



T.C.  
YALOVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**EVA ESASLI ELASTOMER İLE UYUMLAŞTIRILMIŞ VE SİLİKA  
NANOTÜP KATKILI POLİPROPİLEN/TERMOPLASTİK ELASTOMER  
ALAŞIM NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**Salih DOĞU**  
**165101015**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sinan ŞEN**  
**İkinci Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Emre TEKAY**

**OCAK 2020**



T.C.  
YALOVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**EVA ESASLI ELASTOMER İLE UYUMLAŞTIRILMIŞ VE SİLİKA  
NANOTÜP KATKILI POLİPROPİLEN/TERMOPLASTİK ELASTOMER  
ALAŞIM NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**Salih DOĞU**  
**165101015**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sinan ŞEN**  
**İkinci Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Emre TEKAY**

**OCAK 2020**


YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 165101015 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Salih DOĞU**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "EVA ESASLI ELASTOMER İLE UYUMLAŞTIRILMIŞ VE SİLİKA NANOTÜP KATKILI POLİPROPİLEN/ TERMOPLASTİK ELASTOMER ALAŞIM NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİLMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde sunmuş ve oy birliği/oy çokluğu ile başarılı bulunmuştur.

İmza / Kanaati  
(Kabul/Red)


Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Sinan ŞEN**  
Yalova Üniversitesi

 / **Kabul**


İkinci Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi Emre TEKAY**  
Yalova Üniversitesi

 / **Kabul**

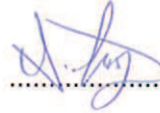
Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sinan ŞEN**  
Yalova Üniversitesi

 / **Kabul**


**Dr. Öğr. Üyesi Emre TEKAY**  
Yalova Üniversitesi

 / **Kabul**

**Dr. Öğr. Alper KAŞGÖZ**  
Yalova Üniversitesi

 / **Kabul**

**Prof. Dr. Kadriye TUZLAKOĞLU**  
Yalova Üniversitesi

 / **Kabul**

**Prof. Dr. Nihan NUGAY**  
Boğaziçi Üniversitesi Üniversitesi

 / **Kabul**

Teslim Tarihi : 18 Aralık 2019  
Savunma Tarihi : 10 Ocak 2020

## ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Sinan ŞEN'e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yüksek Lisans ve tez çalışmam süresince yardım, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen ve bana sürekli destek olan değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Emre TEKAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin gerçekleştirilmesinde sağladığı finansal destekten (Proje No.: 217M202) dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na

Tez çalışmamın test aşamalarında benden imkan ve bilgilerini eksik etmeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Nihan NUGAY ve Prof. Dr. Turgut NUGAY'a,

Beni her konuda destekleyen değerli arkadaşlarım Nazlı ARMAN, Oğuzhan ÖZTÜRK, Hüseyin BAKIRCI, Eren SOYLU, Berk DOMAÇ, Oğuzhan BOYACI, Medya Hatun TANIŞ, Ufuk ÇİMEN ve Ömer GÜNERİ' ye

Yardımlarını esirgemeyen Yalova Üniversitesi Polimer İşleme Laboratuvar'ı sorumlusu Öğr. Gör. H.Çağdaş Aslan'a

Hayatım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan AİLEM'e sonsuz teşekkür ederim.

Aralık 2019

Salih DOĞU  
(Polimer Mühendisi)

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
	No
KISALTMALAR .....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Polimer Nanokompozitler .....	3
2.1.1. Polimer nanokompozit yapıları .....	4
2.1.2. Polimer nanokompozitlerin hazırlanması ve sentezi .....	5
2.2. Polipropilen.....	7
2.3. Poli(etilen-ko-vinil asetat).....	9
2.4. Halloysit Nanotüp .....	10
2.5. Uyumlaştırma Yöntemleri.....	11
2.5.1. Kil yüzeyi modifikasyonu .....	11
2.5.2. Matris modifikasyonu .....	11
2.6. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Karakterizasyonu.....	12
2.6.1. X-ışını difraksiyonu .....	12
2.6.2. Taramalı elektron mikroskobu .....	12
2.6.3. Geçirimli elektron mikroskobu .....	13
2.6.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre .....	13
2.6.5. Termogravimetrik analiz.....	13
2.6.6. Dinamik mekanik analiz .....	14

2.6.7. Çekme testi.....	15
2.6.8. Darbe testi .....	15
2.7. Literatür Araştırması .....	16
3. MALZEME ve YÖNTEMLER .....	19
3.1. Malzemeler.....	19
3.2. Silika Nanotüplerin Kriyoskopik Genişletme/Modifikasyon Yöntemi ile Organofilik Modifikasyonu.....	19
3.3. Saf ve Organofilik HNT'nin Karakterizasyonu .....	20
3.4. Tek Basamaklı Yöntemle PP Alaşım ve Nanokompozitlerin Üretimi....	20
3.5. Tek Basamaklı Yöntemle Üretilen PP Alaşım, PP İkili ve Üçlü Nanokompozitlerin Karakterizasyonu .....	22
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	25
4.1. HNT ve Org-HNT Nanodolgularının Karakterizasyonu.....	25
4.1.1. Saf HNT ve organofilikleştirilmiş HNT nanodolgularının SEM analizleri .....	25
4.1.2. Saf HNT ve organofilikleştirilmiş HNT nanodolgularının TG analizleri .....	26
4.1.3. Saf HNT ve organofilikleştirilmiş HNT nanodolgularının XRD analizleri .....	27
4.2. PP Alaşım ve Nanokompozitlerin Morfolojik Analizleri .....	28
4.3. PP, PP Alaşım ve Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri .....	34
4.3.1. Çekme testi.....	34
4.3.2. Izod darbe testi .....	43
4.3.3. Dinamik mekanik analiz .....	44
4.4. PP, PP Alaşım ve Nanokompozitlerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetrik Analizleri .....	53
4.5. PP, PP Alaşım ve Nanokompozitlerin TGA Sonuçları.....	58
5. SONUÇLAR .....	65
KAYNAKLAR .....	67
ÖZGEÇMİŞ .....	76

## KISALTMALAR

<b>PP</b>	: Polipropilen
<b>EVA</b>	: Poli(etilen-ko-vinil asetat)
<b>HNT</b>	: Halloysit nanotüp
<b>EVA-g-MA</b>	: Maleik anhidrit aşılantı etilen vinil asetat kopolimeri
<b>EVACO</b>	: Poli(etilen-ko-vinil asetat-ko-karbon monoksit)
<b>PP-g-MA</b>	: Maleik anhidrit aşılantı polipropilen
<b>XRD</b>	: X-ışını Difraktogramı
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskopu
<b>TEM</b>	: Geçirimli Elektron Mikroskopu
<b>DMA</b>	: Dinamik Mekanik Analiz
<b>DSC</b>	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik Analiz



## ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 3.1: PP alaşım, ikili ve üçlü nanokompozitlerin kompozisyonları.....	22
Çizelge 4.1: HNT ve Org-HNT'nin XRD analiz sonuçları.....	27
Çizelge 4.2: PP, PP alaşımların ve PP nanokompozitlerin çekme ve Izod darbe direnci sonuçları.....	37
Çizelge 4.3: PP, PP alaşımların ve PP nanokompozitlerin DMA sonuçları.....	52
Çizelge 4.4: PP, PP alaşım ve PP nanokompozitlerin DSC analiz sonuçları.....	55
Çizelge 4.5: Saf malzemelerin ve uyumlaştırıcıların TGA sonuçları....	59
Çizelge 4.6: PP alaşım, PP ikili kompozitlerin ve PP nanokompozitlerin TGA sonuçları.....	62





## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Nanometre seviyesinde dolgu maddeleri.....	4
Şekil 2.2: Nanokompozit yapıları.....	4
Şekil 2.3: Eriyik interkelasyon.....	6
Şekil 2.4: Çözelti interkelasyonu.....	6
Şekil 2.5: In-situ polimerizasyonu.....	7
Şekil 2.6: Polipropilenin genel kimyasal yapısı.....	7
Şekil 2.7: Propilenin polimerizasyonu.....	8
Şekil 2.8: (a) İzotaktik PP, (b) Sindiyotaktik PP, (c) Ataktik PP.....	9
Şekil 2.9: EVA kopolimerinin kimyasal yapısı.....	9
Şekil 2.10: Halloysit nanotüpün yapısı.....	10
Şekil 2.11: XRD prensibi.....	12
Şekil 2.12: DMA gerilim-gerinim davranışları ve vektörel gösterimi...	14
Şekil 2.13: Izod ve Charpy darbe testleri.....	16
Şekil 3.1: 2M2HT kuarternar amonyum tuzunun kimyasal yapısı.....	19
Şekil 3.2: Kriyoskopik genişletme/modifikasyon (C-XP/M) yöntemi..	20
Şekil 4.1: HNT (a,b) ve Org-HNT (c,d) dolgularının farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....	26
Şekil 4.2: HNT ve Org-HNT'nin TGA termogramları ve DTG eğrileri.....	27
Şekil 4.3: HNT ve Org-HNT'nin X-ışını difraktogramları.....	28
Şekil 4.4: Aşındırma işlemi yapılmış PP alaşımlarının kırık yüzey SEM görüntüleri: (a) PP3EVA, (b) PP9EVA ve (c) PP15EVA.....	29
Şekil 4.5: Aşındırma işlemi yapılmış % 1 Org-HNT dolgulu PP nanokompozitlerin kırık yüzey SEM görüntüleri: (a) 1H3EVA, (b) 1H1EMA, (c) 1H1ECO ve (d) 1H1PMA...	30
Şekil 4.6: Aşındırma işlemi yapılmış % 3 Org-HNT dolgulu PP nanokompozitlerin kırık yüzey SEM görüntüleri: (a) 3H9EVA, (b) 3H3EMA, (c) 3H3ECO ve (d) 3H3PMA..	31
Şekil 4.7: Aşındırma işlemi yapılmış % Org-HNT dolgulu PP nanokompozitlerin yüksek magnifikasyondaki kırık yüzey SEM görüntüleri: (a) 3H9EVA, (b) 3H3EMA, (c) 3H3ECO ve (d) 3H3PMA.....	32
Şekil 4.8: Aşındırma işlemi yapılmış % 5 Org-HNT dolgulu PP nanokompozitlerin kırık yüzey SEM görüntüleri: (a) 5H15EVA, (b) 5H5EMA, (c) 5H5ECO ve (d) 5H5PMA.	34
Şekil 4.9: PP-9EVA, PP-3H, 3H9EVA ve 3H3ECO(6EVA) malzemelerinin gerilim-gerinim eğrileri.....	40
Şekil 4.10: Çekme testi sonrası PP9EVA alaşımının kırık yüzey SEM görüntüsü.....	41

Şekil 4.11: Çekme testi sonrası (a) PP3H, (b) 3H9EVA ve (c) 3H3ECO kompozitlerinin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	42
Şekil 4.12: 3H3ECO nanokompozitinin çekme testi sonrası kırık yüzeyinin yüksek magnifikasyonlu SEM görüntüleri A: çatlak köprüleme; B: mikrofibril çatlak “crazing” oluşumu; C: matris ile kaplı HNT.....	42
Şekil 4.13: Darbe testi kırık yüzey SEM görüntüleri (a) PP9EVA, (b) 3H9EVA ve (c) 3H3ECO ve (d) 3H3PMA.....	44
Şekil 4.14: PP, PP3EVA ve %1 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait depolama modülü-sıcaklık eğrileri.....	47
Şekil 4.15: PP, PP3EVA ve %1 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait tanδ-sıcaklık eğrileri.....	47
Şekil 4.16: PP, PP9EVA ve %3 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait depolama modülü-sıcaklık eğrileri.....	49
Şekil 4.17: PP, PP9EVA ve %3 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait tanδ-sıcaklık eğrileri.....	49
Şekil 4.18: PP, PP15EVA ve %5 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait depolama modülü-sıcaklık eğrileri.....	51
Şekil 4.19: PP, PP15EVA ve %5 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait tanδ-sıcaklık eğrileri.....	51
Şekil 4.20: PP, PP blendler ve uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlere ait ekzotermik DSC kristalizasyon pikleri.....	56
Şekil 4.21: PP, PP blendler ve uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlere ait endotermik DSC erime pikleri.....	57
Şekil 4.22: PP ve PP/Org-HNT ikili nanokompozitlere ait DSC kristalizasyon ve erime pikleri.....	58
Şekil 4.23: PP, EVA ve uyumlaştırıcı malzemelerin TGA termogramları ve türevsel TGA eğrileri.....	59
Şekil 4. 24: EVA polimerinin ilk ısıl bozunması adımı ile yan grup eliminasyonu.....	60
Şekil 4.25: PP alaşım ve PP nanokompozitlerin TGA termogramları.....	63
Şekil 4.26: PP alaşım ve PP nanokompozitlerin türevsel TGA termogramları.....	64

# EVA ESASLI ELASTOMER İLE UYUMLAŞTIRILMIŞ VE SİLİKA NANOTÜP KATKILI POLİPROPİLEN/TERMOPLASTİK ELASTOMER ALAŞIM NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİLMESİ

## ÖZET

Polipropilen (PP) düşük maliyeti, düşük yoğunluğu, kolay işlenebilirliği ve yüksek spesifik özellikleri nedeniyle en yaygın kullanılan termoplastik polimerlerden biridir. Polipropilenin düşük sıcaklıklarda kırılğan yapıya sahip olması ve darbe direncinin düşük olması nedeniyle birçok mühendislik uygulamasında kullanımı kısıtlanmaktadır. Polipropilenin düşük darbe direnci ve tokluk değerleri, elastomerik polimer ile alaşımının yapılması veya çeşitli dolgu maddeleri ilave edilerek geliştirilmektedir. Bu tez çalışmasında, polipropilenin darbe direncini ve tokluk değerlerini iyileştirmek için termoplastik elastomer olan poli(etilen-ko-vinil asetat) (EVA) ve organofilik yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş halloysit nanotüp (Org-HNT) kullanılmıştır. Halloysit nanotüplerin, polipropilen matris ile olan etkileşimlerinin artırılması ve matris içerisinde dağılımının iyileştirilmesi için maleik anhidrit-aşı-EVA (EVA-g-MA), etilen-ko-vinil asetat-ko-karbon monoksit (EVACO) ve maleik andirit-aşı-PP (PP-g-MA) uyumlaştırıcıları kullanılmıştır.

PP nanokompozitleri tek basamaklı (eş-zamanlı) eriyik harmanlama yöntemi ile üretilmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. Üretilen nanokompozitlerin ısıl özellikleri için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA), mekanik özellikleri için statik ve dinamik mekanik analizleri yapılmıştır. EVACO ve EVA-g-MA uyumlaştırıcıları kullanılan nanokompozitlerde elastomer faz, matris faz ve matris-elastomer arayüzünde artmış nanotüp dispersiyonunun görüldüğü bulunmuştur. Bu sonuç, ağırlıkça %3 ve daha fazla Org-HNT kullanıldığında daha belirgindir. Çekme testi sonuçları değerlendirildiğinde ağırlıkça %3 Org-HNT ve ağırlıkça %3 EVACO uyumlaştırıcı içeren nanokompozitinin (3H3ECO) tokluk değeri, %9 EVA içeren PP alaşımına (PP9EVA) göre yaklaşık %25 artış göstermiştir. %3 Org-HNT ve %3 EVACO uyumlaştırıcı içeren nanokompozitinin darbe direnci, saf PP'e göre %29,48 artmıştır. 3H3ECO nanokompoziti geniş bir sıcaklık aralığında yüksek sönümlenme ve ortalama modül değerleri göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Polipropilen; nanokompozit; halloysit nanotüp; termoplastik elastomer; mekanik özellik.

# **PRODUCTION OF EVA BASED ELASTOMER COMPATIBILIZED AND SILICA NANOTUBE FILLED POLYPROPYLENE/ THERMOPLASTIC ELASTOMER BLEND NANOCOMPOSITES**

## **ABSTRACT**

Polypropylene (PP) is one of the most widely used thermoplastic polymers due to its low cost, low density, easy processability and high specific properties. Polypropylene has a fragile structure at low temperatures and its low impact resistance limits its use in many engineering applications. Low impact resistance and toughness values of polypropylene are improved by blending with elastomeric polymer or by adding various fillers. In this thesis, thermoplastic elastomer poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) and organophilic surface modified halloysite nanotube (Org-HNT) were used to improve the impact resistance and toughness values of polypropylene. Maleic anhydride grafted EVA (EVA-g-MA), poly(ethylene-co-vinyl acetate-co-carbon monoxide) (EVACO) and maleic anhydride grafted PP (PP-g-MA) compatibilizers were used to improve the interactions between halloysite nanotubes and polypropylene matrix and to improve the distribution of HNTs in the matrix.

PP nanocomposites were produced by a single-step (simultaneous) melt blending method. The morphological properties of the prepared nanocomposites were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM). Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA) were conducted to determine the thermal properties of nanocomposites, static and dynamic mechanical analysis were performed to investigate the mechanical properties of nanocomposites. It was found that enhanced nanotube dispersion was seen in elastomer phase, matrix phase and matrix-elastomer interface when the EVACO and EVA-g-MA compatibilizers were used in nanocomposites. This result is more pronounced when 3wt% of Org-HNTs or more were used. When the tensile test results were evaluated, the toughness value of nanocomposite having 3wt% Org-HNT and 3wt% EVACO (3H3ECO) increased by 25% compared to blend having 9wt% EVA (PP9EVA). On the other hand, the impact resistance of 3H3ECO nanocomposite increased by 29.48% compared to pure PP. 3H3ECO nanocomposite showed high damping property and average modulus value over a wide temperature range in the dynamic mechanical analyses.

**Keywords:** Polypropylene; nanocomposite; halloysite nanotubes; thermoplastic elastomer; mechanical properties.

## 1. GİRİŞ

Polipropilen (PP), düşük maliyeti, düşük yoğunluğu ve yüksek spesifik özellikleri nedeniyle en yaygın kullanılan plastiklerden biridir. Son yıllarda, özellikle otomotiv sektörü, elektrik ve elektronik bileşenlerin imalatı, beyaz eşya parçaları, gıda ambalajları, halı elyafı, tekstil ürünleri gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [1,2].

Polipropilenin en önemli iki dezavantajı; polimer ana zincirinde herhangi bir polar grup içermemesi nedeniyle diğer polar malzemelerle zayıf etkileşime girmesi ve düşük sıcaklıklarda düşük darbe direnci göstermesidir. Bu dezavantajlar, polipropilenin birçok mühendislik uygulamasında kullanımını kısıtlamaktadır [3].

Polipropilenin mekanik özelliklerini ve darbe direncini geliştirmek için kullanılan yaklaşımlardan biri, elastomerik malzemelerle alaşımlarını hazırlamaktır. Bir diğer yaklaşım ise; polipropileni talk, mika, kil, cam elyaf, silika nanopartiküller gibi inorganik dolgu maddeleri ile takviye etmektir [4, 5].

Bu tez çalışmasında, polipropilenin mekanik özelliklerini ve darbe direncini, poli(etilen-ko-vinil asetat) (EVA) elastomeri ve halloysit nanotüp (HNT) nanodolgu maddesi kullanılarak artırılması amaçlanmıştır. İnorganik yapıdaki halloysit nanotüplerin yüzeyleri, polimer matris ile etkileşimini arttırmak için dimetil-dioktadesil amonyum klorür (2M2HT) kuarterner amonyum tuzu kullanılarak “kriyoskopik genişletme” yöntemi ile modifiye edilerek organofilik halloysit nanotüp (Org-HNT) elde edilmiştir. Bununla birlikte, polimer matris ve dolgu maddesinin etkileşimini arttırmak amacıyla maleik anhidrit aşılansız EVA kopolimeri (EVA-g-MA), poli(etilen-ko-vinil asetat-ko-karbon monoksit) (EVACO) kopolimeri ve maleik anhidrit aşılansız PP (PP-g-MA) uyumlaştırıcıları kullanılmıştır. PP/EVA alaşım nanokompozitleri dahili karıştırıcı (internal mixer) kullanılarak eriyik harmanlama yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen nanokompozitlerden, enjeksiyon kalıplama yöntemiyle test numuneleri hazırlanmıştır.

Elde edilen nanokompozitlerin mekanik özellikleri, çekme ve darbe direnci testleri gerçekleştirilerek incelenmiştir. Nanokompozitlerin morfolojik karakterizasyonu ve organofilik hallosit nanotüplerin polimer matris içerisindeki dağılımlarını incelemek için Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) analizi ve X-Işını Kırınımı/Difraksiyon (XRD) analizi yapılmıştır. Üretilen nanokompozitlerin ısı özellikleri incelemek için Termogravimetrik analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizleri gerçekleştirilmiştir.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Polimer Nanokompozitler

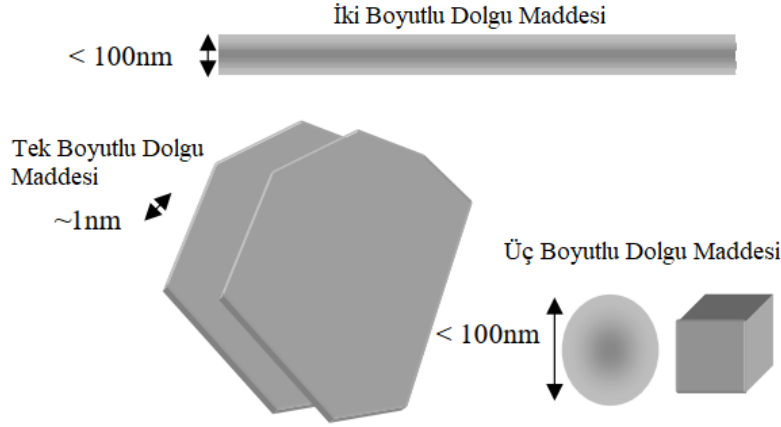
Kompozitler, fiziksel ve kimyasal olarak farklı özelliklere sahip, sürekli ve dağılan fazları olan ve bu fazlar arasında farklı bir arayüzey bulunan malzemelerdir. Her iki fazın özelliğini de taşıyan bu yeni malzeme, kompoziti oluşturan tek bir bileşen tarafından karşılanamayacak eşsiz özellikler sergiler. Kompozit malzemelerin temel avantajları, düşük yoğunluk, yüksek mukavemet ve yüksek sertliktir [6].

Kompozitler, takviye edici (süreksiz faz) ve matris (sürekli faz) fazdan oluşurlar. Takviye edici faz, kompozit malzemeye güç ve sağlamlık sağlar. Çoğu durumda, takviye ediciler matristen daha sert, güçlü ve sağlamdır. Matris, takviye edici fazı sararak bir arada tutan fazdır ve yapısına göre polimer, seramik veya metal olabilir. Kompozit malzeme üretiminin temel amacı malzeme üzerine uygulanan gerilimi matristen takviye edici faza aktarabilmektir [6].

En az bir boyutu nanometre ( $10^{-9}$ m) seviyesinde olan inorganik yada organik takviye edici dolgu malzemesinin, polimer matris içerisinde nanometre seviyesinde dağıldığı malzemeler polimer nanokompozit olarak adlandırılır [7].

Polimer nanokompozitlerde matris faz olarak termoplastikler, termosetler ve elastomer kullanılabilir. Polimerlerin, kompozitlerde yaygın kullanımı hafiflik, kolay işlenebilirlik, dayanıklılık ve nispeten düşük maliyet gibi temel özelliklerinden kaynaklanmaktadır [8].

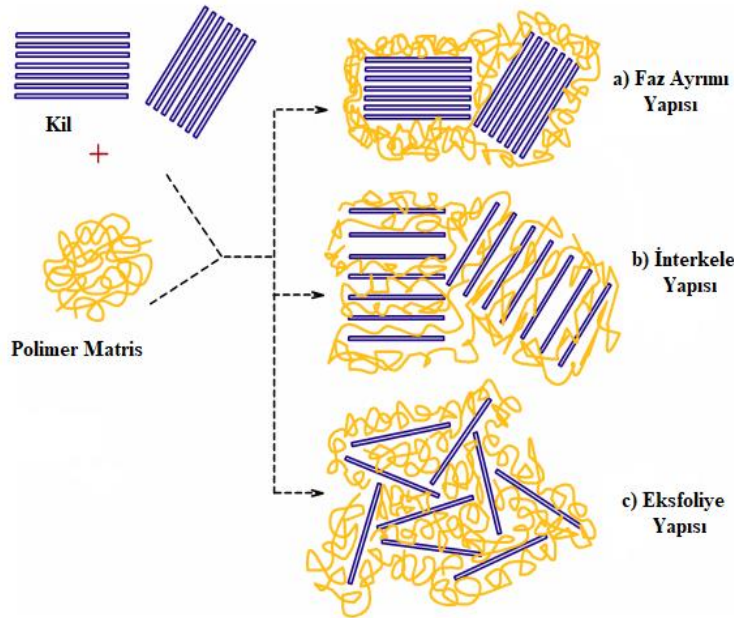
Nanodolgular geometrilerine göre; bir boyutu nanometre seviyesinde olan (tabakasal kil) nanodolgular, iki boyutu nanometre seviyesinde olan (fiber, karbon nanotüp veya halloysit nanotüp) nanodolgular ve üç boyutu nanometre seviyesinde olan (küresel silika) nanodolgular olmak üzere üç sınıfa ayrılır (Şekil 2.1) [9]. Son yıllarda, düşük miktarlarda nanodolgu kullanılarak mekanik özellikleri geliştirilen polimer nanokompozitler hem akademik çalışmalarda hem de endüstri de büyük ilgi görmektedir. Az miktarda dolgulama ile dahi mekanik özelliklerdeki yüksek gelişme, mikro ve makro dolgu maddelerine kıyasla nanodolguların daha yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip olması nedeniyle gerçekleşmektedir. Nanodolgular kullanılarak polimer nanokompozitlerde, alev geciktiricilik, gaz bariyer özellikleri, aşınma direnci ve ayrıca optik, manyetik ve elektriksel özellikleri de geliştirebilmektedir [10].



**Şekil 2.1** Nanometre seviyesinde dolgu maddeleri [7].

### 2.1.1. Polimer nanokompozit yapıları

Polimer/nano-kil nanokompozitlerinde ısı, bariyer ve mekanik özelliklerde gerçekleşen gelişmeler nano-kilin polimer matris içinde sergilediği dağılım seviyesine bağlıdır. Nano-killerin polimer matris içerisinde dağılıma derecesi, kil ile polimer matrisi arasındaki fiziksel veya kimyasal etkileşimlere ve polimer/kil nanokompozitinin hazırlanması için kullanılan yöntemle bağlıdır. Nano-kil tabakalarının polimer matrisi içinde sergilediği dağılım derecesine göre üç tip polimer/kil nanokompozit yapısı (Şekil 2.2) vardır [11].



**Şekil 2.2** Nanokompozit yapıları [11].



**Faz ayrımı yapısı:** Bu polimer/kil nanokompozit yapısı, polimer matris ve kil parçacıklarının arasındaki etkileşimin çok zayıf olması halinde gerçekleşir. Bunun nedeni, polimer matrisin kil tabakalarının arasına interkelyonunun imkansız olmasından kaynaklanır. Bu durumda faz ayrılmasından kaynaklanan kompozit yapı, nanokompozit olarak değil mikro-kompozit olarak adlandırılır. Bunun sonucunda, polimer/kil kompozitlerinin özelliklerinde düşüş gözlenmesi beklenir [11,12].

**İnterkele nanokompozit yapısı:** Polimer/kil nanokompozitin hazırlanması sırasında, polimer zincirleri kil tabakaları arasına kısmen interkele oluyorsa iç içe geçmiş yapı oluşumu ile sonuçlanır. İnterkele polimer/kil nanokompozitleri durumunda, kil katmanları arasındaki mesafe artmaktadır [11,12].

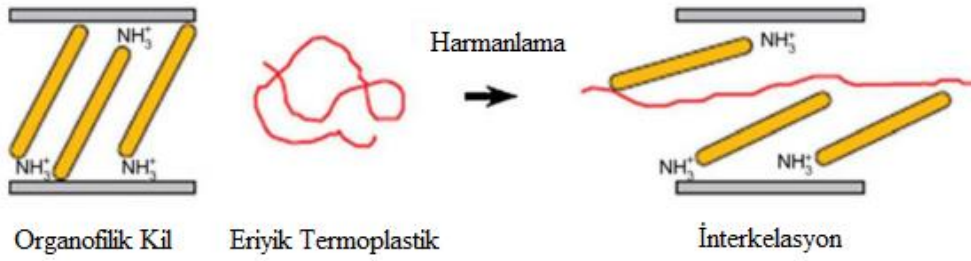
**Eksfoliyeli nanokompozit yapısı:** Eksfoliyeli yapı, kil tabakalarının ayrı ayrı tabakalar halinde tamamen ayrılmasının bir sonucu olarak ortaya çıkar ve polimer matris fazında homojen bir şekilde dağılır. Polimer matrisinde tamamen eksfoliyeli kil tabakalarının homojen dağılması, polimer/kil nanokompozitin termal, bariyer ve mekanik gibi özelliklerinin gelişmesinde önemli rol oynar [11,12].

### **2.1.2. Polimer nanokompozitlerin hazırlanması ve sentezi**

Polimer/kil nanokompozitlerinin sentezi, aglomeratlar halinde bulunan kil tabakalarının birbirinden ayrılarak polimer matris içerisinde homojen bir şekilde dağılımını içerir. Nanokompozitler, polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği interkele sistemleri, kil tabakalarının polimer matris içinde birbirinden tamamen ayrıldığı eksfoliyeli sistemler yada interkele/eksfoliyeli sistemlerinin birlikte bulunduğu sistemleri kapsar. Bu sistemler, nanokompozitlerin mekanik, bariyer, termal, elektriksel ve diğer özellikleri etkilemektedir [13].

