

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SEBS ESASLI TERMOPLASTİK ELASTOMER İLE
UYUMLAŞTIRILMIŞ VE NANOKİL TAKVİYELİ
POLİPROPİLEN NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ**



DOKTORA TEZİ

Emre TEKAY

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2018

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SEBS ESASLI TERMOPLASTİK ELASTOMER İLE
UYUMLAŞTIRILMIŞ VE NANOKİL TAKVİYELİ
POLİPROPİLEN NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ**

DOKTORA TEZİ

**Emre TEKAY
(145301001)**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sinan ŞEN

HAZİRAN 2018

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 145301001 numaralı Doktora Öğrencisi **Emre TEKAY**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**SEBS ESASLI TERMOPLASTİK ELASTOMER İLE UYUMLAŞTIRILMIŞ VE NANOKİL TAKVİYELİ POLİPROPİLEN NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

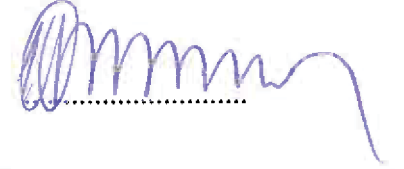
Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Sinan ŞEN**
Yalova Üniversitesi



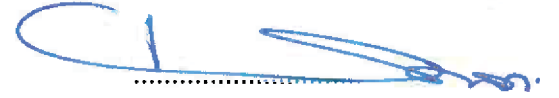
Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sinan ŞEN**
Yalova Üniversitesi



Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ
Yalova Üniversitesi



Prof. Dr. Nihan NUGAY
Boğaziçi Üniversitesi



Doç. Dr. İ. Gökhan TEMEL
Yalova Üniversitesi



Doç. Dr. Gökhan ÇAYLI
İstanbul Üniversitesi



Teslim Tarihi : **18 Mayıs 2018**
Savunma Tarihi : **11 Haziran 2018**



Emeği geçenlere,

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim ve akademik kariyerim süresince bilgi, deneyim ve sabrını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Sinan ŞEN'e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında imkanlarına ve bilgilerine ihtiyaç duyduğumda desteklerini sunan değerli hocalarım Prof. Dr. Nihan NUGAY ve Prof. Dr. Turgut NUGAY'a şükranlarımı sunarım.

Bu tezin gerçekleştirilmesi için sağladığı kaynaklardan dolayı Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Yardımları için sayın hocam Doç. Dr. Kadriye TUZLAKOĞLU'na, değerli arkadaşlarım Zehra Betül Ahi ve Serap BAŞKIR'a,

Attığım her adımında varlığını hissettiğim AİLEM'e teşekkür ederim.

Mayıs 2018

Emre Tekay
(Kimyager)



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY.....	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı.....	2
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Polipropilen.....	5
2.2 Termoplastik Elastomer.....	6
2.3 İnorganik Nanodolgular.....	9
2.3.1 Halloysit nanotüp (HNT).....	11
2.3.2 Montmorillonit (MMT).....	13
2.4 Polimer Nanokompozitler.....	14
2.5 Polimer Nanokompozit Yapısı ve Sentez Yöntemleri.....	15
2.6 Uyumlaştırma Stratejileri.....	19
2.6.1 Kil yüzeyi modifikasyonu.....	19
2.6.2 Matris modifikasyonu.....	20
2.7 Polimerlerde Tokluk Tanımı.....	20
2.8 Kauçuk Malzeme ile Toklaştırma Mekanizmaları.....	21
2.8.1 Kauçuk partikülleri tarafından enerji absorpsiyonu.....	21
2.8.2 Matriste ince/kılcal çatlak oluşumu.....	22
2.8.3 Lokal kayma deformasyonu.....	23
2.9 Tokluğu Etkileyen Faktörler.....	25
2.10 Polipropilenin Kauçuk ile Toklaştırılması.....	26
2.10.1 Morfolojik yapı-darbe mukavemeti özelliği ilişkisi.....	26
2.10.2 Malzeme içeriği, şekli, boyutu ve boyut dağılımının tokluğa etkisi.....	26
2.10.3 Fazlar arası adhezyon ve uyumluluğun etkisi.....	27
2.10.4 Polimer işleme ve test koşullarının etkisi.....	27
2.11 Polimer Nanokompozitlerde Tokluk Mekanizmaları.....	28
2.11.1 Dolgu boyutuna (mikro/nano) bağlı tokluk mekanizmaları.....	28
2.12 Nanokompozitlerin Enerji Absorpsiyonu için Kullanımları.....	31
2.13 Polimer-Kil Nanokompozitlerin Karakterizasyonu.....	32
2.13.1 X-Işını Difraksiyonu(XRD).....	33
2.13.2 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	35
2.13.3 Termogravimetrik analiz (TGA).....	36
2.13.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	36
2.13.5 Dinamik mekanik analiz (DMA).....	36
2.13.6 Statik mekanik özellikler.....	38

