme sağlanabilmektedir [6].

Parça büyüklüğü 7 ila 10 mikrometre arasında değişen bor nitrür taneciklerini dolgu maddesi olarak polietilene hacimce % 15 ilave ederek, polietilenin çekme modülünün 538 MPa' dan 735 MPa' a yükseldiğini

gözlemlemiştirlerdir [11]. Aynı çalışmada, yüzeyleri trifonksiyonel alkoksisilan ile modifiye edilmiş bor nitrür parçacıklarının hacimce aynı oranda, polietilenin çekme modülünü 538 MPa' dan 856 MPa' a yükseltildiği rapor edilmiştir.

Daha önceden de bahsedildiği üzere, hBN mikro parçacıkları, polimer işleme sürecine, ısı ve mekanik özellikleri iyileştirilmiş polimer kompozitlerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır. İki boyutlu, düzenli, grafit tabakasına benzer (002) kristal yüzeye sahip bor nitrür kristalinin, teorik hesaplamalar doğrultusunda, mükemmel ısı iletkenlik ve mekanik mukavemet göstereceği literatürde belirtilmiştir [12]. Bu bağlamda, bu teorik yaklaşıma en çok uyan bor nitrür nano tabakalarının deneysel olarak elde edilme süreci de başlamıştır. Fakat üretim için elde edilen verimin genelde düşük kaldığı rapor edilmiştir.

Bu çalışmada, eksfoliyasyon tekniği kullanılarak hBN tabakaları organik polar çözücüler kullanılarak yüksek basınçlı sıvı mikro işlemci (Microfluidics) kullanılarak, bor nitrür nano tabakaları elde edilmiştir. Üretilen nano tabakaları arayüzey etkileşimlerini iyileştirmek amacı ile silan kimyasal yüzey modifikasyonu ile alçak yoğunluk polietilenin graft edilmesi ile nanokompozit filmler şekillendirilmiştir. Daha sonra nanokompozit filmler karakterize edilmiştir.

1.1. POLİMER MALZEMELER

Monomer olarak adlandırılan basit moleküllerin kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Endüstride kullanılan polimerik malzemeler fiziksel ve mekanik özelliklerine bağlı olarak üç ana sınıfa ayrılırlar:

a) Plastikler b) Kauçuklar c) Fiberler

Günümüzde polimerik malzemeler çok yaygın bir kullanım alanına sahiptir. PVC, naylon ve teflon polimerik malzemelere verilebilecek en basit örneklerdir. Plastik ve kauçuk malzemelerin tümü polimer esastır.

Polimerlerin yaygın olarak kullanılmasını sağlayan özellikler:

1. Hafif olmaları.
2. Kolay şekillendirilebilir ve kolay dizayn edilebilirler.
3. Kimyasal etkilere karşı dayanıklı olmaları.
4. Atmosferik koşullara karşı dayanıklıdırlar.
5. Mekanik dayanımları yüksektir.
6. Yalıtıcıdırlar, elektrik, ısı ve sesi iletmezler.
7. Hijyeniktirler.
8. Özellikleri istekler doğrultusunda değiştirilebilir.
9. Optik özellikler (şeffaflık, matlık).
10. Düşük maliyetlidirler (hammadde ve imalat)

1.1. 1. Polimerik Nanokompozitler

Nanoteknolojinin birçok uygulaması nano boyutlarda maddenin farklı davranmasına dayanır. Nano boyutlara inildiğinde artan yüzey alanı, hacim oranı maddeyi çok daha aktif yaparak çevredeki diğer atom ve moleküllerle farklı etkileşimlere neden olur. Nano yapıların sahip olduğu üstün özellikler:

- Hacme göre yüksek yüzey- hacim oranına sahiptir. (geniş ölçüde yüzey atomlarına sahiptir.
- Yapı atomsal düzeye indirildiğinden klasik fizik yerine kuantum etkiler işin içine girmektedir.

- Kuantum kuyusu gibi davranan nano-yapıların bant aralığı yapısı da değişmektedir.

Polimer nanokompozitler, nanometre büyüklüğünde parçacıkların polimerik matris içinde dağıtılması ile elde edilirler. Polimer nanokompozitler, nano boyutta dolgu maddesi içerdiklerinden dolayı polimer matris ve dolgu maddesi arasında oluşan çok büyük bir yüzey alanına sahiptirler. Geleneksel kompozitlerden farklılık göstermesi de bu nedenden ötürüdür. Geleneksel kompozitler matriks ile dolgu maddesi arasında çok az hacimsel etkileşim meydana gelir. Bu etkileşimlerin az olmasından dolayı mikro parçacık içeren nanokompozitlerde ara yüzeyin kompozitin performansına etkisi nano boyutta dolgu maddesi içeren kompozitlere göre çok daha azdır. Literatürde kullanılan bazı nano boyutlu dolgu maddeleri karbon nanotüpler, nanokil ve ZnO 'dir [13].

İlk defa Toyota firması tarafından 1986 yılında nano yapıdaki kilin polimerlere eklenmesiyle polimerin özelliklerinin değiştiği fark edilmiştir. Polimerlerin mekanik ve termal özellikleri, nem stabilitesi, alev ve hava direncini artırmak amacıyla ağırlıkça çok az miktar nanokil polimer matris içine dahil edilebilmektedir. Nanokompozit malzemeler en az bir boyutunda nano boyutta malzeme içeren polimerlerdir. Montmorillonit (MMT) plastik malzemelere en çok eklenen nanokil malzemesidir. Nanokil malzemenin hafif, yırtılmaz, ve yüksek ısı dirençli olmasını sağlar. Örneğin nano boyuttaki çok az miktardaki kil parçacıklarının yüzeyi polimer ile sarıldığı zaman oksijen ve neme karşı kuvvetli bariyer özellik, yüksek ısı direnç özelliğine sahip olur. Son yıllarda nano boyutta bor nitrürün de polimer takviye malzemesi olarak kullanımı artmıştır. Bor nitrür, B ve N atomlarının oluşturduğu yapay seramik malzemedir. BN ilavesinin polimerin çekme deformasyon özelliklerini geliştirir, yüzey hatalarını daha yüksek kayma oranlarına öterler.

Bazı nano metal veya metal oksitlerin de polimerlere entegre edilmesiyle oluşan nanokompozit malzemeler antimikrobiyal özellik göstermektedir. Nano partiküllerin antimikrobiyal özelliklerinden faydalanılmaktadır. Bu malzemeler gıdalarda mikroorganizma gelişimini yavaşlatır. Kullanılan bazı önemli metaller, gümüş (Ag), altın (Au), ve metal oksitler: çinko oksit (ZnO), silika (SiO₂), titanyum dioksit (TiO₂), alüminyum oksit (Al₂O₃) ve demir oksitlerdir (Fe₃O₄,

Fe₂O₃). Özellikle nanogümüş (nanosilver) gıda ambalajında antimikrobiyal özelliği için kullanılır.

1.1.2. İnorganik Nanopartiküller

İnorganik nanopartikül yeni nanokompozitler geliştirmek için mükemmel kuvvetlendirici ve destek verici materyaldir. Bir polimerin yapı ve özelliklerinin inorganik nanopartiküllerden büyük ölçüde farklıdır. Örneğin polimer düşük yoğunluğa, mükemmel dielektrik özelliklerine ve yüksek dayanıklılığa sahiptirler ve inorganik nanopartiküller büyük sertliğe, iyi bir ısı dayanım özelliğine ve yüksek yüzey bağlanma enerjisine sahiptirler. Bu yüzden, polimer ve inorganik partiküllerin birleştirilmesi ile mükemmel özelliklere sahip yeni nanokompozitlerin eldesi mümkündür.

1.1.2 a)Ekonomik Özelliklere Etkisi

Malzeme seçiminde ekonomik açıdan iki esas prensip vardır. Birincisi işlevsellik sağlama yeterliliği ve ikincisi ise maliyettir. Nanokompozit malzemeler diğer malzemelere oranla belli sıcaklık değerlerine kadar maliyet açısından üstünlük sağladığından dolayı tercih edilmektedir. Diğer malzemeler gibi yüksek yatırım maliyeti gerekmediği gibi hafif malzemelerdir. Bu da taşıma ve depolama açısından önemli maliyet avantajları sağlar. Dolayısıyla nano yapılmazemeler metal, seramik ve polimer malzemelere oranla daha ekonomiktirler.

1.1.2 b)Mekaniksel Özelliklere Etkisi

Saf polimer malzemeler; öğütme, kesme, kırma, ezme, sürtme, aşınma ve yırtma gibi dış etkenlerden dolayı radikal veren zincirlerinin kırılmasıyla birlikte mekaniksel bozunmalara uğrarlar. Fakat nanokompozit malzemeler, saf polimerlere göre daha üstün mekaniksel özellikleri vardır .

Nano yapılmazemeler çok sağlam ve yüksek elastikiyet modülüne sahiptirler. Ayrıca kırılmalara karşı oldukça dayanıklıdır. Burkulabilir,

düzleştirilebilir, küçük daireler şeklinde kıvrılabilirler dolayısıyla çeşitli esnetmeler sonucunda kırılmadan kalabilirler. Örneğin; polipropilen–kil sisteminde saf polipropile oranla gerilme modülünün artmasıyla birlikte çok daha esnek ve basınç altında kırılmaya dayanıklı malzemelerin elde edilebileceği ispatlanmıştır.

1.1.2 c) Elektriksel Özelliklere Etkisi

Maddelerin genel olarak elektriksel özellikleri; iletkenlik, direnç ve dielektrik kuvvet gibi kavramlarla tanımlanır. Metallerin bünyesinde bulunan elektronlar kolayca hareket ederek malzemeye iletkenlik özelliğini verirken geleneksel polimer ve seramiklerde ise elektronların veya iyonların hareketleri kısıtlıdır dolayısıyla yalıtkanlık özellikleri vardır. Ayrıca geleneksel polimerler; nem ve sıcaklık gibi dış etkenlerden etkilendiklerinden dolayı kullanım alanları da sınırlıdır. Nanokompozit malzemelerin yapısında bulunan iyon değiştirici kilden dolayı elektriksel iletkenlikleri yüksektir. Mesela birbirine pek benzemeyen iki nano tüp molekülü uç uca birleştirilirse birleşme noktası diyot olarak adlandırılan bir elektrik devresi gibi davranır. Diyotlar devrelerde genellikle alternatif akımı, doğru akıma çevirmekte kullanılır.

Bilim adamları; PMMA – kil nanokompozit sistemiyle saf PMMA sistemlerinin elektriksel özelliklerini test etmesi sonucunda, PMMA – kil nanokompozit sisteminin kil miktarı ile doğru orantılı olarak iletkenliğinin arttığını ispatlamışlardır.

1.1.2 d) Bariyer Özelliği

Geleneksel polimerlerle polimer-kil içeren nanokompozit malzemelerin bariyer özelliğini kıyasladığında; geleneksel polimerlerde madde geçişinin polimer içinden daha kolay geçtiğini fakat nanokompozit malzemedeki ise silikat tabakalar yüzünden engellerle karşılaştığı görülmüştür. Dolayısıyla nanokompozit malzemeler daha düşük geçirgen özellik gösterirler.

Bilim adamları; polietil akrilat- bentonit nanokompozit sistemiyle saf polietil akrilat sistemlerinin bariyer özelliklerini test etmesi sonucunda, nanokompozit sisteminin kil miktarı ile doğru orantılı olarak bariyer özelliğinin arttığını ispatlamışlardır [14].

1.1.2 e) Termal Kararlılık Özelliği

Polimer malzemeler yapılarındaki amorf ve kristal bölgenin varlığına göre ısı karşısında farklı davranırlar. Amorf polimerler; düşük sıcaklıkta sert ve kırılğandırılar. Camsı geçiş sıcaklığında (T_g) yumuşarlar. Ayrıca ısı sürdürülürse polimer malzeme sıvılaşıır. Kristal polimerler; sert ve amorf bölgeleri bulunmadığından camsı geçiş göstermezler. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde polimer zincir eğilir ve geometrisi bozular. Fakat nanokompozit malzemelerde ise camsı geçiş sıcaklığı saf polimerlere kıyasla daha yüksektir. Bu sebeple nanokompozitler daha yüksek sıcaklıkta bile daha kararlı bir yapı gösterirler. Örneğın; bilim adamları PMMA- bentonit nanokompozit sistemiyle saf PMMA sistemlerinin camsı geçiş sıcaklıklarını test etmesi sonucunda, nanokompozit sisteminin kil miktarı ile doğru orantılı olarak daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olduklarını ispatlamışlardır [15].

1.1.3 İdeal Nanokompozit

Nanopartikülleri dağıtması zordur. Yüksek yüzey enerjilerinden dolayı kolay aglomere olurlar. İdeal bir nanokompozitin aglomerelerden arındırılmış olması gerekmektedir. Aksi takdirde nanopartiküllerin matriks içerisinde heterojen dağılımlarına ve malzeme boyunca homojen olmayan özelliklere sahip olurlar.

Nano partikül dolgu maddesinin optimum miktarda kullanılması da diğer önemli bir faktördür. Fazla dolgu maddesi yapıyı bozacağından negatif yönde etki göstermeye başlar. Ayrıca kompozitte her iki bileşende fizikokimyasal özelliklerini korumalıdır.

Bu yüzden bilim insanları yeni karıştırma/dağıtma teknikleri geliştirmişler veya nanopartiküllere yüzey modifikasyonu uygulamışlar. Fakat nanopartiküllerin aralarındaki etkileşim çok kuvvetli ve bu etkileşimi karıştırma teknikleri ile yok etmek çok zor olduğundan yüzey modifikasyonu tercih edilen bir yöntemdir. Yüzey modifikasyonunun amacı partiküllerin arasındaki etkileşimi minimize edip partikül-matriks arasındaki etkileşimi maksimize etmektir.

1.1.4 Alçak Yoğunluk Polietilen

Alçak yoğunluk polietilen (LDPE) yüksek basınç (82-276 MPa) ve yüksek sıcaklık (405-605 K) altında, serbest radikal başlatıcı ile (peroksit ve oksijen gibi) elde edilen, zincir omurgası kadar uzun olabilecek uzun zincir dallarına (LCB) ve kısa zincir dallarına (SCB) sahip bir yapıdır [32-36]. Tubular veya otoklav reaktör ile elde edilmektedirler. Otoklav prosesi ile geniş bir aralıkta moleküler ağırlık dağılımına sahip (MWD) ve tubular reaktör üretimine göre daha az LCB'ye sahip LDPE reçineleri elde edilmektedir. LCB, MWD kavramında oldukça büyük bir etkiye sahiptir, işlenebilirlik, eriyik dayanıklılığı ve filmlerin optik özellikleri gibi belli başlı özellikleri iyileştirme etkisi de vardır. SCB'ler zincir paketlenmesini bozarlar ve prensip olarak erime sıcaklığının ve hidrokarbon polimerlerin kristal yoğunluğunun düşmesinden sorumludurlar. LDPE endüstriyel olarak çok geniş bir ağırlıkta moleküler ağırlığa, MWD, SCB ve LCB içeriklerine ve yoğunluğa sahip olarak bulunmaktadır [34-36].

Yarı-kristal polimerlerin termal ve mekanik özellikleri, MW, MWD, dallanma yapısı ve yoğunluğuna yüksek oranda bağlıdır [35,37,38]. Bu parametrelerde yapılacak olan kontrollü değişiklikler sayesinde termal ve mekanik özellikleri birbirinden farklı ürünler elde edilmektedir. Kayma modifiyeli LPDE örnekleri de endüstriyel olarak mevcuttur [39,40]. Polimer eriyiğine uygulanan bilinçli kayma etkisi, eriyik viskozitesi ve elastikliği değerlerinde MW'den bağımsız olarak belirgin değişiklikler meydana getirmektedir [41]. Bu geri döndürülebilir değişiklikler kalıba alma ve ekstürzyon proseslerinde avantaj sağlamakta ve filmlerin optik özelliklerinde iyileştirme gerçekleştirmektedir [39,40,42].

Temel kullanım alanları olarak, çanta ve paketleme için üfleme filmler, kağıt, metal ve cam için ekstrüzyon kaplamalar ve konserve kapakları, oyuncaklar ve kovalar için enjeksiyon kalıplama olarak sıralanabilmektedir. Ayrıca savurma döküm, dönel kalıplama, kablo ve tel kaplamaları, halı dolgusu, paketleme malzemeleri için köpük olarak kullanımı da diğer kullanım alanlarından. Yüksek yoğunluk polietilen (HDPE) ile alçak yoğunluk polietilen karışımı da oldukça farklı alanlarda kullanılmaktadır.

LPDE, üstün mekanik ve optik özelliklerinin yanında, kolay işlenebilirliği ve düşük maliyeti ile de iyi bir denge oluşturmaktadır. Çok farklı uygulama alanları için çok farklı üretim metotları ile elde edilebilir. İlgi çeken özellikleri arasında, optik berraklık, esneklik, tokluk, yüksek darbe direnci, iyi ısı yalıtımı, düşük gevreklik sıcaklığı, sıvı solüsyonlara karşı yüksek kimyasal direnç, ve iyi elektriksel özellikler bulunmaktadır. LPDE yüksek sertlik ve yüksek çekme dayanımı gerektiren uygulamalar için uygun değildir. Ayrıca diğer dezavantajları arasında, oksitleyici ajanlara, alifatik ve aromatik solüsyonlara, polar sıvılara, klorlanmış solüsyonlara karşı dirençsiz, düşük yumuşama noktası, düşük çizilme dayanımı, düşük gaz ve nem geçirgenliği, ve göreceli olarak düşük stres-çatlak dayanımı diğer polietilenlere kıyasla ortaya çıkmaktadır. LDPE yüksek sıcaklıklarda bozunurlar ve kayma kuvveti altında zincir uzaması gösterir.

1.1.5. Bor Nitrür

Bor nitrür (BN) üstün kimyasal, elektriksel ve ısı özelliklerine sahip bir bileşik olup hekzagonal (hBN), würtitlik (w-BN) ve kübik (c-BN) bor nitrür yapılarına rastlanmaktadır. Bor nitrürün kristal yapısı karbona benzerdir. Bu nedenle hekzagonal bor nitrür genellikle beyaz grafit veya beyaz karbon olarak isimlendirilir. Her bir yapının farklı özellikleri vardır. Doğada bulunmayan yapay bir malzeme olan hekzagonal bor nitrür bor ve azotun bir araya getirilmesiyle üretilmektedir. Hekzagonal bor nitrür sıcaklık ve basınç etkisiyle kübik bor nitrüre dönüştürüldüğünde elmas sertliğine benzer özelliklere sahip olmaktadır.

Bor'un (B) molekül ağırlığı 10, 811 g/mol olup, 2075 ile 2175 °C arasında ergir. Koyu gri rombohedral kristalleri metalik parlaklığa sahiptir ve yoğunluğu 2, 34 – 2, 55 gr/cm³ 'tür. Kahve-koyu kahverengi amorf tozların yoğunluğu 2, 37- 2, 40 gr/cm³ 'tür. Bor katı yakıt olarak kullanılabilir. Yanma sonucu oluşan enerji karbon için 94 kcal/mol iken bor için 308 kcal/mol 'dür. İnce amorf bor tozları oda sıcaklığında okside olur ve ısıya duyarlıdır, özellikle oksitleyici ortamda oksitlenip nem kapmaktadır. İnce tozlar hava ortamında 800 °C 'de tutuşur. Azot ile 1200 °C' de karbon ile 1300 °C' de reaksiyona girer. Bor p tipi yarı iletken katkı maddesidir. Azot (N), mol ağırlığı 14,007 g/mol'dür, oda sıcaklığında gaz fazında olup – 170 °C' de sıvı fazdadır. Periyodik tabloda karbona kolşu olan bor ve azot elementleri 1:1 bileşik oluşturabilir ve bunlar yapay malzemelerdir. BN bileşikleri karbonun polimorfları ile aynı kristal yapıya sahiptir ve özellikleri hangi kristal yapıda olduğuna bağlıdır. Üç tane kristal şekli yaygın olarak bilinmektedir,bunlar: hBN, c-BN, w-BN' dür.