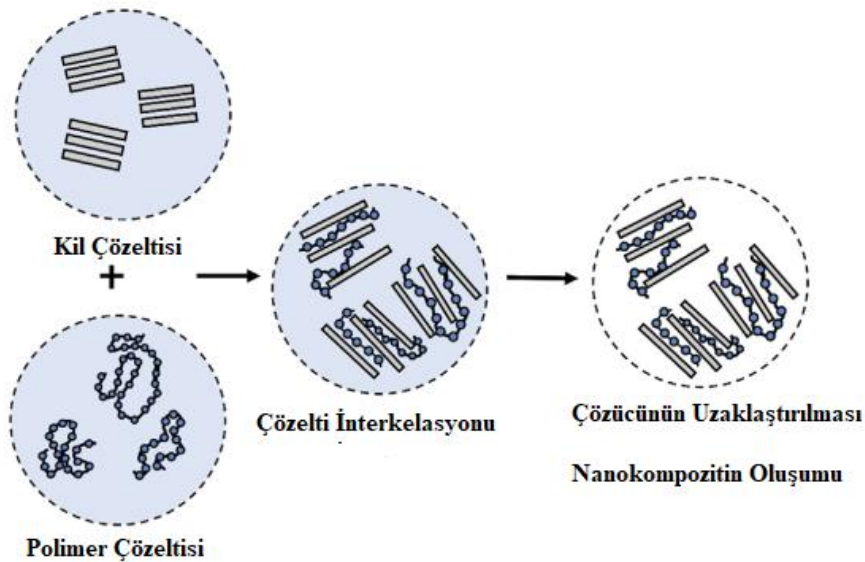
Polimer/kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında eriyik interkelyonu, çözelti interkelyonu ve in-situ polimerizasyon yöntemleri kullanılır.

Eriyik interkelyonu, polimer/kil nanokompozitlerinde en yaygın kullanılan yöntemdir ve endüstriyel uygulamalar için uygun olması büyük avantajdır. Diğer yöntemlere göre bir avantajı ise çözücüye gerek olmamasıdır. Eriyik interkelyon; tabakalı silikatın, polimer matris ile yumuşama noktasının üzerinde bir sıcaklıkta kesme gerilimi altında karıştırılmasını içerir (Şekil 2.3) [14,15].



**Şekil 2.3** Eriyik interelasyon [15].

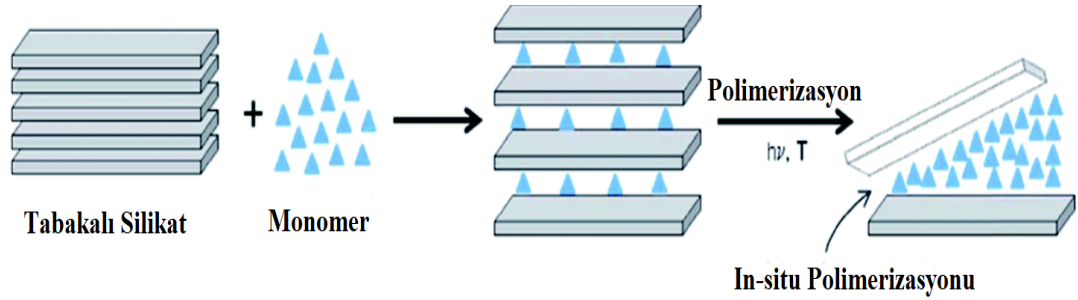
Çözelti interelasyonu, önceden oluşturulmuş bir polimer çözeltisinin kil ile karıştırılmasını içerir. Bu yöntem, polimer matrisin çözünebildiği ve kil tabakalarının şişebildiği bir çözücü sistemine dayanmaktadır. Tabakasal kil önce çözücü içerisinde şişirilirken, polimer matris de yine aynı çözücü içerisinde çözülür. Polimer ve silikat çözeltileri karıştırıldığında, polimer zincirleri, silikat tabakalarının arasındaki çözücü ile yer değiştirir. Çözücü uzaklaştırıldığında, polimer zincirleri, silikat tabakalarının arasında kalarak polimer/kil nanokompoziti elde edilir (Şekil 2.4). Bu yöntemin ticari, çevresel ve ekonomik açıdan kullanımı kısıtlıdır [16,17].



**Şekil 2.4** Çözelti interelasyonu [17].

In-situ polimerizasyon yöntemi, monomerlerin kil katmanları arasında dağılması ve ardından polimerizasyonlarının gerçekleştirilmesine dayanmaktadır. Tabakasal silikat, sıvı monomer veya bir monomer çözeltisi içerisinde şişirilir ve böylece

tabakalar arasına yerleşen monomerlerin polimerizasyonu gerçekleştirilerek polimer oluşumu sağlanır (Şekil 2.5) [16,17].

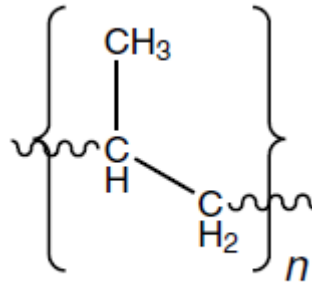


Şekil 2.5 In-situ polimerizasyonu [18].

Polimerizasyon, ısıyla veya radyasyonla, uygun bir başlatıcının difüzyonu ile veya şişirme aşamasından önce kil tabakaları arasında katyon değişimi yoluyla sabitlenmiş olan bir organik başlatıcı veya katalizör ile başlatılabilir [13].

## 2.2. Polipropilen

Polipropilen (PP), propilen monomerinin polimerizasyonu ile elde edilen termoplastik bir polimerdir (Şekil 2.6) ve ilk olarak G. Natta ve arkadaşları tarafından 1954 yılında K. Ziegler katalizörünün geliştirilmesinden sonra üretilmiştir [19,20].



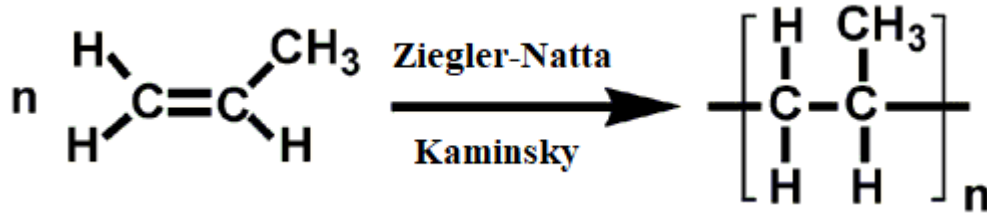
Şekil 2.6 Polipropilenin genel kimyasal yapısı [21].

Polipropilen; yaygın bulunabilirliği, düşük monomer maliyeti, düşük üretim maliyeti ve iyi polimer özellikleri nedeniyle dünyada yaygın kullanılan polimerlerden biridir. Polipropilen; yiyecek kapları, çocuk oyuncakları, beyaz eşya parçaları, ambalaj, halı elyafları, otomotiv parçaları, tekstil ürünleri vb. çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [22,23].

Polipropilen hafiflik, yorulmaya karşı direnç, sertlik, yüksek çekme dayanımı, yüksek basınç dayanımı gibi fiziksel özelliklere sahiptir. Polipropilenin polar olmayan kimyasal yapısı düşük su absorplama sağlar. Polipropilen asitlere, bazlara, organik çözücülere ve elektrolitik saldırıya karşı mükemmel dirence sahip olmakla birlikte aromatik, alifatik ve klorlu solventlere karşı zayıf direnç göstermektedir. Ayrıca, polipropilen toksit olmayan ve düşük dielektrik sabitine sahip iyi bir yalıtkandır [21,24].

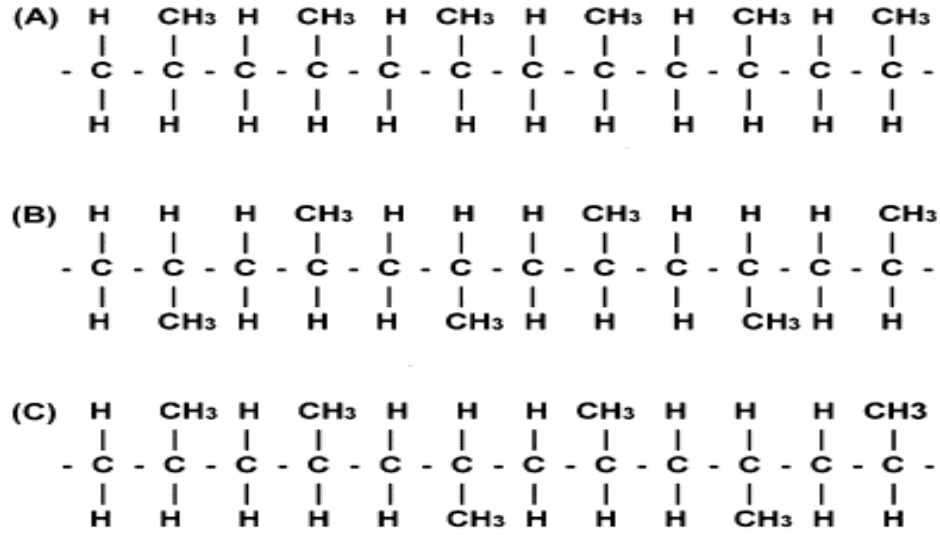
Polipropilenin polimerizasyonu düşük sıcaklık ve basınçta, Ziegler-Natta ve Kaminsky katalizörleri ile gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.7) [23]. Ziegler-Natta katalizörü, monomerleri istenen oryantasyon için polimer zincirine eklemek üzere kontrol edebilmektedir. Polipropilen, çoğunlukla izotaktik propilen üreten titanyum klorür katalizörleri ile sentezlenmektedir [25].

Kaminsky katalizörü çok daha yüksek bir kontrol seviyesi elde etmek için kullanılmaktadır. Metalosen moleküllerine dayanan bu katalizör, ilave edilen monomerleri kontrol etmek için organik gruplar kullanmakta ve böylece izotaktik, sindiotaktik veya ataktik PP, hatta bunların bir kombinasyonunu üretebilmektedir [25].



Şekil 2.7 Propilenin polimerizasyonu.

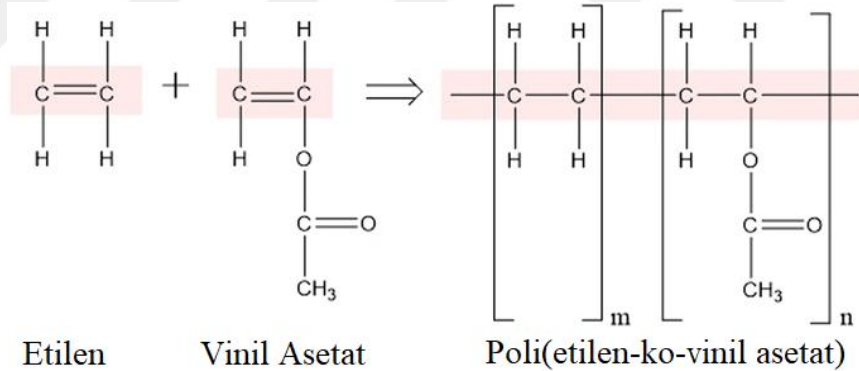
Polipropilen, metil gruplarının ana zinciri üzerindeki ikinci karbon atomuna, zincirin düzenliliğini(taktikliği) belirleyen farklı düzenlemelerde bağlandığı basit bir vinil polimeridir (Şekil 2.8). Başka bir deyişle, komşu monomerin metil grubuna göre her bir metil grubunun simetrisi veya oryantasyonu, propilen polimerizasyonunun ana özelliği üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir [23,26]. Propilen monomerlerinin metil grupları ana zincirin aynı tarafında olduğunda izotaktik düzenleme, metil grupları ana zincirin değişimli şekilde iki tarafında olduğunda sindiyotaktik düzenleme meydana gelmektedir. Ana zincirdeki metil gruplarının bir düzenlilik göstermemesi durumunda ataktik polipropilen oluşmaktadır [27].



Şekil 2.8 (a) İzotaktik PP, (b) Sindiyotaktik PP, (c) Ataktik PP [27].

### 2.3. Poli(etilen-ko-vinil asetat)

Poli(etilen-ko-vinil asetat), etilen ve vinil asetat monomerinden oluşan rasgele bir kopolimerdir (Şekil 2.9). EVA kopolimeri yığın, çözelti veya emülsiyon prosesi ile üretilebilir [28,29].



Şekil 2.9 EVA kopolimerinin kimyasal yapısı [30].

EVA kopolimerindeki vinil asetat (VA) içeriği, mekanik ve fiziksel özelliklere bağlı olarak ağırlıkça %1 ile %50 aralığında değişir. EVA kopolimerindeki yüksek vinil asetat oranı, EVA kopolimerinin ortalama molekül ağırlığını azaltır ve bu durum kopolimerin özelliklerini değiştirir [28,29]. EVA kopolimerinde vinil asetat oranının artması ile elastik modülü, yüzey sertliği, kristallenme derecesi, erime noktası ve yumuşama noktası özellikleri azalır [29].

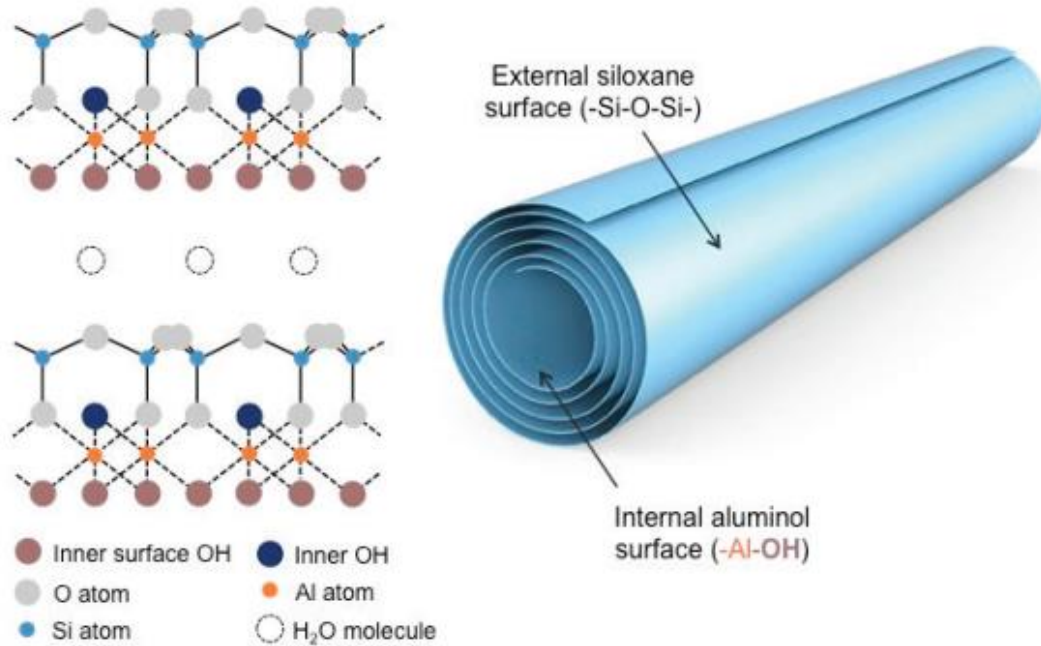
Vinil asetat oranı artması, düşük yapışma sıcaklığı, artan gaz geçirgenliği, artan darbe dayanımı, artan çatlak ilerleme direnci, artan dielektrik dayanımı, düşük ve

orta gerilimlere karşı artan direnç, artan yapışkanlık gibi çeşitli gelişmelere yol açar [29,31].

EVA, istenen fiziko-kimyasal özellikleri ve katkı maddelerini ile uyumluluğu nedeniyle; elektrik yalıtımı, kablo kılıflama, su geçirmezlik, korozyon koruması, ambalaj sektörü, ayakkabı sektörü, hot-melt yapıştırıcı, biyomedikal uygulamalar gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılır [31–33].

## 2.4. Halloysit Nanotüp

Halloysite nanotüpler (HNT'ler); kaolinitle aynı kimyasal bileşime sahip, içi boş mikro ve nanotübüler yapıya sahip bir çeşit alüminosilikat mineralidir [34,35]. HNT'nin kimyasal formülü  $Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$ 'dir ve yapısal tabakaları oktahedral ( $AlO_6$ ) ve tetrahedral ( $SiO_4$ ) tabakalardan oluşmaktadır [36,37]. Silikon-oksijen tetrahedral tabakaların alüminyum-oksijen oktahedral tabakalara oranı 1:1'dir. HNT'nin içerdiği elementler ve geometrisi Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10 Halloysit nanotüpün yapısı [38].

Halloysit nanotüpler, dünyada milyonlarca yıl boyunca doğal olarak oluşmuştur. Alüminosilikat minerallerinin yüzey yıpranması ile oluşan ve alüminyum, silikon, hidrojen ve oksijen içeren benzersiz ve çok yönlü malzemelerdir [39]. HNT'lerin oluşum sürecindeki farklı kuvvetler nedeniyle, halloysit levhaları alüminyum-oksijen oktahedral tabaka yönünde kıvrılarak tüp biçiminde bir konfigürasyon ortaya

çıkarmaktadır [40]. HNT'nin Türkiye, Yeni Zelanda, Japonya, Çin, Brezilya, Fransa, Kore, ABD gibi farklı ülkelerde doğal yatakları bulunmaktadır [35,37,41].

Halloysit nanotüpün, dış yüzeyi ise Si-O-Si (siloksan) ve iç yüzeyi AlOH (alüminol) yapılardan meydana gelmiştir. Halloysit nanotüp; 0,2-2 µm uzunluğunda, dış çapı 30-100 nm ve iç çapı 10-40 nm arasındadır [40,42].

HNT'nin tüp şeklindeki yapısı, içi boş lümenlerin varlığı, mükemmel kimyasal ve ısıl kararlılığı sayesinde polimerlere ve plastiklere katkı maddesi ve dolgu maddesi olarak, ilaç salınımı, elektronik bileşenler, kozmetikler ile ev ve kişisel bakım ürünleri, atık su arıtma ve nanokompozitler gibi birçok sayısız ticari uygulamada kullanılmaktadır [40,42].

## **2.5. Uyumlaştırma Yöntemleri**

### **2.5.1. Kil yüzeyi modifikasyonu**

Polimerlerin çoğu hidrofobik yapıya sahip oldukları için, inorganik yapıya sahip killer polimerler ile uyumlu değildir ve bu sebeple kil yüzeylerinin organofilik hale getirilmesi gerekir. Kil yüzeyinin modifikasyonu; kil yüzeyindeki inorganik katyonları organik katyon ile yer değiştirme işlemidir. Killeri organofilik hale getirmek için alkil amonyum yada alkil fosfonyum gibi katyonik yüzey aktif maddeler kullanılır. Kil tabaları arasında yer alan Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup> gibi katyonlar katyonik yüzey aktif maddeler ile yer değiştirme reaksiyonu vermektedir [43].

### **2.5.2. Matris modifikasyonu**

Bağlama ajanı kullanımı yaygın olarak kullanılan matris fonksiyonlama yöntemidir. Yapısında farklı fonksiyonel gruplar bulunduran (maleik anhidrit, hidroksil, amin, gibi), polimer-dolgu veya polimer-polimer arası uyumluluğu sağlayan, malzemeler arasında kimyasal bağ oluşmasını sağlayan oligomerlere bağlama ajanı denir. Bağlama ajanı yapısında bulunan fonksiyonel (polar) gruplar inorganik kil yüzeyi ile etkileşime girerken, uzun molekül zincirleri ise düşük molekül ağırlıklı polimer matris olarak davranarak polimer matris ile etkileşim sağlar.

## 2.6. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

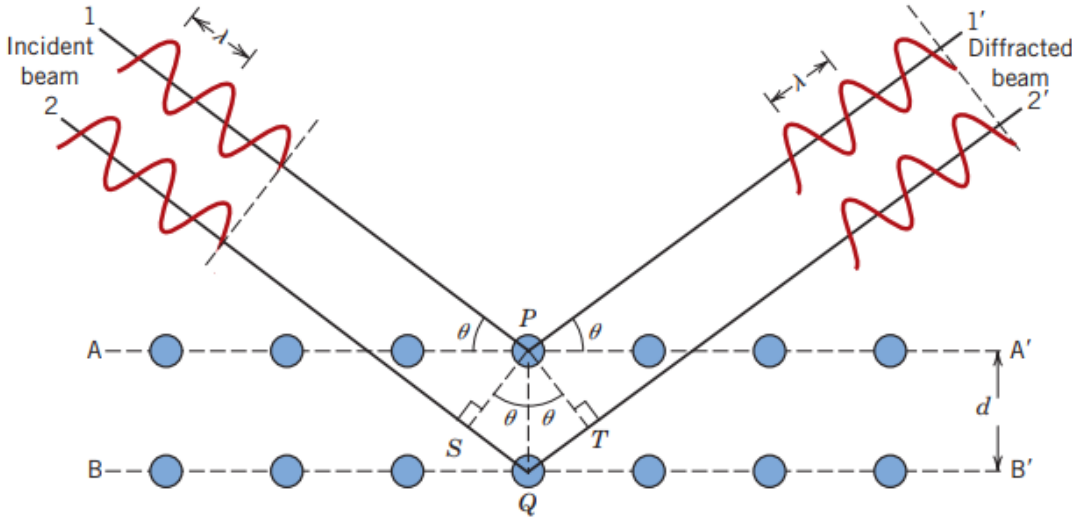
### 2.6.1. X-ışını difraksiyonu

X-ışını difraksiyonu, malzemelerin fiziksel özellikleri, kristalografik yapısı ve kimyasal bileşimi hakkında bilgi edinmek için 1912'den beri kullanılan bir yöntemdir. İki çeşit difraksiyon metodu vardır; geniş açı X-ışını saçınımı (WAXS) ve küçük açı X-ışını saçınımı (SAXS). WAXS ile kristallik analiz edilirken, SAXS ile yapısal analiz yapılır [44].

Polimer nanokompozitlerde WAXS yöntemi kullanılır ve WAXS yöntemi ile kil tabakaları arasındaki mesafeyi hesaplamak için Bragg yasası kullanılır.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

$\lambda$  ışın dalga boyu,  $d$  kristaldeki paralel düzlemler arasındaki mesafe,  $\theta$  ise X-ışını ve düzlem arasındaki açıdır. Kırınım açısındaki azalma, silikat tabakaları arasındaki mesafese artışına karşılık gelir.



Şekil 2.11 XRD prensibi [44].

### 2.6.2. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu, yüzey analizi için yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. SEM üç boyutlu görüntü sağladığı için nitel analiz sınıfına girer. Örnek yüzeyinin, odaklanmış bir elektron ışını probu ile taranması ile SEM görüntüsü elde edilir. Bu teknikte, bir katod ışını tüpünden gelen ince bir elektron ışını (çapı 5-10 nm) ile numune yüzeyi taranır. Polimerler iyi elektrik iletken özellikler



göstermediklerinden, görüntü alınabilmesi için altın veya gümüş gibi ince bir iletken malzeme tabakası ile kaplanmaları gerekir [45]. SEM analizinin dezavantajı; analizi yapılan malzemenin yapısı hakkında bilgi vermemesidir. SEM analizi, polimerlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi, kırık yüzeylerin analizi, yapışma hataları, alaşımların faz sınırlarının belirlenmesi gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılır.

### **2.6.3. Geçirimli elektron mikroskobu**

Geçirimli elektron mikroskobu, polimer morfolojisi çalışmalarında çok etkili bir tekniktir. Hem XRD hem de TEM nanokompozit yapıyı değerlendirmek için gerekli yöntemlerdir. Bununla birlikte TEM, iç yapı ve çeşitli fazların dağılımı gibi örnekler hakkında nitel bilgi verirken, XRD ise tabakalar aralıklarındaki değişikliklerin miktarını belirlemeye izin verir [46]. TEM analizi ile kompozit içerisinde bulunan dolgunun dağılımı, ortalama tanecik boyutu ve ortalama tanecik sayısı belirlenebilir.

### **2.6.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre**

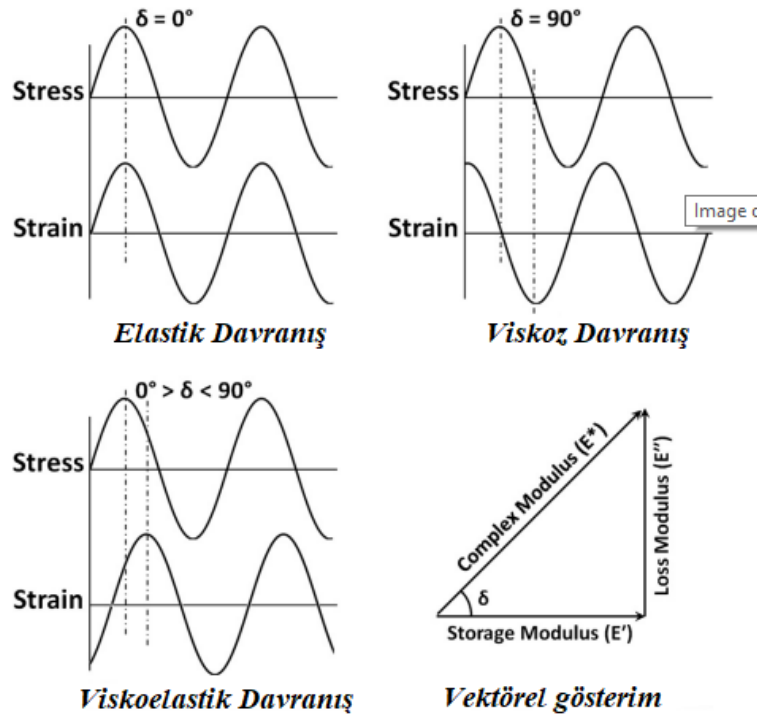
Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yönteminde, numune ile geniş bir sıcaklık aralığında ısıl geçiş göstermeyen referans madde birlikte sabit hızla ısıtılır. Analiz boyunca numune ile referansın sıcaklıklarının eşit olması sağlanarak numuneye verilen ısı izlenir [45]. DSC analizi ile polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, erime noktası, kristallenme noktası, erime entalpisi, donma noktası, kaynama noktası, faz geçişleri gibi özellikler ölçülebilir. DSC yöntemi yukarıda sözü edilen ısıl özellikler yanında, polimerin türünün anlaşılması ve homopolimer-kopolimer ayrımı gibi uygulamalarda da yardımcı olur.

### **2.6.5. Termogravimetrik analiz**

Termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi, numunenin ağırlığında meydana gelen değişimlerin zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçmesine dayanır. TGA analizinde inert gaz (azot gibi) kullanıldığında ısıl bozunma, oksijen ve hava varlığında yapılan ısıtmada ise ısıl oksidatif bozunma eğrisi elde edilir [47]. TGA analiz sonuçları malzemenin ısıl kararlılığı yanında, içerisinde bulunabilecek uçucu ve inert bileşenler hakkında da bilgi verir.

### 2.6.6. Dinamik mekanik analiz

Dinamik mekanik analiz (DMA), bir malzemenin elastik modülünü ve mekanik sönümlenme özelliklerini frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirleyen bir yöntemdir. DMA'da, malzemeye uygulanan gerilim sinüzoidal gerilim olarak adlandırılır ve malzemeye uygulandığında sinüzoidal gerinim olarak sonuç verir. DMA, bir malzemenin sertliğini ve sönümünü sıcaklık, zaman ve frekansın bir fonksiyonu olarak analiz etmenin yanı sıra; polimerler ve polimer kompozitlerin camsı geçiş sıcaklığının, moleküler yapısının ve malzeme özelliklerinin belirlenmesinde de kullanılır. DMA, depolama modülü ( $E'$ ), kayıp modülü ( $E''$ ) ve sönümlenme faktörü veya faz açısının tanjantı ( $\tan\delta$ ) olarak bilinen üç parametre yardımıyla bir malzemenin viskoelastik özellikleri hakkında bilgi sağlar. Polimerler, elastik katıların ve viskoz (Newtonian) sıvıların özelliklerini gösteren viskoelastik malzemelerdir. Bu özellikler temel olarak strese maruz kalma yolu ve uygulanan sinüzoidal kuvvet ile ortaya çıkan gerinim arasındaki faz farkı temelinde farklılaşır [48].



Şekil 2.12 DMA gerilim-gerinim davranışları ve vektörel gösterimi [48].

Elastik davranışta, malzemeye uygulanan gerilim ve malzemenin verdiği gerinim cevabı aynı anda gerçekleştiği için sönümlenme faktörü ( $\tan\delta$ ) sıfıra eşittir (Şekil 2.12). Viskoz davranışta gerinim, gerilime göre 90°'lik bir faz farkı ile gecikir ve

sönümleme faktörü ( $\tan\delta$ )  $90^\circ$ 'dir. Viskoelastik davranışta sönümleme faktörü ( $\tan\delta$ )  $0^\circ$  ile  $90^\circ$  arasındadır. Sönümleme faktörü, malzemenin sönümleyebileceği enerji hakkında bilgi verir [48].