2.14 Literatür Araştırması	39
2.14.1 Polipropilen ve nanodolgu içeren kompozit çalışmaları	40
2.14.2 Polipropilen ve uyumlaştırıcı içeren kompozit çalışmaları	41
2.14.3 Polipropilen ve SEBS-g-MA içeren kompozit çalışmaları.....	43
3. MALZEME VE YÖNTEMLER.....	47
3.1 Malzemeler	47
3.2 HNT'lerin Kriyoskopik Genişletme Metodu ile Modifikasyonu	47
3.3 Kriyoskopik Genişletme Metodu ile Organofilik Modifikasyonu Yapılan HNT'lerin Karakterizasyonu.....	48
3.4 PP/SEBS-g-MA/Org-HNT Nanokompozitlerinin Eş-zamanlı ve Masterbatch Yöntemleriyle Hazırlanışı.....	48
3.5 PP/SEBS-g-MA/Org-HNT Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu	50
3.6 PEO aşılı SEBS-g-MA Toklaştırıcı/Uyumlaştırıcı Sentezi.....	51
3.7 SEBS-g-PEO Karakterizasyonu	52
3.8 PP/SEBS-g-PEO/ NaMMT Nanokompozitlerinin Hazırlanması	52
3.9 PP /SEBS-g-PEO/ NaMMT Nanokompozitlerin Karakterizasyonu.....	53
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	55
4.1 HNT ve Org-HNT Nanodolgularının Karakterizasyonu.....	55
4.1.1 Saf HNT ve modifiye edilmiş HNT dolgularının SEM analizleri	55
4.1.2 Saf HNT ve modifiye edilmiş HNT dolgularının TG analizleri	56
4.1.3 Saf HNT ve modifiye edilmiş HNT dolgularının XRD analizleri	57
4.2 Nanokompozit Üretim Yönteminin PP/SEBS-g-MA/Org-HNT Üçlü Nanokompozit Özellikleri Üzerine Etkisi	58
4.2.1 Farklı yöntemlerle üretilen nanokompozitlerin morfolojik karakterizasyonu	60
4.2.2 Farklı yöntemlerle üretilen nanokompozitlerin mekanik özellikleri.....	63
4.2.3 Farklı yöntemlerle üretilen nanokompozitlerin termogravimetrik analizleri (TGA).....	72
4.3 Nanotüp/Elastomer Bileşim Oranının PP/SEBS-g-MA/ Org-HNT Üçlü Nanokompozit Özellikleri Üzerine Etkisi	74
4.3.1 Farklı nanotüp/elastomer oranına sahip nanokompozitlerin morfolojik karakterizasyonu	74
4.3.2 Farklı nanotüp/elastomer oranına sahip nanokompozitlerin dinamik mekanik özellikleri.....	78
4.3.3 Farklı nanotüp/elastomer oranına sahip nanokompozitlerin sünme davranışları.....	82
4.3.4 Farklı nanotüp/elastomer oranına sahip nanokompzitleerin statik mekanik özellikleri	85
4.3.5 Farklı nanotüp/elastomer oranına sahip nanokompozitlerin termogravimetrik analizi.....	91
4.3.6 Farklı nanotüp/elastomer oranına sahip nanokompozitlerin diferansiyel taramalı kalorimetrik analizi.....	94
4.4 SEBS-g-PEO İle Toklaştırılmış PP/SEBS-g-PEO/NaMMT Nanokompozitlerinin Hazırlanması Ve Uyumlaştırıcı Etkisi.....	96
4.4.1 PEO aşılı SEBS-g-MA sentezi ve karakterizasyonu.....	96
4.4.2 Farklı elastomer/uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin morfolojik karakterizasyonu	99
4.4.3 Farklı elastomer/uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin XRD ve TEM teknikleri ile yapısal morfolojik karakterizasyonu.....	102

4.4.4	Farklı elastomer/uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin statik mekanik özellikleri	105
4.4.5	Farklı elastomer/uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin dinamik mekanik özellikleri	108
4.4.6	Farklı elastomer/uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin sünme Davranışları	113
4.4.7	Farklı elastomer/uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin termogravimetrik analizi	115
4.4.8	Farklı elastomer/uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetrik Analizi	119
4.4.9	Farklı elastomer/uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin temas açısı ölçümleri	122
5.	SONUÇLAR	125
	KAYNAKLAR	129
	ÖZGEÇMİŞ	141





KISALTMALAR

SEBS	: Poli (stiren-b-etilen-bütülen-b-stiren)
SEBS-g-MA	: Maleik anhidrit aşılantı Poli (stiren-b-etilen-bütülen-b-stiren)
SEBS-g-PEO	: Poli(etilen oksit) aşılantı Poli (stiren-b-etilen-bütülen-b-stiren)
TPE	: Termoplastik Elastomer
PP	: Polipropilen
HNT	: Halloysit nanotüp
MMT	: Montmorillonit
CTAB	: Setiltrimetilamonyum bromür
XRD	: X-Işını Difraktogramı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopu
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3. 1: Proses karşılaştırılması için hazırlanan PP/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozit kompozisyonları.	49
Çizelge 3. 2: Org-HNT/SEBS-g-MA oranlarının karşılaştırılması için hazırlanan PP/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozit kompozisyonları.....	50
Çizelge 3. 3: Uyumlaştırıcı karşılaştırılması için hazırlanan kompozit ve blendlere ait kompozisyonlar.	52
Çizelge 4. 1: Saf HNT ve Org-HNT'ye ait XRD analiz sonuçları.....	58
Çizelge 4. 2: PP, PP blend ve farklı yöntemlerle üretilen nanokompozitlere ait çekme mekanik özellikleri ve çentikli Charpy darbe direnci değerleri	65
Çizelge 4. 3: PP/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerine ait TGA verileri: üretim yönteminin etkisi.....	72
Çizelge 4. 4: Nanokompozitlere ait dinamik mekanik özellikler ve sünme deformasyonu verileri: nanotüp/elastomer oranı etkisi.	79
Çizelge 4. 5: Nanokompozitlere ait statik mekanik özellik değerleri: nanotüp/elastomer oranı etkisi.	86
Çizelge 4. 6: Nanokompozitlere ait TGA dataları: nanotüp/elastomer oranı etkisi. ...	92
Çizelge 4. 7: Nanokompozitlere ait DSC verileri: nanotüp/elastomer oranı etkisi. ...	95
Çizelge 4. 8: NaMMT ve PP-MMT Nanokompozitlerinin XRD Analiz Sonuçları.	102
Çizelge 4. 9: Nanokompozitlerin Çekme ve Darbe Testi Verileri.	105
Çizelge 4. 10: Üretilen malzemelere ait DMA ve sünme verileri.	113
Çizelge 4. 11: PP, PP blend ve nanokompozitlere ait TGA verileri: elastomer/uyumlaştırıcı tipi etkisi.....	118
Çizelge 4. 12: PP ve üretilen malzemelere ait DSC analiz verileri: elastomer/uyumlaştırıcı tipi etkisi.	120
Çizelge 4. 13: Nanokompozitlere ait izotermal DSC analiz verileri.	121