Birçok özellikleri bir arada bulundurması nedeniyle BN kullanımı her geçen gün artmaktadır. Diğer seramik malzemelere göre yoğunluğu çok düşüktür, yüksek sıcaklık kararlılığı (ergime sıcaklığı 2300 °C, 2550 °C'de azot atmosferinde süblime olur), kimyasallara karşı dayanım (asitlere ve ergimiş metallerle karşı korozyon direnci), ısıl şoklara karşı kararlı oluşunun yanı sıra kolay işlenebilirliği, mükemmel elektrik yalıtkanlığı ve yüksek ısıl iletkenlik özelliği bulunmaktadır. hBN'ün atomsal istiflenmesine ait çok sayıda yayın bulunmaktadır. Hekzagonal BN' de halkalar c-ekseni boyunca B ve N atomları birbiri üzerine gelecek şekilde (...AAAA...) dizilmişlerdir, c-BN (...ABCABCABC..), w-BN' de (...ABAB...) şeklinde dizilim vardır. hBN 'de çok güçlü düzlemsel bağlar ve zayıf düzlemlerarası bağların uzaklığından dolayı yüksek anizotropiye sahiptir. Isıl ve elektrik özellikleri a ve c yönlerinde farklıdır.

1.2. Polimer- Takviye Malzemesi Arayüzeyi

Arayüzey, kompoziti oluşturan bileşenlerin birbirilerine olan sınırır. Bununla beraber difüzyonun ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği geçiş bölgesi interfaz olarak adlandırılır [16].

Çok bileşenli sistemlerde arayüzey mekanik ve fiziksel özellikler bakımından önemli bir rol oynar. Arayüzey etkileşimi polimer kompozitin özelliklerine büyük ölçüde etki eder. Polimer kompozitin arayüzeydeki etkileşimi kimyasal bağ veya ikincil bağlarla sağlanabilir. İyonik bağ, kovalent bağ, hidrojen bağı, dipolar etkileşimi gibi. Kovalent bağ ve hidrojen bağ güçlü bağlanma ve verimli bir şekilde polimer matriksden takviye maddesine ve güçlendirici malzemeye gerilim geçişini sağlar [17].

Polimer kompozitin arayüzey özellikleri polimer matrikse, katkı maddelerine, takviye malzemesinin oranına, kompozit yapma yöntemine bağlıdır [18]. Polimer kompozitteki arayüzey 3 farklı metot ile geliştirilebilir:

- Takviye malzemesinin yüzeyi modifiye edilerek
- Polimeri modifiye ederek
- Sisteme elastomer eklenmesi ile

1.2.1. Takviye Malzemesinin Yüzeyinin Modifiye Edilmesi

Birçok takviye malzemesi takviye malzemesi-matriks arayüzeyini iyileştirmek amacı ile işleme tabi tutulur. Yüzey modifikasyonu sayesinde takviye malzemesinin partikülleri arasındaki etkileşimini zayıflatarak aglomerelerin oluşumu önlemiş olur. Bu da takviye maddesinin matriks içerisindeki dağılımını iyileştirir sonuç olarak polimer kompozitin mekanik özelliklerini geliştirilmiş olunur.

Takviye malzemesinin yüzey modifikasyonu takviye malzemesinin serbest yüzey enerjisini değiştirir. Takviye malzemesi- matriks ve partikül-partikül etkileşimini belirleyen takviye malzemesinin serbest yüzey enerjisidir. Takviye malzemesi-matriks etkileşimi, bağlanma ve bileşenlerin birleşme eğilimine bağlıdır. Bu etkileşim, kompozitin akma gerilimini, çekme mukavemetini ve darbe dayanımını etkiler. Partikül- partikül etkileşimi agregasyon oluşumunu belirler. Her iki etkileşim yüzey modifikasyonu ile iyileştirilir.

Yüzey modifikasyonu polimer- takviye malzemesi etkileşimine göre 2 gruba ayrılır; reaktif muamele ve reaktif olmayan muamele. Takviye malzemesinin modifikasyonu moleküller arası zayıf etkileşim ile sağlanıyorsa reaktif olmayan muamele, güçlü etkileşim ile sağlanıyorsa reaktif muamele diye adlandırılır [19].

1.2.1.a) Reaktif Olmayan Muamele

Takviye malzemesini reaktif olmayan muameleye tabi tutulması hem partikül-partikül etkileşimi hem partikül-matriks etkileşimi için çoğunlukla kullanılmaktadır. Modifiye edilmemiş takviye malzemeleri yüksek serbest yüzey enerjisine sahipken polimerlerin serbest yüzey enerjileri düşüktür. Takviye malzemelerin yüzey enerjilerinin yüksek olması hidrofilik karakterleri ile ilişkilidir. Yağ asitleri gibi yüzey aktif ajanlar ile yüzey muamelesi yaparak hidrofobik karakterleri arttırılır. Reaktif olmayan muamele takviye malzemesi ve yüzey modifiye ajanı arasında gerçekleşen asit- baz reaksiyonu ile gerçekleşir. Yağ asitlerinin polar (-COOH) fonksiyonel grupları ile reaksiyona giren takviye malzemesinin yüzeyinin serbest yüzey enerji azalmış olur. Takviye malzemesinin Serbest yüzey enerjisinin azalması takviye malzemesinin matriks tarafından ıslanabilirliğini arttırır. Reaktif olmayan muamele sadece takviye malzemesi ve matriks arasındaki yüzeydeki Van der Waals kuvvetlerini modifiye eder. Bu tip muamele agregasyonu azaltır, homojenliği sağlar ve üretimi sürecini kolaylaştırır fakat matriks- takviye malzemesi arasındaki etkileşimi azaltır [20].

Ayrıca anyonik ve katyonik hidrofobik ajanlarda reaktif olmayan muamele için kullanılmaktadır. Bunlar, yağ asitlerinin amin tuzları gibi ajanlar, takviye malzemesinin yüzeyini monomoleküler olarak kaplarlar [21].

1.2.1.b) Reaktif Muamele

Takviye malzemesinin serbest yüzey enerjisi, yüzeyine organik bileşenler bağlanması sonucu düşürülür. Reaktif bağlayıcı ajanlar (silan, titanat) polimerin ve takviye malzemesinin grupları arasında kovalent bağ oluşturabilirler.

1.2.2. Polimerin Modifiye Edilmesi

Polimerlerin yüzey karakteri bağlanma ve arayüzey özelliklerini belirler. Bunlar teknolojik uygulamaları etkileyen ana faktörlerdir. Polimerin yüzey modifikasyonu takviye malzemesi ile uyumu artar. Plazma teknolojisi, korona deşarjı, iyon ışını irradyasyonu polimerlerin yüzey modifikasyonunda kullanılan bazı yöntemler. Bu yöntemler ile polimerin yüzeyi okside edilir ve aktive edilir[8,10].Yapılan çalışmalarda yüzeyi modifiye edilmiş polimer ile üretilmiş kompozitlerin daha yüksek uzama yüzdeleri verdikleri ve daha iyi mekanik özelliklere sahip oldukları görülmüş [23].

1.2.3. Sisteme Elastomer İlave Edilmesi

Polimere veya partiküller ile takviye edilmiş polimer sisteme elastomerlerin ilave edilmesi ile darbe direncinde iyileşme sağlanır. Partiküller ile takviye edilmiş polimer sistemde elastomer takviye malzemesini sarar. Oluşan üçlü kompozitin dayanıklılığı ve tokluğu artar [24].

1.3. Takviye Malzemelerinin Yüzey Modifikasyonu

Ara yüzey etkileşimleri geliştirmek için genellikle takviye malzemesinin yüzeyi işleme tabi tutulur. Takviye malzemesinin modifikasyonu yüzeyinin bağlayıcı ile fonksiyonel gruplar kazanması sonucu, yüzeyinin polimer ile uyumlu gelmesi ile sağlanır. Takviye malzemesinin yüzey modifikasyonu ile partiküller arası etkileşim azaltılır ve böylelikle aglomerasyon oluşumu da engellenmiş olunur. Partiküller ile takviye edilmiş polimer kompozitlerde yüzey modifikasyonu için bağlayıcı ajanlar ve yüzey aktif maddeler kullanılır. Sistem için uygun yüzey modifiye ediciyi seçmek önemlidir [25].

Takviye malzemesinin yüzeyinin modifikasyonu hidrofobik karakter kazandırır ve nem emilimini azaltır. İnorganik takviye malzemeleri yüzeylerinde çoğunlukla hidroksil grupları vardır. Bu da yüksek enerjisine sahip partiküllerin rahatça atmosferdeki nemi kendilerine bağlamalarına sebep olur. İnorganik

takviye malzelerinin hidrofilik karakterlerinden dolayı ara yüzeyde atmosferik su toplanır ve polimer matrikse difüze olur. Bunun sonucu olarak nemli bir atmosfere maruz kalan takviye malzemesi/termoplastik ara yüzeyindeki bağlar zayıflar ve kolayca bozular. Bu yüzden partiküller bağlayıcı ajan ile modifiye edilir ve hidrofobik karakter kazandırılır.

Polimerler, organik malzemeler ve proses esnasında yüzeylerinin inorganik malzemeler ile kaplanabilmesi zordur. Kompozitten beklenen özellikler partiküller aglomere halde iken sağlanamaz. Yüksek performans yalnızca takviye malzemesinin polimer tarafından başarılı bir şekilde ıslatılması sonucu elde edilir. Bağlayıcı ajanlar birbirlerinden farklıdır. Bağlayıcı ajanlar takviye malzemelerinin yüzey gerilimlerini azaltarak partiküllerin polimer uyumunu geliştirir. Yağ asitleri veya stearik asit ile modifiye edilen partiküller polaritelerinin değişmesi sonucu polimer ile uyumlulukları artırılırken bifonksiyonel molekül olan bağlayıcı ajanlar sahip oldukları organik ve inorganik uçlar ile polimerin ve inorganik takviye malzemesi arasında kimyasal bağ kurar. Bir çok bağlayıcı ajan partikül takviyeli termoplastik kompozit sistemlerde kullanılmıştır [26].

1.3.1. Bağlayıcı Ajanlar

Bağlayıcı ajanlar organik ve inorganik uçlara sahip bifonksiyonel moleküllerdir. Polimer- takviye malzemesi arayüzeyindeki bağlanmayı kuvvetlendirerek nihai kompozitin kimyasal dayanımını artırır, mekanik özelliklerini iyileştirir. Yaygın olarak kullanılan bağlayıcı ajanlar silan ve titanat gibi sahip oldukları kimyasal kompozisyon sayesinde hem takviye malzemesinin yüzeyi ile hem polimer yüzeyi ile reaksiyona giren bileşiklerdir.

Bağlayıcı ajanın kompozitin özelliklerini geliştirmesinde birçok mekanizma etkili olmaktadır:

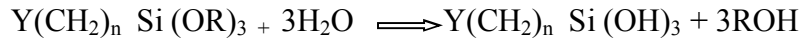
- Zayıf bağlı tabakalar : Bağlayıcı ajanlar zayıf bağlı tabakaları yok eder.
- Deforme olabilen tabakalar : Bağlayıcı ajanlar tok ve esnek tabakalar üretir.

- Sıkı tutunmuş tabakalar : Bağlayıcı ajanlar, yüksek oranda çapraz bağlanmış arafaz bölgeleri oluşmasını sağlar.
- İslanabilirilik : Bağlayıcı ajanlar polimer ve takviye malzemesi arasında ıslanabilirliği artırır.
- Kimyasal bağ yapma : Polimer ve dolgu malzemesi arasında kovelant bağ oluşumunu sağlar.
- Asit-baz etkisi : Bağlayıcı ajanlar takviye malzemesinin yüzey asiditesini ayarlar.

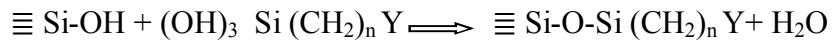
1.3.1.a) Silan Bağlayıcı Ajan

Silan bağlayıcı ajanın genel formülü $Y(CH_2)_n Si (OR)_3$ olup burada R genellikle metil, etil veya isopropil olurken Y ise polimer ile etkileşime giren amino, merkaptan veya vinil gibi fonksiyonel gruplardır. Fonksiyonel grupların polimer ile uyumu ve reaktivitesi önemlidir. Modifikasyon reaksiyonu şu şekildedir [27]:

Hidroliz reaksiyonu



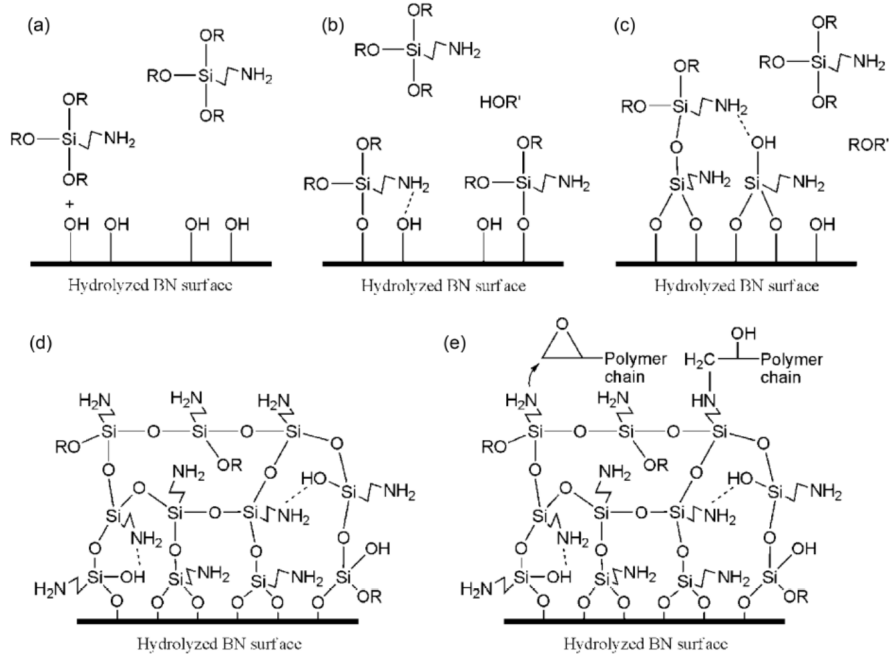
Kondansasyon reaksiyonu



Silan bağlayıcı ajanının hidrolize olan grubu çoğunlukla su ile hidrolize edilirken bazen katalist olarak sisteme asit veya baz eklenir. Sisteme suyun eklenmesi en önemli parametredir. Su molekülleri hidrolizi sağlar ve silanoller ($\equiv Si-OH$) oluşturur. Sonrasında silanoller kombine olur, 2 silane molekülü arasında siloksan bağları ($\equiv Si-O-Si \equiv$) yapar. Silanol grupları kondense olup, kurutma şartlarına ve muamele zamanına bağlı olarak siloksan grupları oluşturur. Siloksan gruplarının oluşumu bağlayıcı ajanın takviye malzemesi ile bağ yapmasını sağlar [28].

Bağlayıcı ajanın fonksiyonel grupları kompozit arafazını güçlendirmek için fiziksel veya kimyasal olarak bağlanabilir. Şekil 1.3.1.a'da takviye malzemesine bağlanmış olan siloksanların polimer ile kombinasyonu şematik

olarak görülmektedir. Bağ oluşum mekanizması birçok etkene bağlıdır. Bunlar; ortamın pH' ı ,polimer ve organosilanın termodinamik uyumluluğu, sıcaklığa bağlı olan hidroliz ve kondansasyon tepkimeleri, sıcaklığa bağlı olan polimer zincirlerinin düğümlenmemiş olması (nüfuz etmenin iyileşmesi için) ve polimer ile silan fonksiyonel grupların kovalent bağ ile bağlanması için gerekli aktivasyon enerjisidir.



Şekil 1.3.1.a) Takviye malzemesine bağlanmış olan siloksanların polimer ile kombinasyonu şematik olarak gösterimi [29].

Yüzeyi silan ile modifiye edilmiş inorganik takviye malzemesi ile organik polimerin arayüzeyinde bağlanmayı kuvvetlenmesi aşağıdaki durumlar sayesinde sağlanır;

1. Takviye malzemesinin polimer tarafından ıslanmasını iyileştirerek.
2. İnorganik takviye malzemesi ve organik polimerin uyumluluğunu arttırarak.
3. Yüzeyi modifiye edilmiş inorganik takviye malzemesi ile polimer arasında hidrojen bağı oluşturarak.
4. Yüzeyi modifiye edilmiş inorganik takviye malzemesi ile polimer arasında çift kovalent bağ oluşturarak.

Tablo 1.3.1.a) Polimer türleri için kullanılan silan türleri [30].

Structure	Functionality	Abbreviation	Target matrix
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-NH_2^a$	Amino	APS	Epoxy Polyethylene Butyl rubber Polyacrylate PVC
$(RO)_3Si-CH=CH_2$	Vinyl	VTS	Polyethylene Polypropylene Polyacrylate
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-OOC(CH_3)C=CH_2$	Methacryl	MPS	Polyethylene Polyester
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-SH$	Mercapto	MRPS	Natural rubber PVC
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-O-CH_2CHCH_2O$	Glycidoxy	GPS	Epoxy Butyl rubber Polysulfide
$R_2-Si-Cl_2$	Chlorine	DCS	Polyethylene PVC
VTS grafted plastics	Vinyl	VSPP VSPE	Polypropylene Polyethylene
$(RO)_3Si-R^v-N_3^b$	Azide	ATS	Polypropylene Polyethylene Polystyrene
$(RO)_3Si-(CH_2)_{15}CH_3$	Alkyl	HDS	Polyethylene Natural rubber

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan I22- 19T ürün kodlu 0.917g/cm^3 yoğunlukta, 17 g/10d erime akış hızı olan granül formda alçak yoğunluk polietilen (AYPE) PETKİM Petrokimya Holding A.Ş. ‘ den tedarik edilmiş ve takviye elemanı olarak kullanılan hekzagonal bor nitrür (hBN) tozları ise Bor Teknolojileri ve Mekatronik San. Tic. Ltd. Şti. (BORTEK) firması ile ortak geliştirilmiştir. Alçak yoğunluk polietilen polimerin graft işlemi için kullanılan molekül ağırlığı 130.14 g/mol, yoğunluğu ise 1.069 g/cm^3 olan 2- hidroksietil metakrilat (HEMA) kimyasalı ve bu reaksiyonun başlatıcısı olarak kullanılan molekül ağırlığı 242.23 g/ mol, yoğunluğu 1.334 g/cm^3 olan benzoil peroksit (BOP) Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Üretilen BNNS’lerin yüzey kaplaması için kullanılan 14.23 g/ mol molekül ağırlığında viniltrimetoksi silan (VTS) ise Merck Chemicals’ dan satın alınmıştır.

2.2. Yöntemler

2.2.1. Mikro Hekzagonal Bor Nitrür Sentezi

Başlangıç tozu olarak kullanılacak olan mikro hekzagonal bor nitrür tozu BORTEK firmasınca geliştirilmiştir. Bu kapsamda, aglomere tane boyutu, D50 değeri yaklaşık 7-30 mikrometre arasında değişen hekzagonal bor nitrür tozu, bor oksidin nitrülenmesiyle elde edilmektedir.

Nano tabakalı bor nitrür sentezi için kullanılacak başlangıç mikro bor nitrür tozu eldesi amacıyla ilk işlem olarak ham bor nitrür tozunun tane boyutunu küçültmek amacı ile öğütme işlemi yapılmaktadır. hBN plakaları kendi içlerinde kuvvetli kovalent bağla bağlı iken plakalar arasında zayıf Van der Waals bağı mevcuttur. Üretim sırasında öğütme işlemi, plakalar arasındaki bağları kopararak birbirinden ayırmak için yapılmaktadır. Bor nitrür tozu içinde bulunan herhangi

bir impürite fazının uzaklaştırılması amacıyla liç uygulanmaktadır. Liç işleminde kullanılan sulu asit çözeltisinin ürün içindeki impürite fazlar üzerinde etkili olması beklenmektedir. Liç işlemi sonrası elde edilen tozlar ısıtılarak tabi tutularak ısıtma işlemi sonrası elde edilen hekzagonal bor nitrür tozu, projede kullanılacak nihai tane boyutuna erişmesi için son olarak planetary değirmende öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Üretim aşamalarını gösteren akım şeması Şekil 2.1.1.'de verilmiştir.