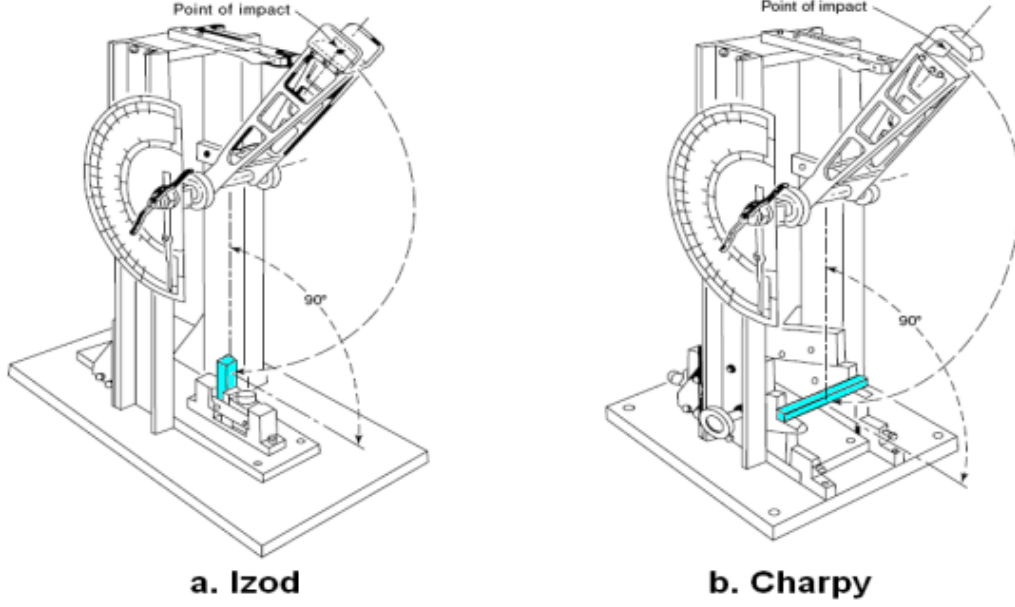
### **2.6.7. Çekme testi**

Çekme testi, bir malzemeyi koparmak için gereken kuvveti ve malzemenin kopma noktasındaki uzama derecesini ölçer. Çekme testi, universal test cihazı ile gerçekleştirilir. Çekme test aletinde, numunenin tutturulacağı çene adı verilen iki adet sıkıştırma aparatı bulunur. Testi yapılacak numune bu çenelere tutturulduktan sonra, üzerine belli büyüklükte çekme kuvveti uygulanır ve numune kopana kadar deforme edilir. Malzemelerin uzama davranışı; ortamın sıcaklığı, test hızı ve malzemelerin türü gibi etkenlere bağlı olarak değişir [49].

Çekme test cihazı ile çekme modülünü (Young Modülü) belirlemek için gerilme-gerinim diyagramı çizmektedir. Çekme mukavemeti, malzemeyi koparmak için birim alana uygulanan kuvvettir. Kopma uzaması, yük altındaki malzemenin kopmadan önce uzunluğunda görülen yüzdece artış miktarıdır. Çekme modülü (Young Modülü), malzemeye uygulanan kuvvet altında deformasyona karşı gösterdiği dirençtir ve gerilimin gerinime oranıdır. Çekme testinin sonucundan malzemenin, kopma dayanımı, çekme modülü, kopma noktasındaki uzama, akma gerilimi, akma noktasındaki uzama gibi mekanik özellikleri elde edilir.

### **2.6.8. Darbe testi**

Darbe testi, tokluğu değerlendirmenin başka bir yöntemidir. Numunenin kırılması için gereken enerji, bir malzemenin darbe direncidir. Darbe direnci, malzemenin absorpladığı enerjinin yüzey alanına oranıdır. Darbe testi, desteğin geometrisine göre iki şekilde uygulanır; Izod ve Charpy (Şekil 2.13) [23].



Şekil 2.13 Izod ve Charpy darbe testleri [23].

Her iki testte de malzemeyi kırılmaya teşvik etmek için test numunesi üzerine çentik açılır ve numunenin kırılması için standart bir zayıf nokta belirlenmiş olur. Izod testinde numune dikey, Charpy testinde numune yatay konumda yerleştirildikten sonra sarkaçla vurma gerçekleştirilir. Sarkacın numuneye vurduktan sonra çıktığı yükseklik belirlenir. Sarkacın ilk ve son konumdaki enerji farkı, numunenin absorpladığı enerjiye karşılık gelir [45].

## 2.7. Literatür Araştırması

*A. Maciel ve çalışma ekibi*, çeşitli sıcaklıklarda ( $-30^{\circ}\text{C}$  ve oda sıcaklığı) gerilim altında PP/EVA blendlerinin morfolojik ve termal özellikler üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Bunun yanı sıra, PP-g-MA ve hidroksillenmiş EVA (EVAOH) uyumlaştırıcılarını kullanarak uyumlaştırıcı etkilerini de incelemişlerdir. Blenddeki EVA konsantrasyonu ve dağılmış EVA fazının parçacık boyutu ile darbe direnci arasında bir ilişki bulmuşlardır. %40'lık EVA bileşimini içeren blende, oda sıcaklığında 6.2 phr uyumlaştırıcı ilavesiyle darbe direncinde %270'den fazla bir artış elde etmişlerdir [50].

*C.G. Martinsve çalışma ekibi*, PP, EVA, uyumlaştırıcı olarak akrilik asit aşılansız PP (PP-g-AA) ve iki farklı organofilik kil kullanarak üç farklı harmanlama yöntemi ile nanokompozitler üreterek tokluğun artırılmasını incelemiştir. Birinci yöntemde; bütün malzemeler aynı anda ekstrüdere beslenmiştir. İkinci yöntemde; PP, PP-g-AA

ve organofilik kil ilk önce harmanlandıktan sonra, tekrar EVA ile harmanlanmıştır. Üçüncü yöntem ise; EVA ve organofilik kil harmanlandıktan sonra, PP ve PP-g-AA ile tekrar harmanlanmıştır. Elde edilen nanokompozitlerin morfolojisi ve mekanik özellikleri XRD, SEM, çekme ve darbe direnci testi ile karakterize edilmiştir. Organofilik kil ilavesi ile üçlü nanokompozitlerin, PP/EVA/PP-g-AA blendine kıyasla modül değerlerinde hafifçe artış gözlenmiştir fakat saf PP'den daha düşük modül değerlerine sahiptir. Blendlere organofilik kil ilavesi, çentikli izod darbe direncinde ciddi bir artış olduğunu gözlemlemişlerdir [51].

**F. Rafiee ve çalışma ekibi**, PP, EVA, uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit aşılansız PP (PP-g-MA) ve nano dolgu olarak çift katmanlı hidroksitler (LDH) kullanarak tek basamaklı eriyik harmanlama yöntemi ile nanokompozitler üretmişlerdir. Nanokompozitlerin ısı özelliklerini ve dinamik mekanik özelliklerini incelemişlerdir. P75E25C5 (%75 PP, %25EVA, %5 uyumlaştırıcı) blendine uyumlaştırıcının ilave edilmesi EVA alanlarının ortalama büyüklüğünü düşürdüğünü ve EVA fazının PP matris içerisine iyi bir şekilde dağılmasını sağladığını göstermektedir. P75E25C5L5 nanokompozitine, LDH ve uyumlaştırıcı eklenmesi ile EVA fazının alan büyüklüğünde önemli bir düşüşe yol açtığı gözlenmiştir ve çalışılan tüm örnekler arasında en iyi morfolojiye sahip nanokompozittir. %5 LDH ve %5 uyumlaştırıcı içeren nanokompozitin (P75E25C5L5) kristallenme sıcaklığı 133.4°C'ye yükselmiştir ve uyumlaştırıcı kullanılmayan nanokompozitte (P75E25L5) ise 122.7°C'ye düşmüştür. LDH ve uyumlaştırıcının ilavesiyle P75E25 blendine göre depolama modüllerinde artış gözlenmiştir [52].

**M. Shafiee ve çalışma ekibi**, polipropilen bazlı polimer ve tabakasal silikat nanokompozit elde etmek için uyumlaştırıcı olarak EVA kullanmışlardır. Bu çalışmada ilk önce EVA ve organofilik kil harmanlanmıştır ve daha sonra PP ile film üretmişlerdir. Üretilen filmlerin gaz geçirgenliklerini ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Kompozitlerin morfolojisini X-Işını difraksiyonu (XRD) ve geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ile belirlemişlerdir. XRD ve TEM analizleri, EVA içeriğinin artması ile nanokompozitlerde interkalasyonun nanokompozitlerin elde edildiğini kanıtlamışlardır. Geçirgenlik testleri ile PP/EVA nanokompozit filmlerin oksijene karşı gaz bariyer özelliklerinin, düşük konsantrasyonda bile organofilik kil içeriğinin arttırılmasıyla önemli ölçüde geliştirilebileceğini

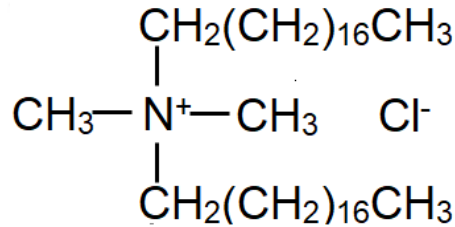
göstermiştir. Organofilik kil kullanımının, nanokompozit filmlerin mekanik özelliklerini arttırdığı gözlemlenmiştir [53].

*V. Goodarzi ve çalışma ekibi*, PP, EVA, uyumlaştırıcı olarak PP-g-MA ve organofilik montmorilonit (OMMT) kullanarak nanokompozit üretmişlerdir. Elde ettikleri nanokompozitlerin morfolojisi, reolojisi ve dinamik mekanik özelliklerini incelemişlerdir. OMMT'nin ve PP-g-MA'nın, dağılan faz partikül boyutunun mikron altı seviyeye indirilmesinde çok önemli bir rol oynadığını gözlemlemişlerdir. TEM ve XRD ile OMMT nanoparçacıklarının EVA fazında lokalizasyon eğiliminde olduklarını saptamışlardır. DMA sonuçlarında, OMMT'nin uyumlaştırıcı yokluğunda, sistemin depolama modülünde bir azalmaya yol açtığını, ancak OMMT ve PP-g-MA'nın birlikte kullanıldığı durumda modül değerinin arttırdığını gözlemlemişlerdir [54].

### 3. MALZEME ve YÖNTEMLER

#### 3.1. Malzemeler

Polipropilen homopolimer (ISPLEN PP 070 G2M, MFI: 12g/10min, 230°C, 2.16 kg) ve ağırlıkça %28 vinil asetat içeren poli(etilen-ko-vinil asetat) kopolimeri (EVA ALCUDIA PA-440, MFI: 7g/10min, 190°C, 2.16 kg) malzemeleri Repsol firmasından (İspanya) satın alındı. Ağırlıkça %28 vinil asetat içeren ve %1.5 maleik anhidrit aşılınmış EVA kopolimeri (Fusabond® C250, MFI: 1.4g/10min, 190°C, 2.16kg) ve ağırlıkça %24 vinil asetat içeren ve %10 karbon monoksit içeren poli(etilen-ko-vinil asetat-ko-karbon monoksit) kopolimeri (Elvaloy 4924, MFI: 190°C, 2.16kg) uyumlaştırıcı/toklaştırıcı malzemeleri Dupont firmasından (ABD) temin edildi. Ağırlıkça %1 maleik anhidrit aşılınmış polipropilen uyumlaştırıcısı (Bondyram 1001, MFI: 100g/10 min, 190°C, 2.16kg) ise Polyram (İsrail) firmasından temin edildi. Katyon yer değiştirme kapasitesi 20meq/100g olan silika nanotüp dolgusu Esan-Eczacıbaşı (Türkiye) firmasından ve dimetil-dihidrojen-tallow kuarternar amonyum (Arquad® 2HT-75) (2M2HT) tuzu Sigma-Aldrich'den (Almanya) satın alındı.

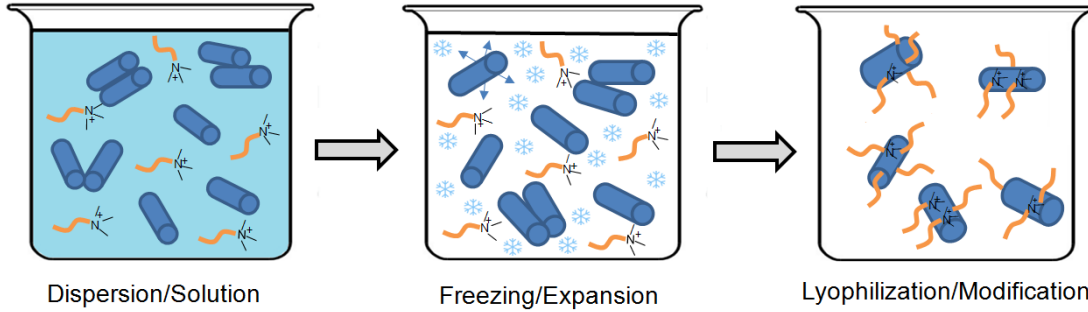


Şekil 3.1 2M2HT kuarternar amonyum tuzunun kimyasal yapısı.

#### 3.2. Silika Nanotüplerin Kriyoskopik Genişletme/Modifikasyon Yöntemi ile Organofilik Modifikasyonu

HNT dolgusunun iyon yer değiştirme kapasitesi (20meq/100g) esas alınarak 2 g dolgu için hesaplanan 0,302 g 2M2HT tuzu 50°C'de 40 mL deiyonize su içinde yaklaşık 10 dk karıştırılarak dağıtıldı. 2 g HNT dolgusu 2M2HT modifikasyon ajanı içeren çözelti içine ilave edildi ve 3 saat karıştırıldı. Çözelti -20°C'de dondurulduktan sonra "dondurarak-süblimleştirme-kurutma" (liyofilizatör) cihazına yerleştirildi. Donmuş suyun vakum altında 72 saat süreyle süblimleşmesi sağlandıktan sonra, kuru organofilik HNT (Org-HNT) nano-dolgusu elde edildi.

Dolgu yüzeyi ile etkileşmeyen 2M2HT tuzunun fazlası deiyonize su ile yıkandıktan sonra, santifürüjlendi ve 50°C’de vakum etüvünde kurutuldu. C-XP/M yöntemi Şekil 3.2’de verilmiştir.



**Şekil 3.2** Kriyoskopik genişletme/modifikasyon (C-XP/M) yöntemi [55].

### 3.3. Saf ve Organofilik HNT'nin Karakterizasyonu

Saf silika nanotüpün ve organofilik HNT dolgularına (Org-HNT ) ait kristal yapıların karakterizasyonu X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği ile Rigaku D/Max 2200 Ultimat marka difraktometre cihazı (Rigaku, Tokyo, Japonya) ( $\text{CuK}\alpha$  ışınımı-  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) kullanılarak ve 40 mA ve 40 kV koşullarında ve 2°/dk tarama hızında incelendi.

Silika nanotüplerin ısı gravimetrik analizleri (TGA), Seiko TG/DTA 6300 (Seiko Instruments, Tokyo, Japonya) marka cihaz ile 30°C-600°C aralığında inert azot atmosferi altında ve 10°C/dk hızda gerçekleştirildi.

Silika nanotüplerin morfolojik analizleri, tüp yüzeyleri platinle kaplandıktan sonra Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) (ESEM-FEG/EDAX Philips XL-30 microscope, Philips, Eindhoven, Hollanda) tekniği ile yapılmıştır.

### 3.4. Tek Basamaklı Yöntemle PP Alaşım ve Nanokompozitlerin Üretimi

Polipropilen üçlü nanokompozitleri tek basamaklı (eş-zamanlı) eriyik harmanlama yöntemi ile üretilmiştir. Tek basamaklı (TB) üretim yönteminde; Org-HNT (2M2HT-HNT), EVA termoplastik elastomeri ve uyumlaştırıcıların (EVA-g-MA, EVACO veya PP-g-MA), PP matris ile zıt-yönlü dahili karıştırıcıda (Internal Mixer-KÖKBİR/Türkiye); 200°C’de 80 rpm rotor hızı ve 10 dk süre ile eriyik harmanlanması gerçekleştirildi. Ayrıca, PP/EVA alaşımları ve PP/Org-HNT ikili nanokompozitleri aynı üretim yöntemi ile hazırlanmıştır.



Üretilen PP alaşımlar, PP ikili nanokompozitler ve üçlü nanokompozitler plastik kırıcıda granül haline getirildikten sonra, 50°C’de 1 saat kurutuldu. Kurutulan granüller, 10 ton kapama basınçlı laboratuvar tipi mini enjeksiyon makinesi (Permak Makine/Türkiye) kullanılarak 180-185-190°C sıcaklık profili ve 80 bar enjeksiyon basıncı ile, çekme (ISO-527) ve darbe direnci (ISO-180) test standartlarına göre şekillendirildi.

Nanokompozit ve alaşım formülasyonlarında kullanılacak HNT dolgu yüzdesi 1, 3 ve 5 olarak değişirken, uyumlaştırıcı içermeyen bileşimlerdeki EVA/HNT oranı 3/1 olarak ayarlanmıştır. Uyumlaştırıcı içeren bileşimlerdeki EVA-Uyumlaştırıcı/HNT oranı 3/1 ve EVA/Uyumlaştırıcı oranı 2/1 sabit olacak şekilde tasarlanmıştır. Üretilen malzemelerdeki bileşenleri ve oranları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

**Çizelge 3.1:** PP alaşım, ikili ve üçlü nanokompozitlerin kompozisyonları.

<b>Malzeme</b>	<b>PP (%)</b>	<b>EVA (%)</b>	<b>EVA-g-MA (%)</b>	<b>EVACO (%)</b>	<b>PP-g-MA (%)</b>	<b>Org- HNT (%)</b>
<b>PP</b>	100	-	-	-	-	-
<b>PP-1H</b>	99	-	-	-	-	1
<b>PP-3H</b>	97	-	-	-	-	3
<b>PP-5H</b>	95	-	-	-	-	5
<b>PP-3EVA</b>	97	3	-	-	-	-
<b>1H-3EVA</b>	96	3	-	-	-	1
<b>1H-1EMA</b>	96	2	1	-	-	1
<b>1H-1ECO</b>	96	2	-	1	-	1
<b>1H-1PMA</b>	96	2	-	-	1	1
<b>PP-9EVA</b>	91	9	-	-	-	-
<b>3H-9EVA</b>	88	9	-	-	-	3
<b>3H-3EMA</b>	88	6	3	-	-	3
<b>3H-3ECO</b>	88	6	-	3	-	3
<b>3H-3PMA</b>	88	6	-	-	3	3
<b>PP-15EVA</b>	85	15	-	-	-	-
<b>5H-15EVA</b>	80	15	-	-	-	5
<b>5H-5EMA</b>	80	10	5	-	-	5
<b>5H-5ECO</b>	80	10	-	5	-	5
<b>5H-5PMA</b>	80	10	-	-	5	5

### **3.5. Tek Basamaklı Yöntemle Üretilen PP Alaşım, PP İkili ve Üçlü Nanokompozitlerin Karakterizasyonu**

PP matris içerisindeki EVA elastomer fazının dağılımı ile geometrisi ve nanokompozit içindeki nanotüp dağılımları SEM analizleri ile araştırıldı. PP malzemeler sıvı azot altında camsı fazda kırıldıktan sonra aşındırma (“etching”) işlemine tabi tutuldu. Numuneler, THF çözücüsü içinde 60°C’de 3 saat bekletildikten sonra, vakum altında ve oda sıcaklığında 24 saat kurutuldu. Ayrıca, çekme testi ve

darbe direnci testi yapılmış seçilmiş numunelerin kırık yüzeyleri de kırılma mekanizmalarının saptanması amaçlı SEM tekniği ile incelendi.

PP malzemelerin çekme mekanik testleri 20 kN yük hücresi içeren “Zwick/Roell Universal Tester” (Almanya) cihazı ile gerçekleştirildi. PP, PP alaşımları ve üretilen nanokompozitlere ait numunelerin tek ekseninde çekme testi, 50 mm/dk hızla oda sıcaklığında yapıldı. Malzemelerin Izod darbe dirençleri, 5.5 J'lük çekiçle Ceast 9050 (Instron, ABD) marka sarkaç darbe direnci test cihazı ile saptandı. Test öncesi, 10x80x4 mm<sup>3</sup> boyutlarındaki numunelere kırılma sağlaması için 45° açılı 2 mm derinliğinde çentik açıldı.

Saf PP, PP alaşım ve nanokompozitlerin dinamik ortamdaki mekanik analizleri; TA Q800 marka dinamik mekanik analiz (DMA) cihazı (TA Instruments, New Castle, ABD) ile gerçekleştirildi. DMA analizleri 10x35x4 mm<sup>3</sup> boyutlarına sahip test numuneleri için, tek destekli eğme (“single cantilever bending”) modunda ve 1 Hz sabit frekans altında ve 5°C/dk ısıtma hızıyla, -65°C ile 140°C aralığında ve azot atmosferi altında yapıldı.

PP, PP alaşım ve nanokompozitlerin ısıl geçişleri ile kristalizasyon değerlerinin bulunması amaçlı Diferansiyel Taramalı Kalorimetrik (DSC) analizler, TA DSC-Q200 cihazı (TA Instruments, New Castle, ABD) yardımıyla azot atmosferi altında ısıtma-soğutma-ısıtma şeklinde üç basamaklı olarak yapıldı. İlk basamakta numuneler, 50°C/dk hızla 210°C'ye kadar ısıtıldı ve malzemelerin ısıl geçişini silmek için 5 dk izotermal olarak bu sıcaklıkta bekletildi. Daha sonra ikinci basamakta 80°C'ye 10°C/dk hızla soğutulup, 10°C/dk hızla tekrar 190°C'ye kadar ısıtıldı. Numunelerin soğutulduğu ikinci basamakta (izotermal olmayan kristalizasyon) elde edilen ekzotermik pik maksimum sıcaklığından kristalizasyon sıcaklıkları (T<sub>c</sub>) bulundu. Malzemelerin erime sıcaklıkları (T<sub>m</sub>) ise endotermik pik maksimumdan elde edildi. Malzemelerdeki PP kristalizasyon yüzdesi değerleri (X<sub>c</sub>) endotermik erime entalpileri ve Eşitlik-3.1 kullanılarak hesaplandı.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^o} \times \frac{1}{w_{pp}} \times 100 \quad (3.1)$$

Eşitlikte  $\Delta H_f$  ve  $\Delta H_f^0$  sırasıyla örneğin ve %100 kristalin polipropilene ait erime entalpileridir.  $w_{pp}$  kompozit içerisindeki PP'in ağırlık kesrini belirtmektedir.  $\Delta H_f^0$  değeri 209 J/g olarak alınmıştır [56].



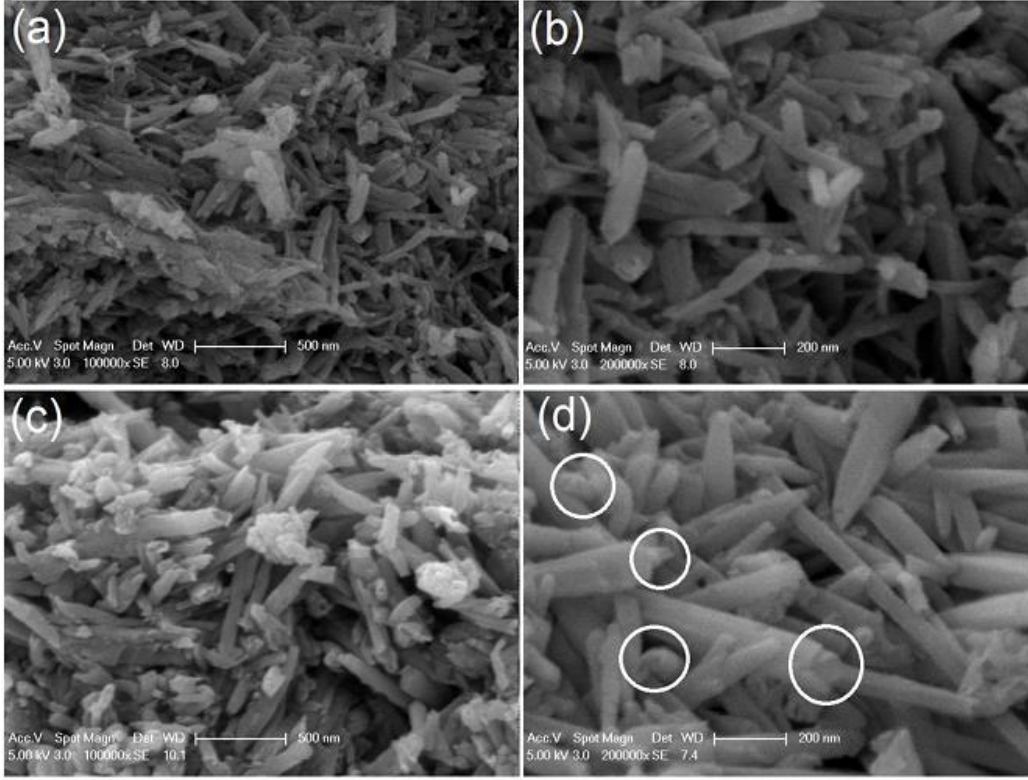
## **4. BULGULAR ve TARTIŞMA**

### **4.1. HNT ve Org-HNT Nanodolgularının Karakterizasyonu**

#### **4.1.1. Saf HNT ve organofilikleştirilmiş HNT nanodolgularının SEM analizleri**

Saf HNT ve 2M2HT kuarterner amonyum tuzu ile modifiye edilmiş HNT'lerin iki farklı büyütme oranındaki SEM görüntüleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Saf silikat nanotüplerin aglomerat oluşturması tüpler arasındaki güçlü ikincil etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Saf HNT'nin, apolar PP içerisinde dağılımı belli bir oranda gerçekleşse de iyi bir etkileşiminin olması beklenemez. Bunun nedeni saf HNT'nin hidrofilik karaktere sahip olması ve aglomerat formda bulunmasından kaynaklanır. Org-HNT nano-dolgunun SEM görüntülerinde, kriyoskopik genişletme yöntemi sayesinde tüpler arasındaki etkileşimlerin azaldığını ve nanotüplerin genişlemiş formda olduğu gözlenmektedir.

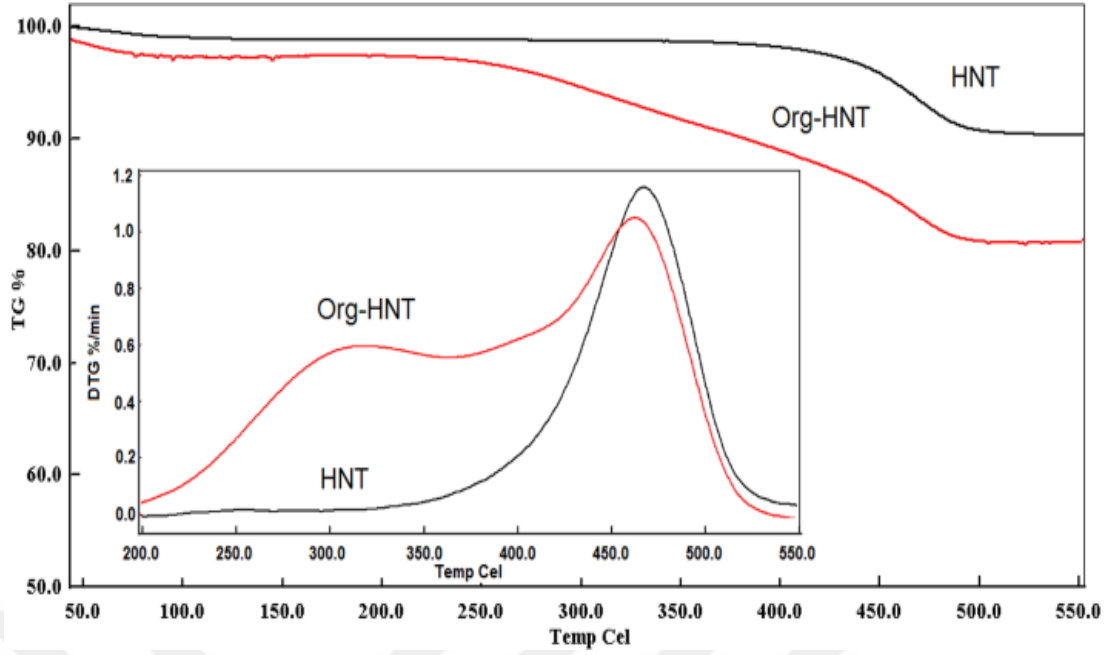
Özellikle yüksek büyütme oranlı SEM görüntüleri incelendiğinde, Org-HNT nano dolgusu için tüp uçlarının nispeten daha deforme/büyütülmüş olduğu görülmektedir. Org-HNT, polimer moleküllerle etkileşime girebilecek yüzey alanını artıran deformasyon gibi teleskopik uzama (telescopic extension) [57] sergiledi. Genleşmesi ve teleskopik uzama gibi yapıların oluşumu, nanotüp tabakaları arasında etkili bir aralayıcı görevi gören modifikasyon ajanının yapısındaki iki uzun alkil grubuna bağlanabilir.



**Şekil 4.1** HNT (a,b) ve Org-HNT (c,d) dolgularının farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

#### 4.1.2. Saf HNT ve organofilikleştirilmiş HNT nanodolgularının TG analizleri

Saf HNT ve Org-HNT nanodolgularının ısı gravimetrik analizleri (TGA) ile elde edilen TGA termogramları ve türevsel termogravimetri termogramları (DTG) Şekil 4.2’de verilmiştir. HNT dolguları 50-100°C aralığında nem uzaklaşması ile ağırlık kaybı göstermiştir. 420-520°C aralığında ağırlık azalması, silika nanotüplerin yapısındaki kristal suyun uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır [51,58]. Organofilikleştirilmiş HNT’nin, 200-420°C arasında, yapısındaki organik moleküllerin ısı bozunması nedeniyle saf HNT’ye göre daha erken ağırlık kaybına uğrar. Bunun nedeni ise organofilik modifikasyonun gerçekleşmesinden kaynaklıdır. Silika nanotüplerin türevsel termogramları incelendiğinde ise, Org-HNT nanodolgunun, saf HNT’ye göre daha geniş bir sıcaklık aralığında (180-420°C) ağırlık kaybı gösterdiği görülmektedir ve bu sonuç TGA termogramını desteklemektedir. Org-HNT’nin TGA termogramları ve DTG eğrileri bakıldığında, 180-420°C aralığındaki ağırlık kaybı yaklaşık % 9,8’dur.