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1: PP'in stereokimyası	5
Şekil 2. 2: Elastomerlerdeki stirenik blok kopolimerlerde, faz ayrımına giden blokların düzenlenmesi	7
Şekil 2. 3: Maleik anhidrit aşılınmış SEBS'in kimyasal yapısı.	9
Şekil 2. 4: Halloysit nanotüpün fonksiyonel gruplarını içeren şematik yapısı	12
Şekil 2. 5: MMT kristal yapısı	14
Şekil 2. 6: Polimer-tabakasal dolgu arasındaki olası kompozit yapıları.....	16
Şekil 2. 7: Çözelti interkelyasyonu ile nanokompozit sentezi	17
Şekil 2. 8: <i>In-situ</i> polimerizasyon yöntemiyle nanokompozit sentezi.....	18
Şekil 2. 9: Eriyik harmanlama yöntemiyle nanokompozit sentezi.....	18
Şekil 2. 10: Dolgu tabakalarının kesme kuvveti etkisi ile birbirinden ayrılması mekanizması.....	19
Şekil 2. 11: Nanokompozitlerde beklenen XRD difraktogramları.....	34
Şekil 2. 12: DMA çalışma prensibi	37
Şekil 3. 1: CTAB molekülü kimyasal yapısı.	47
Şekil 3. 2: Kriyoskopik genişletme/modifikasyon prosesi.	48
Şekil 4. 1: Saf-HNT ve Org-HNT dolgularına ait farklı magnifikasyonlara sahip SEM görüntüleri.	55
Şekil 4. 2: Saf HNT ve Org-HNT dolgularının TGA termogramları.	57
Şekil 4. 3: Saf HNT ve Org-HNT'ye ait DTG eğrileri.....	57
Şekil 4. 4: Saf HNT ve Org-HNT'ye ait X-Işını difraktogramları.....	58
Şekil 4. 5: PP/SEBS-g-MA/Org-HNT üçlü nanokompozitlerin üretim yöntemleri şeması.....	59
Şekil 4. 6: Sıvı azot ortamında kırılmış örneklerin düşük ve yüksek magnifikasyonlu SEM görüntüleri	61
Şekil 4. 7: Aşındırma işlemi görmüş kırık yüzey SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4. 8: Farklı yöntemlerle üretilen nanokompozitlere ait düşük ve yüksek magnifikasyonlu TEM görüntüleri	64
Şekil 4. 9: Farklı yöntemlerle üretilen üçlü nanokompozitlere ait mekanik özelliklerin (çekme testi) karşılaştırılması	65
Şekil 4. 10: PP, PP-9SMA, PP-3H, 3H9SMA-SM ve 3H9SMA-MB için gerilim- gerinim eğrileri	66
Şekil 4. 11: Çekme testi kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	68
Şekil 4. 12: 3H9SMA-MB nanokompozitinin sergilediği kırılma mekanizmaları....	69
Şekil 4. 13: Üretim yöntemleri ve kompozisyonların çentikli Charpy darbe mukavemeti üzerine etkisi.....	70
Şekil 4. 14: Darbe testi kırılma yüzeylerine ait düşük ve yüksek magnifikasyonlu SEM görüntüleri	71

Şekil 4. 15: PP/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerine ait TGA termogramları: Proses yönteminin etkisi.	73
Şekil 4. 16: PP/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerine ait DTG termogramları: Proses yönteminin etkisi.	74
Şekil 4. 17: Sıvı azot ortamında kırılmış nanokompozitlerin düşük magnifikasyonlu SEM görüntüleri :nanotüp/elastomer oranı etkisi.	75
Şekil 4. 18: Sıvı azot ortamında kırılmış nanokompozitlerin yüksek magnifikasyonlu SEM görüntüleri: nanotüp/elastomer oranı etkisi.	76
Şekil 4. 19: THF ile aşındırılmış nanokpozit kırık yüzey SEM görüntüleri: : nanotüp/elastomer oranı etkisi.	78
Şekil 4. 20: PP ve %1 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait depolama modülü- sıcaklık ve tanδ-sıcaklık eğrileri : nanotüp/elastomer oranı etkisi.	80
Şekil 4. 21: PP ve %3 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait depolama modülü- sıcaklık ve tanδ-sıcaklık eğrileri : nanotüp/elastomer oranı etkisi.	81
Şekil 4. 22: PP ve %5 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait depolama modülü- sıcaklık ve tanδ-sıcaklık eğrileri: nanotüp/elastomer oranı etkisi.	82
Şekil 4. 23: PP ve %1 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait sünme gerinim/zaman eğrileri: nanotüp/elastomer oranı etkisi.	83
Şekil 4. 24: PP ve %3 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait sünme gerinim/zaman eğrileri: nanotüp/elastomer oranı etkisi.	84
Şekil 4. 25: PP ve %5 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait sünme gerinim/zaman eğrileri: nanotüp/elastomer oranı etkisi.	84
Şekil 4. 26: Çekme testi sonrası nanokompozitlerin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri.	87
Şekil 4. 27: Çekme testi sonrası nanokompozitlerin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri	87
Şekil 4. 28: 3H9SMA nanokompozitinin çekme testi sonrası kırık yüzeyinin yüksek magnifikasyonlu SEM görüntüleri	88
Şekil 4. 29: Çekme testi sonrası nanokompozitlerin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri.	88
Şekil 4. 30: Darbe tesiti kırık yüzey SEM görüntüleri.	89
Şekil 4. 31: Darbe tesiti kırık yüzey SEM görüntüleri	90
Şekil 4. 32: Darbe tesiti kırık yüzey SEM görüntüleri.	91
Şekil 4. 33: PP ve nanokompozitlere ait TGA eğrileri	93
Şekil 4.34: Saf PP ve naokompozitlere ait türevsel TGA termogramları	94
Şekil 4. 35: PP ve nanokompozitlere ait ekzotermik DSC kristalizasyon pikleri	96
Şekil 4. 36: SEBS-g-MA'in PEO ile aşılama reaksiyonu.	97
Şekil 4. 37: SEBS-g-MA ve SEBS-g-PEO'e ait FTIR spektrumları.	97
Şekil 4. 38: SEBS-g-MA ve SEBS-g-PEO elastomerik uyumlaştırıcıların	98
Şekil 4. 39: SEBS-g-MA ve SEBS-g-PEO'e ait DSC termogramları	99
Şekil 4. 40: THF ile aşındırılmış nanokompozit kırık yüzey SEM görüntüleri	100
Şekil 4. 41: THF ile aşındırılmış nanokompozit kırık yüzey SEM görüntüleri	101
Şekil 4. 42: X-Işını Difraktogramları: nanokompozitlerde elastomerik uyumlaştırıcı tipi etkisi.	103
Şekil 4. 43: X-Işını Difraktogramları: nanokompozitlerde SEBS-g-PEO elastomerik uyumlaştırıcı miktarı etkisi.	104
Şekil 4. 44: Nanokompozitlere ait TEM görüntüleri.	104
Şekil 4. 45: Çekme testi sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri	106
Şekil 4. 46: Charpy darbe direnci testi sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri.	108
Şekil 4. 47: Elastomerik uyumlaştırıcıların depolama modülü (E') üzerine etkisi..	109