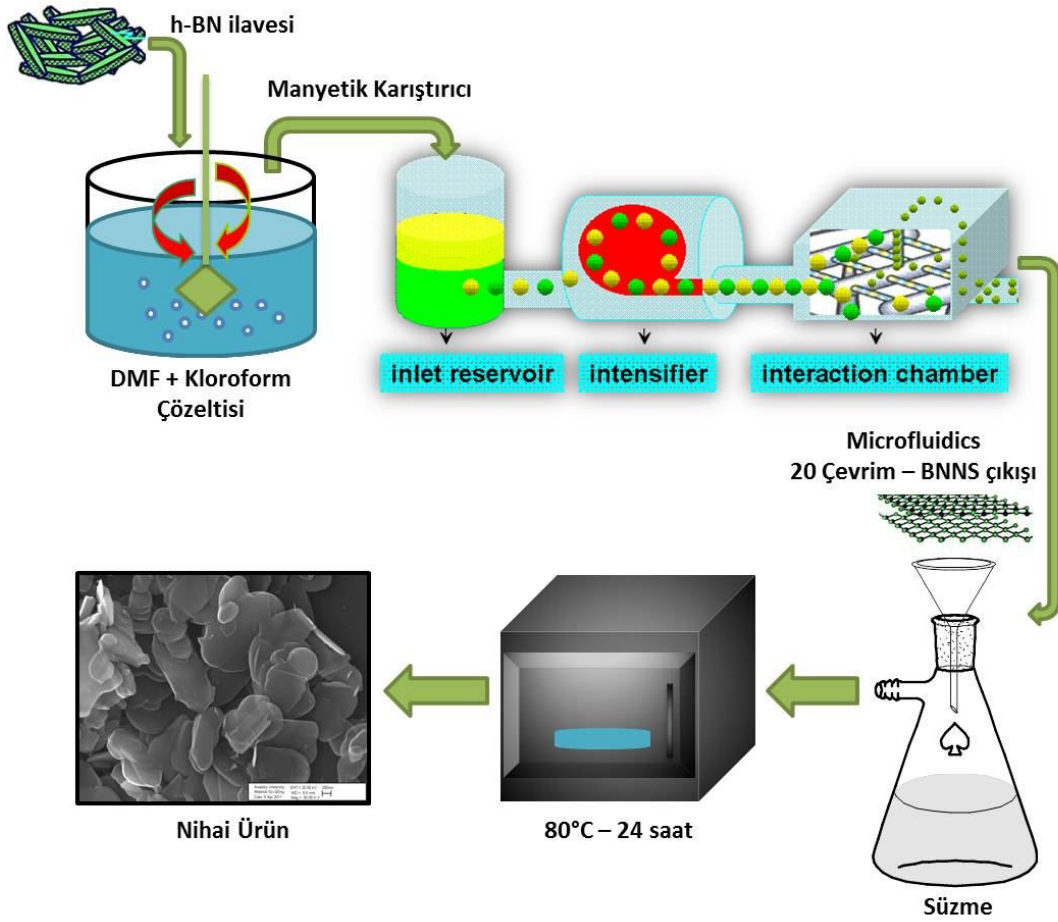
Şekil 2.1.1. Hekzagonal Bor Nitrür Üretimi Akım Şeması

2.2.2. Nano Tabakalı Hekzagonal Bor Nitrür Üretimi

Özel olarak dizayn edilmiş uyguladığı yüksek basınç sayesinde yüksek kayma oranı uygulayan sıvı mikro işlemci (microfluidics) düzgün bir şekilde sıvı süspansiyonları birbirinden ayırmakta, nanopartiküllerin ortamda homojen dağılımları sağlamakta ve ortamda aglomere olmuş nanopartiküllerin dağılmasını sağlamaktadır. Bunlara ek olarak tabakalı yapıya sahip nano boyuttaki partiküllerden nano boyutta tabaka üretimi yapılabilmektedir. Hekzagonal bor nitrür tabakalı bir yapıya sahiptir. B ve N atomları kendi aralarında kovalent bağ ile bağlı olmasına rağmen, plakalar arasındaki bağ zayıf Van der Waals bağıdır. Yüksek kayma oranı uygulayan işlemci (microfluidics) ile plakalar birbirinden ayrılabilir. Uygulanan yüksek basınç ile Van der Waals bağları kırılır. Plakaları birbirinden ayırmak için geleneksel yöntemler olarak sonikatör veya mekanik karıştırıcılar kullanılabilir ancak daha önce de bahsedildiği üzere yüksek kayma oranına sahip bir mikro işlemci kullandığımız takdirde elde edeceğimiz kayma oranı geleneksel yöntemlerden binlerce kat daha fazla olacaktır. Başlangıç tozu olan mikro boyutlu hekzagonal bor nitrür tozu, dağıtıcı olarak kullanılan DMF ve kloroform ile (ağırlıkça 6:1) süspansiyon hazırlanmıştır.

300 ile 400 mikro metre arasında olan hekzagonal bor nitrür tozlarının aglomere yapısını açmak, tane boyutunu düşürmek ve hekzagonal bor nitrür

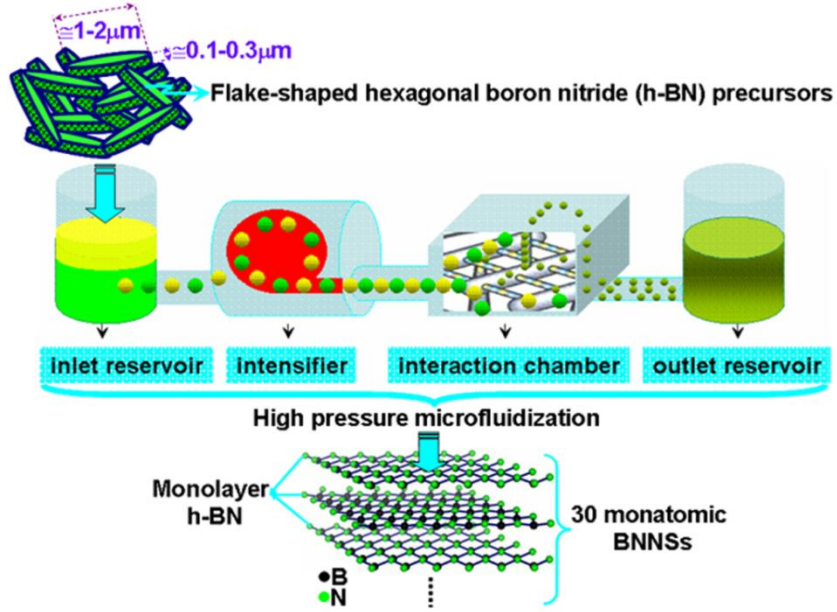
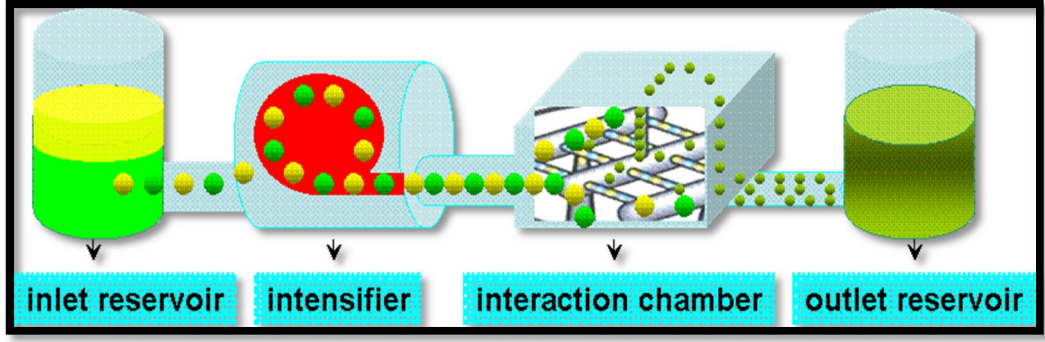
plakalarını birbirinden ayırmak ve BNNS elde etmek amacıyla, dağıtıcı olarak dimethylformamide (DMF) ve kloroformdan oluşan bir çözelti hazırlanmaktadır. Bu çözeltide sırasıyla ağırlıkça %94, %1, %5 DMF, kloroform ve hBN kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci cihazından 20 çevrim olmak üzere geçirilmiş, ardından süzülerek, 80°C’de 24 saat bekletilerek DMF ve kloroformun yapıdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu işleme ait işlem şeması Şekil2.2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2.2. Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci ile BNNS Eldesi Akım Şeması

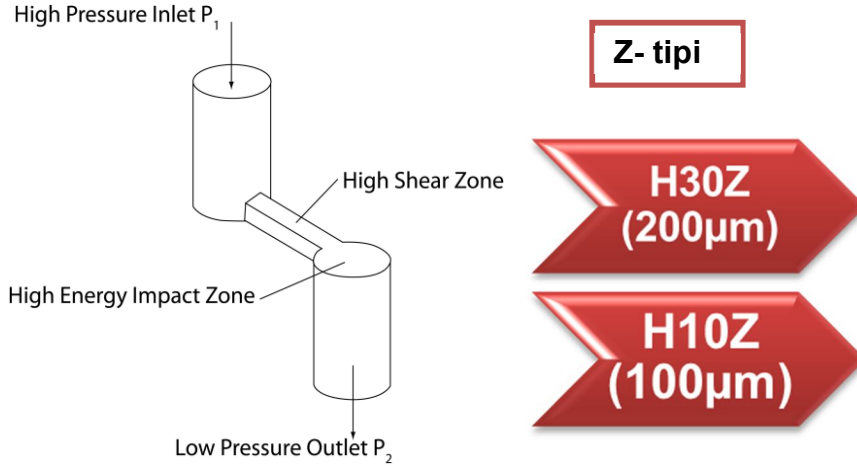
2.2.3. Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci (Microfluidizier)

Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci devam edebilen proses karakteristiği ile tane deaglomerizasyonu, dağılımı ve boyut küçülmesi için oldukça kullanışlı bir cihazdır. Bu gelişmiş teknik, ilaç ve biyoteknoloji sanayinde, nano parçacıkların bir solüsyon içerisinde çok homojen bir şekilde dağılması, bakteri veya hücrenin parçalanması, ilaç enkapsulasyon işlemleri için son birkaç yıldır başarıyla uygulanmaktadır. Bu çalışmada bu teknik bir nano dolgu maddesini polimer veya organik bir çözücü içerisinde dağıtmak için kullanılmaktadır. Şekil2.2.3.a'da yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemcinin çalışma prensibi şematik olarak verilmektedir. Çoklu faza sahip olan başlangıç ürünü, işlemcinin giriş rezervuarına konulur. Basınç hızlandırıcı pompa, yüksek basınç yaratarak (2069 bara kadar), ürünü etkileşim bölmesine yaklaşık 400 m/s'ye varan bir hız ile ulaştırır. Bu dar bölmenin içerisinde, ürün insan saçı kadar ince olan değişik geometrilerdekimikro kanallara ayrılarak akışını sürdürür. Daha sonra ise, ürüne tekrar bir araya gelmesi yönünde bir kuvvet uygulanır ki bu kuvvet herhangi bir homojenizatör, sonikatör veya mekanik karıştırıcının uygulayabileceği kuvvete oranla çok daha fazla darbe ve kayma oranı uygulayabilen bir kuvvettir. Son kısımda ise, bitmiş ürün gerekliyse efektif olarak soğutulur ve çıkış rezervuarından toplanır. Belirtmekte fayda var ki, çoklu bölme veya mikro bölmeleri paralel şekilde yerleştirerek oluşturulan sistem, tutarlı sonuçlara ulaşabilmek açısından çok daha faydalı olacaktır. Çalışmada kullanılan etkileşim bölmesinin şematik yapısı ve mikro kanal tipi Şekil2.2.3.a'da verilmiştir. Bu nedenle, bu çalışmada, bu tekniğin yüksek verime sahip olduğu ve büyük ölçekte, birkaç tabakalı bor nitrür nano tabakaları üretmede etkili olacağı belirlenmiştir.



Şekil 2.2.3.a Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci (Microfluidizier)

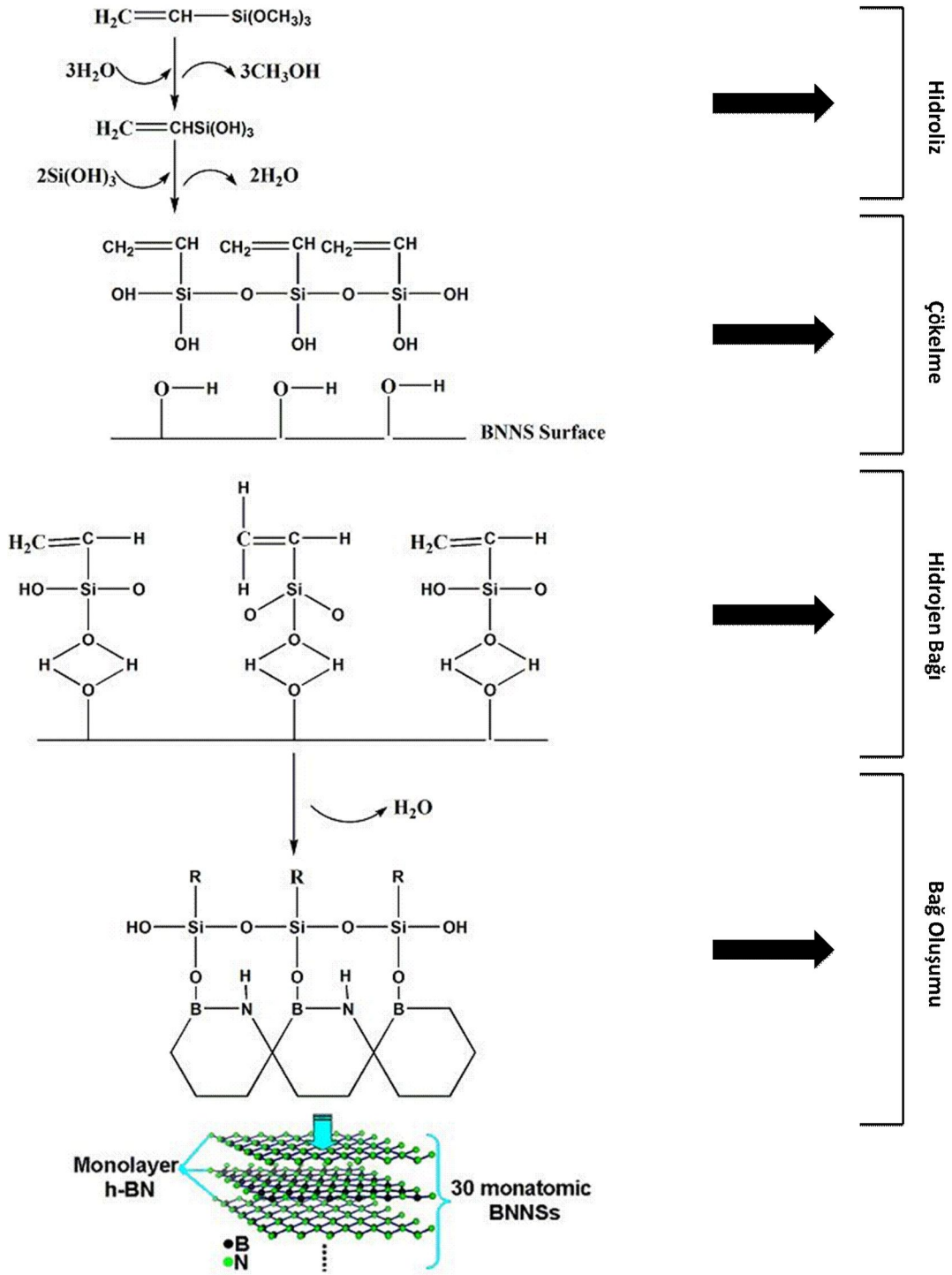
Prosesin optimum parametrelerini belirlemek için, bölme tipi, bölge büyüklüğü, işlem basıncı, malzemeye uygulanan çevrim sayısı olmak üzere toplamda dört temel değişken bulunmaktadır. Bu değişkenler proses sürecinde harcanan toplam enerjiyi, tane boyut küçülmesini, proses süresini belirleyen, prosesin istenilen parametreler doğrultusunda ilerlemesini sağlayan değişkenlerdir. Ayrıca yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden geçirilecek olan hekzagonal bor nitrür içeren süspansiyonların, proses sürecinde, sıcaklıklarının artmaması, herhangi bir aşırı ısınmadan kaynaklanacak bir problemin yaşanmaması için sistem su ile soğutulmakta, sıcaklık artışı devam eden prosesin çevrim aşamalarında engellenmektedir. Şekil2.2.3.b'de ise bu çalışmada kullanılan etkileşim çemberinin geometrik konfigürasyonunu verilmiştir.



Şekil 2.2.3.b. Etkileşim Çemberi Geometrik Yapısı

2.2.4. Tabakalara Ayrılmış Hekzagonal Bor Nitrür Silanlama Prosesi

Başlangıç tozu olan hekzagonal bor nitrür (hBN) tozundan tabakalarına ayrılmış bor nitrür (BNNS) elde etmek amacıyla yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci kullanılmıştır. Başlangıç tozu olarak kullanılan hBN'in dağıtılmasının ardından, oldukça ince katmanlı büyük plaka boylarına sahip bor nitrür nano tabakaları elde edilmiştir [43]. BNNS tozlarının silanlanmasının temel amacı, kullanılacak olan polimer matriks ile katkı malzemesi olan BNNS'in arasındaki uyumluluğu arttırmak, buna ek olarak da matriks-katkı malzemesi arayüzeyini uygun hale getirmektir. Şekil 2.2.4.a'da çalışmada izlenen silan yüzey modifikasyon süreci gösterilmektedir.

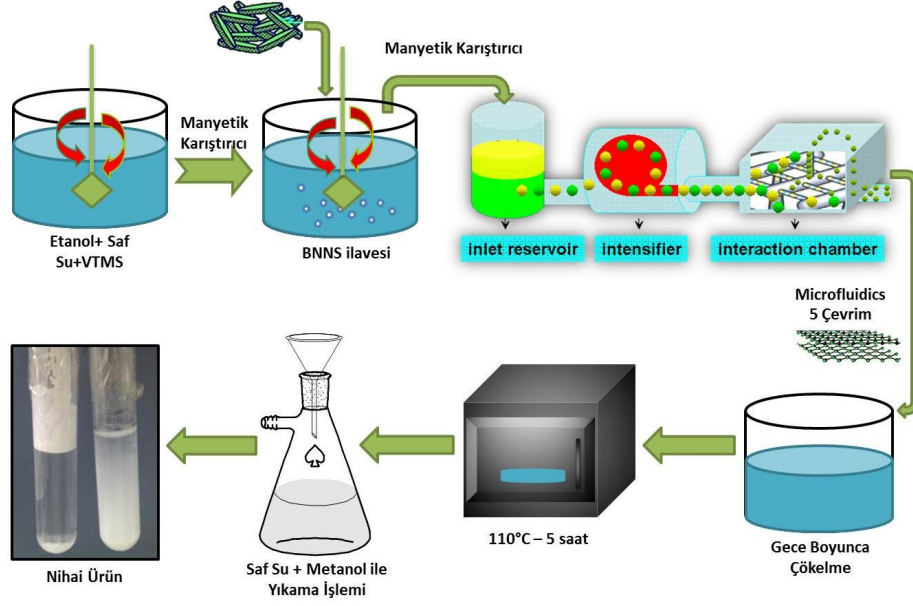


Şekil 2.2.4.a Silanlama prosesinin şematik gösterimi

Etanol ve saf su karışımından hazırlanan solüsyon pH değerinin 4 olması amacıyla sülfirik asit kullanılarak hazırlanmıştır. Bu aşamayı izler olarak, silan bağlayıcı ajanı yüzdesi belirtilen formül ile hesaplanmıştır:

$$X = \left(\frac{A}{\omega}\right) f \quad (1)$$

Eşitlikte, X katkı malzemesi olarak kullanılacak malzemenin yüzeyinin tamamen kaplanabilmesi için gerekli olan silan bağlayıcı ajanının miktarını (gram cinsinden), f katkı malzemesi miktarını (g), A BNNSs'in yüzey alanını (m²/g), ω silan bağlayıcı ajanının (VTS) ıslanma yüzeyini belirtmektedir [47]. Bu aşama sonrasında, solüsyona eklenecek olan VTS miktarı BNNSs'inağırlıkça %3'ü olarak belirlenmiştir. Solüsyon manyetik karıştırıcıda 15 dakika boyunca 50°C'de hidroliz aşamasının gerçekleşmesi için karıştırılmış, bu aşamadan sonra ise 5 gram BNNSs sisteme ilave edilmiş ve karıştırma işlemi aynı sıcaklıkta 1 saat kadar daha devam ettirilmiştir. Homojen bir karışım elde etmek amacıyla, yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden katkı malzemesi silan bağlayıcı ajan karışımı 5 çevrim olmak üzere geçirilmiştir. BNNSs yüzeyi ve silan bağlayıcı ajan arasında hidrojen bağlarının oluşması için, yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden alınan solüsyon bir gece boyunca oda sıcaklığında kondanse edilmiştir. Kondanse işleminin ardından, solüsyon filtreden geçirilerek, etüvde 110°C'de 5 saat boyunca uçucuların uzaklaştırılması ve siloksan ağının oluşması için kütleme işlemine tabii tutulmuştur. Etüvden alınan son ürün, birkaç kez saf su ve metanol ile yıkanmıştır. Metanol, BNNSs yüzeyine kimyasal olarak değil, sadece fiziksel olarak bağlanan silan bağlayıcı ajan moleküllerini ortadan kaldırdığı için kullanılmıştır [48]. Şekil2.2.4.b silan modifikasyonu prosesi akım şeması verilmektedir.