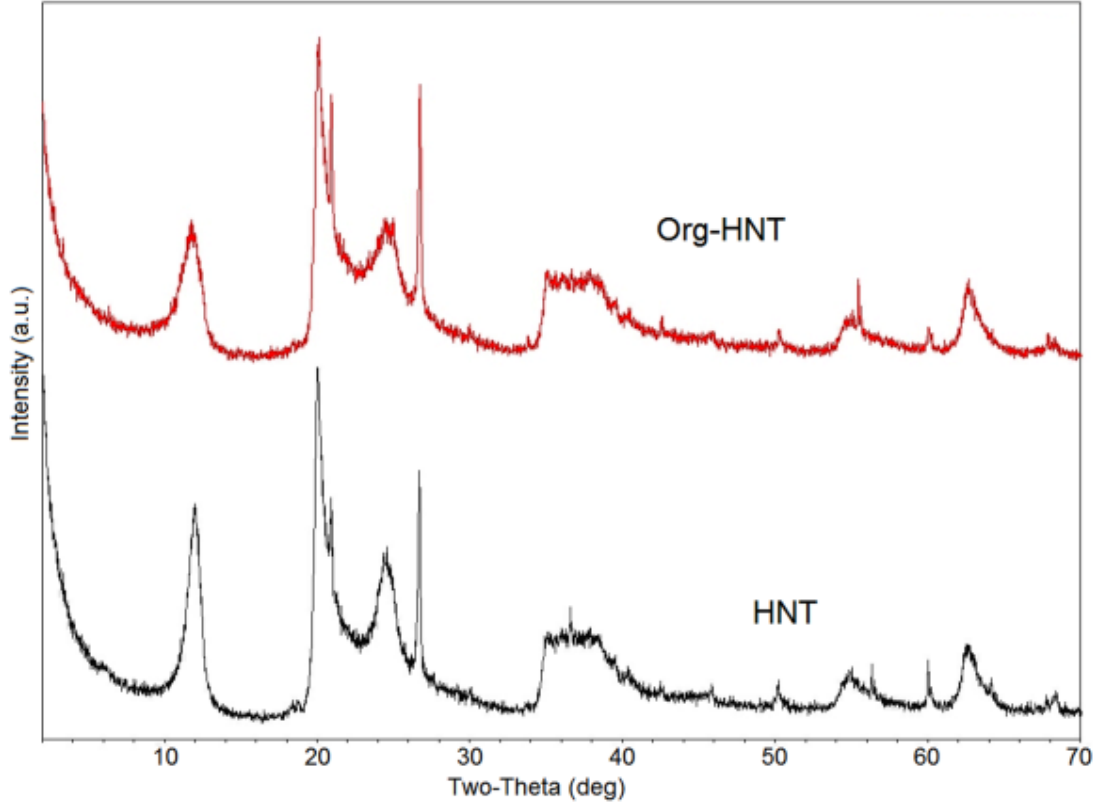
**Şekil 4.2:** HNT ve Org-HNT'nin TGA termogramları ve DTG eğrileri.

#### 4.1.3. Saf HNT ve organofilikleştirilmiş HNT nanodolgularının XRD analizleri

XRD tekniği ile HNT dolgularının kristal yapılarının karakterizasyonu gerçekleştirildi. Çizelge 4.1 XRD analiz sonuçlarını, Şekil 4.3 ise HNT dolguların XRD eğrilerini göstermektedir. Saf HNT'nin (001) bazal düzlemine karşılık gelen  $2\theta = 11.98^\circ$  pikine ait tabakalar arası uzaklık değeri ("d-spacing")  $d_{001}$ , 7.38 Å'dur. Org-HNT'nin (001) bazal düzlemine karşılık gelen  $2\theta = 11.81^\circ$  pikine ait tabakalar arası uzaklık değeri ("d-spacing")  $d_{001}$ , 7.48 Å'dur. Tüp duvarlarındaki alümina silikat tabakaları arasındaki mesafenin modifikasyon ajanı ile artması ve tepe yüksekliğindeki düşüş, moleküllerinin nanotüp tabakaları arasında dağıldığını ve bu nedenle liyofilizasyon işlemi sırasında suyun uzaklaştırılması, tabakaların biraz aralıklı olduğunu göstermektedir. XRD sonuçları, HNT'nin SEM görüntüleri ile uyumludur (Şekil 4.1). Ayrıca X-ışını difraktogramlarında gözlenen  $d_{020}$ , ve  $d_{002}$  düzlemlerine ait piklerin modifikasyon sonrasında da var olması, HNT yapılarının hala tüpsü geometride olduğunu göstermektedir [59].

**Çizelge 4.1:** HNT ve Org-HNT'nin XRD analiz sonuçları.

Kristal Düzlemi	HNT	Org-HNT
$d_{001}$ , Å	7.38 (11.98°)	7.48 (11.81°)
$d_{020}$ , Å	4.43 (20.00°)	4.41 (20.10°)
$d_{002}$ , Å	3.62 (24.55°)	3.63 (24.52°)

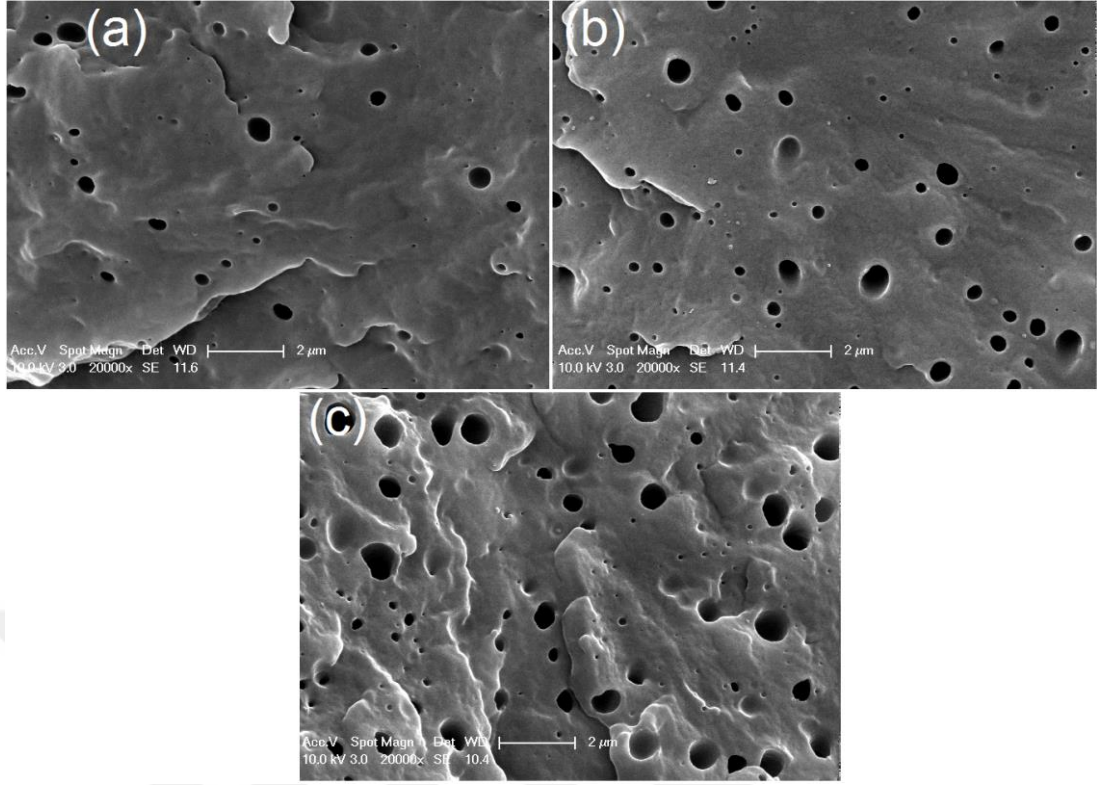


Şekil 4.3 HNT ve Org-HNT'nin X-ışını difraktogramları.

#### 4.2. PP Alaşım ve Nanokompozitlerin Morfolojik Analizleri

PP alaşımları (PP/EVA) ile PP üçlü nanokompozitlerin sıvı azot altında kırıldıktan sonraki kırık yüzeylerine aşındırma (“etching”) işlemi yapıldıktan sonra alınan SEM görüntüleri Şekil 4.4-4.8’de verilmiştir. Tetrahidrofuran (THF) çözücüyle aşındırma işlemi elastomer fazın çıkarılması ve böylece EVA faz dağılımının yanı sıra PP matris içindeki silika nanotüplerin konumunu gözlemlemek için gerçekleştirildi. PP/EVA alaşımlarının (PP3EVA, PP9EVA ve PP15EVA) SEM görüntüleri incelendiğinde, EVA uyumlaştırıcı fazının PP matris içinde küresel adacıklar formunda dağıldığı gözlenmiştir (Şekil 4.4). Elastomer fazın PP matris içinde bu şekilde yuvarlanması (“rounding”), EVA ve PP matris arasındaki arayüzey gerilimine bağlanabilir [51]. EVA miktarının artması ile matris içerisindeki elastomer fazın daha büyük ve daha çok sayıda dağıldığı gözlenmektedir. PP/EVA alaşımlarının elastomer faz boyutlarının 2 mikrondan küçük olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.4).



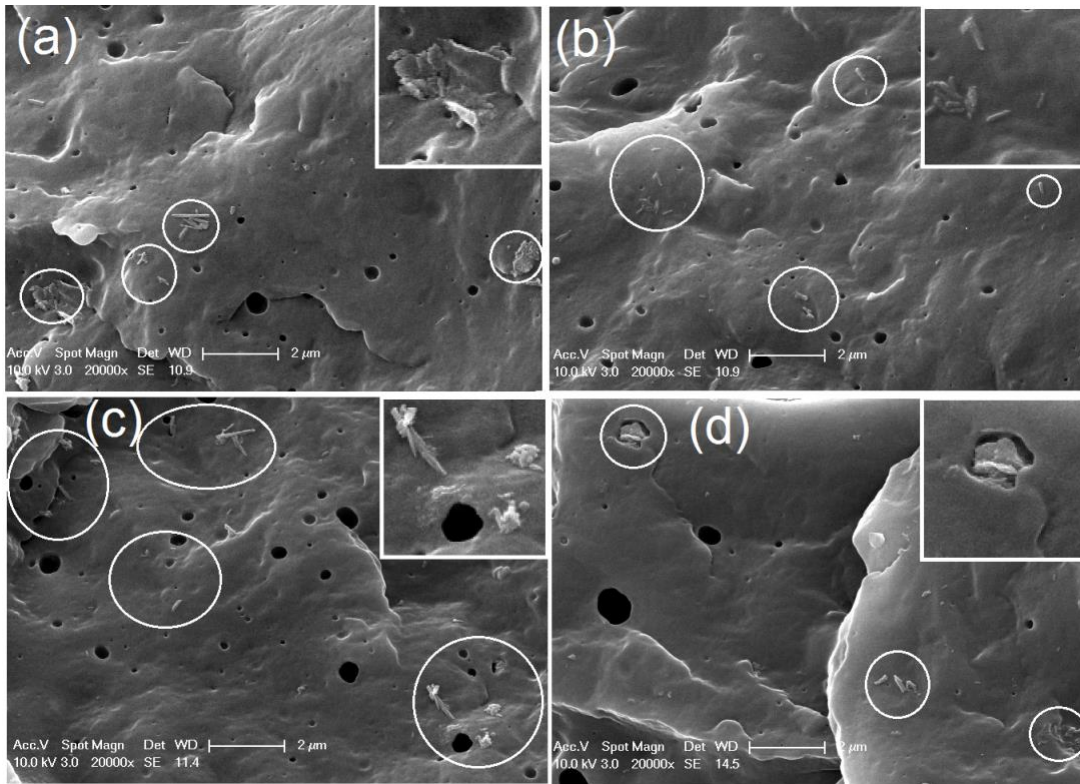


**Şekil 4.4** Aşındırma işlemi yapılmış PP alaşımlarının kırık yüzey SEM görüntüleri:  
(a) PP3EVA, (b) PP9EVA ve (c) PP15EVA.

%1 Org-HNT içeren PP üçlü nanokompozitlerin kırık yüzeyi aşındırılmış SEM görüntüleri Şekil 4.5'de verilmiştir. EVA, EVA-g-MA ve EVACO içeren PP nanokompozitlerde, PP3EVA alaşımına (Şekil 4.4a) göre daha küçük elastomer boyutları görülmüştür. Bu sonuç, kompozitlerin içerdiği organofilik nanotüplerin elastomer fazı için kayma incelmeye etkisi yaparak boyutlarını küçültmesi ile açıklanabilir [55–57].

%3 oranındaki EVA elastomeri daha az polar özelliğe sahip olmasından dolayı HNT dolgusu için etkin bir uyumlaştırıcı olarak davranış göstermemektedir. Bu nedenle PP matris içerisinde HNT dolgusunun agregat formunda dağıldığı Şekil 4.5a'da gözlemlenebilir. EVA elastomer miktarından azaltılarak daha fazla polar özelliğe sahip olan EVA-g-MA ve EVACO uyumlaştırıcılarının kullanılması ile HNT dolgusu daha iyi bir dağılım sergilemektedir (Şekil 4.5c ve Şekil 4.5c). Bunun nedeni olarak HNT dolgu yüzeyindeki Si-OH (silanol) ve Al-OH (aluminol) grupları ile uyumlaştırıcıların sırasıyla MA ve CO gruplarının hidrojen bağı ve dipol-dipol etkileşimlerine girerek nanotüplerin dağılımına yardımcı olması gösterilebilir. Ayrıca, % 10 oranında CO grubu içeren ve daha yüksek polarlıkta olan EVACO

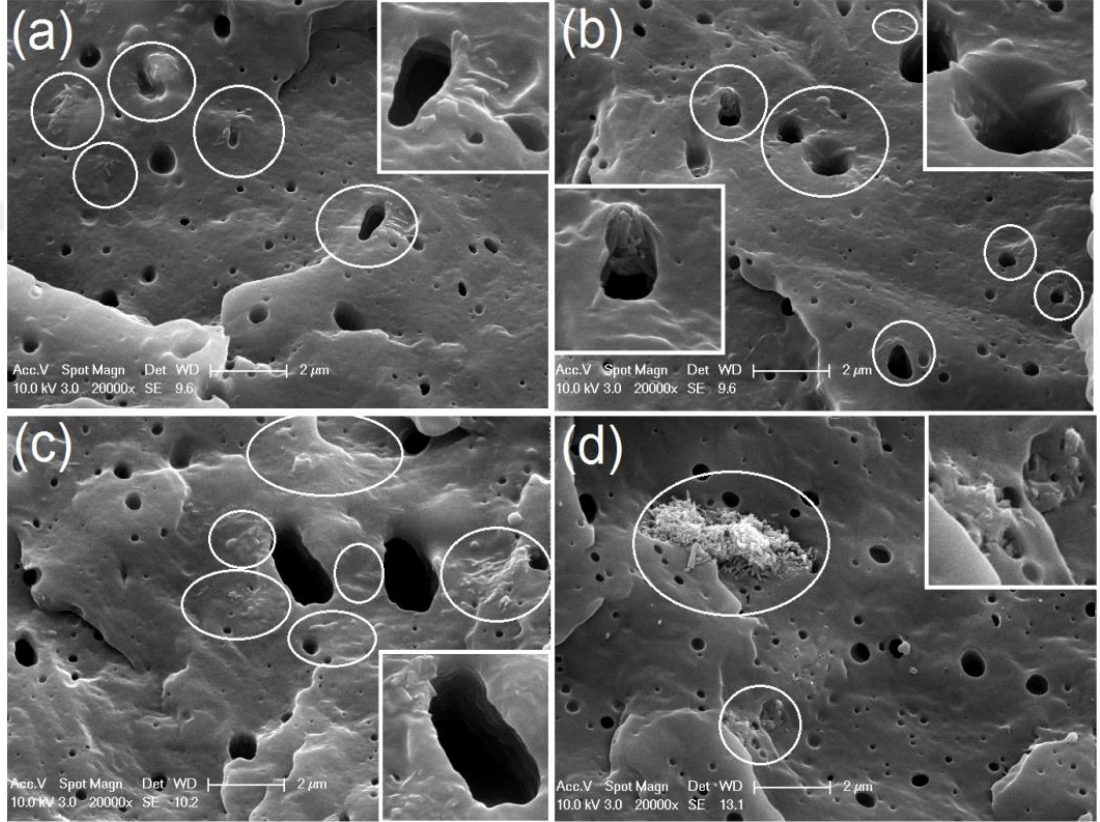
uyumlaştırıcısı kullanımında, HNT dolgularının elastomer fazının çevresinde/elastomer–matris arafazında da yer alır (Şekil 4.5c- iç şekil). EVACO ile HNT'nin daha güçlü fiziksel etkileşim yaptığını göstermektedir. EVA elastomer miktarından azaltılarak, PP-g-MA uyumlaştırıcısının kullanıldığı nanokompozitte daha az ve daha büyük elastomer fazı görülmektedir. 1H1PMA nanokompozitinde, hem matris fazında hem de elastomer fazı içerisinde HNT agregatlarının olduğu bulunmuştur (Şekil 4.5d). Bu nanokompozitteki agregat oluşmasının nedeni PP-g-MA uyumlaştırıcısının, diğer uyumlaştırıcılara kıyasla daha az polar gruba sahip olmasıdır. Bu nedenle HNT dolgusu ile daha az etkileşime girmesidir.



**Şekil 4.5** Aşındırma işlemi yapılmış % 1 Org-HNT dolgulu PP nanokompozitlerin kırık yüzey SEM görüntüleri: (a) 1H3EVA, (b) 1H1EMA, (c) 1H1ECO ve (d) 1H1PMA.

% 3 Org-HNT dolgulu PP nanokompozitlerine ait düşük ve yüksek magnifikasyonlu aşındırılmış kırık yüzey SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmiştir. 3H9EVA kompozitinin SEM görüntüsünde (Şekil 4.6a ve Şekil 4.7a), HNT dolgularının elastomer fazı içinde/çevresinde olması, HNT yüzeyi ile EVA arasındaki etkileşime dayandırılabilir. EVA fazı içinde/çevresinde bulunan nanotüplerin agregat formda olması, EVA elastomerinin PP ve HNT için yeterli

uyumlaştırıcı performansına sahip olmadığını göstermektedir. Ayrıca, PP matris içerisinde de HNT dolgularının agregat formda olduğu bulunmuştur (Şekil 4.7a). Apolar yapıya sahip PP ile yüksek oranda polar karaktere sahip silika nanotüplerin uyumsuzluğu ve tek basamaklı kompozit hazırlama yöntemi, EVA'nın nanotüpler arası ("intertubular") etkileşimleri yeterince kırıp nanotüpleri dağıtamaması ile açıklanabilir. Böylelikle, elde edilen kompozitin mikrokompozit formuna sahip olduğu söylenebilir.

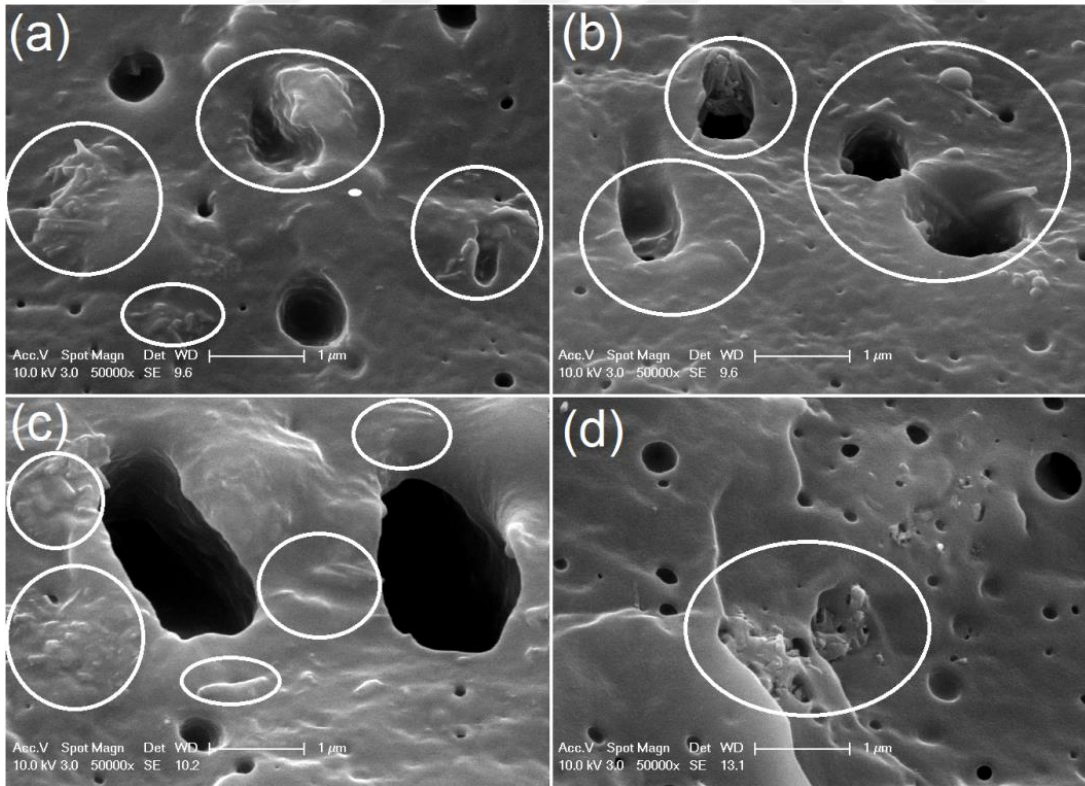


**Şekil 4.6** Aşındırma işlemi yapılmış % 3 Org-HNT dolgulu PP nanokompozitlerin kırık yüzey SEM görüntüleri: (a) 3H9EVA, (b) 3H3EMA, (c) 3H3ECO ve (d) 3H3PMA.

EVA fazı miktarı azaltılarak, EVA-g-MA ve EVACO uyumlaştırıcılarının kullanıldığı 3H3EMA ve 3H3ECO kompozitlerinde, HNT dolgularının, 3H9EVA kompozitine kıyasla, elastomer fazı içinde/çevresinde daha homojen dağıldığı görülmüştür (Şekil 4.7b ve Şekil 4.7c). Ayrıca, bu kompozitlerde elastomer fazından PP matris fazına doğru nanotüp migrasyonu da söz konusudur ve PP matris fazında da daha ince bir nanotüp dağılımı vardır. Bunun nedeni, EVA-g-MA ve EVACO uyumlaştırıcılarındaki polar grupların daha çok nanotüple etkileşime girerek

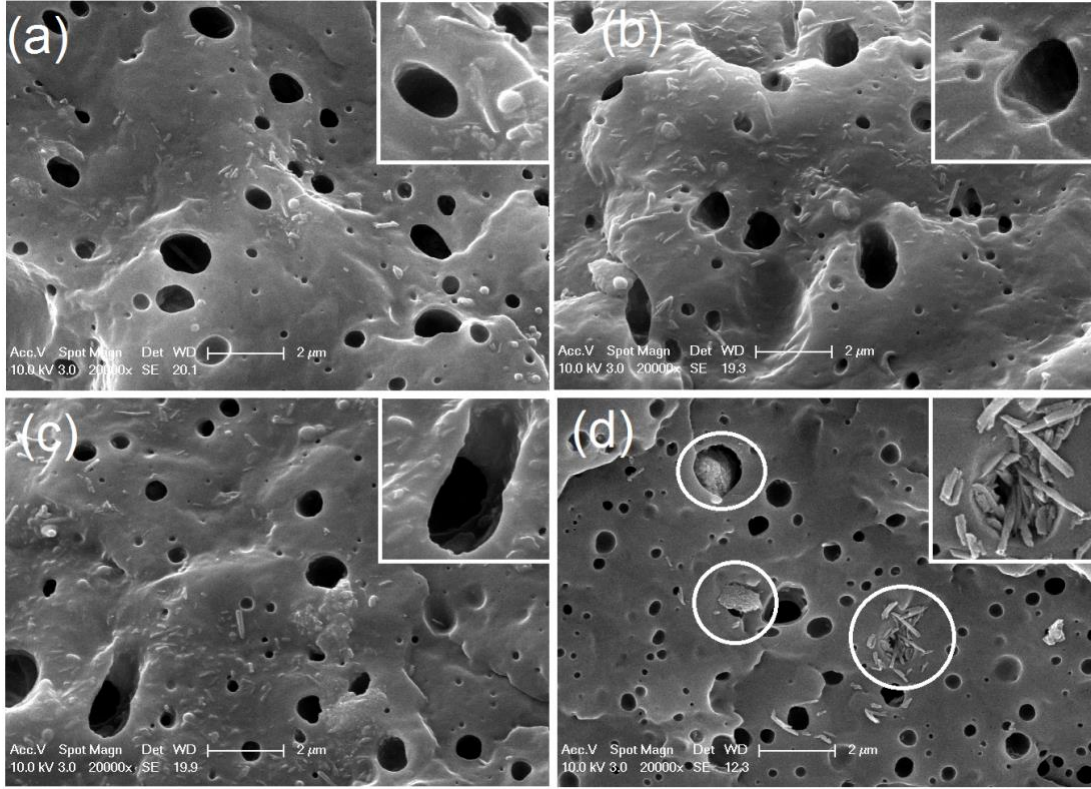


nanotüpleri birbirinden ayırmasına bağlanabilir. 3H3EMA ve özellikle 3H3ECO kompozitlerinde nadiren de olsa elastomer fazının, küresel şeklinden farklı olarak daha büyük boyutlarda, anizotropik ve düzensiz formlarda olduğu görülmüştür (Şekil 4.7b ve Şekil 4.7c). Elastomer fazının gösterdiği bu lamelsi şekillerin varlığı (Şekil 4.7c) birlikte-sürekli benzeri (“co-continuous like”) morfolojiyi de çağrıştırmaktadır. Bu tür uzamış/deforme olmuş (“elongated”) elastomer fazı morfolojileri literatürde diğer dolgu takviyeli ve elastomer katkılı kompozit çalışmalarında da gözlenmiştir [51, 60]. Bu yapıların, silika nanotüplerin EVACO toklaştırıcı/uyumlaştırıcı tarafından enkapsüle edilmesi veya matris-elastomer arafazına yerleşmesi sonucu arafazdaki arayüzey geriliminin düşmesinden ileri geldiği düşünülmektedir [55]. Ayrıca, literatürdeki elastomer içeren kompozit çalışmalarında, birlikte-sürekli (co-continuous) benzeri morfolojilerin daha yüksek tokluk ve darbe direnci/dayanımına neden olduğu raporlanmıştır [54,59,61,62]. EVA miktarının azaltılarak yerine PP-g-MA uyumlaştırıcısının kullanıldığı 3H3PMA nanokompozitinde büyük dolgu agregatları (Şekil 4.6d ve Şekil 4.7d) gözlenmiştir. Bunun nedeni, PP-g-MA ve HNT'nin kötü etkileşiminin sonucudur.



**Şekil 4.7** Aşındırma işlemi yapılmış % Org-HNT dolgulu PP nanokompozitlerin yüksek magnifikasyondaki kırık yüzey SEM görüntüleri: (a) 3H9EVA, (b) 3H3EMA, (c) 3H3ECO ve (d) 3H3PMA.

% 5 Org-HNT dolgulu PP nanokompozitlerine ait aşındırılmış kırık yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.8’de verilmiştir. %5 Org-HNT dolgulu kompozitlerde daha büyük elastomer fazların olduğu görülmektedir (Şekil 4.8) ve bunun sonucu daha fazla EVA varlığına dayandırılabilir. 5H5EMA ve 5H5EVACO kompozitlerinde, 5H15EVA’ya göre daha homojen bir nanotüp dağılımı gözlenmektedir. Ayrıca, EVA-g-MA ve EVACO içeren nanokompozitlerde elastomer fazı içinde ve matris-elastomer arafazında daha çok sayıda nanotüp dağılımı söz konusudur (Şekil 4.8b ve Şekil 4.8c). Polar karakteri daha yüksek olan EVA-g-MA ve EVACO uyumlaştırıcılarının HNT ile iyi etkileşim göstermesine dayandırılabilir. EVA-g-MA ve EVACO uyumlaştırıcıların kullanıldığı % 5 Org-HNT dolgulu kompozitlerde, % 3 dolgulu olanlara benzer biçimde anizotropik şekilli elastomer fazların olduğu görülmüştür. Daha önce bahsedildiği gibi, elastomer faz içinde/çevresinde bulunan Org-HNT lerin arafazdaki yüzey gerilimini düşürmesi bu sonucun bir nedeni olarak verilebilir [55]. Ayrıca, elastomer fazları arasında ve matris içinde yer alan HNT dolgularının, eriyik proses sırasında buldukları fazın viskozitesini arttırması ile elastomer partiküllerinin belli bir zaman sonra olması beklenen uzamış formdan tekrar küresel/yuvarlanmış (“rounding”) forma geçmesini de engellediği literatürde raporlanmıştır [63]. Uyumlaştırıcı olarak PP-g-MA’nin kullanıldığı 5H5PMA nanokompozitinde gözlenen nanotüp agregatlarının (Şekil 4.8d), bu kompozitin daha az oranda EVA içermesi ve düşük polariteli PP-g-MA uyumlaştırıcısının, nanotüpler arasındaki etkileşimleri yenememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



**Şekil 4.8** Aşındırma işlemi yapılmış % 5 Org-HNT dolgulu PP nanokompozitlerin kırık yüzey SEM görüntüleri: (a) 5H15EVA, (b) 5H5EMA, (c) 5H5ECO ve (d) 5H5PMA.