Şekil 4. 48: Elastomerik uyumlaştırıcıların sönümlenme parametresi üzerine etkisi	110
Şekil 4. 49: SEBS-g-PEO miktarının depolama modülü (E') üzerine etkisi	111
Şekil 4. 50: SEBS-g-PEO miktarının sönümlenme parametresi üzerine etkisi	112
Şekil 4. 51: SEBS-g-PEO miktarının kayıp modül (E'') üzerine etkisi	113
Şekil 4. 52: Farklı elastomerik uyumlaştırıcıların nanokompozitlerin sünme davranışlarına etkileri	114
Şekil 4. 53: SEBS-g-PEO miktarının nanokompozitlerin sünme davranışları üzerine etkisi	115
Şekil 4. 54: Elastomerik uyumlaştırıcıların ısıl degradasyon üzerine etkisi TG ve DTG eğrileri	116
Şekil 4. 55: SEBS-g-PEO oranının ısıl degradasyon üzerine etkisi TGA ve DTG eğrileri	118
Şekil 4. 56: SEBS-g-PEO elastomerinin, PP blend ve nanokompozit kristalizasyonu üzerine etkisi	119
Şekil 4. 57: SEBS-g-PEO miktarının nanokompozit kristalizasyonu üzerine etkisi	120
Şekil 4. 58: Saf PP ve nanokompozitlere ait izotermal DSC termogramları	121
Şekil 4. 59: PP, PP blendler ve üçlü nanokompozitlere ait temas açısı verileri	123



SEBS ESASLI TERMOPLASTİK ELASTOMER İLE UYUMLAŞTIRILMIŞ VE NANOKİL TAKVİYELİ POLİPROPİLEN NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ

ÖZET

Polimer nanokompozitler (PNC) sahip oldukları üstün özellikleriyle akademi ve endüstriyel alanda dikkatleri üzerine çekmekte ve kullanım alanları her geçen gün hızla genişlemektedir. Küçük miktarda nanodolgu kullanımı ile polimer matrise ait mekanik, ısı, elektrik, optik, gaz geçirgenlik gibi özellikler önemli derecede geliştirilebilmektedir. Polipropilen (PP) ucuz maliyeti, düşük yoğunluğu ve kolay işlenebilirliği ile en çok kullanılan termoplastik polimerler arasında yer almaktadır. Ancak, düşük darbe direnci ve tokluk değerlerine sahip olması polipropilenin uygulama alanını kısıtlamaktadır. Polipropilenin düşük darbe direnci ve tokluk değerleri, çeşitli dolgularla takviye edilerek veya elastomerik polimerle modifiye edilerek geliştirilebilmektedir. Bu çalışmada, polipropilenin darbe direncini ve tokluğunu arttırmak için farklı geometrilere sahip nanokil ve stiren-b-etilen/butilen-b-stiren (SEBS) esaslı termoplastik elastomer uyumlaştırıcılar kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk bölümünde, doğal bir nano dolgu olan Halloysit nanotüp (HNT) ve maleik anhidrit aşılansız SEBS (SEBS-g-MA) içeren polipropilen esaslı nanokompozitleri farklı iki yöntemle hazırlanarak, üretim yöntemlerinin nanokompozit özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Halloysit içi boş tüpsü yapıda doğal bir inorganik nanodolgudur. Polimer-nanodolgu arasındaki etkileşimin artırılması için, HNT'ler setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) kuaternize amonyum tuzu ile kriyoskopik genişletme yöntemi kullanılarak, organofilik yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş hallosit (Org-HNT) elde edilmiştir. Nanokompozitler dahili karıştırıcı içerisinde eriyik harmanlama ile eş zamanlı ve masterbatch (dolgu konsantresi) esaslı olmak üzere farklı iki yöntemle hazırlanmıştır. Masterbatch esaslı yöntemde, HNT/SEBS-g-MA oranı 1/3 olarak seçilmiştir. Masterbatch bileşenleri, tetrahidrofur (THF) çözücüsü içerisinde santrifujsel devir/planetary rotasyon tip yüksek hızlı karıştırıcı (high shear mixer) kullanılarak dağıtılmıştır ve daha sonra elde edilen masterbatch eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak PP matrisle harmanlanmıştır. Üretim yönteminin nanokompozitlerin morfolojik, mekanik ve ısı özellikleri üzerine olan etkileri detaylı şekilde analiz edilmiştir. Masterbatch yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin eş zamanlı yöntem ile hazırlanan nanokompozitlere göre daha iyi nanodolgu ve elastomer dağılımı gösterdiği ve masterbatch esaslı yöntem ile hazırlanan kompozitlerin daha gelişmiş ısı ve mekanik özellikler sergilediği belirlenmiştir. Hazırlanan nanokompozitler arasında ağırlıkça %3 HNT ve %9 SEBS-g-MA içeren kompozisyon ile, saf PP ile kıyaslandığında yaklaşık %200 daha fazla darbe direnci elde ederek sertlik ve tokluk arasında iyi bir denge sağlanmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde, revolüsyon/rotasyon yüksek hızlı karıştırıcı kullanılarak farklı Org-HNT/SEBS-g-MA oranlarında (1/1, 1/2 ve 1/3)