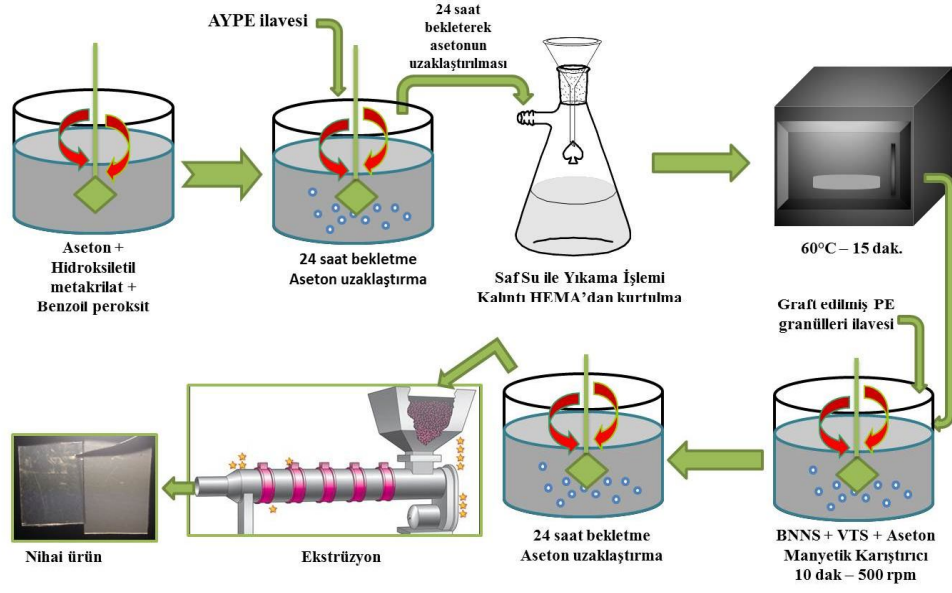
Şekil 2.2.4.b. Silanlama süreci akım şeması

2.2.5. Nano Tabakalı Bor Nitrür (BNNS) Takviyeli Alçak Yoğunluk Polietilen (AYPE) Nanokompozit Filmlerin Üretimi

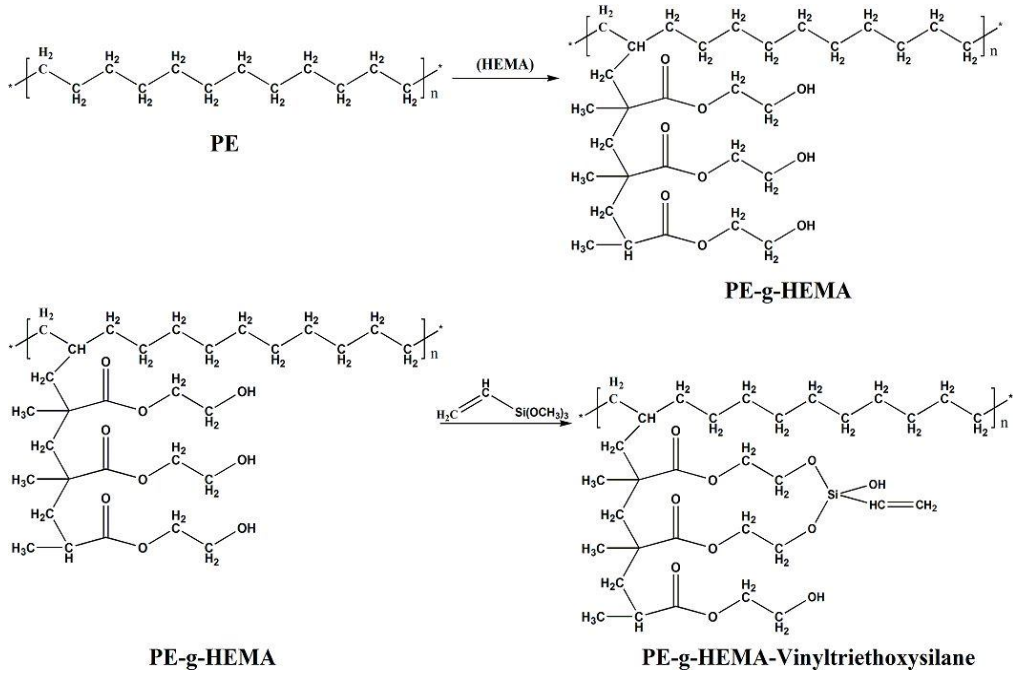
2.2.5.a) Polietilen Polimerin Graft Edilmesi

Polietilen düşük fiyatına bağlı olarak piyasada en yaygın kullanılan kısmi kristal termoplastik malzemelerden birisidir. Besin kapları ve sera filmleri polietilen malzemelerin kullanıldığı yerlere örnektir. Hekzagonal bor nitrürün eksfloasyonu sonucu elde edilen nano tabakalı bor nitrür (BNNS), polimerlerin bariyer, ısıl ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için potansiyeli son derece yüksek bir dolgu maddesidir.

Fakat nihai üründe istenilen özelliklere ulaşılması takviye elemanının kuvvetli bir şekilde polimer matriks ile etkileşimine bağlıdır. Bu da polimer matriksin modifiyesine ve takviye elemanının bağlayıcı ajan ile muamele edilmesi ile sağlanabilir. Çalışmamızda polietilen, silan kimyasalı ile muamele edilmiş BNNS tozlarının yüzeylerinin hidrofobik karakteri ile uyumlu olan 2 - hidroksietil metakrilat (HEMA) monomeri ile graft edilmiştir. Böylelikle yüzeyleri silan ile modifiye edilmiş BNNS'lerin AYPE matriks ile etkileşimleri modifiye prosesi için Şekil 2.2.5.1.a'daki süreç izlenmiştir.



Şekil 2.2.5.a) a. Polietilen filmlerin graft edilmesi akım şeması



Şekil 2.2.5.a) b. PE'nin graft edilme sürecinin şematik gösterimi

Aseton (40 mL.) içerisinde çözülmüş hidroksietil metakrilat (ağ. AYPE' nin % 10 'u kadar) ve başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksit (0.15 mmole) çözeltisine AYPE granülleri (20 g.) eklenerek asetonun uçması için 24 saat bekletilmiştir. Asetonun ortamdaki uzaklaşmasından sonra kalıntı HEMA'dan kurtulmak için granüller saf su ile yıkanmış ve kurumaları için 60°C' de etüvde 15 dak. bekletilmiştir. Daha sonra 10 dakika boyunca 500 rpm'de karıştırılan 100 µL. viniltrimetoksisilan (VTS) ve 0.2 g. BNNS içeren aseton karışımına graft edilmiş polietilen granülleri eklenmiş ve 24 saat asetonun ortamdaki uzaklaşması için bekletilmiştir. Bunun sonunda elde edilen karışım graft kopolimerizasyon reaksiyonu gerçekleşmesi ve kompaund eldesi için ekstrüzyona beslenmiştir.

2.2.5.b) Ekstrüzyon Prosesi

Üretilen nano tabakalı bor nitrid (BNNS) tozlarının yüzeyinin VTS kimyasalı ile modifiye edilmesinin etkisi, AYPE 'nin graft edilmesinin etkisi ve BNNS' lerin bünyedeki miktar değişiminin nanokompozit filmlerin ısı ve mekanik özelliklerine etkisini incelemek amacıyla 8 farklı numune hazırlanmıştır. Tablo 2.2.5.2'de nanokompozit filmlerin kompozisyonu görülmektedir.

Tablo 2.2.5.b) Numunelerin Kompozisyonları

Numune	Kompozisyon
Numune 1	HEMA-graft AYPE
Numune 2	AYPE
Numune 3	HEMA-graft AYPE/ ağ. % 1 BNNS
Numune 4	AYPE/ağ. % 1 BNNS
Numune 5	AYPE/ağ. % 1 BNNS
Numune 6	HEMA-graft AYPE/ ağ. % 1 BNNS-VTS
Numune 7	HEMA-graft AYPE/ ağ. % 0.5 BNNS-VTS
Numune 8	HEMA-graft AYPE/ ağ. % 0.3 BNNS-VTS

2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ile graft edilmiş ve edilmemiş, granüller halinde alçak yoğunluk polietilen (AYPE) ve ağ. % 0.3, 0.5, 1 silan kimyasalı ile modifiye edilmiş ve edilmemiş BNNS içeren değişen kompozisyonlardaki nanokompozit filmler, film aparatı monte edilmiş tek basamaklı eriyik karıştırma yöntemi ile, çift vidalı tek seferde 15 g. numune alan DSM marka mini-ekstruder ile üretilmiştir. Ekstrüzyon ile alçak yoğunluk polietilen filmlerin üretimine ait fotoğraflar Şekil 2.2.5.2’de verilmektedir.



Şekil 2.2.5.b. Ekstrüzyon ile film üretimine ait deney fotoğrafları

Tüm numuneler, vida hız kontrol modunda, 40 rpm vida hızında ekstrüzyona manuel olarak beslenmiştir. Sıcaklık 130°C’de 30 dakika tutulduktan sonra vida hızı 60 rpm, sıcaklık 150°C’ye çıkarılarak 10 dakika daha tutulduktan sonra kuvvet kontrol moduna alınıp, kuvvet 1250 N.’da, vida hızı 25 rpm ve sıcaklık 110°C’ye düşürülerek film çekme işlemi yapılmıştır. Film çekme aparatının numuneyi soğutmaya yarayan ilk silindiri 180 speed, numune kalınlığını belirleyen ikinci silindir ise 80 torque’da olarak ayarlanmıştır. Proses süresinde başlangıç sıcaklığı olarak düşük vida hızı ve sıcaklık seçilmesin sebebi

AYPE'nin HEMA monomeri ile grafit edilme reaksiyonunun bu aşamada gerçekleşmesidir. Üretim parametreleri nanokompozit filmlerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkileyeceğinden tüm numuneler için koşullar sabit tutulmuştur. Filmlerin ortalama kalınlıkları 0.2 mm'dir.

2.3. Üretilen Bor Nitrür Nano Tabakaları Karakterizasyon Yöntemleri

2.3.1 Morfolojik Karakterizasyon

Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci (Microfluidics) tekniği kullanılarak başlangıç tozu olan mikro hBN' dan bor nitrür nano tabakaları elde etme sonuçlarını analiz etmek amacı ile SEM (Zeiss Supra VP 50) ve TEM-EDX-STEM-PEELS (Jeol 2100F) esaslı analitik ve kristalografik teknikler kullanılmıştır. Ayrıca üretilen BNNS'lerin silan kimyasalı ile modifiye edilmelerinden sonra morfolojik karakterizasyonları için ve %1 silansız BNNS ilaveli polietilen filmlerin morfolojik karakterizasyonları için de yine TEM cihazı kullanılmış ve görüntüler alınmıştır.

2.3.2 X-ışını Difraktometre (XRD) Analizi

BNNS ve silanlanmış BNNS tozlarındaki morfolojik değişimler göz önüne alınarak, partiküller X-ray difraktometresi (XRD, rigaku RINT 2200, Japan) cihazı ile, nikel filtreli CuK α radyasyonu kullanılarak 10° ile 60° 2 θ dereceleri arasında 2°/dak tarama hızında, 40 kV ve 30 mA altında analiz edilmiştir.

2.3.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Silan modifiyeli ve modifiyesiz BNNS'lerin kütle kaybı farkları ile silan modifiyesinin analizini yapmak amacıyla, termal gravimetrik analiz (TGA) analizi, TGA Q 500 – TA Instrument cihazı kullanılarak N₂ ortamında gerçekleştirilmiştir. Analiz, modüle – standart metod – modüle her 200 saniyede +/- 5°C ve 10°C/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Analizler 20-25 gram arasında hazırlanan numuneler ile 800°C'ye çıkılarak gerçekleştirilmiştir.

2.3.4. Temas Açısı Ölçümü

Temas açısı ölçümü, malzemelerin ıslanabilirlik seviyesini belirlemek için kullanılan bir metottür. Üretilen silanlı ve silansız BNNS'lerin hidrofilik ve hidrofobik karakterlerini analiz etmek amacıyla, temas açısı ölçümü için de Attension Tensiometer cihazı kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında, sıvı olarak saf su kullanılarak, sabit damla hacminde, statik temas açısı test metodu ile gerçekleştirilmiştir.

2.4. Polimer Kompozit Filmlerin Analiz Yöntemleri

Termal analiz, malzemelerin davranışlarını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak araştırmak amacı ile başvurulan bir yöntemdir. Polimer kompozit çalışmaları için kullanılan çeşitli termal analiz teknikleri vardır. Polimer kompozitlerin termal özelliklerini incelemek için diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termal gravimetrik analiz (TGA), dinamik mekanik analiz (DMA) kullanılan en yaygın tekniklerdir . Diferansiyel taramalı kalorimetri polimerlerin kristalleşme çalışmalarında kullanılırken, termal gravimetrik analiz termal bozunma çalışmalarında kullanılır. Dinamik mekanik analiz ise polimerlerin viskoelastik özelliklerini incelemek için kullanılır.

2.4 a) Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termal gravimetrik analiz (TGA) basit ve en eski tekniklerden biridir. TGA, numunedeki sıcaklığa bağı kütle kaybını verme temeline dayanmaktadır. Numunenin dekompozisyon ve termal kararlılığını karakterize etmek için kullanılır. Alçak yoğunluk polietilen nano tabakalı bor nitrür nanokompozitlerin TGA ile karakterizasyonu, bozunma kinetiği ve numunelerin kütle kayıpları ile ilgili bilgi verecektir.

2.4 b) Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri polimerde gerçekleşen erime, kristallenme, bozunma ve camsı geçiş gibi dönüşümleri belirlemekte kullanılır. Ayrıca polimerlerin ısı kapasitesi, kristallenme derecesi, kinetik parametreleri ve oksidatif kararlılıklarını belirlemek gibi uygulamalarda da kullanılabilir.

Takviye elemanlarının polimer matrise ilave edilmesi polimerin kristalliliğini etkilemektedir. Polimerin kristalliliğinin değişmesi kompozitin mekanik özelliklerinin değişmesi anlamına geleceğinden kompozitin kristalliliği hakkında bilgi sahibi olunmalıdır. Kompozitin kristalliliği DSC ölçümlerinden hesaplanabilir.

2.4 c) Nanokompozitlerin Dinamik Mekanik Analizleri (DMA)

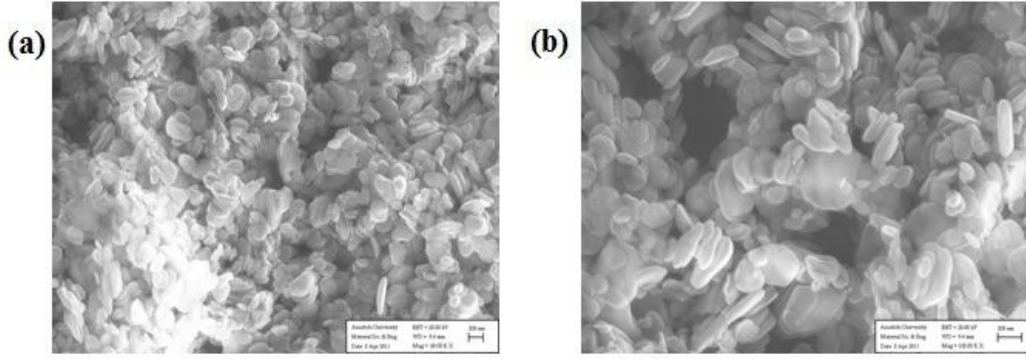
Nanokompozit filmlerin dinamik mekanik analizleri ve viskoelastik özellikleri, Metravib DMA +450 Newton cihazında 30 °C ‘ den 100 °C’ e ısıtma hızı 2 °C/ dakika olacak şekilde 1 Hz frekansta tarama yapılarak incelenmiştir.

2. BULGULAR

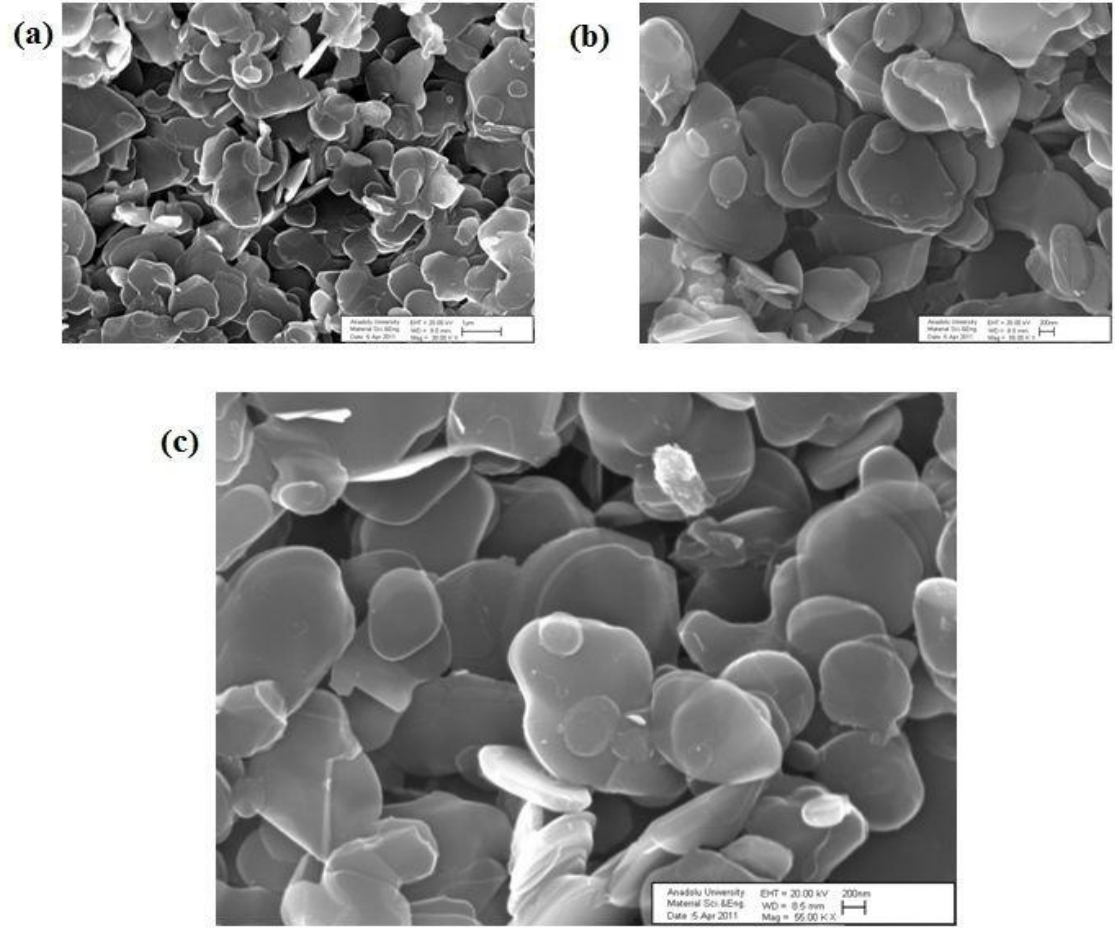
3.1. Üretilen Silanlı ve Silansız BNNS'lerin Karakterizasyonu

2.3.1. Nano Tabakalı Hekzagonal Bor Nitrür SEM Karakterizasyonu

Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden geçirilerek elde edilen nano tabakalı bor nitrür yapısının sahip olduğu birbirinden ayrılmış hegzagonal bor nitrür tabakaları görüntülemek amacıyla SEM (Zeiss Supra VP 50) cihazı kullanılmıştır. Yüksek kayma hızlı sıvı işlemci cihazından geçirilmemiş başlangıç tozu olan hegzagonal bor nitrüre ait SEM görüntüleri Şekil 3.1.1.a. (a) ve (b)'de verilmiştir. Görüntüler incelendiği zaman, plakaların aglomere halindeki yapısı açık bir şekilde gözlemlenmektedir. Şekil 3.1.1.b. (a),(b),(c)'de ise yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden 20 çevrim olmak üzere geçirilmiş, ayrıca sürekli proses olarak ilerleyen bu çevrimler sırasında 5, 10 ve 20 çevrim sırasında süspansiyondan örnekler alınarak, çevrim sayısının bor nitrür plakaları üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. Şekil 3.1.1.b. incelendiği zaman, hegzagonal bor nitrürün plakalarının başarılı bir şekilde, herhangi bir plaka kırılması meydana gelmeden birbirinden ayrıldıkları, bu tabakaların şeffaf yapıları ile beraber tek tabakalı düzende oldukları açık olarak görülmektedir. SEM incelemesi sonucunda plakaların tabakalarının 1 mikron ve üzerinde olmasına rağmen, kalınlıklarının nano seviyede olduğu belirlenmiştir. Ayrıca başlangıç tozunda aglomere halde olan plakalar başarılı bir şekilde dağıtılmış, yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemcinin prensip aşamasında belirtilen deaglomerasyon, dağılma ve tane küçülmesi gibi amaçlara başarılı bir şekilde ulaşılmıştır.