### 4.3. PP, PP Alaşım ve Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri

#### 4.3.1. Çekme testi

PP alaşımlarının ve nanokompozitlerin çekme testi sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelge 4.2’de, PP3EVA alaşımının saf PP matrisine göre daha yüksek elastik modül değerine sahip olduğu bulundu. PP3EVA alaşımında akma dayanımı hemen hemen aynı kaldı ve tokluk değeri azaldı. Dolgu içermeyen PP3EVA alaşımındaki beklenmeyen modül artışı ve tokluk azalışı, alaşımdaki EVA elastomer fazının, PP matrisin kristalizasyon yüzdesinin artmasına neden olan nükleasyon etkisine dayandırılabilir [60,64,65]. PP3EVA alaşımındaki PP’nin kristalizasyon miktarının, saf PP’ye göre yaklaşık % 20 oranında arttığı bulundu (Çizelge 4.4). EVA kullanımı nedeniyle azalan sertlik, PP’nin kristalizasyonun artması ile dengelenmiş denebilir [66]. PP’nin kristalinitesinin artması, alaşım için daha düşük tokluk değerine neden olur (Çizelge 4.2). PP9EVA ve PP15EVA alaşımlarında, PP3EVA’ya göre artan EVA miktarıyla daha düşük elastik modül, akma dayanımı ve

tokluk değerleri elde edilmiştir. PP alaşımlarında, EVA miktarının %3'ün üzerinde kullanılmasında daha dūřuk modül ve akma dayanımı elde edilmiş olup ve bu durumun nedeni elastomer faz ile PP fazındaki uzun-mesafeli moleküler dzenin ("long-range order") bozulmasına dayandırılabilir [67]. PP9EVA ve PP15EVA alaşımlarındaki PP kristalinitesi, PP3EVA'ya göre daha dūřuk bulunmuştur (Çizelge 4.4). Sonuç olarak, PP içinde %3 EVA oranına kadar, EVA fazının nükleasyon etkisi göstererek PP kristalizasyonunu arttırdığı, daha yüksek EVA oranlarında ise kristalizasyon derecesini azalttığı söylenbilir. Dięer yandan, artan EVA oranı ile azalan tokluk değeri, PP ile karışmayan (immiscible) bir polimer olan EVA'nın yüksek miktarda kullanımı ile oluşan göreceli büyük elastomer fazları (şekil 4.4c) heterojen bir karışım oluşturarak, kompozisyondaki oranı azalan PP'nin plastik deformasyonunu azalttığı söylenbilir. Benzer sonuç literatürde daha önce farklı PP/EVA alaşım çalışmalarında da gözlenmiş olup, artan EVA miktarı ile azalan kopma noktasındaki uzama değerleri raporlanmıştır [63], [68]. PP/EVA alaşımında saf PP'ye göre elde edilen daha dūřuk kopma uzaması değerlerinin, iki uyumlu olmayan polimerin arayüzeylerinin kusurlar oluşturmasından ve bu noktalarda gerilim atlamalarının kolayca gerçekleşmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir [69].

Ağırlıkça % 1 Org-HNT içeren 1H3EVA nanokompozitinin modül değeri, PP3EVA alaşımına göre bir miktar artarken, tokluk değeri yaklaşık aynı kalmıştır. Bunun nedeni, HNT dolgusu sertlik ve nükleasyon etkisi gösterebilir. Literatürde yapılan çalışmalarda, HNT'nin PP matris için nükleasyon etkisi gösterdiği de raporlanmıştır [70]. 1H3EVA nanokompozitinin, PP3EVA'ya göre az da olsa artan bir kristallenme oranına sahip olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.4). Ayrıca DSC analiz sonuçlarından PP/HNT ikili kompozitlerin, saf PP'ye kıyasla daha yüksek kristalinite ve kristalizasyon sıcaklığına sahip olduğu da görülmektedir (Çizelge 4.4) ve bu sonucu destekler niteliktedir.

Ağırlıkça % 1 Org-HNT, EVACO ve EVA-g-MA uyumlaştırıcıların kullanıldığı PP nanokompozitlerinde ise, elastik modül değerleri PP3EVA alaşımına göre yüksek bulunurken, tokluk değerleri azalmıştır. 1H1EMA, PP3EVA alaşımı ile aynı tokluk değerine sahiptir. 1H1ECO nanokompozitinde gözlenen daha yüksek modül değeri, EVACO uyumlaştırıcısının HNT nanotüpleri birbirinden ayrılmasına ve matris fazda daha iyi dağıtılmasına bağlanabilir (şekil 4.6 ve şekil 4.7). 1H1EMA ve 1H1ECO nanokompozitlerinde, PP3EVA alaşımı ve 1H3EVA nanokompozitine göre daha

düşük tokluk değerleri elde edilmiştir. Bu sonuç ise, azalan EVA fazına ve yerine kullanılan daha polar yapıdaki uyumlaştırıcıların HNT dolgusuyla daha çok etkileşerek, elastomer fazı sertleştirmesine dayandırılabilir. Uyumlaştırıcı olarak PP-g-MA kullanılan 1H1PMA nanokompozitinde, %1 Org-HNT içeren nanokompozitler arasında en yüksek modül değerine erişilirken, tokluk değeri ise büyük oranda düşmüştür. Tokluk değerindeki bu düşüş, diğer kompozitlere göre daha az EVA fazı içermesi ve HNT'lerin agregat formda olması ile ilişkilendirilebilir (Şekil 4.5d). Ayrıca bu kompozitte gözlenen modül artışı, elastomerik fazın nanotüpler tarafından güçlendirilmesine ve matris içindeki dolgu aglomerlerinin, PP moleküllerinin segment hareketlerini kısıtlayan mikron-boyutlu takviye alanları (“reinforcing domains”) olarak davranmasına bağlanabilir [71].





**Çizelge 4.2:** PP, PP alaşımların ve PP nanokompozitlerin çekme ve Izod darbe direnci Sonuçları

<b>Malzeme</b>	<b>Elastik Modül, E (MPa)</b>	<b>Akma Mukavemeti <math>\sigma_Y</math> (MPa)</b>	<b>Tokluk W (Nm)</b>	<b>Izod Darbe Direnci (J/m)</b>
<b>PP</b>	610.07±7.44	30.50±0.18	199.13±2.22	18.11±0.3
<b>PP1H</b>	690.80±5.76	32.02±0.17	21.15±3.78	19.25±1.12
<b>PP3H</b>	711.22±4.08	31.84±0.09	16.12±0.76	21.25±0.00
<b>PP5H</b>	722.75±8.82	31.58±0.06	12.91±0.36	19.32±0.89
<b>PP3EVA</b>	628.96±3.31	28.97±0.34	181.89±3.66	20.25±1.12
<b>1H3EVA</b>	641.92±2.61	29.14±0.20	184.75±13.78	21.49±0.07
<b>1H1EMA</b>	636.68±2.18	29.24±0.13	138.58±5.53	21.85±0.10
<b>1H1ECO</b>	652.55±2.19	29.84±0.08	139.81±9.50	21.36±0.16
<b>1H1PMA</b>	688.74±2.58	31.49±0.09	16.22±0.47	21.00±0.23
<b>PP9EVA</b>	580.59±5.25	26.97±0.16	137.31±0.73	24.93±1.88
<b>3H9EVA</b>	599.93±0.22	26.31±0.07	130.78±1.01	22.38±0.34
<b>3H3EMA</b>	593.52±6.12	26.83±0.10	154.89±5.33	22.13±0.24
<b>3H3ECO</b>	598.14±4.34	26.50±0.23	172.27±6.70	23.45±0.58
<b>3H3PMA</b>	638.42±1.71	29.08±0.07	15.82±0.49	21.64±0.39
<b>PP15EVA</b>	531.62±2.96	24.31±0.03	128.57±6.40	26.07±0.66
<b>5H15EVA</b>	560.10±4.08	24.04±0.32	103.88±2.78	23.08±0.22
<b>5H5EMA</b>	537.40±3.73	24.06±0.10	95.00±7.02	23.73±0.26
<b>5H5ECO</b>	548.99±9.28	24.19±0.16	82.51±7.49	24.52±0.99
<b>5H5PMA</b>	616.13±3.06	26.90±0.03	16.14±0.72	23.25±0.42

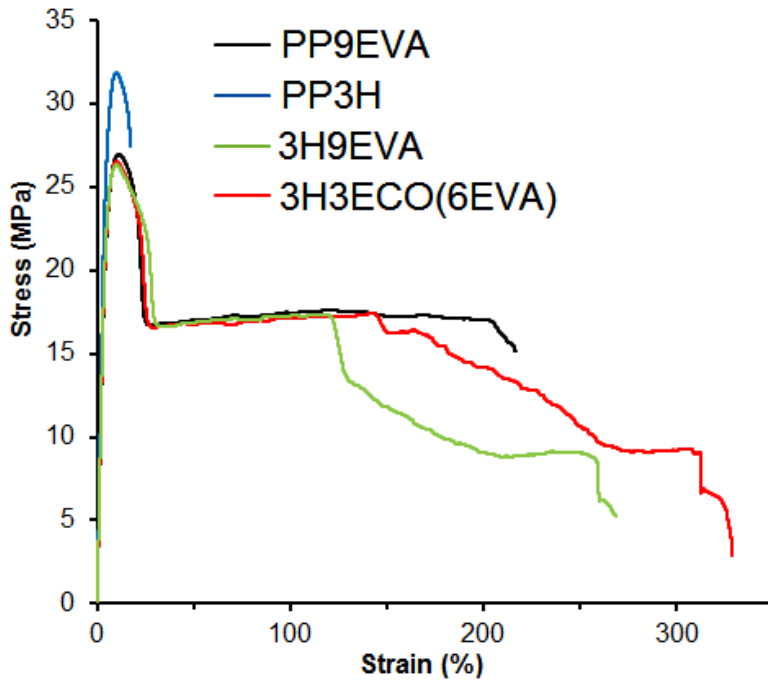
Ağırlıkça % 3 Org-HNT takviyeli nanokompozitlerin çekme testi sonuçlarına bakıldığında, modül ve akma dayanımı değerlerinin, aynı bileşen oranına sahip % 1 Org-HNT dolgulu kompozitlere kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir (Çizelge 4.2). Bunun nedeni, daha büyük ve daha çok sayıda elastomer fazın varlığına dayandırılabilir. Diğer yandan, % 3 Org-HNT dolgulu tüm nanokompozitlerin modül değerleri, PP9EVA alaşımına göre artış göstermiş olup, bu artış nanotüplerin varlığına ve nanotüplerin matris sertliğini moleküllerin hareketini kısıtlayarak arttırmasına bağlanabilir. % 3 Org-HNT dolgulu tüm nanokompozitlerin akma mukavemeti değerleri değişmezken, tokluk değerleri ise, PP9EVA alaşımına göre değişkenlik göstermektedir. 3H9EVA nanokompozitinin tokluk değeri, PP9EVA'ya göre az oranda da olsa azalma sergilemiştir. Tokluktaki bu azalma, 3H9EVA nanokompozitindeki nanotüplerin hem EVA fazının içinde/çevresinde yoğun bulunarak bu fazı güçlendirmesi hem de matris fazı içinde aglomerleşmesine (Şekil 4.6a ve Şekil 4.7a) bağlanabilir. Nanotüplerin bu bölgede aglomer formda yoğunlaşması polimer moleküllerinin esnekliğini azaltmaktadır [71]. EVA-g-MA ve EVACO uyumlaştırıcıları içeren nanokompozitlerde ise, tokluk değerleri PP9EVA alaşımını, 3H9EVA ve 3H3PMA nanokompozitlerine göre daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuç nanotüplerin bu kompozisyonlarda matris ve elastomer faz içinde ve arafazda daha homojen dağılmasıyla açıklanabilir (Şekil 4.7b ve Şekil 4.7c). 3H3ECO nanokompoziti en yüksek tokluk değerine sahiptir ve bunun nedeni, silika nanotüplerin elastomer faz çevresinde (arafazda) ve matrise migrasyon eden bir dağılım sergilediği gözlenmiştir (Şekil 4.7c). Benzer şekilde, bir miktar nanotüpün elastomer/uyumlaştırıcı fazlarla çevrelenmesi ve diğer nanotüplerin matris içinde daha iyi ve ince bir dağılım sergilemesi artan tokluk özelliğinin bir nedeni olarak literatürde farklı çalışmalarda vurgulanmıştır [54,59,61]. Ayrıca daha önce yukarıda bahsedildiği gibi, 3H3ECO kompozitinde daha da belirgin olan düzensiz ve lamelsi formdaki bazı elastomer partiküllerin (co-continuous) benzeri geometride olmaları (Şekil 4.7c) da, tokluk değerini arttıran diğer bir neden olarak gösterilebilir [55,71,72]. PP-g-MA kullanıldığı 3H3PMA nanokompozitinin modül değeri ise diğer nanokompozitler arasında en yüksek elastik modül değerine sahip olsa da, tokluk değeri çok düşmüştür. Bunun nedeni olarak, PP-g-MA uyumlaştırıcısının HNT ile etkileşimde yetersiz olması ve nanotüplerin gerek matris gerekse elastomer fazı içinde/çevresinde aglomerler oluşturması verilebilir (Şekil 4.6d ve Şekil 4.7d).

Ağırlıkça % 5 oranında HNT içeren üçlü PP nanokompozitlerin çekme özellikleri incelendiğinde, (5H5PMA kompoziti ve PP15EVA blendi hariç) aynı bileşenlere sahip % 1 ve % 3 dolgulu nanokompozitlere ve saf PP matrise kıyasla, elastik modül ve akma dayanımı değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir (Çizelge 4.2). Bunun nedeni olarak, % 5 HNT ile birlikte, % 15 oranında kullanılan termoplastik elastomer varlığı gösterilebilir. Elastomer fazın artmasına rağmen bu kompozitlerde tokluk değerlerinde azalma olmuştur (Çizelge 4.2). Bu sonuç, daha önce de bahsedildiği gibi, PP ile uyumsuz olan EVA polimerinin arafazda oluşturması muhtemel boşluklardan kaynaklanan erken gerilim çatlamları ile daha düşük kopma noktası değerlerine dayandırılabilir [69]. 5H15EVA nanokompozitinin elastik modül değeri, 5H5PMA kompoziti hariç diğer uyumlaştırıcı içeren kompozitlere göre daha yüksek bulunmuş olup, akma dayanımı değişmezken tokluk değerinde göreceli daha az bir düşüş belirlenmiştir (Çizelge 4.2). 5H15EVA nanokompozitinin elastik modül değerinin yüksek olmasının sebebi, nanotüplerin elastomer fazı yerine matris fazında daha çok bulunmasına bağlanabilir (Şekil 4.8a). Diğer yandan, EVA-g-MA ve EVACO uyumlaştırıcılarının kullanıldığı nanokompozitlerde nanotüplerin daha çok elastomer fazı ile etkileşmesi ve PP matris fazında daha az sayıda bulunması (Şekil 4.8b ve Şekil 4.8c), sırasıyla tokluk ve elastik modülde azalmaya neden olmuş olabilir. Tokluk değerinin daha çok düşmesinin bir nedeni olarak, nanotüp miktarının artması kaynaklı matris içinde dağılmış lokal nanotüp agregatları verilebilir. Uyumlaştırıcı olarak PP-g-MA kullanılan 5H5PMA nanokompoziti daha yüksek modül ve akma dayanımı değerleri ile en düşük tokluk değerini sergilemektedir (Çizelge 4.2). Bunun nedeni olarak bu nanokompozitte daha az elastomer fazı olmasına dayandırılabilir.

Karşılaştırma yapmak amacıyla üretilen PP/HNT ikili kompozitlerin de çekme testi sonuçları da Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelge 4.2’den de görüldüğü gibi, PP/HNT kompozitlerin çekme modülü değerleri HNT oranıyla doğru orantılı olarak artmıştır. Bunun nedeni olarak, daha önce de belirtilen HNT dolgusunun PP kristalizasyonunu ve kristalizasyon sıcaklığını arttırmaya yönelik nükleasyon etkisi gösterilebilir (Çizelge 4.4) [70]. Muhtemelen aynı nedenden dolayı, PP/HNT ikili kompozitlerin akma dayanımı değerleri de saf PP’ye göre az da olsa daha yüksek bulunmuştur. Modüldeki ve akma dayanımındaki artışa paralel olarak bu malzemelerin tokluk

değerleri, elastomer fazın yokluğu ve olası HNT agregatlarının varlığı nedeniyle oldukça düşük bulunmuştur (Çizelge 4.2).

Çekme testi sonuçları değerlendirildiğinde, hazırlanan kompozitler arasında kendi alaşımına göre, hem tokluk hem de modül değerlerinde en yüksek artışı 3H3ECO nanokompozitinin sağladığı bulunmuştur (Çizelge 4.2). 3H3ECO nanokompozitinin tokluk değeri, PP9EVA alaşımına göre yaklaşık % 25 artış göstermiştir. Ayrıca 3H3ECO nanokompoziti saf PP'nin tokluk değerine en yakın değerdedir. İkinci en yüksek tokluk değeri artışı ise 3H3EMA nanokompozitinde bulunmuştur (Çizelge 4.2). EVACO uyumlaştırıcısının EVA miktarı azaltılarak kullanılmasıyla elde edilen avantaj Şekil 4.9'da verilen gerilim-gerinim eğrilerinden de anlaşılmaktadır.



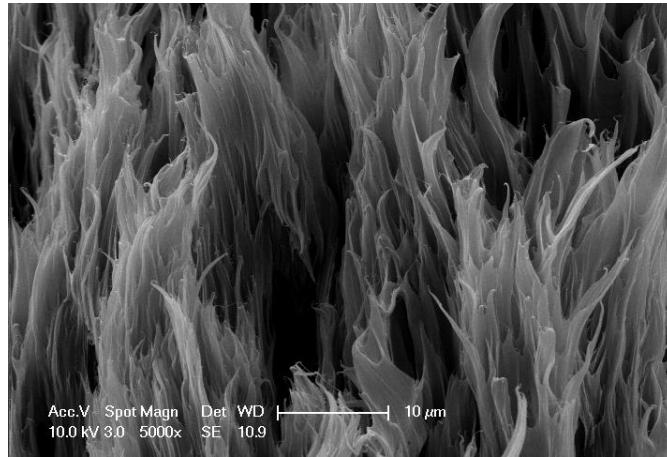
**Şekil 4.9** PP-9EVA, PP-3H, 3H9EVA ve 3H3ECO(6EVA) malzemelerinin gerilim-gerinim eğrileri.

3H3ECO nanokompozitinin akma dayanımı değeri PP9EVA ile aynı kalırken modül ve tokluk değerlerinde artış bulunmuştur. Şekil 4.9 incelendiğinde, PP3H ikili kompozitin akma dayanımı daha yüksek olduğu görülse de, akma noktasından hemen sonra malzeme kopmuştur. Bunun nedeni olarak, bu kompozitte elastomer fazının bulunmaması ve nanotüplerin matris içinde muhtemelen kötü bir dağılım sergilemesi gösterilebilir. Çekme testi sonuçlarından 3H3ECO nanokompozitinin ortalama akma

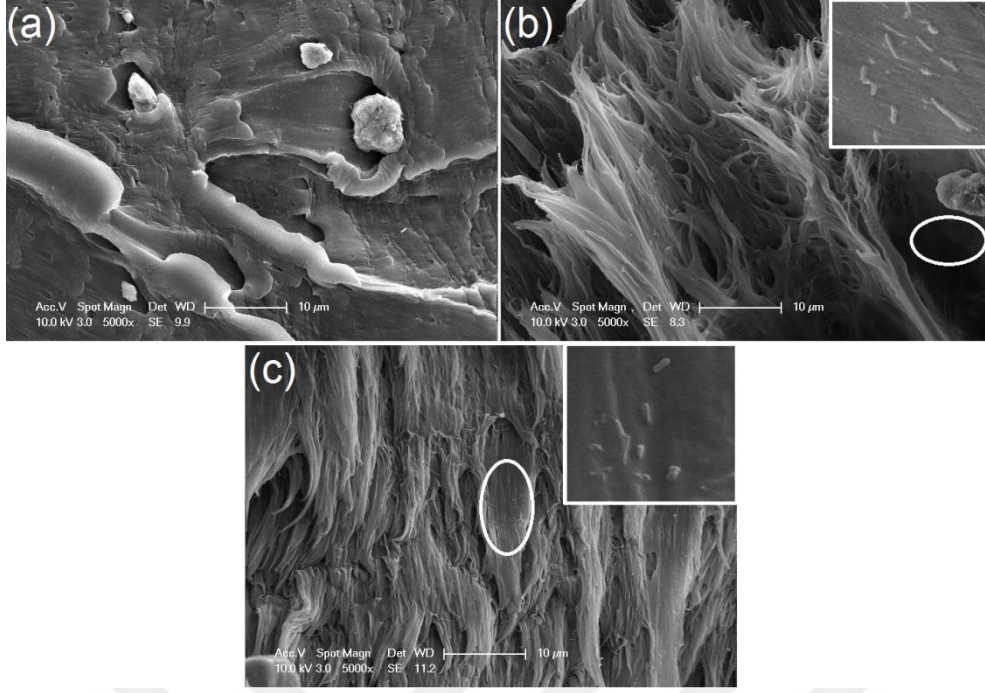
mukavemeti ve yüksek tokluk ve modül değerleriyle, optimum kompozisyona sahip bir malzeme olduğu söylenbilir.

Çekme testi yapılmış malzemelerden seçilmiş olanların kırık yüzey analizleri SEM tekniği ile yapılmıştır. Seçilmiş malzemelerin kırık yüzey analizi SEM görüntüleri Şekil 4.10-Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.10’da, çekme testi yapılmış PP9EVA alaşımının kırık yüzey analizine ait fibrilli yapısı görülmektedir. PP/Org-HNT ikili kompozitler ve PP-g-MA içeren kompozitler hariç, bütün blendler ve kompozitler akma verimi noktasından sonra kırılmış olup, plastik deformasyonu da gösteren sünek/fibrilli formda kırık yüzeyleri sergilemişlerdir. Şekil 4.11’den de görüldüğü gibi, 3H9EVA nanokompozitinde nanotüp agregatlarının yanında nanotüp dağılımı da gözlenmiştir. 3H9EVA kompozitinin tokluğunun, PP9EVA ve 3H3ECO’ya göre daha düşük olması (Şekil 4.9, izelge 4.2) nanotüp agregatlarının varlığına dayandırılabilir. Diğer yandan, EVACO uyumlaştırıcısı içeren 3H3ECO nanokompozitinde homojen nanotüp dağılımı Şekil 4.11 i-fiğrde verilmiştir.

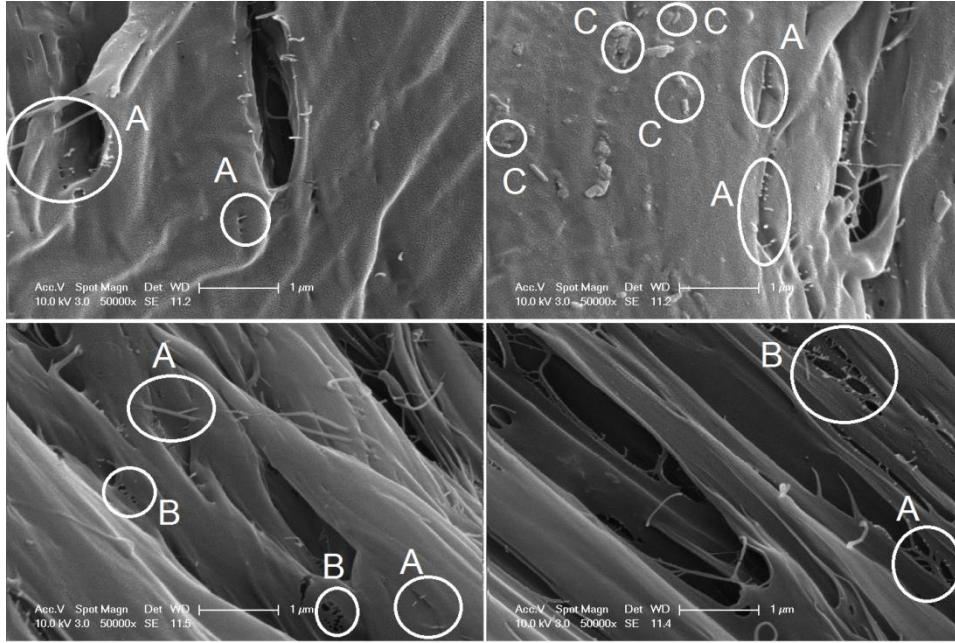
EVACO uyumlaştırıcı/toklaştırıcı içeren 3H3ECO nanokompozitinin mekanik çekme testi kırık yüzeyinin yüksek magnifikasyonlu SEM görüntüleri Şekil 4.12’de verilmiştir. Tensil deformasyon sırasında, malzeme yüzeyinde tokluk arttırıcı kırılma mekanizmaları [67,69,73] olarak bilinen çatlak köprüleme (“crack-bridging”) ve fibril çatlak oluşumu (“crazing”) gözlenmiştir.



**Şekil 4.10** ekme testi sonrası PP9EVA alaşımının kırık yüzey SEM görüntüsü.



**Şekil 4.11** Çekme testi sonrası (a) PP3H, (b) 3H9EVA ve (c) 3H3ECO kompozitlerinin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri.



**Şekil 4.12** 3H3ECO nanokompozitinin çekme testi sonrası kırık yüzeyinin yüksek magnifikasyonlu SEM görüntüleri A: çatlak köprüleme; B: mikrofibril çatlak “crazing” oluşumu; C: matris ile kaplı HNT.

#### 4.3.2. Izod darbe testi

Saf PP, PP/EVA alaşımlarının ve nanokompozitlerin entikli Izod darbe direnci değerleri izelge 4.2’de verilmiştir. Hazırlanan alaşımların ve nanokompozitlerin hepsinin, saf PP’ye göre daha yüksek darbe direnci değerine sahip olduğu bulunmuştur (izelge 4.2). Üretilen malzemeler arasında en yüksek darbe direncine sahip PP15EVA alaşımıdır ve bu alaşım en düşük elastik modül ve akma dayanımı değerlerine sahiptir. Ağırlıkça % 5 Org-HNT içeren 5H5EMA ve 5H5ECO nanokompozitlerinin darbe direnci değerleri, saf PP’ye göre sırasıyla yaklaşık % 31.03 ve % 35.39 artmıştır (izelge 4.2) fakat bu nanokompozitlerin darbe direnci PP15EVA alaşımdan düşüktür. Bunun nedeni olarak, DSC analizi sonuçlarından da görüleceği gibi kristaliniteadaki artışa (izelge 4.4) bağlı olarak esneklikteki azalma verilebilir ve kompozitlerin modül değerlerindeki artışta (izelge 4.2) bu sonucu destekler niteliktedir.

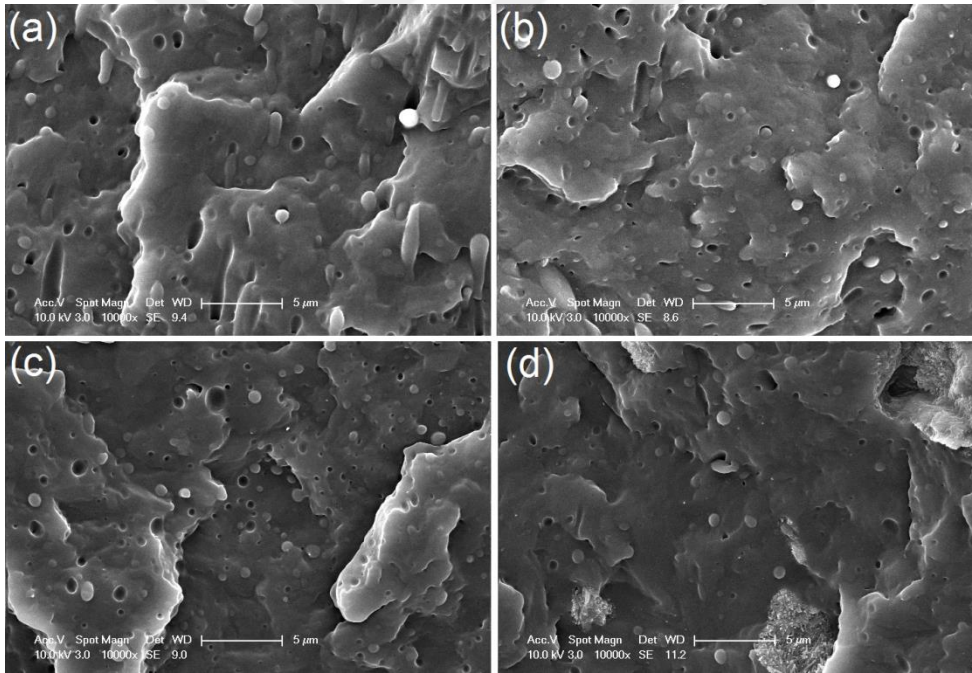
PP-g-MA uyumlaştırıcısı içeren nanokompozitlerde darbe direnci saf PP’ye göre az miktarda artmıştır. PP-g-MA uyumlaştırıcısı içeren nanokompozitlerin diğer nanokompozitlere göre daha az darbe direncine sahip olması düşük elastomer faz bulunmasına bağlanabilir. PP/HNT ikili kompozitlerde de darbe direnci değerlerinin saf PP’ye göre çok az artış gösterdiği bulunmuştur (izelge 4.2). Bunun nedeni ise tokluktaki düşüş için de açıklanan EVA fazının olmaması ile ilişkilendirilebilir.