masterbatchler üretilmiş ve Org-HNT/SEBS-g-MA oranının, Org-HNT/SEBS-g-MA/PP nanokompozitlerinin mekanik ve ısıl özellikleri üzerine etkisi analiz edilmiştir. Bu amaçla her bir masterbatch için ağırlıkça %1, %3 ve %5 Org-HNT içeren polipropilen nanokompozitler eriyik harmanlama yöntemi ile üretilmiştir. Hazırlanan bütün nanokompozitler dinamik mekanik analiz (DMA) testlerinde düşük sıcaklıklarda saf PP ile karşılaştırıldığında daha yüksek depolama modülü değerleri sergilemiştir. HNT/SEBS-g-MA oranı 1/3 olan nanokompozitler göreceli daha yüksek sönümlenme değerleriyle etkili sönümleyici olarak davranmışlardır. Kısa süreli sünme testleri performansları incelendiğinde, %1 ve %3 Org-HNT ve %9 'dan daha düşük SEBS-g-MA içeren kompozitlerde boyutsal kararlılığın arttığı ve saf PP'e göre daha düşük sünme gerinimi ve kalıcı deformasyon oluştuğu görülmüştür. %3 Org-HNT ve %9 SEBS-g-MA içeren nanokompozit çok geniş bir sıcaklık aralığında (-70°C ile 50°C aralığı) etkili sönümlenme gerçekleştirmekle birlikte, düşük sıcaklıklarda göreceli daha yüksek depolama modülü ve daha düşük kalıcı sünme gerinimi sergilemiştir.

Çalışmanın üçüncü bölümünde, öncelikle SEBS-g-MA elastomerik uyumlaştırıcısı üzerinde bulunan maleik anhidrit fonksiyonel grupları, poli(etilen oksit) (PEO) molekülü ile modifiye edilerek yeni bir uyumlaştırıcı olan PEO aşılansmış SEBS (SEBS-g-PEO) sentezlenmiştir. Üretilen yeni uyumlaştırıcının performansının değerlendirilmesi için PP ve montmorillonit (MMT) içeren PP/SEBS-g-PEO/MMT ve PP/SEBS-g-MA/MMT nanokompozitleri eriyik harmanlama ile hazırlanmıştır. PEO molekülünün SEBS üzerine aşılansmasının morfolojik, mekanik ve ısıl özellikler üzerine etkisi SEBS-g-MA ile karşılaştırılmalı olarak analiz edilmiştir. SEBS-g-PEO ile hazırlanan nanokompozitler SEBS-g-MA ile hazırlanan nanokompozitlere göre daha yüksek tokluk, ısıl kararlılık ve sünme direnci sergilemiştir. SEBS-g-PEO içeren nanokompozitin sönümlenme parametresi de, göreceli olarak daha geniş bir sıcaklık aralığında daha yüksek bulunmuştur. Bu da SEBS-g-PEO toklaştırıcı/uyumlaştırıcı sisteminin diğer bir avantajı olmuştur. PP blend ve nanokompozitlerin temas açısı değerleri, saf hidrofobik PP ye göre daha düşük değerler almıştır ve bu sonuç PP esaslı malzeme üretimindeki boyama ve kaplama gibi son ürün proseslerinde istenen bir durumdur.

Anahtar Kelimeler: polipropilen nanokompozit, halloysit nanotüp, montmorillonit, termoplastik elastomer, toklaştırıcı/uyumlaştırıcı, mekanik özellikler, ısıl özellikler.

PRODUCTION OF SEBS BASED ELASTOMER COMPATIBILIZED AND NANOCCLAY REINFORCED POLYPROPYLENE NANOCOMPOSITES

SUMMARY

Polymer nanocomposites (PNC) attract the attention of the academy and industry with their superior features and their application areas are expanding rapidly. The properties such as mechanical, thermal, electrical, optical and gas permeability of the polymer matrix can be significantly improved by using small amount of nano filler. Polypropylene (PP) is one of the most widely used thermoplastic polymer because of its low cost, low density and easy processability. However, low impact resistance and low toughness values of PP limit its application areas. Low impact resistance and toughness values of polypropylene can be improved by reinforcing with various fillers or by addition of elastomeric polymers. In this study, nanoclays with different geometries and styrene-*b*-ethylene/butylene-*b*-styrene (SEBS) based thermoplastic elastomer compatibilizers were used to enhance the impact resistance and toughness of polypropylene.

In the first part of the work, polypropylene-based nanocomposites containing halloysite nanotube (HNT) and maleic anhydride grafted SEBS (SEBS-*g*-MA), were prepared by two different methods and the effects of production methods on the nanocomposite properties were investigated. Halloysite is a natural inorganic nano filler having hollow tubular structure. To increase the interaction between the polymer and the nanotubes, halloysite was modified with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), quaternized ammonium salt using cryoscopic expansion method and organophilic surface modified halloysite (Org-HNT) was obtained. The nanocomposites were prepared in two different ways in an internal mixer by melt mixing: simultaneous melt mixing method and masterbatch based method. In the masterbatch-based process, the HNT / SEBS-*g*-MA ratio was selected as 1/3. The components of masterbatch were distributed in tetrahydrofuran (THF) solvent by using a centrifugal revolution/planetary rotation type high shear mixer and after removal of solvent, the masterbatch was blended with the PP matrix by melt blending. The effects of the production method on the morphological, mechanical and thermal properties of the nanocomposites were analyzed in details. The nanocomposites prepared by masterbatch method showed better nanotube and elastomer dispersion in the matrix than nanocomposites prepared by simultaneous method. Consequently the composites prepared by masterbatch based method exhibited better thermal and mechanical properties. The nanocomposite with 3 wt.% HNT and 9 wt.% SEBS-*g*-MA showed about 200% higher impact resistance compared to neat PP, which created a good balance between stiffness and toughness.