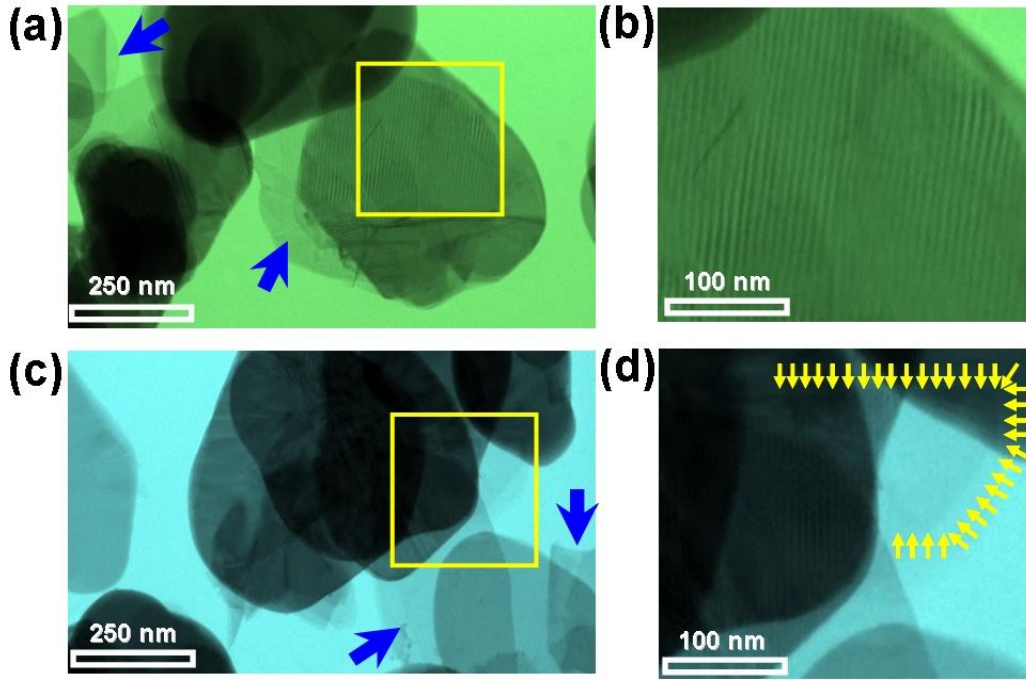
Şekil 3.1.1.a.(a, b). Saf hekzagonal bor nitrür SEM görüntüleri



Şekil 3.1.1.b.(a, b, c). Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemede 20 çevrim işlem görmüş tabakalarına ayrılmış hekzagonal bor nitrür SEM görüntüleri

2.3.2. Nano Tabakalı Hekzagonal Bor Nitrür TEM Karakterizasyonu

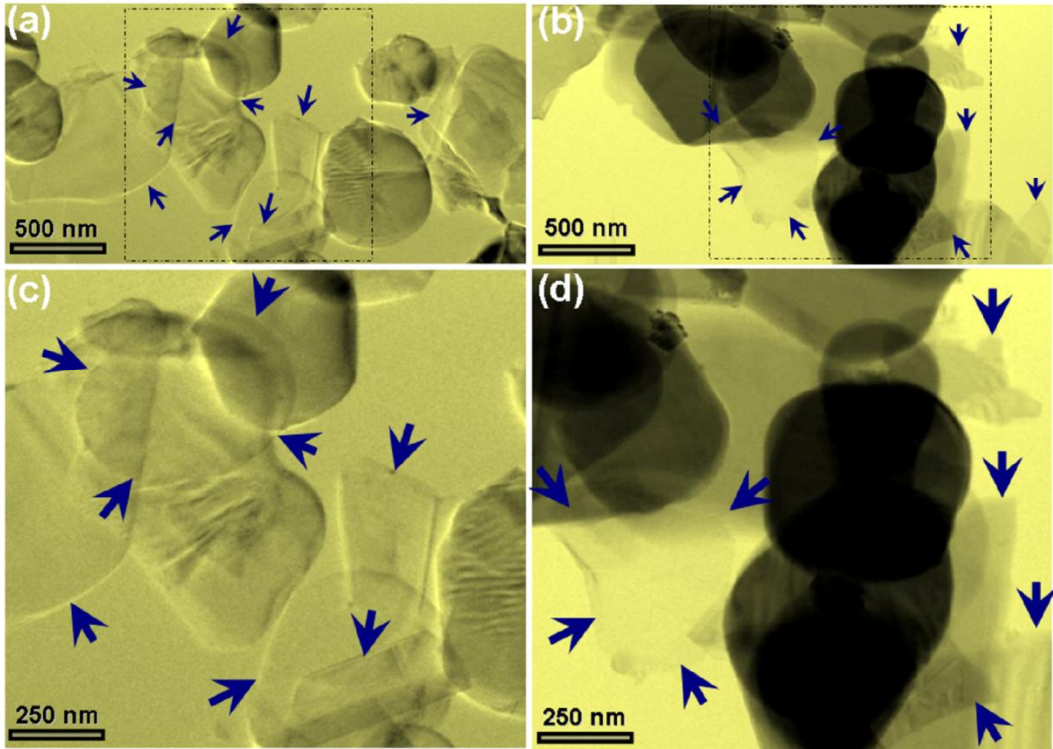
Microfluidics tekniği kullanılarak hBN' dan nano tabaka elde etme fikrinin başarıya ulaşip ulaşmadığını anlamak amacı ile TEM esaslı analitik ve kristallografik teknikler kullanılmıştır. TEM analizine ait görüntüler Şekil 3.1.2.a'da verilmiştir.



Şekil 3.1.2.a (a, c) Microfluidics tekniği ile üretilmiş BNNS' lerin düşük büyütme elde edilen bright field (BF)-TEM görüntüleri. Mavi oklar ile gösterilen şeffaf bölgeler BNNS' lere karşılık gelmektedir. (b, d) şekil a ve c' de kare ile sınırlandırılan bölgenin yüksek büyütmedeki BF-TEM görüntüleri. Şekil (d)' de sarı oklar ile sınırlandırılmış bölge hayalet olarak ifade edilebilecek düzeyde şeffaf olan BNNS' e karşılık gelmektedir.

BF-TEM görüntüleme sonuçları şekil 3.1.2.a (a-d)' de gösterilmektedir. Burada, Şekil 3.1.2.a (a ve c) dikkatlice incelendiğinde, oklar ile gösterilen bölgelerdeki kontrastın, yaklaşık $\cong 250$ nm civarında bir boyutta olan ve görüntüde daha koyu (siyah) bir kontrast ile görülebilen seyrege (stacked) olmuş BN adacıklarına göre oldukça şeffaf olduğu kolayca fark edilebilmektedir. Ulaşılan bu sonuç ayrıca farklı bir alandan elde edilmiş BF-TEM görüntüsü ile doğrulanmıştır. Burada şekil 3.1.2.b (a ve c)' de düşük BF-TEM kontrastı ile

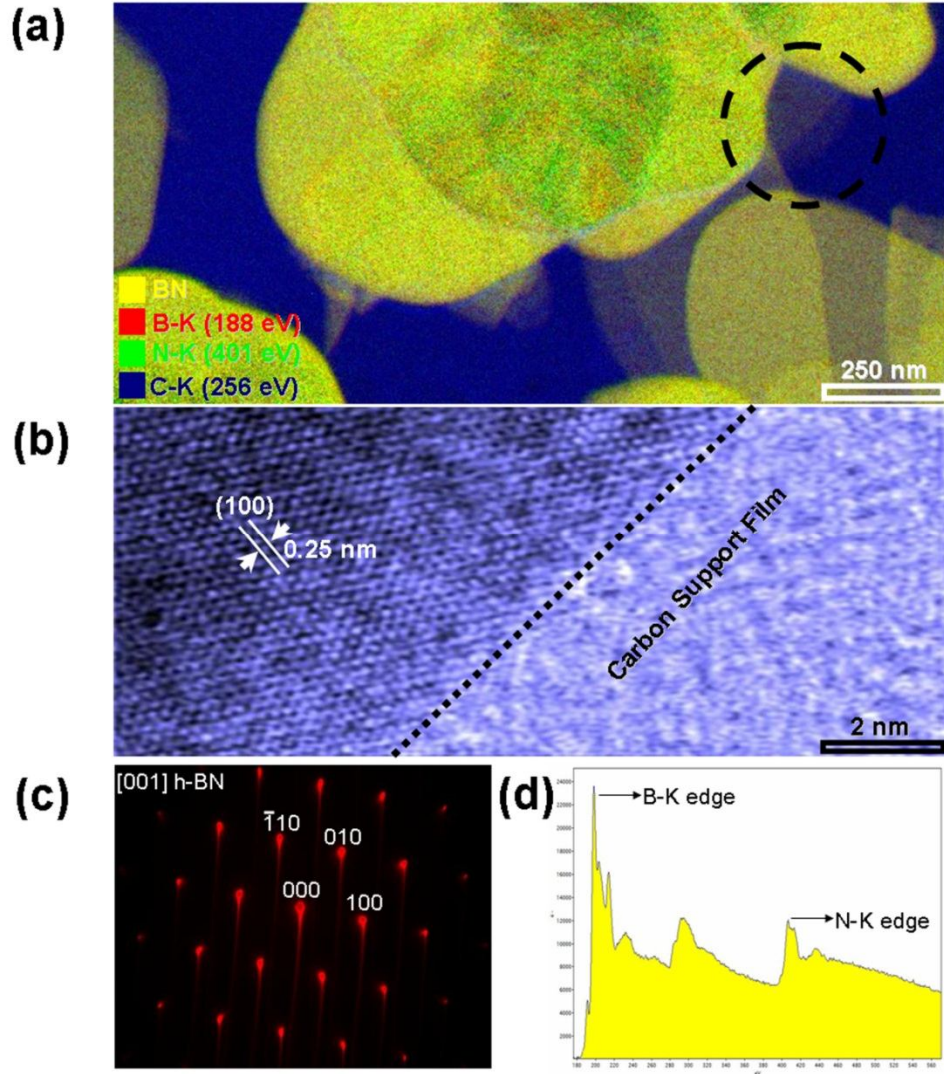
tespit edilen bölgelere benzer yapılar, daha önceki BF-TEM çalışmalarında kaydedilen BNNS görüntüleri ile oldukça benzerdir. Dolayısı ile buradan hareketle, microfluid tekniğinin başarılı bir şekilde hBN'ın tabakalarını ayırarak BNNS'lerin oluşmasını sağladığı söylenebilmektedir. Çok daha ilginç olanı ise her iki düşük büyütmede kaydedilen BF-TEM görüntülerinde (Şekil 3.1.2.b.(a ve c)) bile kare içerisinde gösterilen bölgelerde moiré fring'lerinin görülebilir olmasıdır. Bu nedenle, bu bölgelerden daha yüksek büyütmelerde kaydedilen BF-TEM görüntüleri şekil 3.1.2.b. (b ve d)'de sunulmuştur. Şekil 3.1.2.b. (b ve d)'de çok daha belirgin olarak görülen moiré fring'leri aslında siyah kontrastta görülen bölgelerin üst üste binerek seyrege olmuş BNNS adacıklarının oluşumuna bir delil sunmaktadır. Şekil 3.1.2.b (d)'deki bir diğer dikkat çekici nokta ise sarı oklar ile sınırlandırılmış alanda hayalet olarak ifade edilebilecek düzeyde şeffaf kontrasta sahip olan bir BNNS(s)'in zorda olsa fark edilebilir olmasıdır. Şekil 3.1.2.c 'de farklı numunelerden alınmış benzer TEM görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 3.1.2.b.(a, c)Microfluidics tekniği ile üretilmiş BNNS'lerin farklı numunelerden elde edilen düşük büyütmelerdeki bright field (BF)-TEM görüntüleri. Mavi oklar ile gösterilen şeffaf bölgeler BNNS'lere karşılık gelmektedir.

Şekil 3.1.2.b.'de deki şekilden elde edilen, RGB (RedGreenBlue) composite energy filtering (EF)TEM-3 window elemental mapping, high resolution TEM (HRTEM), nano beam electron diffraction ve electron energy loss spectroscopy (EELS) sonuçları sırasıyla Şekil 3.1.2.c(a-d)' de verilmiştir. Burada, RGB composite EFTEM-3 window elemental mapping (Şekil 5.14.(a)) sonuçları incelendiğinde, B-K (188 eV) ve N-K (401 eV) edge' lerine karşılık gelen enerji aralıklarında elastik olmayarak saçılan elektronlardan toplanan sinyaller, carbon support film üzerinde bulunan fazların BNNS' ler olduğunu açık bir şekilde göstermektedir. Bununla birlikte buradaki daha önemli olan nokta ise, Şekil 5.14. (a) üzerinde A ile işaretlenmiş ve yuvarlak kesik çizgi ile gösterilen bölge içerisinde, BF-TEM görüntülerinde (Şekil 5.14. (c ve d)) neredeyse görülemeyecek düzeyde şeffaf olan BNNS' lerin de analitik olarak kolayca tespit edilmesidir. Ayrıca aynı bölgeden elde edilen Şekil 5.14. (b)' deki HRTEM görüntüsü, A bölgesindeki BNNS' lerdeki bitişik iki düzlemler arası mesafenin yaklaşık $\cong 0.25$ nm civarında olduğunu göstermektedir. Bu değer ayrıca hBN' ın (100) düzlemindeki kafes sabitine karşılık gelmektedir. Buna ilave olarak A bölgesindeki BNNS' lerden [001] yönündeki zon eksenini boyunca elde edilen Şekil 5.14. (c)' deki NBED paterni de hBN' ın tipik sixfold simetri özelliğinde olduğunu belirtmektedir. Daha ötesinde, A bölgesindeki BNNS' lerden kaydedilen şekil 3 (d)' deki EEL spektrumu yaklaşık $\cong 188$ eV ve $\cong 401$ eV civarlarında sırasıyla B-K ve N-K shell iyonizasyon edgelerine karşılık gelen iki belirgin piki göstermektedir. Bu piklerin EEL pozisyonları ve şekilleri incelendiğinde ise A bölgesindeki BNNS' lerin hBN yapısında olduğu bir kez daha görülebilmektedir. Buna ek olarak, Şekil 5.14. (d)' deki EEL spektrumunda B-K ve N-K edgelerinin tam ortasında yaklaşık olarak $\cong 284$ eV civarında gözlemlenen pik C-K edge' e karşılık gelmektedir. Çünkü Şekil 5.13. (c ve d) ile Şekil 5.14. (a)' ya tekrar dikkatlice bakıldığında BNNS' lerin carbon support filmin üzerinde durdukları görülebilmektedir. Bu nedenle, BNNS' lerden image-coupled modeda elde edilen sinyaller beraberinde C-K shell iyonizasyonunu da EEL spektrumunda görünür hale getirmektedir. Aslında olumsuzluk gibi gözükse de bu durum, ilgili noktadaki BNNS' lerin kalınlığının oldukça düşük olduğu hakkında bize ipucu vermektedir. Daha önceki yapılan çalışmalarda BNNS' lerin

kalınlığı genellikle kesin bir sonuç elde etmek açısından pek güvenilir olmayan SEM görüntüleme veya alternatif bir yöntem olarak atomic force microscopy (AFM) yardımı ile tespit edilmiştir. Oysa iyi bir şekilde bilinmektedir ki birçok nano ölçekteki malzemenin kalınlığı, ilgili fazdan elde edilecek olan low-loss ve zero-loss EELS'lerinin şiddet oranlarından kolay bir şekilde hesaplanabilmektedir. Buradan hareketle, BNNS'lerin kalınlığının hesaplanmasında farklı bir yaklaşım olarak kullanılan EELS analiz sonuçlarına göre, A bölgesindeki BNNS'lerin kalınlığı yaklaşık olarak $\cong 30$ monatomic BN tabakasını ifade eden $\cong 12$ nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca farklı bölgelerde bulunan BNNS'ler üzerinde aynı analizler tekrarlanmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir. İlave olarak bu çalışmada EELS tekniği ile BNNS'lerin belirlenmiş kalınlık değerlerinin, daha önceki bir çalışmada bildirilen exfoliation-made single-crystalline hexagonal boron nitride nanosheets (BNNSs)'lerin 25-300 nm arasındaki kalınlık değerleri ile çok benzer olduğu tespit edilmiştir. Bu noktada elde etmiş olduğumuz nanoscopic düzeydeki detaylı TEM sonuçları ile birlikte kalınlık ölçüm değerlerine dayanarak, microfluid tekniğinin hBN'dan BNNS üretiminde kullanılabileceği açık bir şekilde görülebilmektedir.

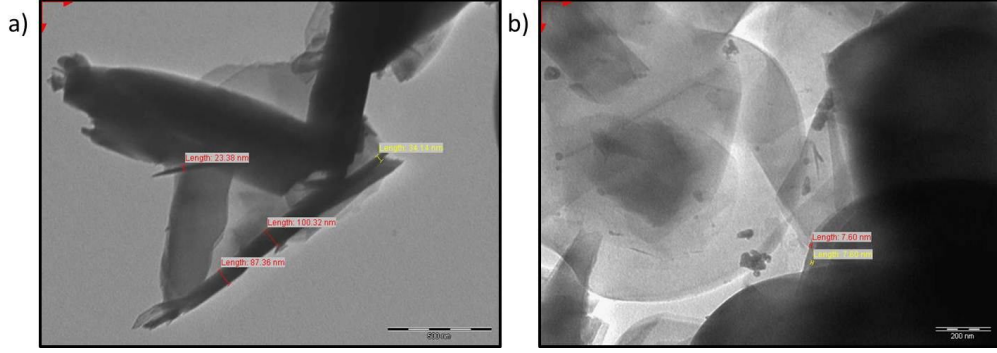


Şekil 3.1.2c) RGB (RedGreenBlue) composite energy filtering (EF)TEM-3 window elemental mapping, high resolution TEM (HRTEM), nano beam electron diffraction ve electron energy loss spectroscopy (EELS) sonuçları

3.1.3 Silan Modifiye Edilmiş BNNS Tozlarının TEM Karakterizasyonu

Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden geçirilerek elde edilen BNNS'lerin TEM karakterizasyonlarında tespit edilen nano tabakaların, silan kimyasalı ile modifiye edilmesinin ardından TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Silan modifiyesinin ardından tane boyutlarında meydana gelen artış TEM görüntülerinde belirlenmektedir. Silansız BNNS'lerin ortalama kalınlıkları 12 nm olarak belirlenmişken, silanlı bölgelerden alınan nano tabaka kalınlıklarının silan kimyasalı ile birlikte 100 nm ve üstü değerlere çıktığı saptanmıştır. Bu silan

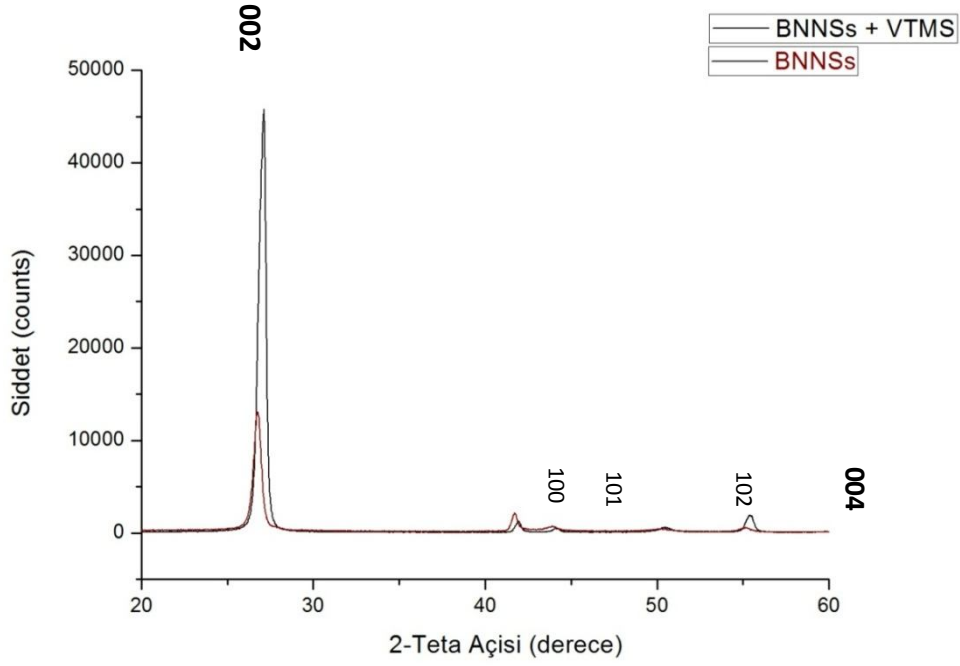
kimyasalı ile modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin göstergelerinden birisidir. Aynı şekilde elde edilen silanlı BNNS görüntülerinde yine bor nitür tabakalarının hayalet tipinde, oldukça şeffaf bir şekilde saptandıkları da belirlenmiştir.