3H3ECO nanokompozitinin darbe direncinde, saf PP’e kıyasla, % 29,48 artışla % 3 Org-HNT içeren nanokompozitler arasında en st sırada yer almaktadır. Aynı nanokompozit, % 3 Org-HNT içeren nanokompozitler arasında en yüksek tokluk değerine sahip malzemedir. Bununla birlikte bu nanokompozit, PP9EVA blendi ile aynı akma dayanımı ve daha yüksek modül değeriyle, ve % 5 dolgulu kompozitlere kıyasla da yüksek modül ve tokluk değerleriyle (izelge 4.2) tek basamaklı eriyik harmanlama yöntemiyle üretilen kompozitler arasında optimum kompozisyona sahip malzeme olarak öne çıkmaktadır.

% 3 Org-HNT içeren 3H3ECO nanokompozitinde yüksek toklukla beraber yüksek darbe direnci değerinin elde edilmesi bu nanokompozitte, nanotüplerin matris ve elastomer fazları ile göreceli daha yüksek derecede etkileştiği birlikte-sürekli (“co-continuous”) benzeri bir morfolojinin kısmi de olsa gerçekleşmesi ve nanotüplerin daha iyi bir dağılım sergilemesine (şekil 4.7) dayandırılabilir [55,71].



Seçilmiş numunelerin darbe testi kırık yüzey SEM analizi tekniği ile yapılmıştır. Darbe testi kırık yüzey analizi SEM görüntüleri Şekil 4.13’de verilmiştir. PP9EVA alaşımının kırık yüzey görüntüsü (Şekil 4.13a) EVA elastomer fazının lokal uzamış formlarını göstermektedir. Bu elastomer geometrisi, malzemenin daha fazla enerji absorplamasını ve bulunduğu seri içinde daha yüksek darbe direnci göstermesini sağlamış olabilir. Diğer yandan, 3H9EVA ve 3H3ECO nanokompozitlerinin daha küçük boyutlarda elastomer fazlarına sahip oldukları (Şekil 4.13b ve Şekil 4.13c) ve özellikle daha yüksek darbe direncine sahip 3H3ECO nanokompozitinin daha homojen ve daha çok sayıda küçük EVA fazına sahip olduğu görülmektedir. Konvansiyonel PP-g-MA uyumlaştırıcısını içeren 3H3PMA nanokompozitinin darbe testi yapıldıktan sonraki SEM görüntüsünde ise büyük HNT agregatları görülmüştür ve bu agregatlar bu malzemenin daha düşük darbe direnci ve tokluk değerleri (Çizelge 4.2) sergilemesinin nedeni olarak gösterilebilir.



**Şekil 4.13** Darbe testi kırık yüzey SEM görüntüleri (a) PP9EVA, (b) 3H9EVA ve (c) 3H3ECO ve (d) 3H3PMA.

#### 4.3.3. Dinamik mekanik analiz

Saf PP, PP/EVA alaşımları ve nanokompozitlerin depolama modül-sıcaklık eğrileri ile  $\tan\delta$ -sıcaklık eğrileri Şekil 4.14-4.19’da verilmiştir. Malzemelerin dinamik mekanik analiz sonuçları ise Çizelge 4.3’de verilmiştir. Üretilen PP alaşımlarının düşük sıcaklıktaki depolama modüllerinin EVA fazının artışıyla saf PP’ye göre

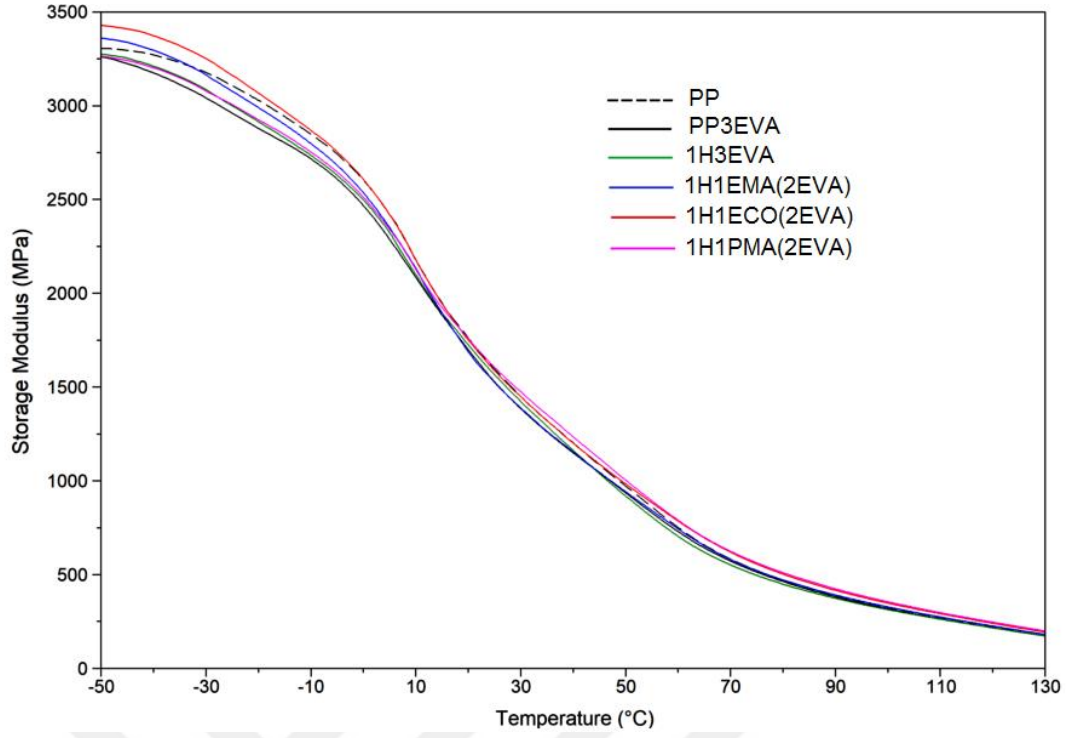


azaldığı görülmüştür. Benzer şekilde, düşük sıcaklık aralığında ( $-30^{\circ}\text{C}$  ile  $0^{\circ}\text{C}$  aralığı), genel olarak bütün kompozitlerin depolama modülleri saf PP'e göre daha düşük bulunmuştur. Bunun nedeni olarak, EVA polimerinin malzemenin sertliğini azaltmadaki etkisi gösterilebilir. Malzemelerin düşük sıcaklıktaki depolama modüllerindeki bu davranış, aynı malzemelerin PP'in camsı geçiş sıcaklığı bölgesinde (yaklaşık  $10^{\circ}\text{C}$ ) ve  $25^{\circ}\text{C}$  deki depolama modülleri için de söz konusudur (Çizelge 4.3). Ayrıca, PP-g-MA içeren nanokompozitler hariç bütün nanokompozitlerde, düşük sıcaklık aralığında en yüksek depolama modülü değerleri, EVACO uyumlaştırıcısının kullanıldığı nanokompozitlerde bulunmuştur. Bu nanokompozitlerin (1H1ECO, 3H3ECO ve 5H5ECO), buldukları seri içinde ve karşılık gelen PP alaşımlara göre düşük sıcaklıkta daha yüksek depolama modül sergilemesi, nanotüplerin polar karakteri daha yüksek olan EVACO fazı ve EVA ile daha çok etkileşmesine ve arafazdaki lokasyonuna dayandırılabilir (Şekil 4.5 - Şekil 4.8). PP-g-MA uyumlaştırıcısı içeren nanokompozitlerde depolama modülü değerleri saf PP'in değerlerine yakın bulunmuştur ve bunun nedeni ise daha düşük elastomer fazı miktarına bağlanabilir.

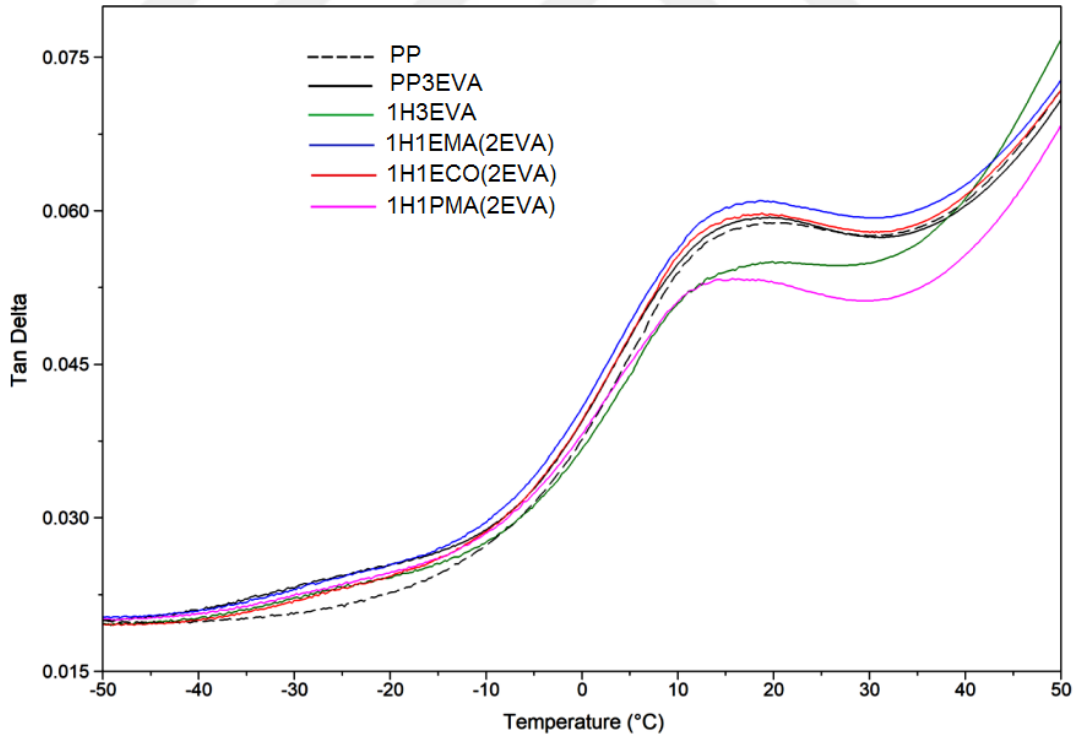
PP alaşımlarının ve PP nanokompozitlerin düşük sıcaklıktaki sönümleme parametreleri ( $\tan\delta$ ), saf PP'e göre yüksek bulunmuştur (Şekil 4.14-4.19). Bunun nedeni ise EVA polimer moleküllerinin camsı geçiş bölgesinde ( $-45^{\circ}\text{C}$  ile  $-10^{\circ}\text{C}$  aralığında) segment hareketleri ile kauçuk faza geçerek neden olduğu sönümlemedir [52].  $-45^{\circ}\text{C}$  ile  $-10^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığındaki en yüksek  $\tan\delta$  pik genişliği ve pik yüksekliği, %3 ve %5 Org-HNT içeren nanokompozitlerde, sırasıyla, 3H3ECO (Şekil 4.17) ve 5H5EMA (Şekil 4.19) kompozitlerinde gözlenmiştir. PP9EVA ve PP15EVA alaşımlarında sırasıyla yüksek sönümleme ve sönümleme aralığı gözlenmiştir (Şekil 4.17 ve Şekil 4.19), modül değerleri nanokompozitlere göre daha düşük bulunmuştur.

Ağırlıkça %1 Org-HNT içeren nanokompozitlerin depolama modülü ve sönümleme parametrelerinin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de verilmiştir. 1H1EMA ve 1H1ECO nanokompozitlerinin, PP'in Tg bölgesini de kapsayan  $5-25^{\circ}\text{C}$  aralığındaki,  $\tan\delta$  değerleri saf PP'den az da olsa yüksek bulunmuştur (Çizelge 4.3). EVA-g-MA ve EVACO uyumlaştırıcılarını içeren nanokompozitlerde, göreceli olarak nanotüplerin matris içinde daha iyi dağılması ve daha çok sayıda küçük elastomer fazının varlığı (Şekil 4.5b ve Şekil 4.5c), bu

fazların PP matris molekülleri ile daha çok sürtünme yapmasına ve dolayısıyla sönümlemeye neden olabilir. 1H3EVA ve 1H1PMA nanokompozitlerinde, saf PP ve PP3EVA alaşımına göre daha düşük sönümleme elde edilmiştir (Çizelge 4.3). Bunun nedeni ise bu nanokompozitlerin aşındırılmış kırık yüzey görüntülerinde izlenen sırasıyla matris içindeki nanotüp agregatlarının (Şekil 4.5a) ve yüksek oranda nanotüp içeren elastomer fazların (Şekil 4.5d) varlığı olabilir. Her iki durumda da oluşan mikron-boyutta nanotüp yığınları ve nanotüp-güçlendirilmiş elastomer fazları, PP moleküllerinin hareketlerini kısıtlayarak sönümlemeyi azaltabilir [71]. Şekil 4.14'de verilen depolama modülü sıcaklık eğrileri karşılaştırıldığında ise, 1H1ECO nanokompozitinin depolama modülü, düşük sıcaklıklarda saf PP'ye göre daha yüksektir. 1H1ECO nanokompozitinin 0°C civarındaki depolama modülü PP'ye yaklaşıktır. %1 Org-HNT içeren diğer nanokompozitlerin hepsinin ve PP3EVA alaşımının modülleri yaklaşık -30°C ve daha düşük sıcaklıklarda, PP'in depolama modülünün altında değerler almışlardır. Bu durum EVACO uyumlaştırıcısının nanotüpleri birbirinden daha iyi ayırarak arafazda ve PP matris içinde daha iyi dağıtmasına bağlanabilir. Benzer durum aynı kompozit için, 1H1PMA kompozitinden sonra 25°C'deki ikinci daha yüksek modül değeri için de söz konusudur (Çizelge 4.3). 1H1PMA kompozitinin en yüksek modüle sahip olmasının sebebi ise, bu malzemedeki azalan EVA miktarı ile ilgili olup, ayrıca yine bu bölgedeki düşük sönümlemesi ile de uyumludur. Benzer durum, 3H3PMA ve 5H5PMA nanokompozitleri için de geçerlidir (Çizelge 4.3).

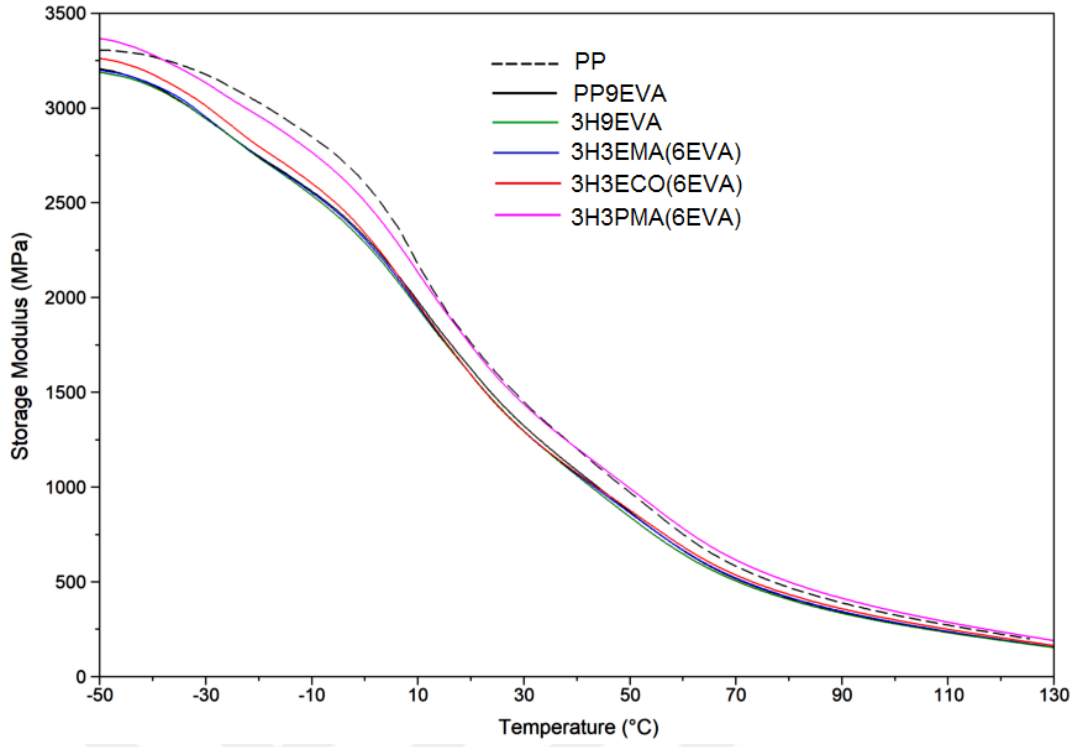


Şekil 4.14 PP, PP3EVA ve %1 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait depolama modülü-sıcaklık eğrileri.

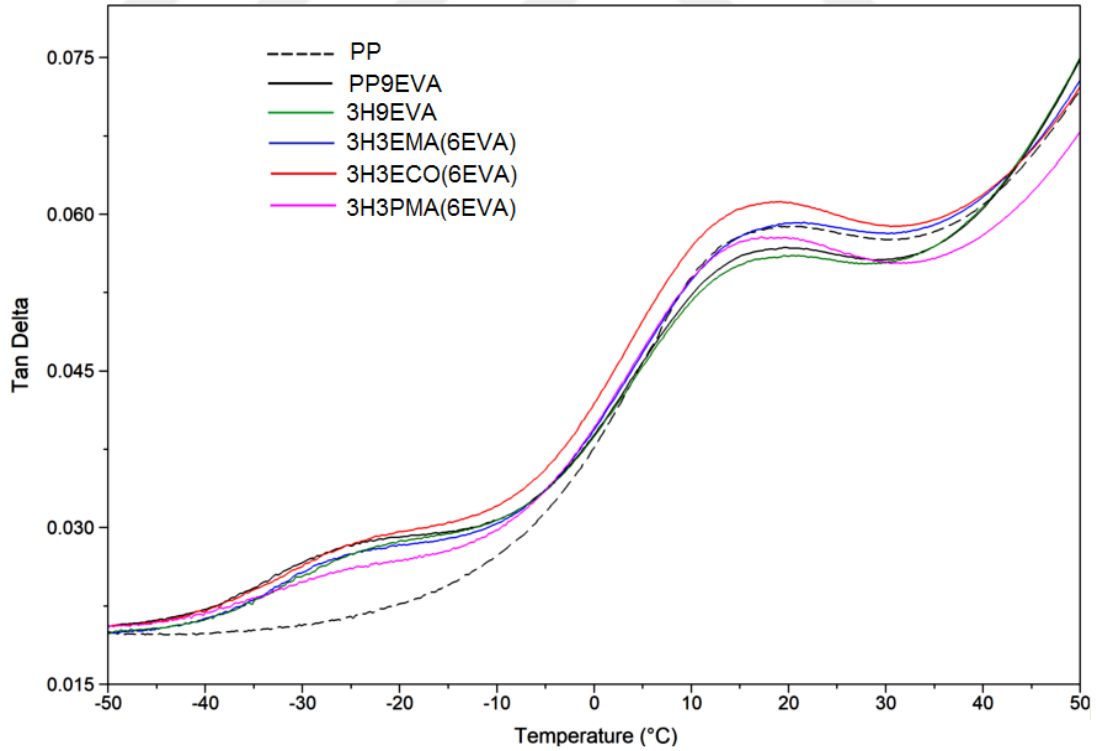


Şekil 4.15 PP, PP3EVA ve %1 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait tan $\delta$ -sıcaklık eğrileri.

Ağırlıkça %3 Org-HNT içeren nanokompozitlerin düşük sıcaklıktaki ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) sönümlenme değerleri, %1 Org-HNT içeren aynı nanotüp/elastomer oranlı nanokompozitlere göre daha yüksektir (Çizelge 4.3). Bu yüksek sönümlenme kabiliyetinin, daha yüksek orandaki EVA fazının toklaştırma etkisinden kaynaklandığı muhtemeldir ve modül değerlerindeki düşüşle de uyumludur (Çizelge 4.3). 3H3ECO nanokompoziti kendi serisi içinde düşük sıcaklıkta en yüksek sönümlenme değerine sahiptir. Bu kompozitin  $-20^{\circ}\text{C}$  deki depolama modülü, 3H3PMA hariç ve diğer % 3 dolgulu kompozitlere nazaran, PP9EVA blendinin modül değerine göre en yüksek artışı sağlamıştır. Ayrıca, 3H3ECO nanokompozitinin,  $-50^{\circ}\text{C}$  den  $+50^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar geniş bir sıcaklık aralığında yüksek bir sönümlenme performansına sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.17). Aynı nanokompozitin, yüksek sıcaklık aralığında da ( $5-25^{\circ}\text{C}$ ) sahip olduğu maksimum sönümlenme değeri ( $\text{Tan } \delta_{\text{max}}$ ), %3 Org-HNT içeren nanokompozitler arasında en yüksek değerdedir. Bu sonuç, nanotüplerin EVACO uyumlaştırıcı ile olası daha yüksek etkileşimi sayesinde daha iyi bir dispersiyon sağlayarak agregat oluşturmadan elastomer fazdan arafaza ve matrise doğru dağılmasına (Şekil 4.6 ve Şekil 4.7) ve dolayısıyla elastomerik EVA fazının daha az takviye edilmesine dayandırılabilir. Ayrıca, 3H3ECO nanokompozitinde gözlenen kısmi “birlikte-süreklili” benzeri morfolojinin de (Şekil 4.6c ve Şekil 4.7c) elastomer fazın PP matrisin sönümlenmesine maksimum katkıda bulunduğu düşünülmektedir [74]. Diğer elastomerik uyumlaştırıcı olan EVA-g-MA'nın kullanımıyla da yüksek sıcaklıkta saf PP'ye ve PP9EVA alaşımına göre ikinci daha yüksek sönümlenme performansı elde edilmiştir. Şekil 4.17'de görüldüğü gibi ve %1 Org-HNT içeren nanokompozitlere benzer şekilde, hazırlanan nanokompozitlerin, PP'in Tg bölgesinde sönümlenme pikini vermeye daha düşük sıcaklıkta başladığı görülmüştür. Özellikle bu durumun 3H3ECO kompozitinde en düşük sıcaklıkta başlayıp en geniş aralıkla tamamlanması, bu kompozitteki bileşenler arasında daha yüksek bir sürtünmenin olduğunun da göstergesidir [75].



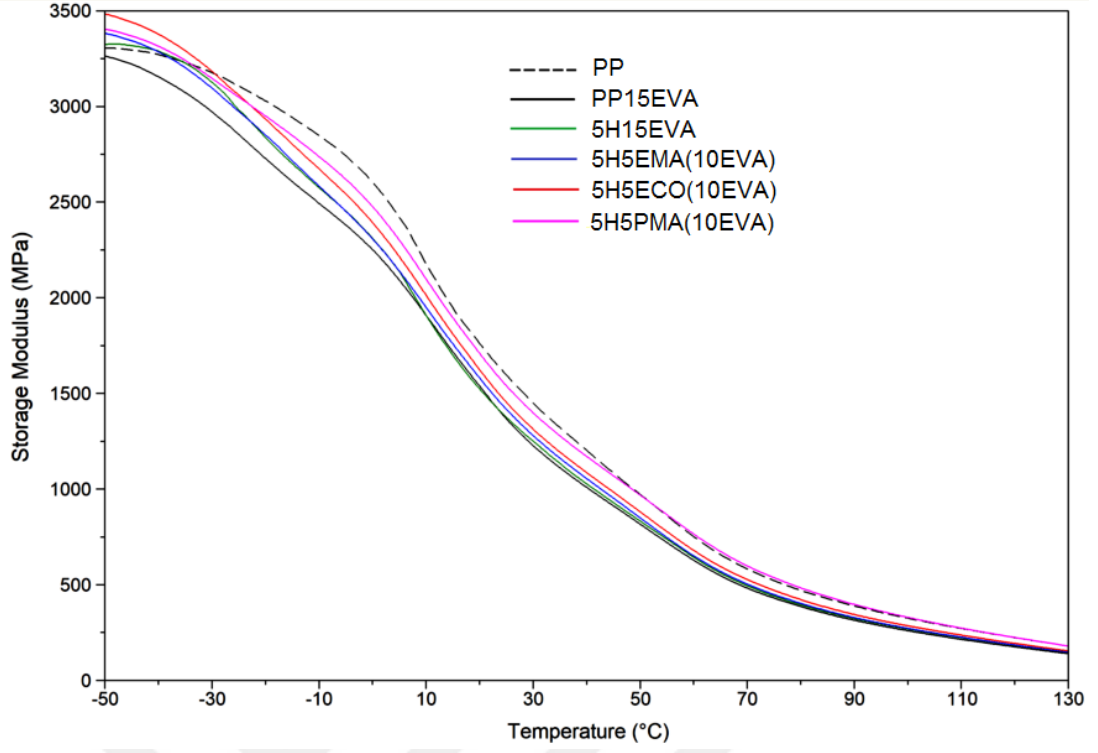
Şekil 4.16 PP, PP9EVA ve %3 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait depolama modülü-sıcaklık eğrileri.



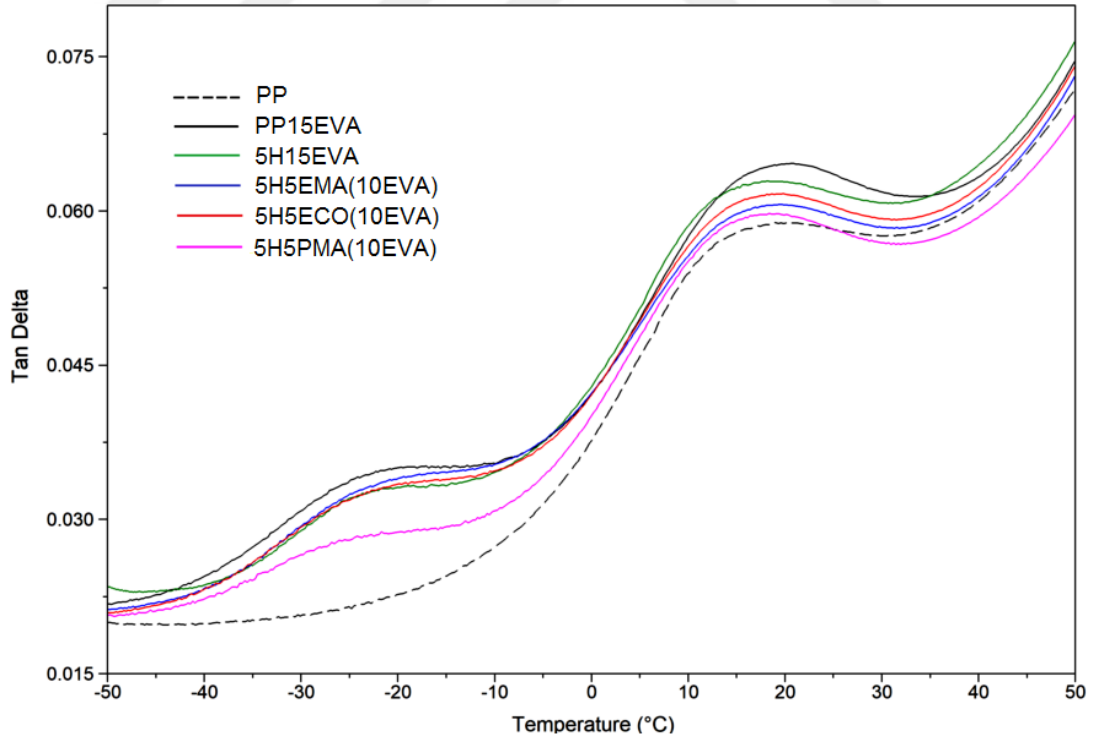
Şekil 4.17 PP, PP9EVA ve %3 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait tan $\delta$ -sıcaklık eğrileri.

Ağırlıkça %5 Org-HNT içeren nanokompozitlerde ise, gerek düşük gerekse yüksek sıcaklıklardaki sönümlenme parametreleri, %3 dolgulu kompozitlere kıyasla daha yüksek bulunmuştur (Çizelge 4.3). Bu sonuçların, PP15EVA alaşımına göre daha düşük çıkması ise nanotüplerin yüksek yüklenme derecesinde (%5) sertleştirici etkisini de baskın göstermesinden kaynaklanmaktadır ve alaşıma göre modüldeki artışlarla da uyum göstermektedir. Yüksek nanotüp dolgulama derecesinin güçlendirici etkisinin yanında, yüksek oranda EVA kullanımıyla daha verimli bir elastomerik davranışın olduğu görülmektedir (Çizelge 4.3). 5H5EMA ve 5H5ECO nanokompozitlerin, 5H15EVA nanokompozitine kıyasla yüksek sıcaklıkta daha düşük sönümlenme değerlerine sahip olması, aşındırılmış kırık yüzey SEM görüntülerinde gözlenen çok sayıda nanotüpün elastomer fazı ve matris fazı ile etkileşmesi ve PP moleküllerin hareketini kısıtlayan yüksek dolgulama derecesi kaynaklı oluşan lokal nanotüp agregatlarına (Şekil 4.8) dayandırılabilir.

PP/HNT ikili kompozitlerin DMA sonuçları da Çizelge 4.2’de verilmiştir. PP1H, PP3H ve PP5H kompozitlerinin modül değerleri yüksek olsa da özellikle düşük sıcaklıktaki sönümlenme performansları PP matris ile aynı bulunmuş olup, bu sonuç kompozit içinde elastomer fazının bulunmamasından kaynaklanmaktadır. Üretilen malzemelerin dinamik mekanik analizleri sonucunda, düşük ve yüksek sıcaklıkta en yüksek sönümlenme değerinin PP15EVA alaşımı için elde edilse de, bu malzemenin aynı bölgelerdeki depolama modülü değerleri en düşük değerlerdedir. Ağırlıkça %5 dolgulu nanokompozitler arasında ise düşük sıcaklıkta en yüksek sönümlenme değerlerine 5H15EVA kompoziti sahiptir ve aynı seri içinde aynı bölgede en düşük modül değerlerini sergilemektedir. Diğer yandan %3 dolgulu nanokompozitler arasında 3H3ECO nanokompoziti geniş bir sıcaklık aralığında yüksek sönümlenme ve ortalama modül değerleri ile öne çıkmaktadır. Bu kompozitin, statik mekanik özelliklerinin incelendiği çekme testi sonuçları da değerlendirildiğinde, ağırlıkça %5 dolgulu nanokompozitlere göre, daha yüksek elastik modül, akma dayanımı ve tokluk değeri sergilediği görülmüştür (Çizelge 4.2). Hem statik hem de dinamik mekanik analiz sonuçları karşılaştırıldığında, 3H3ECO nanokompozitinin yüksek tokluk, akma dayanımı, young modülü ve darbe dayanımı ile beraber iyi bir sönümlenme performansı sergileyen optimum bir kompozisyona sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.18 PP, PP15EVA ve %5 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait depolama modülü-sıcaklık eğrileri.