In the second part of the study, masterbatches were produced in different Org-HNT / SEBS-*g*-MA ratios (1/1, 1/2 and 1/3) by using a revolution/rotation type high shear mixer and the effects of the ratio of Org-HNT / SEBS-*g*-MA on the mechanical and thermal properties of Org-HNT/SEBS-*g*-MA/PP nanocomposites were analyzed. For this purpose, polypropylene nanocomposites containing 1 wt.%, 3 wt.% and 5wt.%

of Org-HNT were prepared by melt blending for each masterbatch. All nanocomposites exhibited higher storage moduli and damping at low temperatures as compared to neat polypropylene. The nanocomposites containing HNT/SEBS-g-MA ratio of 1/3 acted as effective dampers with their relatively higher damping values. In terms of short-term creep performance, 1 and 3 % Org-HNT loaded systems with low amount of SEBS-g-MA (<9 %) enhanced dimensional stability of PP with their lower creep strain and permanent deformation values. The short-term creep test results showed that the composites having 1 wt% and 3 wt% Org-HNT and less than 9 wt% SEBS-g-MA have better dimensional stability, creep strain and permanent deformation than pure PP. The nanocomposite containing 3 wt% Org-HNT and 9wt% SEBS-g-MA exhibited relatively higher storage modulus and lower permanent creep strain at low temperatures, while exhibiting effective damping in a very wide temperature range (-70°C to 50°C).

In the third part of the study, firstly a new compatibilizer poly (ethylene oxide) (PEO) grafted SEBS (SEBS-g-PEO) was synthesized by modifying the maleic anhydride functional groups on the SEBS-g-MA elastomeric compatibilizer with the poly (ethylene oxide) (PEO) molecule. To evaluate the performance of the new compatibilizer against to SEBS-g-MA, the nanocomposites containing polypropylene, elastomeric compatibilizer and montmorillonite (MMT) (PP / SEBS-g-PEO / MMT and PP / SEBS-g-MA / MMT) were prepared by melt blending. Effects of grafting of the PEO molecule onto the SEBS elastomer on morphological, mechanical and thermal properties of the nanocomposites were analyzed in comparison with SEBS-g-MA. The nanocomposites having SEBS-g-PEO exhibited higher toughness, thermal stability and creep resistance than the composites having SEBS-g-MA. The damping parameter of the SEBS-g-PEO containin nanocomposite was also found to be high in a broad range of temperature as another advantage of the SEBS-g-PEO toughener/compatibilizer. The water contact angles of the blends and nanocomposites were found to be lower than that of neat hydrophobic PP which is desirable for finishing processes such as dyeing and coating.

Keywords: polypropylene nanocomposites, halloysite nanotube, montmorillonite, thermoplastic elastomer, toughener/compatibilizer, mechanical properties, thermal properties.

1. GİRİŞ

Polipropilen bir çok işleme yöntemiyle uyumlu ve bir çok ticari uygulamada kullanılan çok yönlü bir termoplastiktir. Ticari polimerler arasında polietilen ve poli(vinilklorür)den sonra en büyük market payına sahip olan polimerdir. Göreceli olarak düşük maliyeti ve sunduğu özellikleriyle ticari önemi giderek artmaktadır. En hafif termoplastiklerden ($0,9 \text{ g/cm}^3$) birisidir ve bu nedenle nihai ürünlerin üretiminde diğer polimerlere kıyasla daha düşük miktarda kullanılması yeterli olmaktadır. Yüksek mukavemet/ağırlık oranı nedeniyle diğer poliolefinlere göre daha rijit bir karaktere sahiptir. Diğer düşük maliyetli termoplastiklerle karşılaştırıldığında daha iyi ısıl dirence sahip olsa da düşük sıcaklıklarda (“subambient temperatures”) kırılğan bir karaktere sahiptir ve darbe direnci düşüktür [1, 2]. Bir çok organik çözücü dahil olmak üzere kimyasallara karşı direnci mükemmeldir. Yorulma direnci çok iyidir ve bu nedenle esnek menteşe uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Yönlendirilmiş ince kesitlerde bir milyon tekrarlı esnemeye karşı dayanabilir. Genellikle çevre kaynaklı gerilim çatlamlarına karşı dayanıklıdır. Şeffaflığı diğer poliolefinlerden yüksektir ve ticari olarak üretilen bir çok polipropilen geleneksel sterilizasyon yöntemlerine dayanıklıdır.

Polipropilen geniş bir eriyik akış indisi aralığında ($0,3-1000 \text{ g/10dk}$) üretilebilmekte ve kolaylıkla geri dönüşümü yapılabilmektedir. Enjeksiyonla kalıplama, şişirerek kalıplama, ekstrüzyon, şişirme film, dökme film ve ısıl kalıplamayı içeren neredeyse bütün proses yöntemleriyle şekillendirilebilir [1].

Bu çalışmada, özellikle otomotiv ve beyaz eşya sektöründe kullanıma yönelik olarak silika nanotüp (Halloysit) takviyeli, termoplastik elastomer ile toklaştırılmış PP nanokompozitlerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Hazırlanacak kompozitlerin özelliklerine, inorganik yapıdaki halloysit nanotüpler, “kriyoskopik genişleme” (C-XP, cryoscopic expansion) yöntemi [3] adı verilen özel bir yöntemi kullanılarak intertubular etkileşimleri azaltılmış dolayısı ile polimer molekülleri ile olan etkileşimleri yükseltilmiş organofilik HNT dolgusu hazırlanarak etkileri araştırılmıştır. Bu nanotüplerin, PP matris ile olan etkileşimlerinin artırılması ve

dolgunun matris içindeki dağılımının iyileştirilmesi için maleik anhidrit-aşılı-SEBS (SEBS-g-MA) ve alternatif olarak sentezlenen polietilenoksit-aşılı-SEBS (SEBS-g-PEO) uyumlaştırıcıları kullanılmıştır. PP esaslı nanokompozitler bir dahili karıştırıcı (internal mixer/brabender plastograph/ banbury) ile eriyik harmanlama ile üretilmiştir. Hazırlanan kompaundlar, sıkıştırarak kalıplama yöntemiyle ısı ve basınç altında testlere uygun olarak şekillendirilmiştir.