Şekil 3.1.3 Silanlanmış BNNS tozlarının TEM görüntüleri

3.1.4. BNNS Tozlarının XRD Karakterizasyonu

BNNS ve silanlanmış BNNS tozlarındaki morfolojik değişimler göz önüne alınarak, partiküller X-ray difraktometresi (XRD, Rigaku RINT 2200, Japan) cihazı ile, nikel filtreli CuK α radyasyonu kullanılarak 10° ile 60° 2 θ dereceleri arasında 2°/dak tarama hızında, 40 kV ve 30 mA altında analiz edilmiştir. BNNS ve silanlı BNNS arasındaki karakteristik pik farklılıkları (0 0 2) ve (0 0 4) yönlerinde görülmektedir. Bunun sebebi de silan bağlayıcı ajan kullanıldığı zaman BNNS'lerin morfolojisinin değişmesi olarak gösterilmektedir [38]. XRD sonuçlarına ait pikler Şekil 3.1.4'te verilmiştir.



Şekil 3.1.4 BNNS ve Silan modifiye edilmiş BNNS'e ait XRD pikleri

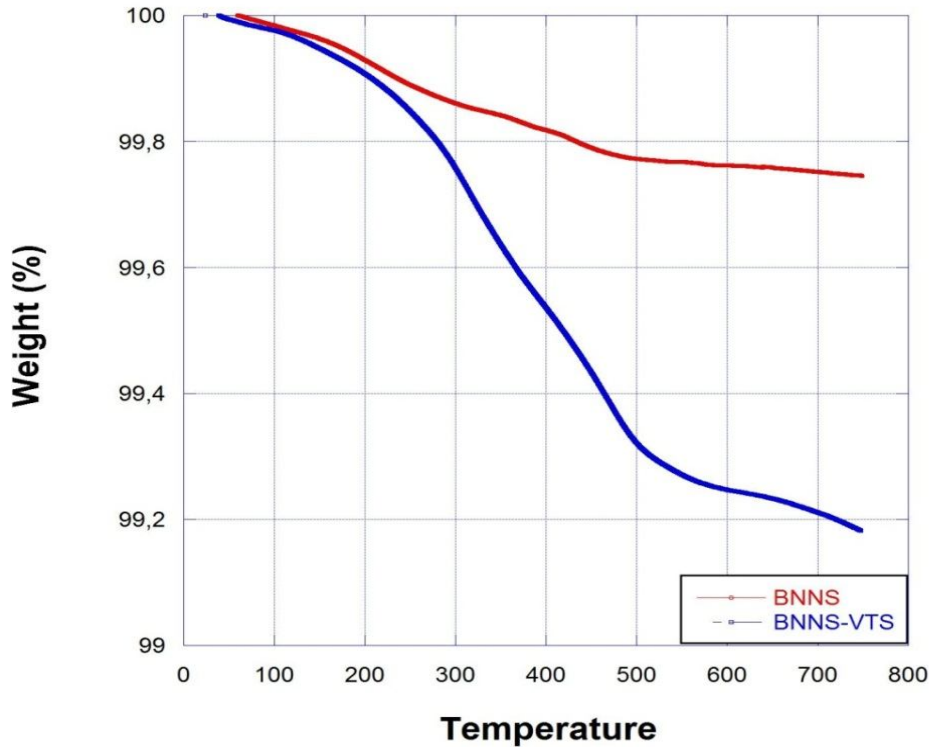
Şekil 3.1.4'te BNNS ve silan modifiye edilmiş BNNS'e ait XRD pikleri görülmektedir. Modifiye edilmemiş BNNS standart hegzagonal faza ait karakteristik pikleri vermekte ve difraksiyon pikleri (0 0 2), (1 0 0), (1 0 1), (1 0 2), (0 0 4) düzlemlerinde, 26.78°, 41.96°, 44.12°, ve 55.44°, 2(Θ) açılarında gözlemlenmektedir [50]. Bunlara ek olarak, vinyl trimetoksisilan modifiyesi gerçekleştiğinde, 26.78° ve 55.44°deki, karakteristik XRD piklerinin şiddetleri 41.96° ve 44.12° derecelerdeki piklerin şiddetlerine göre beklenildiği üzere çok daha yüksek oranda artış göstermiştir. Bu sonuç VTS modifiyesinden kaynaklı (0 0 2) ve (0 0 4) yönlerindeki büyümeden kaynaklanmaktadır [50]. Silansız ve silan modifiyeli BNNS karakteristik piklerine ait değerler Tablo 3.1.4'te detaylı olarak verilmektedir.

Tablo 3.1.4 Silanlı ve silansız BNNS'e ait XRD pik değerleri

2(Θ)	Silansız BNNSs	Silan Modifiyeli BNNSs
26,78° - (0 0 2)	13125	45810
41,96° - (1 0 0)	367	673
44,12° - (1 0 1)	118	233
50,48° - (1 0 2)	106	251
55.44° - (0 0 4)	621.667	1878,33

3.1.5. BNNS Tozlarının Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Termal gravimetrik analiz (TGA) analizi, TGA Q 500 – TA Instrument cihazı kullanılarak N₂ ortamında gerçekleştirilmiştir. Analiz, modüle – standart metod – modüle her 200 saniyede +/- 5°C ve 10°C/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Analizler 20-25 gram arasında hazırlanan numuneler ile 800°C'ye çıkılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1.5 Silanlı ve silansız BNNS'e ait TGA sonuçları

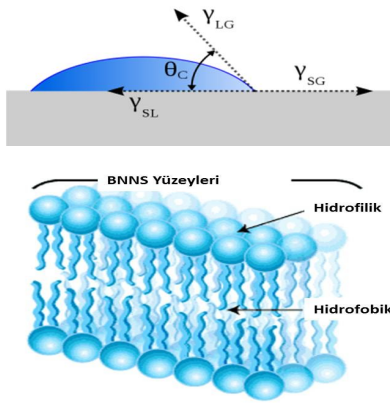
Tablo 3.1.5 Termalgravimetrik analiz sonuçları

Tozlar	Toplam ağırlık	Toplamağırlık kaybı	%Toplam ağırlık kaybı
BNNS	23,323 mg	0,063 mg	% 0,30
BNNS-VTS	21,189 mg	0,175 mg	% 0,83

Şekil 3.1.5’te verilen TGA sonuçları incelendiğinde, ağırlık kaybının hem BNNS hem de silan modifiyeli BNNS için düşük sıcaklıklarda başladığı ($\leq 200^{\circ}\text{C}$) ve BNNS yüzeyinde absorbe edilmiş olan fiziksel suyun uzaklaşmasından kaynaklı olduğunu görmekteyiz. $200-600^{\circ}\text{C}$ arasındaki kütle kaybı ise, BNNS molekülleri içerisinde tutulan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır [51]. Fakat, silan ile modifiye edilmiş BNNS’in yüzde ağırlık kaybı BNNS’e göre daha fazladır bunun sebebi de BNNS üzerine kondanmış silan molekülleridir [46]. Tablo 3.1.5 ’te VTS ile modifiye edilmiş BNNS’in silansız BNNS’e göre % 0.5 daha fazla kütle kaybı gösterdiği görülmektedir. Silan modifiyeli BNNS’in kütle kaybı, BNNS yüzeyine kimyasal olarak bağlanmış olan silanol moleküllerindeki su kaybından ötürü gelmektedir [50].

3.1.6 Temas Açısı Ölçümü

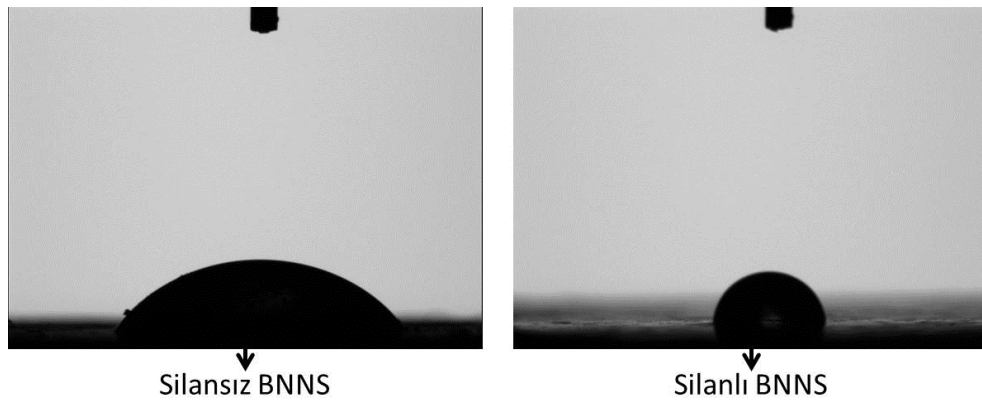
Temas açısı ölçümü, malzemelerin ıslanabilirlik seviyesini belirlemek için kullanılan bir metottür. Yapılan deney sonucunda bir malzemenin hidrofilik mi yoksa hidrofobik mi olduğu sıvının yüzeyi kaplama derecesi sonucunda belirlenmektedir. Bu aşamada elde edilen dereceler neticesinde malzemenin yapısının ne şekilde olduğu ve temas açısının prensip gösterimi Şekil 3.1.6.a’da verilmiştir.



Sınıfı	Temas Açısı θ_C
Süper-hidrofilik	$<30^\circ$
Hidrofilik	$30-90^\circ$
Hidrofobik	$90-150^\circ$
Süper-Hidrofobik	$>150^\circ$

Şekil 3.1.6.a Temas açısı prensibi ve sınıflandırma listesi

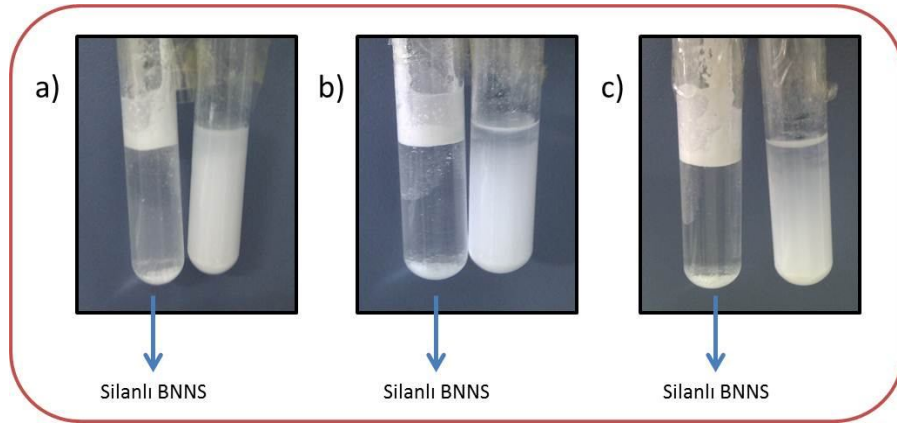
Hekzagonal bor nitrürün hidrofilik özellik gösteren bir yapıya sahip olmasından dolayı elde edilen BNNS'ler de bu yapıda olacaktır. Ancak yüzeye bağlanan inorganik malzemeler su seçicilik özelliklerini değiştirebilmektedirler [54]. BNNS yüzeyini saran silanol grupları, BNNS yapısının yüzeyinin hidrofobik karakter göstermesine neden olmaktadır [54]. Elde edilen silanlı ve silansız BNNS'lerin temas açılarını ölçmek için ilk olarak tozlar 10 mg'lık peletler haline getirilmiş, temas açısı ölçümü için de Attension Tensiometer cihazı kullanılmıştır. Deneysel oda sıcaklığında, sıvı olarak saf su kullanılarak, sabit damla hacminde, statik temas açısı test metodu ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1.6.b'de temas açısı ölçüm anında silansız ve silanlı BNNS'ler yüzeyindeki damla anlık karakteri görülmektedir.



Şekil 3.1.6.b. Statik temas açısı anlık BNNS ve silanlı BNNS yüzeyi görüntüsü

Yapılan temas açısı ölçümleri sonucunda elde edilen grafikler neticesinde beklenildiği üzere silan ile modifiye edilmiş BNNS'lerin hidrofobik özelliklerinden belirgin bir artış meydana gelmiştir. Silansız BNNS'lerin ortalama temas açısı $41,13^\circ$ olarak ölçülürken silan modifiyeli BNNS'lerin ortalama temas açısı $84,28^\circ$ 'ye yükselmiştir. Temas açısı analizleri sonucunda normal şartlar altında hidrofilik bir yapı gösteren bor nitrür tabakalarının silan ajanı ile kaplanmasının ardından hidrofobik bir özellik gösterdikleri gözlemlenmektedir. Elde edilen temas açısı sonuçları ile, kimyasal olarak bağlanmış silan ajanlarının hidrofobik yapı oluşturduğu sonucuna varılmaktadır. Düz yüzeyler üzerinde başarılı bir şekilde temas açısı ölçümü yapabilmek, tamamen yüzey kalitesine ve temizliğine bağlıdır. Genel olarak, düz yüzeylerdeki temas açısı ölçümleri zor gerçekleştirilebilmektedir [54]. Bununla birlikte elde edilen sonuçlarda beklenen değerlerden düşük değerler elde edilmesi beklenen bir sonuçtur. Ortalama temas açısı değerleri her ne kadar düşük olsa da, sonuç itibari ile silan kimyasalı ile modifiye edilmesi ile birlikte hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya geçişin gerçekleştiği açık bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

Şekil 5.24'te silan modifiye edilmiş BNNS'ler ile su karışımlarına ait fotoğraflar görülmektedir. Karışım güçlü bir şekilde sallanılarak karıştırılmıştır. Şekil 5.24.(a), (b), (c) karışımın 4.24. ve 48. saatlerine ait fotoğraflardır. Silan modifiye edilmiş BNNS'e ait fotoğraflara bakıldığında hidrofobik özellik gösterdikleri görülmektedir. BNNS tozlarının ise, hidrofilik malzeme özelliği gösterdikleri de yine çekilen fotoğraflardan görülebilmektedir.

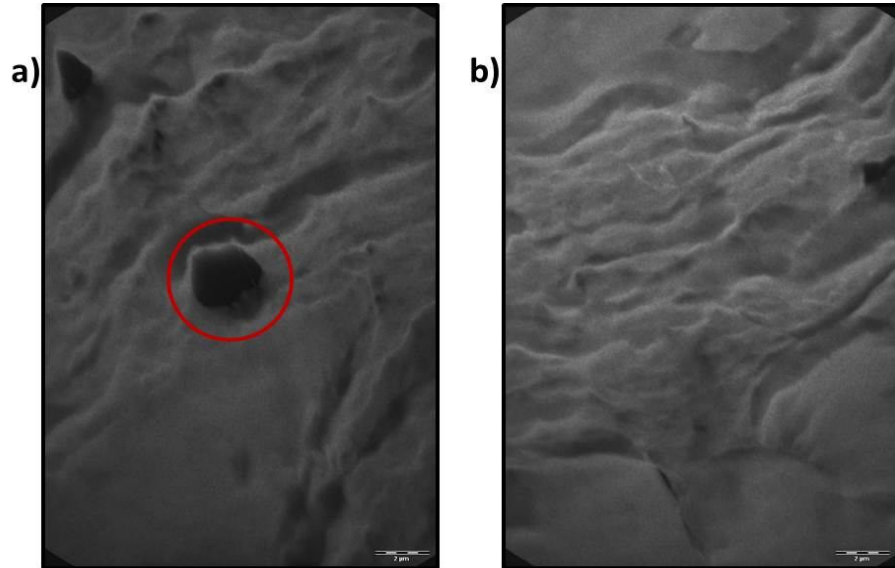


Şekil 3.1.6.c Silanlanmış BNNS'lerin hidrofobik karakterizasyonu a) 4 saat b) 24 saat c) 48 saat

3.2. Üretilen Polimer Nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu

3.2.1. %1 Silansız BNNS ilaveli Polietilen Nanokompozit Filmlerin TEM Karakterizasyonu

Üretilen BNNS'lerin gerçekleştirilen SEM ve TEM karakterizasyonlarında da ortaya konulduğu üzere bor nitrür tabakaları yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci tekniği kullanılarak başarılı bir şekilde birbirinden ayrılmış (exfoliated) hale getirilmiştir. Nanokompozit üretim aşamasında da bahsedildiği üzere ilk olarak elde edilen filmlerden %1 silansız BNNS içeren polietilen filmlerin TEM analizleri gerçekleştirilmiş, dolgu malzemesi olarak kullanılan BNNS'lerin ana matriks içerisindeki dağılımı gözlenmiştir. Şekil 3.2.1'de exfoliated hale gelmiş ve polimer matriks fazın içerisinde dağılmış olan BNNS'ler TEM görüntülerinde açıkça gözükmemektedirler. Ayrıca belli noktalarda aglomere olarak kalan BNNS'lerin varlığı da yine aynı görüntülerden saptanabilmektedir. Projenin gelecek çalışmalarında farklı yüzdelerde eklenerek hazırlanan nanokompozit filmlerin TEM karakterizasyonları gerçekleştirilecektir.

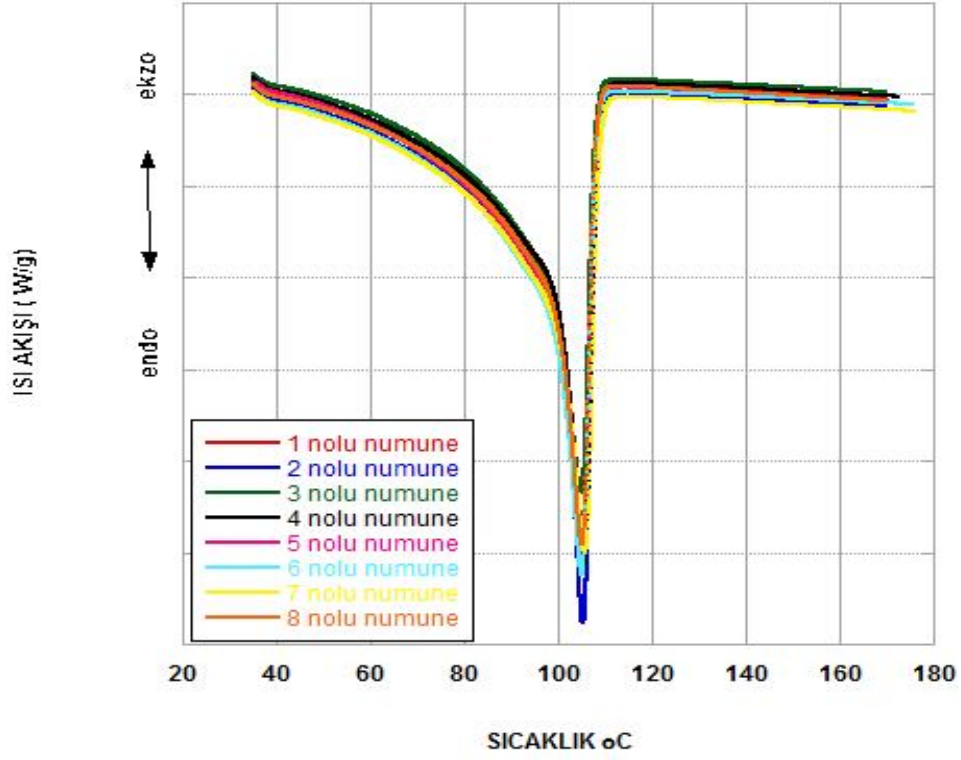


Şekil 3.2.1 %1 silansız BNNS ilaveli polietilen filmlerin TEM görüntüleri

3.2.2. Nanokompozit Filmlerin Termal Analizleri

Nanokompozit filmlerin termal analizleri TA Instrument Q 2000 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC Q2000) ve TA Instrument Q 500 Termal Gravimetrik Analiz cihazları (TGA Q500) ile gerçekleştirilmiştir. Termal gravimetrik analiz bor nitrür nanotabakalarının polietilenin termal bozunmasına etkisini incelemek için çalışılmıştır. Bu bağlamda nanokompozit filmler 10 °C / dak. ısıtma hızı ile 600 °C ' ye ısıtılmıştır. Analiz kuru azot atmosferinde gerçekleşmiştir.