Şekil 4.19 PP, PP15EVA ve %5 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait  $\tan\delta$ -sıcaklık eğrileri.

**Çizelge 4.3:** PP, PP alaşımların ve PP nanokompozitlerin DMA sonuçları

<b>Malzeme</b>	<b>E' -20°C (MPa)</b>	<b>Tan δ -20°C</b>	<b>E' 25°C (MPa)</b>	<b>Tan δ<sub>max</sub> (5-25°C)</b>
<b>PP</b>	3029	0.022	1597	0.059
<b>PP1H</b>	2906	0.022	1618	0.051
<b>PP3H</b>	3044	0.023	1578	0.061
<b>PP5H</b>	2945	0.023	1608	0.057
<b>PP3EVA</b>	2879	0.025	1529	0.059
<b>1H3EVA</b>	2915	0.024	1566	0.055
<b>1H1EMA</b>	2990	0.025	1525	0.061
<b>1H1ECO</b>	3068	0.024	1588	0.060
<b>1H1PMA</b>	2926	0.024	1605	0.053
<b>PP9EVA</b>	2746	0.029	1463	0.057
<b>3H9EVA</b>	2742	0.029	1431	0.056
<b>3H3EMA</b>	2738	0.028	1434	0.059
<b>3H3ECO</b>	2797	0.030	1430	0.061
<b>3H3PMA</b>	2958	0.027	1579	0.058
<b>PP15EVA</b>	2728	0.035	1368	0.064
<b>5H15EVA</b>	2838	0.033	1375	0.063
<b>5H5EMA</b>	2851	0.034	1418	0.061
<b>5H5ECO</b>	2934	0.033	1454	0.062
<b>5H5PMA</b>	2950	0.029	1541	0.060



#### **4.4. PP, PP Alaşım ve Nanokompozitlerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetrik Analizleri**

PP, PP/EVA alaşım ve nanokompozitlerin erime sıcaklıkları ile izotermal olmayan kristalizasyon sıcaklıkları DSC analizleri ile saptanmıştır. DSC analiz sonuçları izelge 4.4'de verilmiştir. Kristalizasyon piklerini ve erime piklerini gösteren DSC termogramları Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de verilmiştir.

PP3EVA alaşımındaki polipropilen polimerinin kristalizasyon yüzdesinin saf PP'ye göre %20 daha fazla olduğu hesaplanmıştır (izelge 4.4). PP3EVA alaşımındaki polipropilen polimerinin kristalizasyon yüzdesinin artışı EVA polimerinin, PP polimeri için nkleant olarak davranmasına bağlanabilir [60,64,65]. PP9EVA ve PP15EVA alaşımlarının PP kristalizasyon yüzdesinin daha düşük olduğu görülmektedir (izelge 4.4), ancak saf PP'ye göre daha yüksek değerlere sahiptirler.

1H3EVA nanokompoziti ile PP3EVA alaşımı karşılaştırıldığında, 1H3EVA nanokompozitinin kristalizasyon yüzdesinin bir miktar daha arttığı gözlenmiştir ve artan modül değerinin de bir nedeni olarak gösterilebilir (izelge 4.2). Bunun nedeni olarak, silika nanotüplerin PP matrisi için nkleant etkisi göstererek heterojen nükleasyona neden olması gösterilebilir [70]. PP/HNT ikili kompozitlerin DSC analizleri sonuçlarına göre, saf PP'ye kıyasla daha yüksek kristalinite ve kristalizasyon sıcaklığına sahip olduğu da bulunmuştur (izelge 4.4).

EVA-g-MA, EVACO ve PP-g-MA uyumlaştırıcılarının kullanıldığı nanokompozitlerde kristalizasyon yüzdelerinde bir miktar farklılıklar görülmüştür. %1 oranında Org-HNT kullanıldığında, muhtemelen bu uyumlaştırıcılarla etkileşen nanotüplerin nükleasyon etkisinin azalmasından kaynaklı kristalizasyon yüzdelerinde düşüşlerin olduğu görülmüştür (izelge 4.4). EVA fazı ile etkileşen HNT dolgusunun azalan nkleant etkisinin benzeri, literatürde organofilik MMT dolgusu [76] ve organofilik tabakasal "double hydroxide" (layered double hydroxide (LDH)) [74] dolgularının PP/EVA sistemlerinde kullanıldığı çalışmalarda da raporlanmıştır. Ağrılıka %3 ve %5 oranında Org-HNT kullanılan ve EVA-g-MA ve EVACO içeren nanokompozitlerde, muhtemelen nanotüplerin matris içindeki daha iyi dağılımları (Şekil 4.6 ve Şekil 4.7) ile uyumlu olarak ECO uyumlaştırıcısı içeren nanokompozitlerin PP kristalizasyon yüzdelerinin daha yüksek olduğu da izelge 4.4'den görülmektedir. PP-g-MA uyumlaştırıcısı içeren nanokompozitlerde ise saf

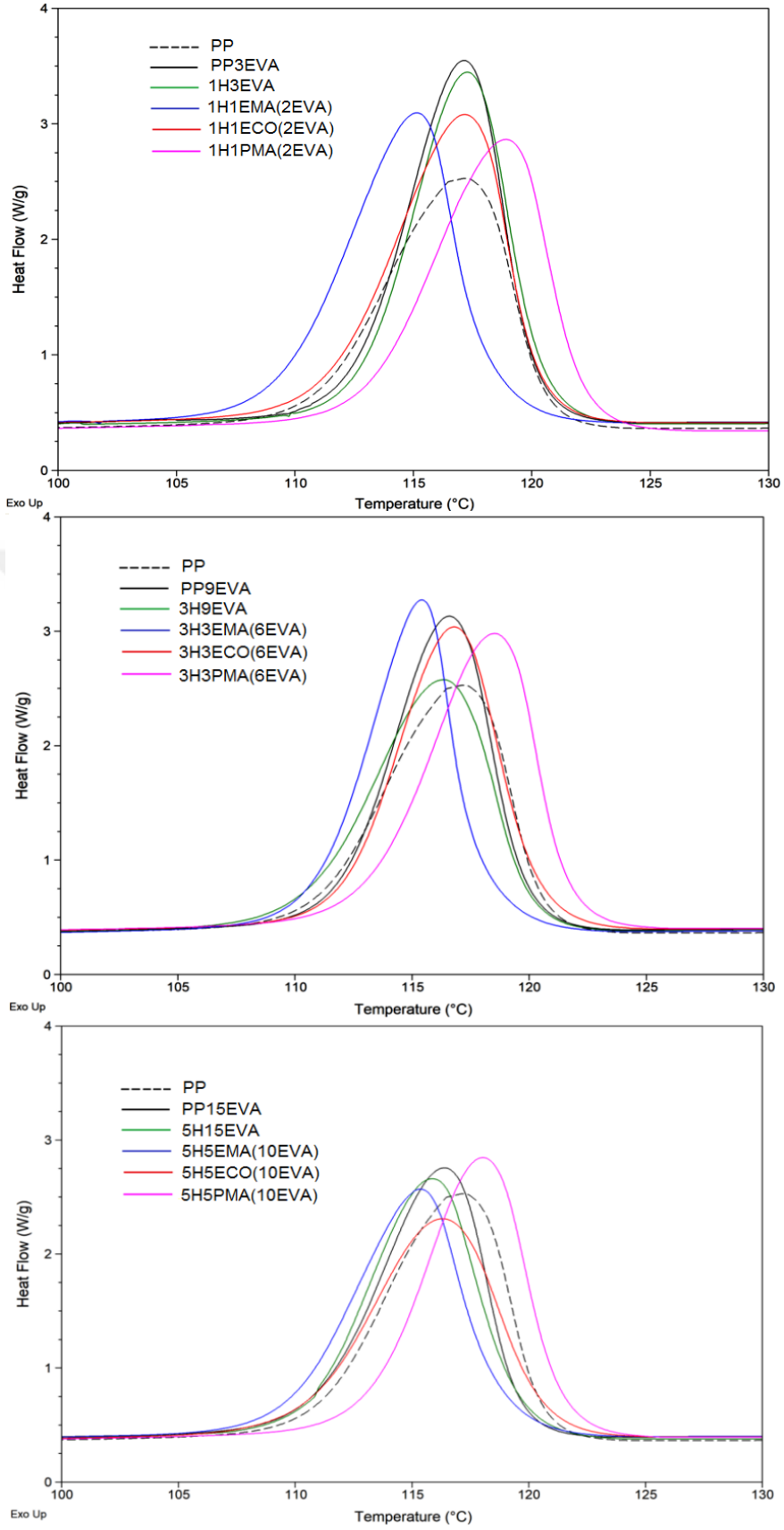
PP'ye göre daha yüksek kristalizasyon yüzdesi ve kristalizasyon sıcaklığı değerleri görülmüştür. Bu değerlerdeki artış, PP-g-MA uyumlaştırıcının içerdiği karbonil grupları ile artan moleküller arası etkileşim ve birlikte kristalizasyon ("co-crystallization") ile ortaya çıkan nükleasyon etkisine dayandırılabilir [52,74,75,77]. Ayrıca, Şekil 4.20'den de görüleceği gibi nanokompozitlerin kristalizasyon pik başlangıç sıcaklığı saf PP'ye göre daha yüksek sıcaklıklardadır.

PP/Org-HNT ikili kompozitlerin kristalizasyon yüzdelerinin ve kristalizasyon sıcaklıklarının arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.22). Bu sonuç daha önce de bahsedildiği gibi, HNT'lerin, PP'in heterojen nükleasyonunda, çekirdeklenme ajanı ("nucleant") olarak davranmasından ileri gelmektedir [78]. HNT'lerin nükleasyondaki bu etkisi kristalizasyon sıcaklıklarında %3 ve %5 dolgulama oranlarında da belirgin bir şekilde görülmektedir.

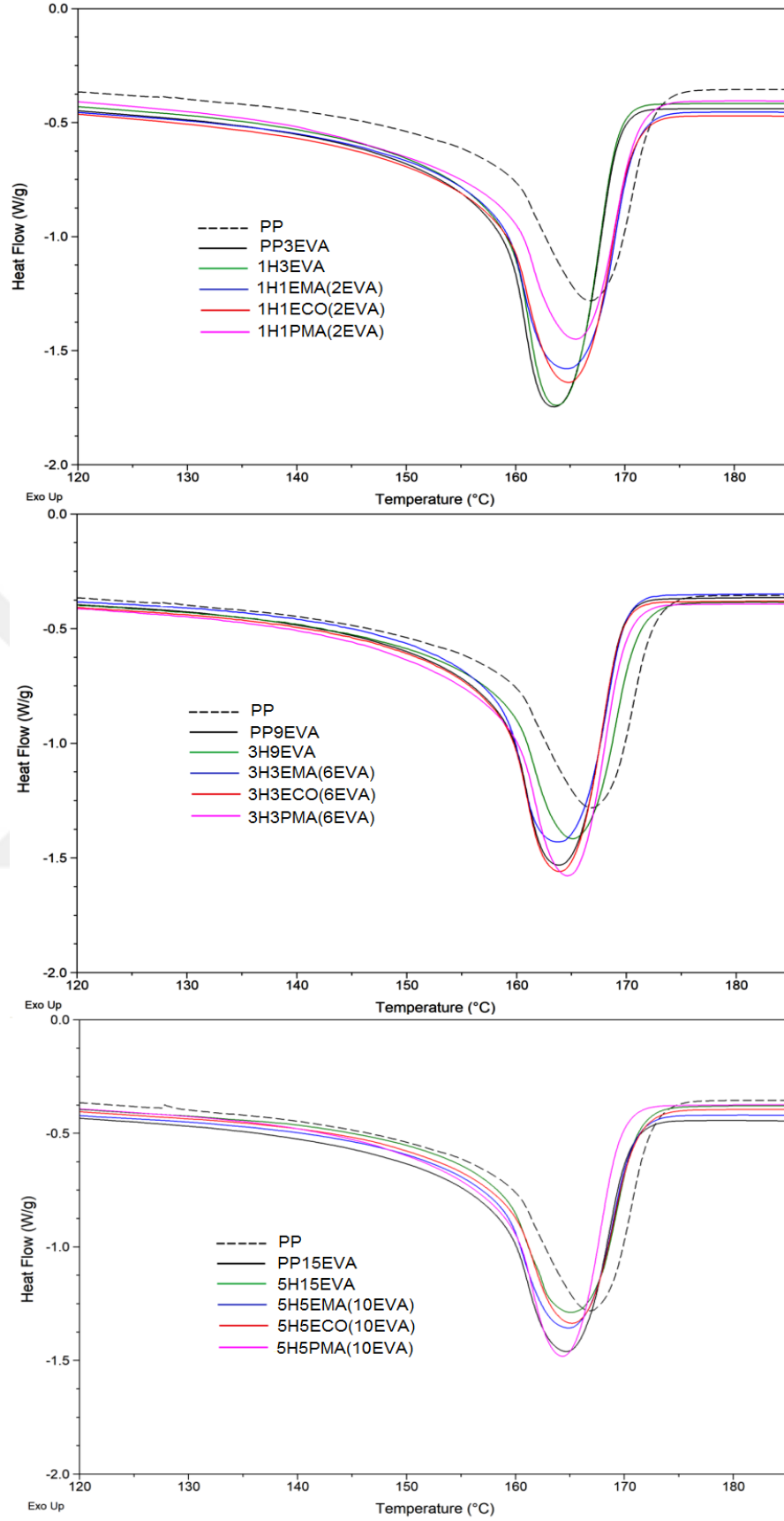
Erime sıcaklıkları incelendiğinde, saf PP'ye göre tüm nanokompozitlerde az da olsa bir düşme gözlenmiştir. Bu sonuç, HNT ve elastomer/uyumlaştırıcı katkıları ile heterojen nükleasyon ("çekirdeklenme") sonucu, normalde saf PP'de daha büyük olan siferülitlerin boyutlarındaki muhtemel azalmaya ve heterojen boyut dağılımına bağlanabilir. Nanokompozitlerde daha çok sayıda ve daha küçük siferülit oluşumu muhtemeldir. Daha ince kristal lameller ise daha düşük  $T_m$  sıcaklığına neden olur [79].

**Çizelge 4.4:** PP, PP alaşım ve PP nanokompozitlerin DSC analiz sonuçları.

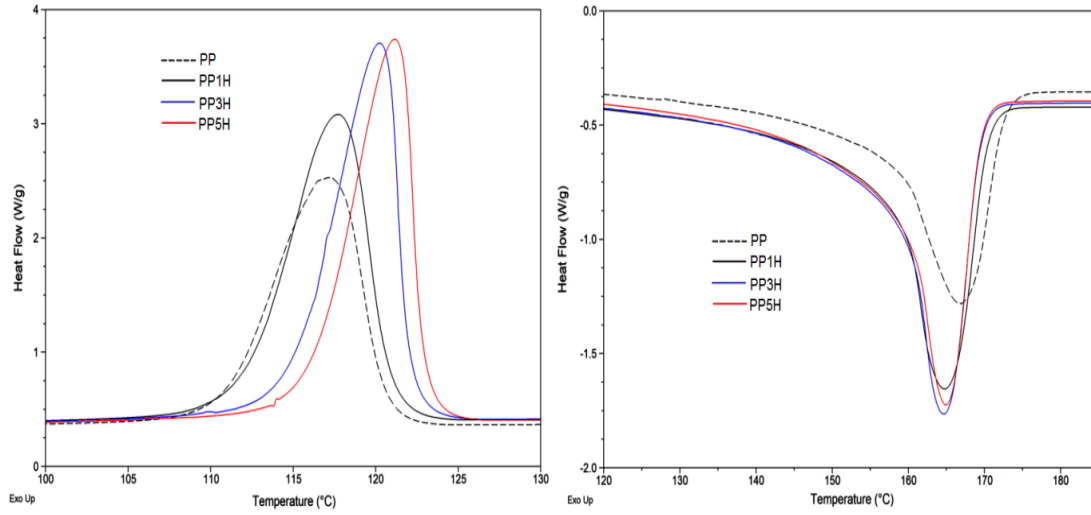
<b>Malzeme</b>	<b>T<sub>m</sub></b> (°C)	<b>Kristalizasyon</b> (%)	<b>T<sub>c</sub></b> (°C)
<b>PP</b>	166.69	38.38	117.16
<b>PP1H</b>	164.73	46.47	117.72
<b>PP3H</b>	164.68	47.85	120.25
<b>PP5H</b>	164.94	48.65	121.14
<b>PP3EVA</b>	163.53	46.73	117.12
<b>1H3EVA</b>	163.72	48.15	117.28
<b>1H1EMA</b>	164.68	46.12	115.15
<b>1H1ECO</b>	164.84	45.86	117.19
<b>1H1PMA</b>	165.49	44.68	118.94
<b>PP9EVA</b>	163.81	44.93	116.60
<b>3H9EVA</b>	165.11	46.10	116.36
<b>3H3EMA</b>	163.72	46.22	115.43
<b>3H3ECO</b>	163.90	47.17	116.78
<b>3H3PMA</b>	164.59	46.57	118.51
<b>PP15EVA</b>	164.69	44.63	116.37
<b>5H15EVA</b>	165.02	45.96	115.87
<b>5H5EMA</b>	164.83	44.97	115.34
<b>5H5ECO</b>	165.17	46.04	116.31
<b>5H5PMA</b>	164.32	46.92	118.05



Şekil 4.20 PP, PP blendler ve uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlere ait ekzotermik DSC kristalizasyon pikleri.



Şekil 4.21 PP, PP blendler ve uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlere ait endotermik DSC erime pikleri.



**Şekil 4.22** PP ve PP/Org-HNT ikili nanokompozitlere ait DSC kristalizasyon ve erime pikleri.

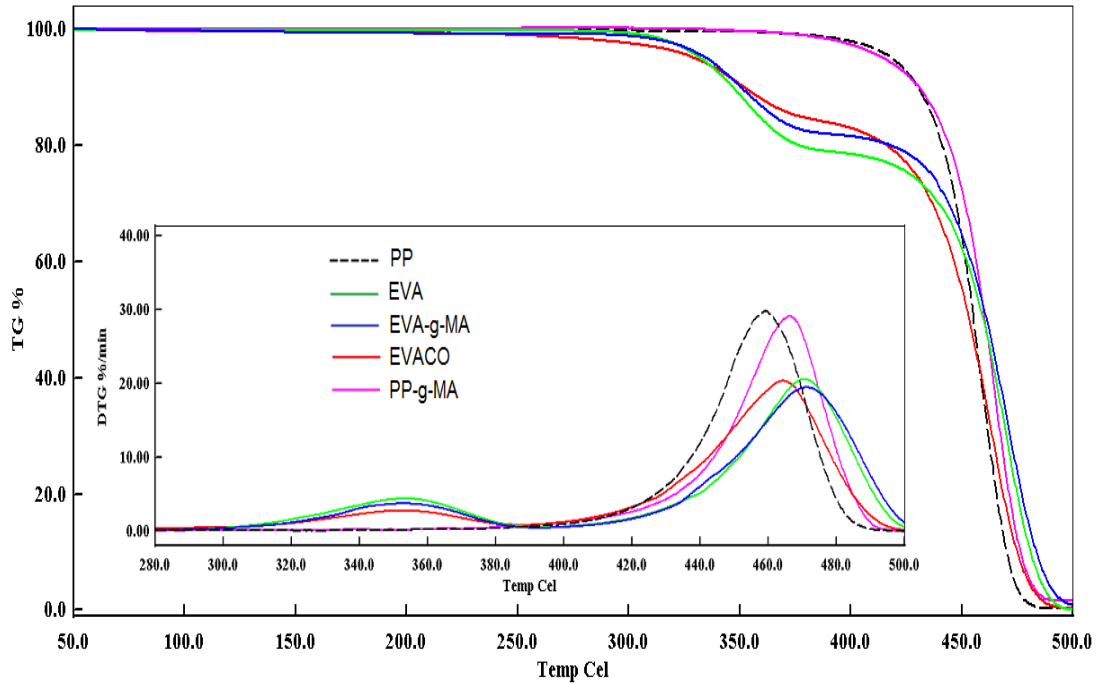
#### 4.5. PP, PP Alaşım ve Nanokompozitlerin TGA Sonuçları

EVA-g-MA, EVACO ve PP-g-MA malzemelerinin TG analiz sonuçları Çizelge 4.5’de ve termogramları ise Şekil 4.23’de verilmiştir.

Şekil 4.23’teki termogram eğrilerinden izlendiği gibi EVA ve EVA esaslı uyumlaştırıcılar iki basamaklı bozunmaya uğramışlardır. EVA esaslı uyumlaştırıcıların ilk bozunma aralığı 300-385°C’dir. İkinci bozunma sıcaklık aralığı ise 400-500°C arasındadır. Literatür verilerine göre, EVA esaslı uyumlaştırıcıların ilk bozunma adımında EVA’nın yan grubunun eliminasyonu ile asetik asit ve poli(etilen-ko-asetilen) oluşmaktadır (Şekil 4.24). Asetik asit gaz formunda atmosfere ayrılırken, geriye kalan polien (polyene) bloğu ise poli(etilen-ko-asetilen) polimerini oluşturmaktadır. Poli(etilen-ko-asetilen) polimer moleküllerinin ise içerdiği çift bağlar ile çapraz bağlanmaya giderek malzemenin daha yüksek sıcaklıklarda kararlı olmasını sağladığı rapor edilmiştir [80].

**Çizelge 4.5:** Saf malzemelerin ve uyumlaştırıcıların TGA sonuçları.

Malzeme	Td <sub>10</sub> (°C)	Td <sub>50</sub> (°C)	Kalıntı (%) 500 °C'de	Maks. deg. Hızı (%/dk) (Pik maks. sıcaklığı °C)
PP	430.0	455.5	0.3	29.78 (459.1)
EVA	346.9	459.8	0.1	4.49 (354.0) - 20.98 (470.7)
EVA-g-MA	350.6	461.3	1.0	3.70 (351.60) - 19.71 (471.5)
EVACO	351.9	453.4	0.5	2.75 (352.2) - 21.01 (465.1)
PP-g-MA	430.8	460.5	2.1	29.06 (466.1)



**Şekil 4.23** PP, EVA ve uyumlaştırıcı malzemelerin TGA termogramları ve Türevsel TGA eğrileri



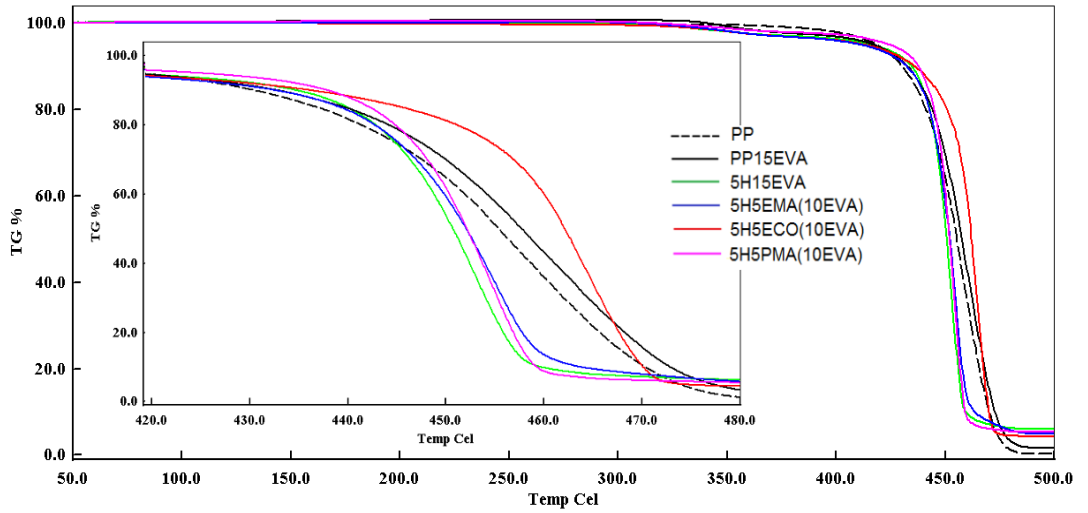
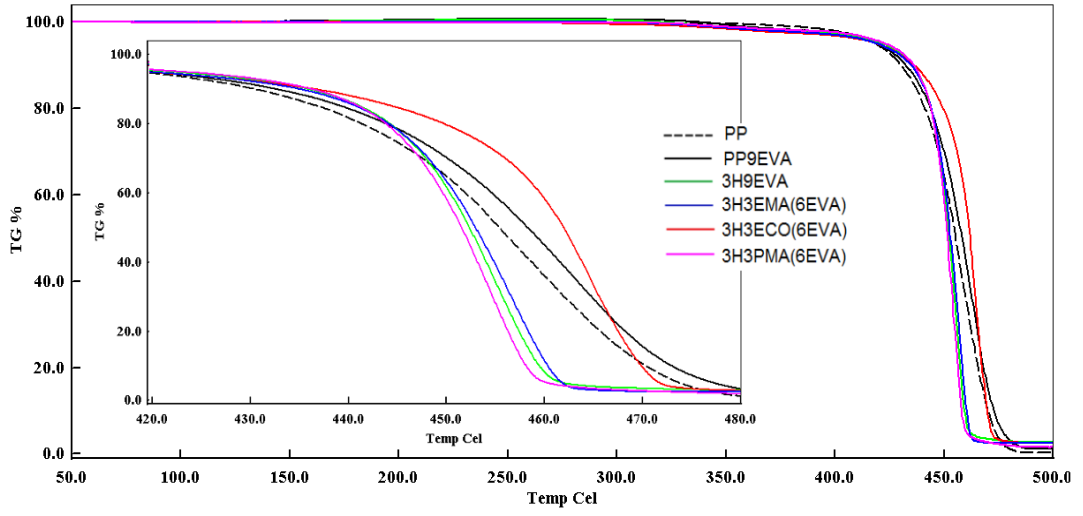
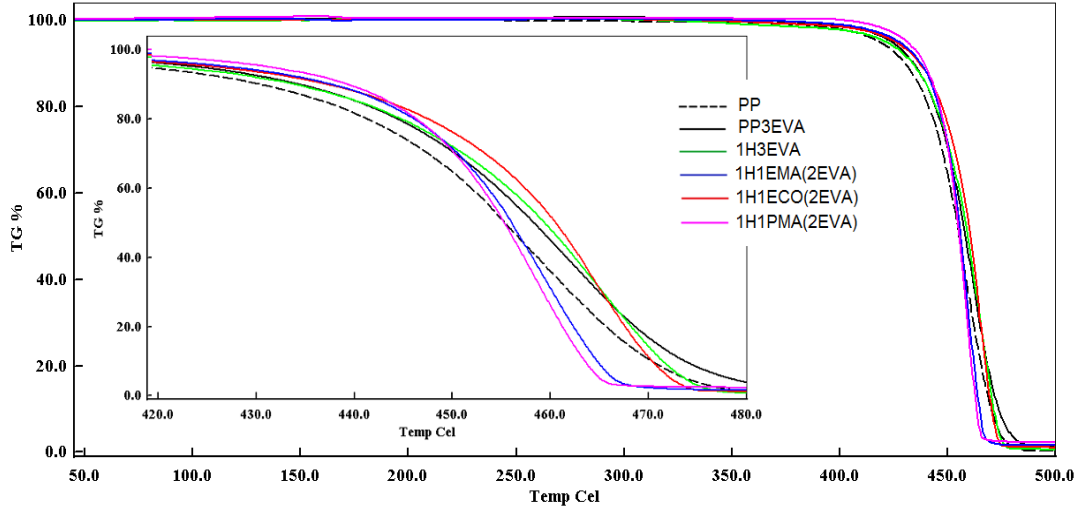


1H1ECO en yüksek kütle kaybını, diğer EVACO dolgulu kompozitlerle aynı sıcaklıkta ancak daha düşük hızla (38.03 %/dk) sergilemektedir. Diğer yandan, aynı kompozit 3H3ECO ve 5H5ECO nanokompozitlerine göre daha düşük  $T_{d50}$  ve yaklaşık 2-4 kat daha düşük miktarda kalıntı yüzdesine sahiptir.