Kompozit bileşenleri olan genişletilmiş organofilik halloysit Org-HNT/SEBS-g-MA ve MMT/SEBS-g-PEO'in, elde edilen nanokompozitlerin statik ve dinamik mekanik özellikleri, ısıl özellikleri ve morfolojik özellikleri üzerine etkileri detaylı olarak incelenmiştir.

Geliştirilen malzemenin, daha ince kesitlere sahip, daha hafif ancak daha tok ve uzun ömürlü parçaların üretiminde kullanılabilir, özellikle yüksek maliyete sahip cam elyaf gibi takviye edicilerin kullanımını azaltarak, hem üretim aşamasında hem de nihai kullanım sürecinde enerji ve kaynak tasarrufu sağlayacak alternatif bir malzeme üretilmesi hedeflenmiştir.

1.1. Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, nanodolgu takviyeli ve poli(stiren-b-etilenbütülen-b-stiren) triblok kopolimer (SEBS) esaslı bir termoplastik elastomer (TPE)'in, sırasıyla mekanik mukavemet, darbe direnci ve tokluk değerlerini arttırmak amaçlı modifiye edici olarak kullanıldığı PP esaslı polimer nanokompozit malzemelerin üretimi amaçlanmıştır.

i) Projede, orjinal nanotüp yapısına zarar vermeden, C-XP tekniği ile HNTnin organofilik modifikasyonu ve lümen çapı ve dış çapının artırılması planlanmıştır. Literatürde, daha önce kitosan esaslı nanokompozit hidrojellerin hazırlanması amaçlı kullanılan C-XP tekniğinin [3], PP veya diğer polimer esaslı nanokompozitlerde bir nanodolgu için kullanıldığı bir rapor yer almamaktadır. Özellikle bu yöntemle organofilikleştirilecek nanotüp esaslı bir dolgunun elastomerle birlikte PP nanokompozit için kullanımı literatür literatüre kazandırılacaktır.

Takviye edici nanotüpler ile apolar karakterdeki PP matrisin etkileşiminin artırılması, tanecik dispersiyonunun iyileştirilmesi ve darbe direncinin geliştirilmesi için TPE esaslı bir uyumlaştırıcı olan SEBS-g-MA değişik oranlarda kullanılmıştır.

Literatürde, PP, HNT ve SEBS-g-MA içeren bir “üçlü kompozit” (ternary composite) çalışmasına rastlanmamıştır.

PP, SEBS-g-MA ve HNT farklı kompozisyonlarda dahili karıştırıcı ile eriyik formda harmanlanıp, PP kompaundlar hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan PP esaslı nanokompozitlerin yüksek mekanik dayanım ve tokluk sergilemesi ve bununla birlikte darbe direncinde gelişme göstermesi beklenmiştir. Ayrıca HNT’lerin alev geciktirici özelliği sayesinde kompozitin ısı özelliklerinin de gelişeceği öngörülmüştür. Elde edilen tüm morfolojik, mekanik ve ısı sonuçlar, eş-zamanlı eriyik harmanlama ve yeni masterbatch hazırlama teknikleri ve bileşenlerin miktarları parametreleri göz önünde bulundurularak irdelenmiştir.

ii) Projenin ikinci kısmında, masterbatch hazırlama tekniği ile hazırlanan PP üçlü nanokompozitler, farklı nanotüp/elastomerik uyumlaştırıcı/toklaştırıcı oranlarında hazırlanması amaçlanmıştır ve sonuç özelliklerin en iyi olduğu kompozitlerdeki optimum nanotüp/elastomer oranının bulunması hedeflenmiştir.

iii) Projenin son kısmında ise, SEBS-g-MA elastomerine alternatif olarak PEO aşılansız SEBS-g-MA (SEBS-g-PEO) malzemenin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Daha yüksek orandan polarlık sunan PEO moleküllerinin, inorganik formdaki organofilikleştirilmemiş montmoriilonit (MMT) tabakasal silikat dolgusu için olan uyumlaştırıcı etkinliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen PP/MMT/SEBS-g-MA (veya SEBS-g-PEO) nanokompozitlerinin ısı ve mekanik özelliklerinin yanında, yüzey ısılanabilirlik ve PP kristalizasyon hızının çalışılması da planlanmıştır. Elde edilen sonuçlara, elastomerik toklaştırıcı/uyumlaştırıcı etkisi araştırılmıştır.

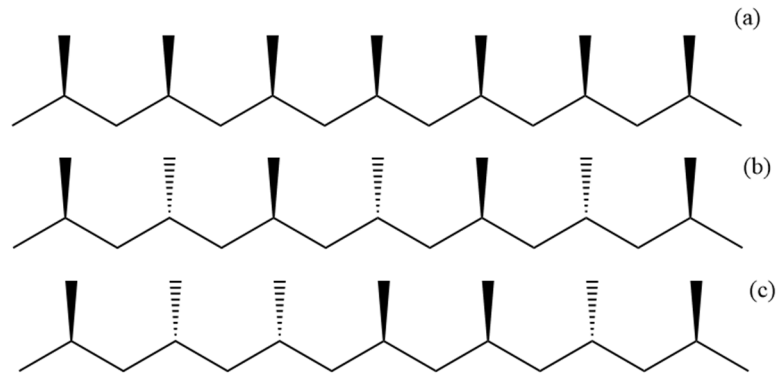


2. GENEL BİLGİLER

2.1 Polipropilen

Polipropilen (PP) en çok kullanılan ticari poliolefinlerden biridir. Bütün poliolefinler mekanik ve kimyasal özelliklerin, düşük maliyet, kolay işlenebilirlik ve geri dönüştürülebilirlik gibi özelliklerin kombinasyonunu sağlamaktadır. PP, propilen moleküllerinin polimerizasyonu ile üretilen bir termoplastik malzemedir. Doymuş hidrokarbon yapısındaki PP, sadece karbon ve hidrojen atomlarından oluşur [4]. Propilen monomerlerinin stereokimyasal konfigürasyonuna bağlı olarak, PP polimeri ataktik, sindiyotaktik ve izotaktik olmak üzere üç farklı şekilde sentezlenebilir (Şekil 2.1). İzotaktik PP'de bütün metil grupları polimer ana zincirinin aynı tarafında yer alır. Sindiyotaktik PP'de metil grupları tekrarlayan sırada zincirin iki yanında yer alırken ataktik PP'de ise konfigürasyon gelişigüzel şeklindedir.