Taramalı diferansiyel kalorimetri kompozitlerin kristallenme ve erime davranışı araştırmak için kullanılmıştır. Araştırmada çok hassas ölçümler gerektiğinden DSC modüler modunda çalışılmıştır. Kristalleşme ve erime davranışı çalışmasında 9-10 mg numuneler alüminyum panlar içine konulmuştur. Daha sonra numuneler 180 °C ' ye kadar 5 °C/ dak ısıtma hızında ısıtılmış termal geçmişini sıfırlamak amacı ile 10 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Kristalleşme davranışı analizi için numuneler 180 °C' den 30 °C ' ye 5, 10 ve 20 °C/ dak. soğutma hızlarında soğutulmuştur. Erime davranışı incelemek için termal geçmişi sıfırlanan numuneler 10 °C/ dak ile 30 °C ' ye soğutulduktan sonra 10 °C/ dak ısıtma hızı ile 180 °C ' ye geri ısıtılmıştır.



Şekil 3.2.2.a Nanokompozit filmlerin DSC analiz sonuçları

Tablo 3.2.2.a Nanokompozit filmlerin erime davranışı sonuçları

NUMUNELER	T_g (°C)	$T_{başlangıç}$ (°C)	ΔH_e (J/g) 10 C/min	% kristalleşme
1.AYPE-graft	105.24	97.17	94.42	32.6
2.AYPE	105.57	98.7	98.14	33.84
3.AYPE-graft BNNS (%1)	104.97	96.12	90.36	31.08
4.AYPE-BNNS(%1)	105.4	98.6	90.1	31.06
5.AYPE-BNNS/S(%1)	105.2	97.5	94.04	32.4
6.AYPE-graft BNNS/S (%1)	105.3	97.67	95.4	32.8
7.AYPE-graftBNNS/S (%0.5)	105.37	97.06	93.14	31.1
8.AYPE-graft BNNS/S (%0.3)	105.3	97.61	93.49	32.2

Nanokompozit filmlerin erime davranışlarını DSC ile incelediğimizde, yukarıdaki Tablo 3.2.2.a'da de görüldüğü gibi graft edilmiş ve edilmemiş AYPE'ye nanotabakalı bor nitrürlerin eklenmesi ile erime entalpisinde azalma gözlemlenmiştir. Erime davranışı malzemenin hacmine bağlı bir dönüşümdür. Nanokompozitin erimesi için harcanan enerji bünyedeki nanotabakalı bor nitrürler sayesinde hacimce azalan AYPE'nin erimesi için gerçekleşen entalpi değişiminin azalmasını sağlamaktadır. Bu durum aynı zamanda nanotabakalı bor nitrürlerin kompozit içerisinde ısıyı ilettilerinin kanıtıdır. Polimer zincirine yan grup (HEMA) bağlanması ile polimer zincirlerinin genişler böylelikle erime esnasında entalpi değişiminin azalır. Esnekliği ve dönel hareketliliği artan zincirler sayesinde erime daha kolay olur. Bu nedenle entalpi değişim graft edilmemiş AYPE'ye göre az olur. Yüzeyleri silan kimyasalı ile modifiye edilmiş ve edilmemiş nanokompozitlerdeki entalpi değişime bakıldığında arttığı görülmektedir. Silan kimyasalı ile muamele edilmemiş nanotabakalı bor nitrür ve AYPE arasında sadece arayüzey var iken silan ile muamele edildiğinde arafaz oluşmaktadır. Silan kimyasalı ile modifiye edildiğinde entalpi değişiminin artmasının sebebi bu sıcaklıkta arafazın yani silan kimyasalının da bozunması ile daha fazla enerji harcanmasıdır.

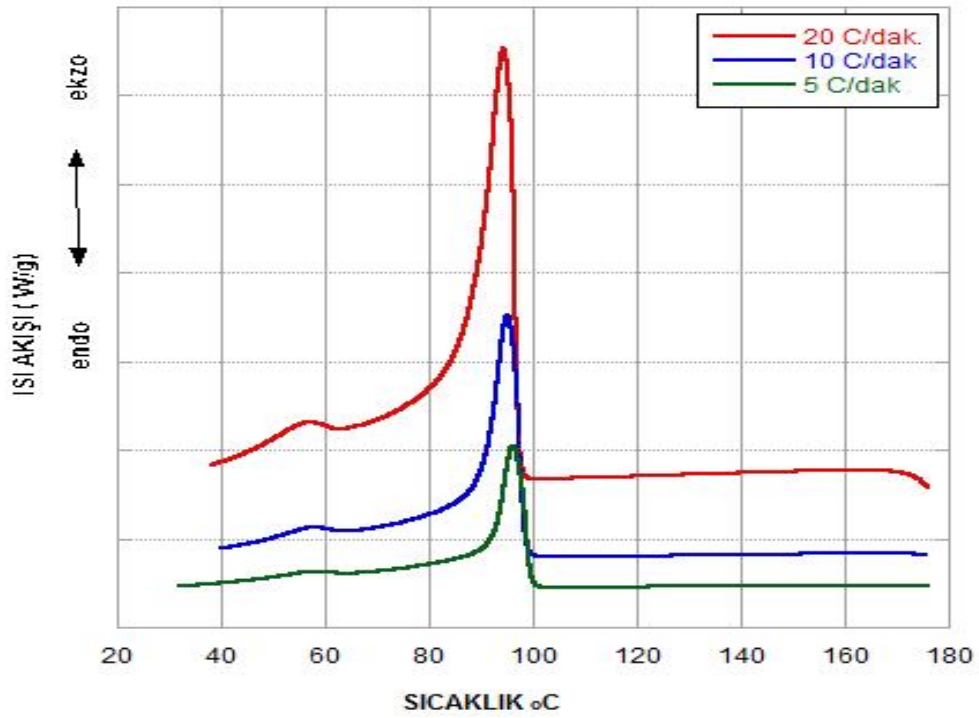
DSC sonuçlarına göre erime sıcaklıklarında bir değişim gözlenmemiştir. Termal iletkenliğe sahip olan dolgu maddelerinin erime sıcaklığını değiştirmedeği literatürdeki birçok çalışmada da görülmektedir[56].

Kristalleşebilen her polimer karakteristik denge erime sıcaklığına sahiptir. Bu sıcaklıkta kristal ve amorf faz dengededir. Bu sıcaklığın üzerinde kristaller erir, bu sıcaklığın altında ise eriyik polimer kristalleşmeye başlar. Polimer eriyik halden kristalleşmeye 2 basamaklı bir süreç ile başlar; çekirdeklenme ve kristal büyüme. Çekirdeklenme kristalleşmeyi başlatır, bunu zincir katmanlarının kristallerin veya çekirdeklerin büyüme yüzeylerine depolanması takip eder.

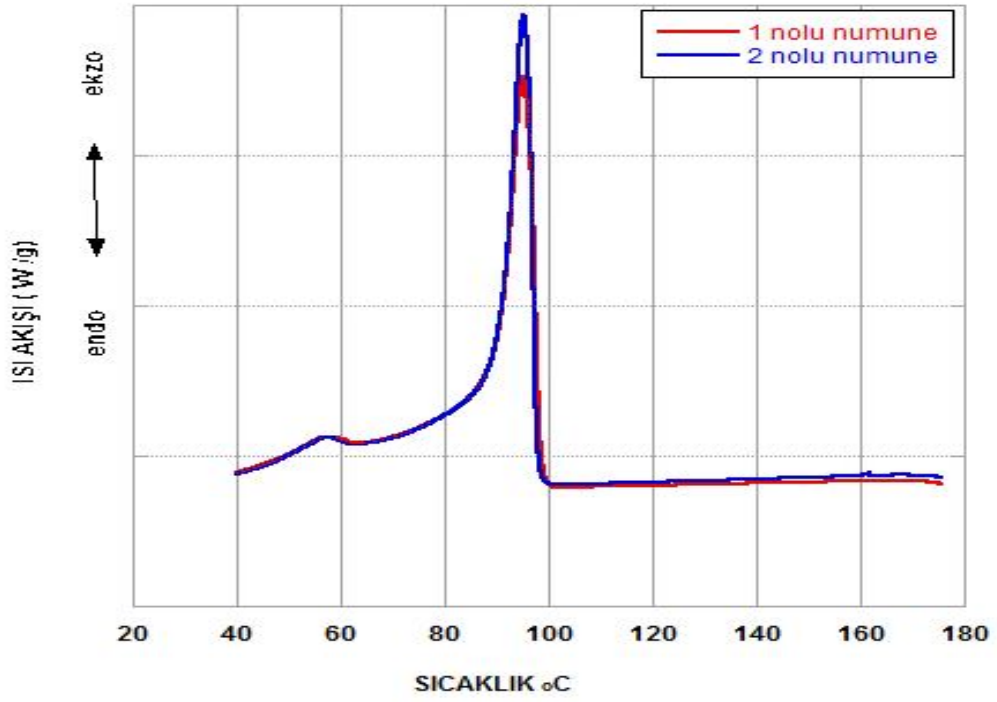
Çekirdeklenme yoğunluğu, yapı özellik ilişkisi kurabilme adına önemli bir parametredir. Çekirdeklenme yoğunluğu birim hacimdeki toplam çekirdek yoğunluğu olarak tanımlanabilir. Çekirdeklendirici ajanlar kristalleşmenin başlaması için gerekli olan zamanı, çekirdekte harici yüzeyler oluşturması sayesinde yeni çekirdek oluşumu için gerekli serbest enerji miktarını düşürerek

kısaltır. Böylelikle kritik çekirdek boyutu küçülür ve çekirdek daha erken meydana gelir ve daha kısa sürelerde oluşur [55].

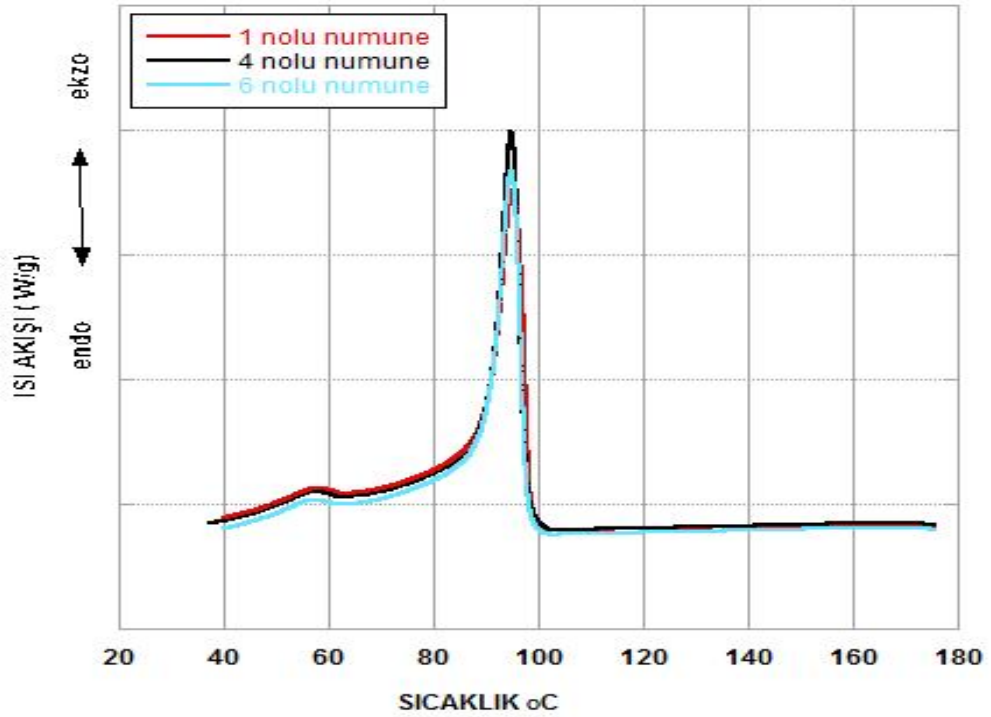
Takviye elemanı olarak kullanılan malzemenin çekirdeklenmeye olan etkisini belirlemek oldukça önemlidir. Polimerlerin mikroyapısı kullanılan takviye malzemesine bağlıdır. Çekirdeklenmeyi iyi yönde etkileyen takviye malzemeleri çekirdeklenme sürelerini kısalttığından üretim süreçlerini de kısaltır, üretim maliyetlerini düşürür. Bununla beraber sferoid kristal yapısı oluşmasını sağlaması optik, mekanik, termal ve kimyasal özellikleri iyileştirir [56].



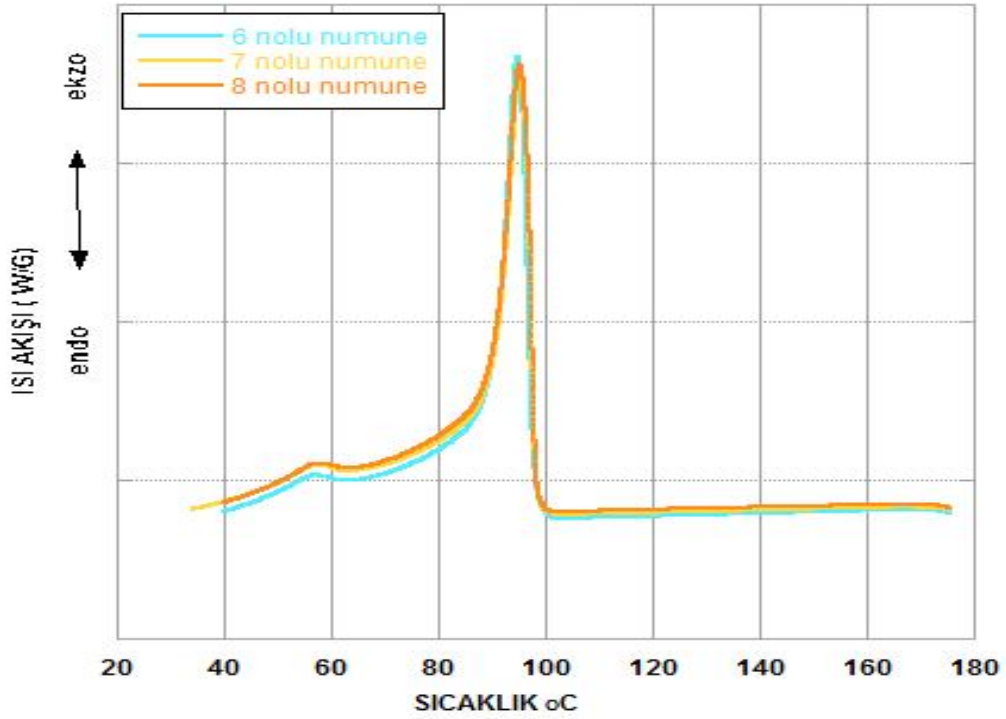
Şekil 3.2.2.b AYPE'nin farklı soğutma hızlarındaki kristalleşme eğrileri



Şekil 3.2.2.c Graft edilmiş(1) ve edilmemiş (2) AYPE' nin kristalleşme eğrileri



Şekil 3.2.2.d Graft edilmiş AYPE'nin silanlı ve silansız BNNS ile kristalleşme eğrileri



Şekil 3.2.2.e AYPE-g % 0.3, 0.5 ve 1 BNNS içeren kompozitlerin kristalleşme eğrileri

Kristalleşme miktarı başlangıçta sıcaklığın düşmesi ile, denge erime sıcaklığının altına inen polimerde çekirdeklenmeyi başlatacağı için artar. Fakat sıcaklığın düşmeye devam etmesi ile polimerin viskozitesi artacağından kristalleşme zorlaşır. Bu yüzden yüksek soğutma hızlarında kristalleşme azalır. Tablo 5.5.' te görüldüğü gibi soğutma hızı arttıkça kristalleşme azalıyor.

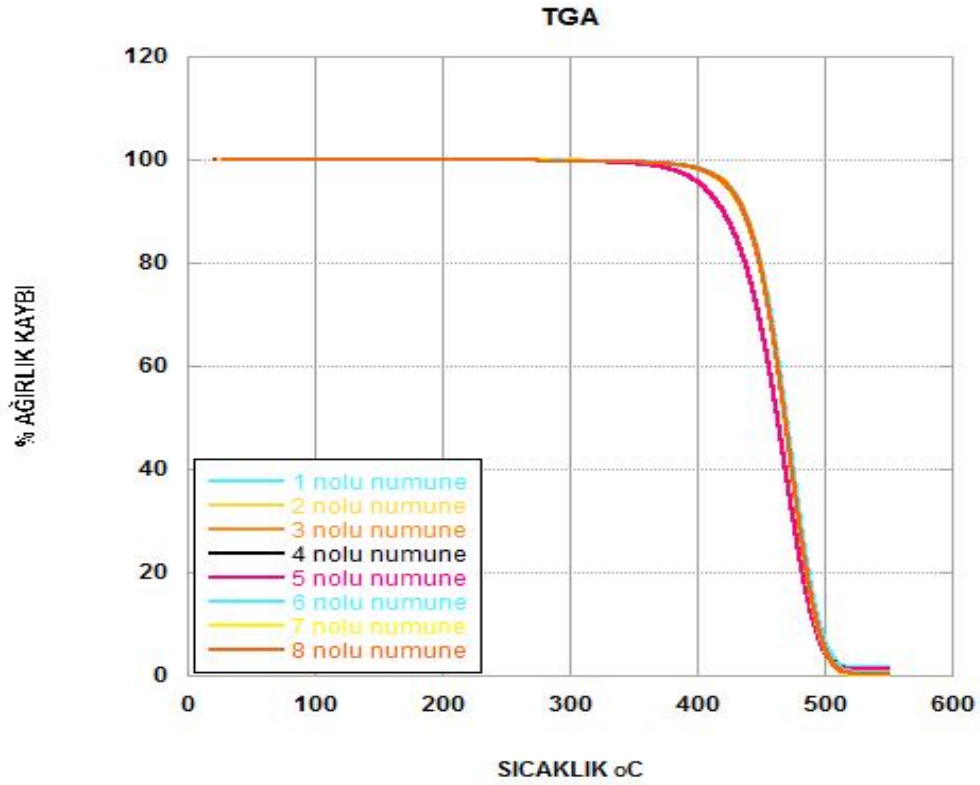
Yüzeyi silan kimyasalı ile muamele edilen nano tabakalı bor nitürlerin polimer matriks ile etkileşimini arttırmak amacı ile AYPE' nin graft edilmesi sonucu genişleyen ve esnekliği artan zincirlerin düzene girmesinin zorlaşması sonucu polimerin kristalleşmesi zorlaşmaktadır. Nano tabakalı bor nitürlerin yüzeyinin silan ile muamele edilmesinin polimerin kristalleşmesine olan etkisi oldukça önemlidir. Yüzeyleri hidrofilik karakterde olan takviye elemanları polimer molekülleri tarafından adsorbe edilemezler. Bu polimer matrikte amorf enklüzyonlar meydana getirmekte ve enklüzyonlar polimer makromoleküllerinin difüzyonunu kristalleşme prosesi sırasında engeller ve polimer özellikleri açısından önemli olan sferoid kristal yapısını da bozar [55]. Tablo 3.2.2.b ' de görüldüğü gibi erime entalpisinden yola çıkarak % kristalleşme hesaplandığında

graft edilmiş ve edilmemiş AYPE ve yüzeyi silan kimyasalı ile muamele edilmemiş BNNS kompozitlerin % kristalleşme değerlerin düştüğü açıkça görülmektedir[57].