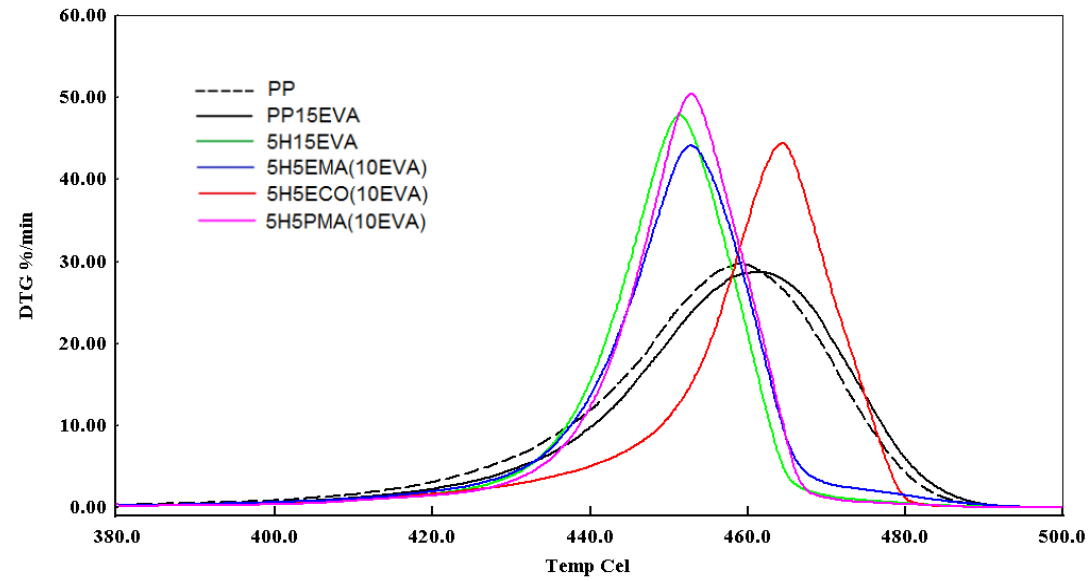
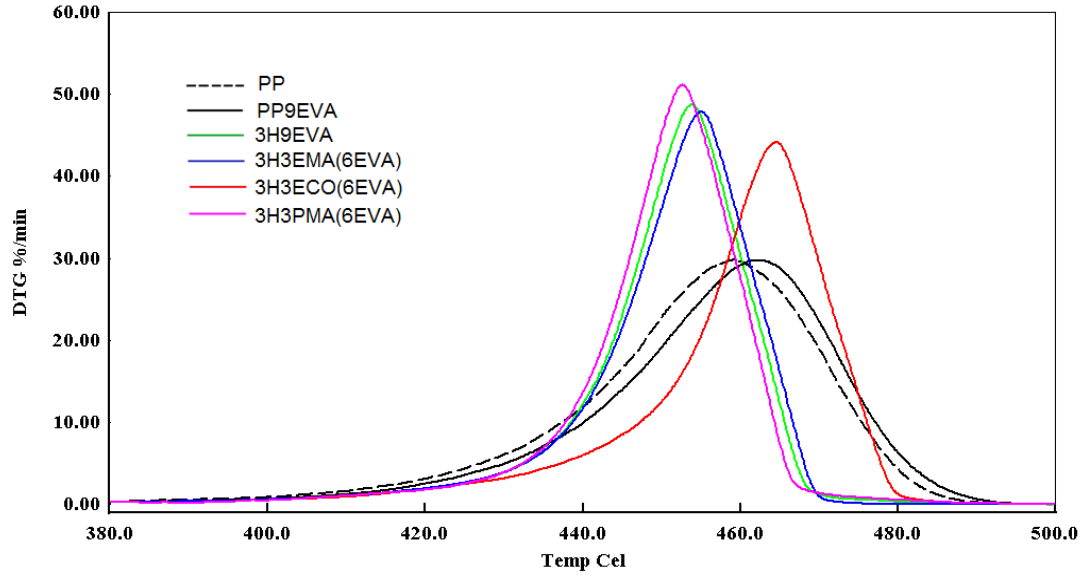
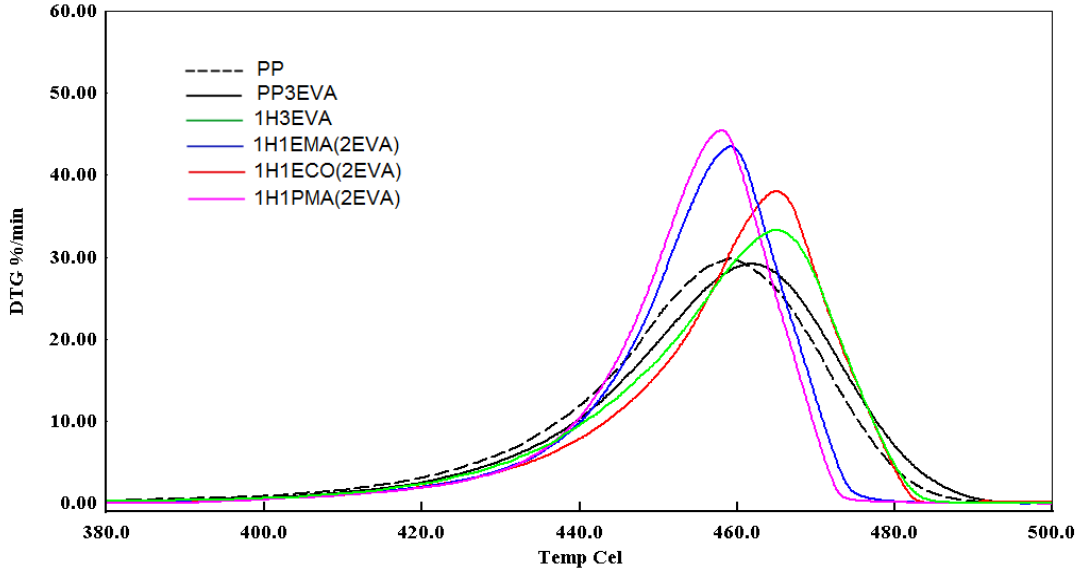
EVACO uyumlaştırıcısı ile daha yüksek ısı kararlılıklarına erişilmesi, HNT dolgusunun EVACO ko-polimerinin içerdiği % 10 oranındaki CO ile daha yüksek etkileşim kurması ile nanotüpler arasındaki çekim kuvvetlerinin azalmasını sağlayarak PP matris faza da silika nanotüplerin migrasyonunu imkan kılarak daha iyi dağılım göstermesine bağlanabilir. EVACO ile sağlanan göreceli daha iyi ısı kararlılık, bu uyumlaştırıcı yardımıyla artan nanotüp dispersiyonu ile uçucu bozunma ürünlerinin hapsolabileceği daha yüksek lümen hacmi ve daha etkin bariyer özelliği sağlanmış olabilir [70]. Böylelikle silika nanotüplerin bariyer özelliği ile kütle transferinin daha çok gecikmesi, artan ısı kararlılıkla ilişkilendirilebilir [81,83,84]. Matris içinde daha iyi bir nanotüp dağılımının, daha iyi bir ısı bariyer özelliği sunması [82,83] ve bozunma ürünlerinin ortamdan uzaklaşması için engebeli bir yol yaratması ve ayrıca bozunma ürünlerinin lümen boşluğunda hapsolmasıyla uçuculuklarının engellendiği de literatürde bahsedilmiştir [81,82,84]. Bu çalışmada da genel olarak HNT dolgularını içeren EVA katkılı kompozitlerin, saf PP'ye kıyasla daha yüksek ısı kararlılık sergilemesi bu nedenlere dayandırılabilir.

**Çizelge 4.6:** PP alaşım, PP ikili kompozitlerin ve PP nanokompozitlerin TGA sonuçları.

<b>Malzeme</b>	<b>Td<sub>10</sub></b> (°C)	<b>Td<sub>50</sub></b> (°C)	<b>Kalıntı (%)</b> <b>500 °C'de</b>	<b>Maks. deg. Hızı (%/dk)</b> <b>(Pik maks. sıcaklığı °C)</b>
<b>PP</b>	430.0	455.5	0.3	29.78 (459.1)
<b>PP1H</b>	436.5	433.4	2.5	42.15 (456.1)
<b>PP3H</b>	428.1	439.3	3.1	56.38 (438.8)
<b>PP5H</b>	428.0	436.8	5.2	58.08 (436.4)
<b>PP3EVA</b>	433.5	458.1	1.6	29.14 (461.5)
<b>1H3EVA</b>	433.4	459.5	0.6	33.3 (465.2)
<b>1H1EMA</b>	437.3	456.0	1.8	43.47 (459.3)
<b>1H1ECO</b>	437.0	460.6	1.1	38.03 (464.8)
<b>1H1PMA</b>	439.2	455.3	2.6	45.43 (457.8)
<b>PP9EVA</b>	432.7	458.2	1.2	29.75 (462.4)
<b>3H9EVA</b>	435.7	452.3	2.9	48.73 (453.9)
<b>3H3EMA</b>	434.4	452.9	2.5	47.87 (455.1)
<b>3H3ECO</b>	435.6	462.0	2.5	44.14 (464.4)
<b>3H3PMA</b>	435.9	451.6	1.5	51.13 (452.7)
<b>PP15EVA</b>	432.7	457.6	2.0	28.71 (461.6)
<b>5H15EVA</b>	433.8	450.8	6.0	47.83 (451.3)
<b>5H5EMA</b>	431.1	452.1	4.6	44.12 (452.7)
<b>5H5ECO</b>	435.5	462.2	4.3	44.37 (464.3)
<b>5H5PMA</b>	437.7	452.1	5.3	52.42 (452.7)



Şekil 4.25 PP alaşım ve PP nanokompozitlerin TGA termogramları.



Şekil 4.26 PP alaşım ve PP nanokompozitlerin türevsel TGA termogramları.

## 5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, 2M2HT kuarternler amonyum tuzu kullanılarak HNT nano dolgusu kriyoskopik genişletme/modifikasyon yöntemi ile organofilikleştirildi. Farklı dolgu oranlarında ve farklı uyumlaştırıcılar kullanılarak, tek basamaklı (eş-zamanlı) eriyik harmanlama yöntemi ile zıt-yönlü dahili karıştırıcıda (internal mixer) PP üçlü nanokompozitleri hazırlandı.

SEM görüntüleri incelendiğinde, EVA elastomeri bulunan ve PP-g-MA uyumlaştırıcısı bulunan nanokompozitlerde nanotüplerin agregat formda olduğu gözlemlendi. EVA-g-MA ve EVACO uyumlaştırıcılarını içeren nanokompozitlerde diğer nanokompozitlere göre nanotüplerin dağılımının daha homojen olduğu gözlemlendi.

Çekme testi sonuçları değerlendirildiğinde, hazırlanan kompozitler arasında kendi alaşımına göre, hem tokluk hem de modül değerlerinde en yüksek artışı 3H3ECO nanokompozitinin sağladığı görülmektedir. 3H3ECO nanokompozitinin tokluk değeri, PP9EVA alaşımına göre yaklaşık %25 artış göstermiştir. Ayrıca 3H3ECO nanokompoziti saf PP'in tokluk değerine en yakın değerdedir. İkinci en yüksek tokluk değeri artışı ise 3H5EMA nanokompozitinde görülmektedir. Ağırlıkça %5 Org-HNT içeren 5H5EMA ve 5H5ECO nanokompozitlerinin darbe direnci değerleri, saf PP'e göre sırasıyla yaklaşık %31,03 ve %35,39 artmıştır. 3H3ECO nanokompozitinin darbe direncinde, saf PP'e göre %29,48 artmıştır.

Dinamik mekanik analiz sonuçlarında, PP-g-MA içeren nanokompozitler hariç bütün nanokompozitlerde, düşük sıcaklık aralığında en yüksek depolama modülü değerleri, EVACO uyumlaştırıcısının kullanıldığı nanokompozitlerde bulunmuştur. PP alaşımlarının ve PP nanokompozitlerin düşük sıcaklıktaki sönümlenme parametreleri ( $\tan\delta$ ), saf PP'e göre yüksek bulunmuştur.  $-45^{\circ}\text{C}$  ile  $-10^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığındaki en yüksek  $\tan\delta$  pik genişliği ve pik yüksekliği, %3 ve %5 Org-HNT içeren nanokompozitlerde, sırasıyla, 3H3ECO ve 5H5EMA nanokompozitlerinde gözlenmiştir.

TGA analizi sonucunda, ağırlıkça %1 ve %3 Org-HNT içeren PP nanokompozitlerin bozunma başlangıç sıcaklıkları ( $T_{d10}$ ), saf PP, PP3EVA ve PP9EVA alaşımlarından yüksek bulunmuştur. Farklı Org-HNT oranlarına sahip EVACO uyumlaştırıcısı içeren nanokompozitler, saf PP, PP alaşımlarından ve diğer nanokompozitlerden

daha yüksek Td<sub>50</sub> ve yüksek bozunma hızlarına rağmen en yüksek pik maksimum sıcaklık değerleri gözlemlendi. EVACO uyumlaştırıcısı kullanılan nanokompozitlerin daha yüksek ısıl kararlılığı sahip olduğu saptanmıştır.

**Bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından 217M202 numaralı proje ile desteklenmiştir.**



## KAYNAKLAR

- [1] H. A. Maddah, "Polypropylene as a promising plastic: a review," *Am. J. Polym. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–11, 2016.
- [2] Q. T. H. Shubhra, A. K. M. M. Alam, and M. A. Quaiyyum, "Mechanical properties of polypropylene composites: a review," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 26, no. 3, pp. 362–391, 2013.
- [3] Z. Lin, M. Peng, and Q. Zheng, "Isothermal crystallization behavior of polypropylene catalloys," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 93, no. 2, pp. 877–882, 2004.
- [4] J. Z. Liang and R. K. Y. Li, "Rubber toughening in polypropylene: A review," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 77, no. 2, pp. 409–417, 2000.
- [5] E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, and T. C. Chung, "Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 10, pp. 3516–3523, 2001.
- [6] K. Autar, *Mechanics of Composite Materials*, 2nd ed. CRC Press, 2006.
- [7] B. P. Ajayan Pulickel, Schadler Linda, *Nanocomposite Science and Technology Nanocomposite*, 1st ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [8] I. Y. Jeon and J. B. Baek, "Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 6, pp. 3654–3674, 2010.
- [9] S. Anandhan and S. Bandyopadhyay, "Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications," in *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*, InTech, 2011, pp. 3–28.
- [10] Q. X. Zhang, Z. Z. Yu, X. L. Xie, and Y. W. Mai, "Crystallization and impact energy of polypropylene/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites with nonionic modifier," *Polymer (Guildf)*, vol. 45, no. 17, pp. 5985–5994, 2004.
- [11] R. B. Valapa, S. Loganathan, G. Pugazhenthii, S. Thomas, and T. O. Varghese,

- “An Overview of Polymer-Clay Nanocomposites,” in *Clay-Polymer Nanocomposites*, no. January, Elsevier, 2017, pp. 29–81.
- [12] V. Mittal, “Polymer layered silicate nanocomposites: A review,” *Materials (Basel)*, vol. 2, no. 3, pp. 992–1057, 2009.
- [13] S. N. Bhattacharya, M. R. Kamal, and R. K. Gupta, *Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice*. Hanser, 2008.
- [14] K. Ramanan, V. Richard, and G. Emmanuel, “Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites,” *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 8, pp. 1728–1734, 1996.
- [15] A. C. Dos Ouros, M. O. De Souza, and H. O. Pastore, “Metallocene supported on inorganic solid supports: An unfinished history,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 25, no. 12, pp. 2164–2185, 2014.
- [16] S. Sinha Ray and M. Okamoto, “Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 11, pp. 1539–1641, 2003.
- [17] A. Mtibe, T. H. Mokhothu, M. J. John, T. C. Mokhena, and M. J. Mochane, “Fabrication and Characterization of Various Engineered Nanomaterials,” in *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, Elsevier Inc., 2018, pp. 151–171.
- [18] Y. Cui, S. Kumar, B. R. Kona, and D. van Houcke, “Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites,” vol. 5, no. 78, pp. 63669–63690, 2015.
- [19] T. Devesh, *Practical Guide to Polypropylene*, 1st ed., vol. 3, no. 1. Rapra Technology Limited, 2002.
- [20] V. Cornelia, *Handbook of Polyolefins Second Edition, Revised and Expanded*, vol. 60, no. 1–3. Marcel Dekker, Inc., 2000.
- [21] P. Andrew and C. Allison, *Polymer Chemistry Properties and Applications*. Hanser Publishers, 2006.
- [22] K. Harutun, *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, 1st ed. CRC Press, 1999.



- [23] M. Herman and K. Jacqueline, *Encyclopedia of polymer science and technology*, 3rd ed., vol. 11. Wiley Interscience, 2003.
- [24] Karger-Kocsis József, *Polypropylene Structure, Blends and Composites: Volume 2 Copolymers and Blends*. Springer Science & Business Media, 1995.
- [25] C. De Rosa and F. Auriemma, "Structure and physical properties of syndiotactic polypropylene: A highly crystalline thermoplastic elastomer," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 2, pp. 145–237, 2006.
- [26] M. P. Edward, *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*. Hanser Publishers, 1996.
- [27] W. John, *Multilayer Flexible Packaging*, 2nd ed. Elsevier, 2016.
- [28] A. M. Henderson, "Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) Copolymers: A General Review," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 9, no. 1, pp. 30–38, 1993.
- [29] S. Azizi, E. David, M. F. Fréchet, P. Nguyen-Tri, and C. M. Ouellet-Plamondon, "Electrical and thermal conductivity of ethylene vinyl acetate composite with graphene and carbon black filler," *Polym. Test.*, vol. 72, no. September, pp. 24–31, 2018.
- [30] Y. M. Chen, P. Lin, Y. He, J. Q. He, J. Zhang, and X. L. Li, "Fast quantifying collision strength index of ethylene-vinyl acetate copolymer coverings on the fields based on near infrared hyperspectral imaging techniques," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. January, pp. 1–9, 2016.
- [31] M. Liesl, "Ethylene Vinyl Acetate Copolymer," in *Film Properties of Plastics and Elastomers (Second Edition)*, 2nd ed., *Plastics Design Library*, 2004, pp. 129–133.
- [32] H. C. Bidsorkhi, M. Soheilmoghaddam, R. H. Pour, H. Adelnia, and Z. Mohamad, "Mechanical, thermal and flammability properties of ethylene-vinyl acetate (EVA)/sepiolite nanocomposites," *Polym. Test.*, vol. 37, pp. 117–122, 2014.
- [33] E. Saldívar-Guerra and E. Vivaldo-lima, *Handbook Of Polymer Synthesis, Characterization, And Processing*. John Wiley & Sons, Inc., 2013.

- [34] P. Science, "Morphology, interfacial interaction and properties of styrene-butadiene rubber/modified halloysite nanotube nanocomposites," *Chinese J. Polym. Sci.*, vol. 27, no. 6, pp. 857–864, 2009.
- [35] D. Rawtani and Y. K. Agrawal, "Multifarious applications of halloysite nanotubes: A review," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 3, pp. 282–295, 2012.
- [36] A. Szczygielska and J. Kijęński, "Studies of properties of polypropylene/halloysite composites," *Polish J. Chem. Technol.*, vol. 13, no. 3, pp. 61–65, 2011.
- [37] M. Du, B. Guo, and D. Jia, "Newly emerging applications of halloysite nanotubes: A review," *Polym. Int.*, vol. 59, no. 5, pp. 574–582, 2010.
- [38] A. Dantas de Oliveira and C. Augusto Gonçalves Beatrice, "Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller," *Nanocomposites - Recent Evol.*, 2019.
- [39] Anand Narayanan A G, Dr. Rajesh Babu, and Dr. R. Vasanthakumari, "Studies on Halloysite Nanotubes(HNT) Natural Rubber Nanocomposites for Mechanical Thermal and Wear Properties," *Int. J. Eng. Res.*, vol. 5, no. 3, pp. 152–156, 2016.
- [40] H. Chen, J. Zhao, J. Wu, and H. Yan, "Selective desorption characteristics of halloysite nanotubes for anionic azo dyes," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 30, pp. 15389–15393, 2014.
- [41] A. Kausar, "Review on Polymer/Halloysite Nanotube Nanocomposite," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 57, no. 6, pp. 548–564, 2017.
- [42] B. K. P. Ravindra Kamble, Manasi Ghag, Sheetal Gaikwad, "Halloysite nanotubes and applications : A review," *J Adv Sci. Res*, vol. 3(2), no. January 2012, pp. 25–29, 2016.
- [43] L. B. de Paiva, A. R. Morales, and F. R. Valenzuela Díaz, "Organoclays: properties, preparation and applications," *Appl. Clay Sci.*, vol. 42, no. 1–2, pp. 8–24, 2008.
- [44] C. William, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th ed., vol.

26, no. 14. John Wiley & Sons, Inc., 2007.

- [45] B. H. Stuart, *Polymer Analysis*, 1st ed. John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [46] Z. L. Wang, *Characterization of nanophase materials*, 1st ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001.
- [47] G. Paul, *Principles and applications of thermal analysis*, 1st ed. Blackwell Publishing, 2008.
- [48] V. Panwar and K. Pal, “Dynamic Mechanical Analysis of Clay-Polymer Nanocomposites,” in *Clay-Polymer Nanocomposites*, Elsevier Inc., 2017, pp. 413–441.
- [49] A. Gürses, *Introduction to polymer–clay nanocomposites*. Pan Stanford Publishing, 2016.
- [50] A. Maciel, V. Salas, and O. Manero, “PP/EVA blends: Mechanical properties and morphology. Effect of compatibilizers on the impact behavior,” *Adv. Polym. Technol.*, vol. 24, no. 4, pp. 241–252, 2005.
- [51] C. G. Martins, N. M. Larocca, D. R. Paul, and L. A. Pessan, “Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, no. 7, pp. 1743–1754, 2009.
- [52] F. Rafiee et al., “Thermal and dynamic mechanical properties of PP/EVA nanocomposites containing organo-modified layered double hydroxides,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 103, pp. 122–130, 2016.
- [53] M. Shafiee, S. A. Ahmad Ramazani, and M. Danaei, “Investigation of the gas barrier properties of PP/clay nanocomposite films with EVA as a compatibiliser prepared by the melt intercalation method,” *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 49, no. 10, pp. 991–995, 2010.
- [54] V. Goodarzi, S. H. Jafari, H. A. Khonakdar, and J. Seyfi, “Morphology, rheology and dynamic mechanical properties of PP/EVA/clay nanocomposites,” *J. Polym. Res.*, vol. 18, no. 6, pp. 1829–1839, 2011.
- [55] E. Tekay, N. Nugay, T. Nugay, and S. Şen, “Revolution/rotation-type mixing-assisted masterbatch process for polypropylene-based high-impact ternary

- nanocomposites,” *Polym. Compos.*, vol. 40, no. 1, pp. 24–36, 2019.
- [56] M. Du, B. Guo, M. Liu, and D. Jia, “Preparation and characterization of polypropylene grafted halloysite and their compatibility effect to polypropylene/halloysite composite,” *Polym. J.*, vol. 38, no. 11, pp. 1198–1204, 2006.
- [57] E. Tekay and S. Sinan, “Polyvinyl Alcohol-Modified Pithecellobium Clypearia Benth Herbal Residue FiberPolypropylene Composites,” *Polym. Compos.*, vol. 37, no. 1, pp. 915–924, 2016.
- [58] A. Maciel, A. Del-Real, M. V. Garcia-Garduño, E. Oliva, O. Manero, and V. M. Castano, “Morphology and elastic properties of PP/EVA polymer blends,” *Polym. Int.*, vol. 41, no. 3, pp. 227–236, 1996.
- [59] H. Ismail, P. Pasbakhsh, M. N. A. Fauzi, and A. Abu Bakar, “Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites,” *Polym. Test.*, vol. 27, no. 7, pp. 841–850, 2008.
- [60] J. S. Hong, H. Namkung, K. H. Ahn, S. J. Lee, and C. Kim, “The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 47, no. 11, pp. 3967–3975, 2006.
- [61] B. Cuneyt et al., “Exfoliation targeted toughness enhancement in polypropylene-blend- montmorillonite nanocomposites,” *Polym. Int.*, vol. 57, pp. 1395–1403, 2008.
- [62] Y. Wang, F. B. Chen, Y. C. Li, and K. C. Wu, “Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 35, no. 2, pp. 111–124, 2004.
- [63] M. Salzano De Luna and G. Filippone, “Effects of nanoparticles on the morphology of immiscible polymer blends - Challenges and opportunities,” *Eur. Polym. J.*, vol. 79, pp. 198–218, 2016.
- [64] I. Kelnar, J. Kotek, L. Kaprálková, J. Hromádková, and J. Kratochvíl, “Effect of elastomer type and functionality on the behavior of toughened polyamide

- nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, no. 2, pp. 1571–1576, 2006.
- [65] Y. Li, G. X. Wei, and H. J. Sue, “Morphology and toughening mechanisms in clay-modified styrene-butadiene-styrene rubber-toughened polypropylene,” *J. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 12, pp. 2447–2459, 2002.
- [66] A. M. Varghese, V. M. Rangaraj, S. C. Mun, C. W. Macosko, and V. Mittal, “Effect of Graphene on Polypropylene/Maleic Anhydride- graft-Ethylene-Vinyl Acetate (PP/EVA- g-MA) Blend: Mechanical, Thermal, Morphological, and Rheological Properties,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 23, pp. 7834–7845, 2018.
- [67] L. R. Hutchings, J. M. Dodds, D. Rees, S. M. Kimani, J. J. Wu, and E. Smith, “HyperMacs to HyperBlocks: A novel class of branched thermoplastic elastomer,” *Macromolecules*, vol. 42, no. 22, pp. 8675–8687, 2009.
- [68] K. Dipti and M. S, “Effect of Flexibility of Ethylene Vinyl Acetate and Crystallization of Polypropylene on the Mechanical Properties of i-PP/EVA Blends,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 123, pp. 1905–1912, 2011.
- [69] D. G. Dikobe and A. S. Luyt, “Morphology and properties of polypropylene/ethylene vinyl acetate copolymer/wood powder blend composites,” *Express Polym. Lett.*, vol. 3, no. 3, pp. 190–199, 2009.
- [70] B. Wang and H. X. Huang, “Effects of halloysite nanotube orientation on crystallization and thermal stability of polypropylene nanocomposites,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 9, pp. 1601–1608, 2013.
- [71] E. Tekay, N. Nugay, T. Nugay, and S. Şen, “Tuning of nanotube/elastomer ratio for high damping/tough and creep resistant polypropylene/SEBS-g-MA/HNT blend nanocomposites,” *J. Compos. Mater.*, vol. 53, no. 8, pp. 1005–1022, 2019.
- [72] T. Lin, L. Zhu, T. Chen, and B. Guo, “Optimization of mechanical performance of compatibilized polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends via selective dispersion of halloysite nanotubes in the blend,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 129, no. 1, pp. 47–56, 2013.
- [73] K. Premphet and P. Horanont, “Phase structure and property relationships in

- ternary polypropylene/elastomer/filler composites: Effect of elastomer polarity,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 76, no. 13, pp. 1929–1939, 2000.
- [74] H. Xiu et al., “Improving impact toughness of polylactide/poly(ether)urethane blends via designing the phase morphology assisted by hydrophilic silica nanoparticles,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 55, no. 6, pp. 1593–1600, 2014.
- [75] H. Weibo and Z. Fengchang, “Studies on the dynamic mechanical and vibration damping properties of polyether urethane and epoxy composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 50, no. 2, pp. 277–283, 1993.
- [76] G. Vahabodin, J. S. Hassan, K. H. Ali, M. S. Ali, H. Rüdiger, and J. Dieter, “Nonisothermal Crystallization Kinetics and Determination of Surface-Folding Free Energy of PP/EVA/OMMT Nanocomposites,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 47, pp. 674–684, 2009.
- [77] S. Deng, J. Zhang, and L. Ye, “Halloysite-epoxy nanocomposites with improved particle dispersion through ball mill homogenisation and chemical treatments,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 14, pp. 2497–2505, 2009.
- [78] P. Kubade and P. Tambe, “Influence of surface modification of halloysite nanotubes and its localization in PP phase on mechanical and thermal properties of PP/ABS blends,” *Compos. Interfaces*, vol. 24, no. 5, pp. 469–487, 2017.
- [79] J. J. Weeks, “Melting temperature and change of lamellar thickness with time for bulk polyethylene,” *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.*, vol. 67A, no. 5, p. 441, 1963.
- [80] S. V. Atre, R. K. Enneti, S. J. Park, and R. M. German, “Master decomposition curve analysis of ethylene vinyl acetate pyrolysis: Influence of metal powders,” *Powder Metall.*, vol. 51, no. 4, pp. 368–375, 2008.
- [81] B. Lecouvet, M. Sclavons, S. Bourbigot, J. Devaux, and C. Bailly, “Water-assisted extrusion as a novel processing route to prepare polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites: Structure and properties,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, no. 19, pp. 4284–4295, 2011.
- [82] M. Du, B. Guo, and D. Jia, “Thermal stability and flame retardant effects of

halloysite nanotubes on poly(propylene),” *Eur. Polym. J.*, vol. 42, no. 6, pp. 1362–1369, 2006.

- [83] P. Pal, M. K. Kundu, A. Malas, and C. K. Das, “Compatibilizing effect of halloysite nanotubes in polar-nonpolar hybrid system,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 1, 2014.
- [84] B. Lecouvet, J. G. Gutierrez, M. Sclavons, and C. Bailly, “Structure-property relationships in polyamide 12/halloysite nanotube nanocomposites,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 2, pp. 226–235, 2011.







## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Salih DOĞU

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Denizli / 1993

**E-Posta:** salihhdogu@gmail.com

**Lisans:** Yalova Üniversitesi, Polimer Mühendisliği (2011-2016)

## TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Doğu S.**, Tekay E., Şen S., 2019: Polypropylene/Halloysite Nanocomposites: Effect of Type of Compatibilizer on Mechanical and Thermal Properties. *International Congress –Materials Science Mechanical and Automotive Engineering and Technology*, June 21-23, 2019 Cappadocia, Turkey (Poster presentation).
- **Doğu S.**, Tekay E., and Şen S., 2019. Effects of EVA-g-MA and EVACO compatibilizers/tougheners on morphological and mechanical properties of PP/EVA/HNT blend polymer nanocomposites. *Journal of Composite Materials*. <https://doi.org/10.1177/0021998319893423>.