Tablo 3.2.2.b.Farklı soğutma hızlarında nanokompozitlerin kristalleşme sonuçları

Numuneler	Soğutma Hızları	T _p (°C)	T _{başlangıç} (°C)	ΔH _k (J/g)
1.AYPE-graft	5	96.24	99.6	63.77
	10	95.23	98.37	61.58
	20	94.3	97.1	59.8
2.AYPE	5	96.43	98.95	63.71
	10	95.13	97.64	64.1
	20	94.22	96.37	61.5
3.AYPE-graft BNNS (%1)	5	96.08	99.22	60.42
	10	95.07	98.14	58.7
	20	94	96.89	61.66
4.AYPE- BNNS(%1)	5	96.04	98.86	62.95
	10	94.94	97.62	59.5
	20	93.89	96.3	62.37
5.AYPE- BNNS/S(%1)	5	96.2	99.18	61.63
	10	95.17	98.02	60.4
	20	94.34	96.65	60.01
6.AYPE-graft BNNS/S(%1)	5	96.36	99.29	63.14
	10	95.10	97.97	62.5
	20	94.14	96.85	61.30
7.AYPE-graft BNNS/S (%0.5)	5	96.25	99.19	64.66
	10	95.13	98.01	60.9
	20	94.43	96.84	61.89
8.AYPE-graft BNNS/S (%0.3)	5	96.27	99.24	62.4
	10	95.31	98.08	61.19
	20	94.3	96.87	63.39

Termal analiz sonuçlarına göre termal bozunma sıcaklıklarına bakıldığında alçak yoğunluk polietilen en yüksek dayanım sıcaklığını göstermektedir. Graft edilmiş alçak yoğunluk polietilenin ise graft edilmemiş AYPE' ye göre 19 °C daha düşüktür. Bunu genişleyen zincirlere bağlayabiliriz. Fakat graft edilmiş AYPE' ye yüzeyleri silan kimyasalı ile muamele edilmiş nano tabakalı bor nitrürler sayesinde termal bozunma sıcaklığının iyileştiği açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 3.2.2.f Nanokompozitlerin TGA eğrileri

Tablo 3.2.2.c Nanokompozitlerin TGA sonuçları

NUMUNELER	T _{başlangıç} (°C)	T _{bitiş} (°C)	% kayıp
1.AYPE-graft	313.62	518.82	98.48
2.AYPE	332	522.45	99.94
3.AYPE-graft BNNS (%1)	314	521.24	99.31
4.AYPE-BNNS(%1)	323	520.03	99.15
5.AYPE-BNNS/S(%1)	298.49	517.61	98.67
6.AYPE-graft BNNS/S(%1)	325.12	522.45	99.14
7.AYPE-graft BNNS/S (%0.5)	315.44	523.06	99.63
8.AYPE-graft BNNS/S (%0.3)	313	520.03	99.55

3.2.3. Nanokompozit filmlerin Dinamik Mekanik Analizleri

DMA yöntemi moleküllerin hareketlerinden kaynaklanan hal değişimlerini saptar. Viskoelastik malzemelerin mekanik özellikleri sıcaklık, frekans ve zamana göre belirlenebilir. Yapı-morfoloji ilişkisi hakkında da bilgi almak mümkündür.

Tablo 3.2.3' de nanokompozitlerin 1 Hz frekansta 35 °C' deki DMA tarama sonuçları görülmektedir. Burada viskoelastik malzemenin deformasyona bağlı olarak enerji depolama ve kaybetme yeteneği hakkında bilgi edinilmiştir. Sabit kuvvet kontrolünde, malzeme salınımlı deformasyona maruz bırakılmış ve oluşan gerilmeler ölçülmüştür. DMA taramalarında malzemede depolanan deformasyon enerjisinin ölçücü depolama modülü (E')' dür. Ve malzemenin elastik karakteri hakkında bilgi verir. Malzemenin ısı biçiminde kaybettiği deformasyon enerjisinin ölçüsü kayıp modülü (E'')' dür ve malzemenin viskoz karakteri hakkında bilgi verir. Kayıp modülünün depolama modülüne oranlanması ile tan delta tanımlı yeni bir ifade elde edilir.

Tablo 3.2.3 35 °C’ de Dinamik Mekanik Analiz sonuçları

NUMUNELER	Depolama Modülü (E’)	Kayıp Modülü (E’’))	Faz Açısı (tan delta)
AYPE-graft	144.0 MPa	32.6 MPa	0.2267
AYPE	175.0 MPa	43.4MPa	0.2425
AYPE-graft BNNS (%1)	74.8 MPa	22.5 MPa	0.3062
AYPE-BNNS/S(%1)	82.0 MPa	20.0 MPa	0.2435
AYPE-graft BNNS/S(%1)	161.0 MPa	37.3 MPa	0.2317
AYPE-graft BNNS/S (%0.5)	112.0 MPa	24.3 MPa	0.2175
AYPE-graft BNNS/S (%0.3)	109.0 MPa	25.6 MPa	0.2350

Tüm nanokompozit filmlerin $E' > E''$ olduğundan malzemelerin elastik özelliği baskındır. Graft edilmiş AYPE’ nin polimer zincirlerinin saçaklı bir yapıya eriştiğinden kristalleşmesi azaldığından, daha saydam bir yapıya sahip olan graft edilmiş AYPE, AYPE’ ye nazaran daha düşük depolama modülüne sahiptir fakat kayıp modülünden ve tan delta değerinden anlaşılacağı gibi viskoz karakteri daha azdır. Bununla beraber sonuçlardan da açıkça görüldüğü gibi yüzeyleri silan kimyasalı modifiye edilmemiş BNNS katkılı kompozitlerin modüllerinde şiddetli düşüş yaşanmaktadır. Nano boyuttaki takviye elemanın polimer içerisindeki dağılımının homojen olmaması sonucu BNNS’ ler yapıda kusur gibi davranırlar. Sadece ağ. % 1 BNNS ilavesi içeren graft edilmiş AYPE’ de iyileşme elde edilmiştir. Bunun sebebini çok düşük miktarlarda kullanılan takviye elemanın yapıda ağ yapısı oluşturamamasından kaynaklı olduğu şeklinde açıklanabilir.

4.TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın amacı, yüzeyleri silan kimyasalı ile modifiye edilmiş ve edilmemiş nano tabakalı bor nitrür (BNNS) takviyeli polietilen nanokompozit filmlerin üretilmesi ve nanokompozit filmlerde BNNS takviyesinin etkilerini gelişmiş analitik teknikleri ile analiz edilmesidir. Bu amaçla 8 farklı numune üretilmiş ve karşılaştırılmıştır.

Yüksek basınçlı sıvı mikro işlemci ile tabakalarına ayrılan bor nitrür tozlarının başarılı bir şekilde ayrıldığı yapılan mikroskobik araştırmalar ile gözlemlenmiştir. Yüzeylerinin silan kimyasalı ile modifiye edilme süreci hassas bir süreç olup bu işlemin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği BNNS yüzeylerinin hidrofobik karakterde olmasından, silan modifiyeli BNNS'in kütle kaybının, BNNS yüzeyine kimyasal olarak bağlanmış olan silanol moleküllerindeki su kaybından ötürü daha fazla olmasında ve VTS modifiyesinden kaynaklı (0 0 2) ve (0 0 4) yönlerindeki büyümeden yapılan temas açısı ölçümü , TGA ve XRD analizleri ile anlaşılmıştır.

Polietilen çok hidrofobik ve apolar bir polimer olduğu için, bor nitrür taneleri ile arasındaki uyumu mümkün olduğu kadar iyileştirmek amacı ile etkileşimi arttırmak için her ne kadar bor nitrür nano tabakalarının yüzeyleri silan kimyasalı ile modifiye edilse de bu ekstrüzyon sırasında yeterli olmayabileceğinden alçak yoğunluk polietilen 2- hidroksietilmetaakrilit (HEMA) ile graft edilmiştir.

Üretilen filmlerin kalınlıkları 0.2- 0.1 mm. arasında değişmiştir ve üretim esnasında arayüzey iyileştirmesi yapılmayan numunelerde gözle görülür bir biçimde yüzey bozuklukları gözlemlenmiştir. Arayüzey iyileştirme işlemlerinden hiç birinin uygulanmadığı AYPE/ BNNS nanokompozit film üzerinde DMA taraması yapılamamasına yol açmıştır. Geririmli elektron mikroskobu çalışması ile arayüzey iyileştirmesi yapılan filmlerde matris ile uyum içinde olan BNNS' ler görüntülenmiştir.

Gerçekleştirilen termal analizler ışığında BNNS malzemesinin polimer kristalleşmesinde çekirdeklendirici ajan etkisi yapmadığı gibi kristalleşme derecesini düşürücü bir etkisi de olmadığı gözlemlenmiştir. Termalgravimetrik

analiz ile polietilen filmlerin BNNS katkısı ile bozunma sıcaklıklarını ötelediği yani termal dayanımını arttırdığı görülmüştür.

Dinamik mekanik analiz sonuçları bize bir kez daha polimerde kullanılan inorganik katkı malzemelerinin arayüzey iyileştirmesi yapılmadan mevcut özellikleride geriye götüreceğini kanıtlamıştır. Bunun yanında az miktarlarda kullanılan katkı malzemesinin yapıda yük transferinde farklılık yarattığından modül değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir.

Bu çalışmanın sonuçlarına göre polietilen matriste takviye elemanı olarak kullanılacak olan BNNS' lerin özellikleri geliştirilmesi açısından arayüzey iyileştirme işlemlerinin mutlaka uygulanması gerektiği bununla birlikte kullanılan miktarın matris içerisinde ağ yapısı oluşturabilmesi yeterli olması gerektiği anlaşılmıştır. Termal özelliklere olan etkisinin daha ayrıntılı araştırılması açısından termal iletkenliklerinin de incelenmesi gerekmektedir.

5.KAYNAKLAR

- [1] Seyhan A. T., Gojny Florian, Tanođlu Metin, Schulte Karl, ‘‘Critical aspect related to processing of unsaturated polyester karbon nanotubes’’, *European Polymer Journal*, **2**, 374-379, 2007.
- [2] Lakshmi M. Suguna, Narmadha B. and Reddy B.S.R., ‘‘Enhanced thermal stability and structural characteristic of different MMT- Clay/ epoxy-nanocomposite materials’’, *Polymer Degradation and Stability*, **1**, 201-213, 2008.
- [3] Dewitte G., Polymer Processing Additives to Enlarge the Process Windows for Polyolefins Extrusion, [www.tappi.org/ content/ newsletters/eplace/2004/8-2_dewitte.pdf](http://www.tappi.org/content/ newsletters/eplace/2004/8-2_dewitte.pdf).
- [4] Liu X., Xie M., Li H., ‘‘Effect of Inorganic Fillers in Binary Processing Aids on the Rheology of Metallicene Linear Low Density Polyethylene’’, *Journal of Applied Polymer Science*, **96**, 1824-1829, 2005.
- [5] Lipp A., Shwetz K. A., Hunold K., ‘‘Hexagonal Boron Nitride: Fabrication, Properties and Applications’’, *Journal of European Ceramic Society*, **5**, 3-9, 1989.
- [6] Rossenbaum E. E., Randa S. K., Hatzikiriakos S. G., Stewart C. V., Henry D. L., Buckmasters M., ‘‘Boron Nitride as a Processing Aids for Extrusion of Polyolefins and Fluoropolymers’’, *Polymer Engineering and Science*, **40**, 179-190, 2000.
- [7] Seth M., Hatzirikiriakos S. G., ‘‘Combining Boron Nitride with a Flouroelastomers: An Enhanced Polymer Processing Additive’’, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **7**, 90-97, 2001.
- [8] Yip F., Hatzikiriakos S. G., ‘‘A New Processing Aid for Extrusion of Polyolefins’’, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **6**, 113-118, 2000.
- [9] Hatzikiriakos S. G., Rathold N., ‘‘ Boron Nitride Based Processing Aids’’, *Korea- Australia Rheology Journal*, **15**, 173-178, 2003.
- [10] Achilleos E. C., Georgious G., Hatzikiriakos S. G. ‘‘ Role of Processing Aids in Extrusion of Molten Polymers, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **8**, 7-24, 2002.

- [11] Harrison C., Weaver S., Bertelsen C., Burgett E., Hertel N., Grulke E., ‘‘Polyethylene/ Boron Nitride Composites for Space Radiation Shielding’’, *Journal of Applied Polymer Science*, **4**, 2529-2538, 2008
- [12] Chun L., Yoshio B., Chunyi Z., Yang H., ‘‘Thickness-dependent Bending Modulus of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets’’, *Nanotechnology* , **38**, 2009.
- [13] Jeffrey Jordana, Karl I. Jacobb, Rina Tannenbaumc, Mohammed A. Sharafb, Iwona Jasiukd, ‘‘Experimental trends in polymer nanocomposites— a review’’, *Materials Science and Engineering A*, **393**, 1–11, 2005.
- [14] M. Z. Rong*1, M. Q. Zhang and W. H. Ruan, ‘‘Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review’’, *Materials Science and Technology*, **7** ,787-796, 2006
- [15] Yanjun Xie, Callum A.S. Hill, Zefang Xiao, Holger Militz, Carsten Mai, ‘‘Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review’’, *Composites: Part A :Applied Science and Manufacturing*, **41**, 806–819, 2010.
- [16] Tang L. G., Kardos J.L., ‘‘A Review of Methods for Improving the Interfacial Adhesion Between Carbon Fiber and Polymer Matrix’’, *Polymer Composites*, **18**, 110-113, 1987.
- [17] Wightman J.P., Akovalı G., Kluwer, ‘‘Reinforcing Fibers for Composites’’, *The Interfacial Interactions in Polymeric Composites*, 125, 1993.
- [18] Bertalan G., Marosi G., Anna P., Ravadits I., Csontos I., Toth A., ‘‘Role of Interface Modification in Filled and Flame-retarded polmer Systems’’, *Solid State Ionics*, 211-215, 2001.
- [19] Liauv C. M., ‘‘Filler Surface Modification with Organic Acids’’, *Plastics Additives and Compounding*, **12**, 26-29, 2000.
- [20] Bledzki A.K., Gassan J., ‘‘Composites Reinforced with Cellulose Based Fibers’’, *Prog. Polimer Science*, **24**, 221-274, 1999.
- [21] Whelan A., Craft J.L., ‘‘Developments in Plastics Techonology-2’’, *Elsevier Science*, 1985.

- [22] Koh S.K., Cho J.S., Yom S.S., Beah Y.W., ‘‘Hydrophilic Surface Formation on polymers and its Applications’’, *Current Applied Physics*, **1**, 133-138, 2001.
- [23] Akovalı G., Akman M.A., ‘‘Mechanical Properties of Plasma Surface Modified Calcium Carbonate Polypropylen Composites’’, *Polymer International*, **42**, 195-202,1997.
- [24] Jancar J., Dibenedetto A.T., ‘‘The Mechanical Properties of Ternary Composites of Polypropylene with Inorganic Fillers and Elastomer Inclusions’’, *Journal of Material Science*, **29**, 4651-4658,1994.
- [25] Pukanszky B., Tudos F., ‘‘Polymer Engineering Principles, Properties, Process and Tests for Desing’’, *Hanser Publiser*, 1993.
- [26] Xavier S. F., Schultz J. M., Friedrich K., ‘‘Fracturepropagation in Particulate- filled Polypropylene Composites Part 3: Influnce of Mica Surface Treatment’’, *Journal of Material Science*, **25**, 2428-2432, 1990.
- [27] Plueddeman E.P., ‘‘Silane Coupling Agent’’, *Plenum Press*, New Yorks, 1992
- [28] Jo H., Blum F. D., ‘‘Characterization of the Interface in Polymer- Silica Composites Containing an Acrylic Silane Coupling Agent’’, *Chem, Materials*, **11**, 2548-2553, 1999.
- [29] Jung P.H., Sung Y., Tae-Sun H., Young-kwan L., Sung-Ho W. and Jae-Do N., ‘‘Interphase Control of Boron Nitride/Epoxy Composites for High Thermal Conductivity’’, *Rheology Journal*, **4**, 259-264, 2010.
- [30] Yanjun X., Callum A.S. , Zefang X., Holger M., Carsten M., ‘‘Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review’’, *Composites: Part A*, **41**, 806–819, 2010.
- [31] Schildknecht, C. E., ‘‘ Vinyl and Related Polymers.’’ *Wiley*, New York, 336,1952.
- [32] Miyagi, Z., and K. Tanaka., ‘‘ Colloid Polym. Sci.’’ 257 259, 1979.
- [33] Johnson, G. E., H. E. Bair, S. Matsuoka, and J. E. Scott. ACS Symp. Ser. Water-Soluble Polym., **127**, 451, 1980.
- [34] McKinney, J. E., and M. Goldstein. J. Res. Nat., Bur. Stand. Physical Properties of Polymers Handbook, 331, 1974.

- [35] Daniels, W., In Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley-Interscience, New York, 402, 1987.
- [36] McKinney, J. E., and R. Simha., *Macromolecules* 7, 894, 1974.
- [37] Beret, S., and J. M. Prausnitz. *Macromolecules* 8,536, 1975.
- [38] Mowilith. Polyvinylacetat. Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt, 214-215, 1969.
- [39] Van Krevelen, D. W., *Properties of Polymers*, Elsevier, New York, 1976.
- [40] Sato, T., and T. Okaya., *Polym. J.* 24, 849, 1992.
- [41] Brandrup, J., and E. H. Immergut, eds. *Polymer Handbook*, Wiley-Interscience, New York, 1989.
- [42] Thurn, H. and K. Wolf, *Kolloid Z.* 148, 16, 1956.
- [43] Hilmi Yurdakul, Yapıncak Goncu, Oya Durukan, Atakan Akay, A. Tugrul Seyhan, Nuran Ay, Servet Turan, "Nanoscopic characterization of two-dimensional (2D) boron nitride nanosheets (BNNSs) produced by microfluidization", *Ceramics International*, **3**, 2187-2193, 2012.
- [44] Chunyi Zhi, Yoshio Bando, Chengchun Tang, Hiroaki Kuwahara, Dimitri Golberg , "Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties", *Adv. Mater.*, **21**, 2889–2893, 2009.
- [45] Jung-Pyo Hong, Sung-Woon Yoon, Tae-Sun Hwang, Young-kwan Lee, Sung-Ho Won and Jae-Do Nam, "Interphase control of boron nitride/epoxy composites for high thermal conductivity", *Korea-Australia Rheology Journal*, **4**, 259-264, 2010.
- [46] Qing Liu, Jiang Ding, Daphne E. Chambers, Subir Debnath, Stephanie L. Wunder, George R. Baran1, "Filler-coupling agent-matrix interactions in silica/polymethylmethacrylate composites", *Journal of Biomedical Materials Research*, **3**, 384–393, 2001.
- [47] A.T. Seyhan, Z. Sun, J. Deitzel, M. Tanoglu, D. Heider, "Cure kinetics of vapor grown carbon nanofiber (VGCNF) modified epoxy resin suspensions and fracture toughness of their resulting nanocomposites", *Materials Chemistry and Physics*, **118**, 234–242, 2009.

- [48] Xiao-kun Ma, Nam-HeeLee, Hyo-JinOh, Sang-ChulJung, Won-JaeLee, Sun-JaeKim, ‘‘Morphology control of hexagonal boron nitride by a silane coupling agent’’, *Journal of Crystal Growth*, **1**, 185–190, 2011.
- [49] Rajesh Raman Madathingal, Stephanie L. Wunder, ‘‘Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) on SiO₂ nanoparticles as a function of SiO₂ size and silanol density’’, *Thermochimica Acta*, **526**, 83– 89, 2011.
- [50] L. Gao; J. Li, J. Am,Preparation of nanostructured hexagonal boron nitride powder, *Ceram. Soc.* 86, 1982–1984, 2003.
- [51] M. Zheng, Y. Gu, Z. Xu, Y. Liu, ‘‘Synthesis and characterization of boron nitride nanoropes’’, *Mater. Lett.*, **61**, 1943–1945, 2007.
- [52] Z. Huang, H. Guan, W. Tan, X. Qiao, S. Kulprathipanja, ‘‘Evaporation study of aqueous ethanol solution through zeolite-incorporated multilayer poly (vinylalcohol) membranes: effect of zeolites’’, *J. Membr. Sci.*, **276**, 260–271, 2006.
- [53] Haoli Zhoua,b, Yi Sua, Xiangrong Chena, Shouliang Yia, Yinhua Wana, ‘‘Modification of silicalite-1 by vinyltrimethoxysilane (VTS) and preparation of silicalite-1 filled polydimethylsiloxane (PDMS) hybrid pervaporation membranes’’, *Seperation and Purification Technology*, **75**, 286-294, 2010.
- [54] T.T. Chau, ‘‘A review of techniques for measurement of contact angles and their aplicability on mineral surfaces’’, *Minerals Engineering*, **22**, 213-219, 2009.
- [55] M. Mucha, Z. Krolikowski, ‘‘Application of DSC to study crystallization kinetics of polypropylene containing fillers’’, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2**, 549-537, 2003.
- [56] M. Wang, S. Deb, W. Bonfield, ‘‘Chemically Coupled Hydroxyapatite – Polyethylene Composite: Processing and Characterization, Materials Letters, **44**, 119- 124, 2000.
- [57] Thermal Analysis Application Brief, ‘‘Determination of Polymer Crystallinity by DSC’’ TA-123.