İzotaktik ve sindiyotaktik PP stereo düzenli yapıya sahiptir ve bu özellikleri polimer zincirlerinin kristallenebilmesine izin verir. İzotaktik PP iyi mekanik ve ısıl özelliklere sahip yarı kristalin bir polimerdir. Bu nedenle en geniş kullanım alanına sahip PP çeşitidir. Sindiyotaktik PP daha düşük mekanik ve ısıl özelliğe sahip olmakla birlikte parlak ve çizilmeye karşı dirençlidir. Sindiyotaktik PP daha düşük miktarlarda üretilir ve sınırlı kullanım alanına sahiptir [5]. Ataktik PP ise mumsu/hafif yapışkan amorf bir malzemedir ve genellikle hot-melt yapıştırıcı bileşeni ve sızdırmazlık ürünlerinde kullanılır [6].



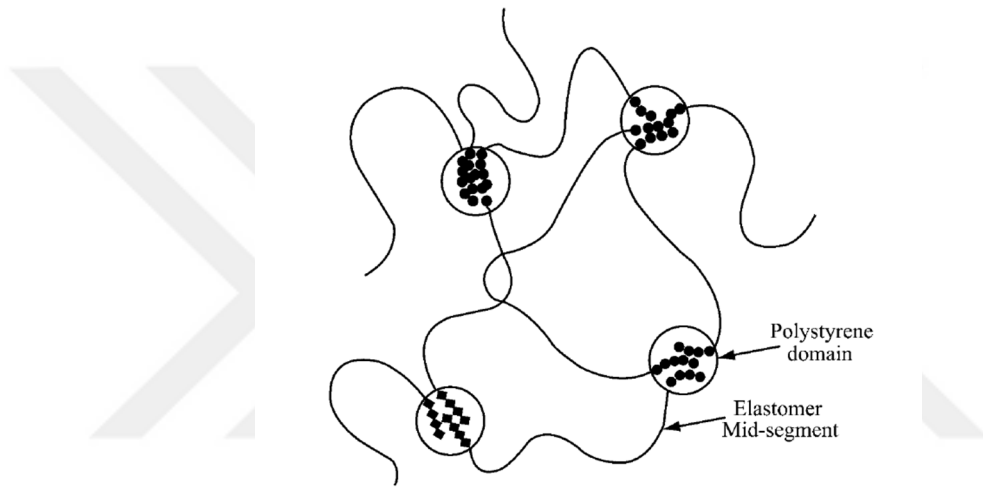
Şekil 2. 1: PP'in stereokimyası a) izotaktik, b) sindiyotaktik ve c) ataktik.

2.2 Termoplastik Elastomer

Termoplastik elastomerler (TPE), kauçukların sahip olduğu yumuşaklık, esneklik, rezilyans gibi özelliklerin birçoğuna sahiptirler, ancak geleneksel kauçuklardan/elastomerlerden farklı olarak termoplastikler gibi şekillendirilirler. Kauçuklar yüksek uzama ve çekme kuvveti değerlerinde elastikiyet özelliklerini sergileyebilmeleri için çapraz bağlanma prosesi olan vulkanizasyon ile elastomer forma dönüştürülürler. Vulkanizasyon, termosetleştirme prosesleri gibi yavaş ve tersinmez bir olaydır, ve gerçekleşebilmesi için sıcaklığa ihtiyaç duymaktadır. TPE'lerde ise işlenebilir eriyik durumdan kauçuk benzeri yapıya geçiş hızlı ve tersinirdir, ve soğutularak gerçekleşen bir durumdur. TPE'ler enjeksiyon, ekstrüzyon gibi geleneksel polimer işleme yöntemleriyle işlenirler ve işleme sonrasında elde edilen hurda polimerler genellikle geri dönüştürülürler. TPE'ler tekrar şekillendirilebilir olmalarına rağmen kalıcı deformasyon, çözücülere karşı dayanım, yüksek sıcaklıklarda deformasyona karşı direnç gibi özellikleri, geleneksel vulkanize kauçuklarla karşılaştırıldığında genellikle daha düşüktür. Bu nedenle bu özelliklerin daha az önemli olduğu ayakkabı tabanı, kablo yalıtımı, yapıştırıcılar, polimer harmanlama gibi uygulama alanlarında kullanılırlar [7].

TPE'ler sert ve yumuşak fazların birbiri içerisinde çok iyi dağıldığı çok-fazlı kompozisyonlardır. Fazlar blok veya aşırı kopolimerizasyonu ile kimyasal olarak birbirine bağlıdır. Bu çok-fazlı sistemde fazlardan en az bir tanesi oda sıcaklığında serttir ve ısıtılınca akışkan hale gelir. Diğer faz ise daha yumuşaktır ve oda sıcaklığında kauçuk özellik sergiler. Blok kopolimer yapısındaki termoplastik elastomerler basit olarak A-B-A yapısıyla gösterilirler. Burada A sert fazdır ve B elastomer fazıdır. Bu yapıya örnek olarak stirenik TPE'ler poli(stiren-b-elastomer-b-stiren) gösterilebilir. Bir çok polimer çifti termodinamik açıdan uyumsuzdur ve karışımları iki fazlı bir sistem oluşturur. Bu durum blok kopolimer şeklindeki polimer türleri için de geçerlidir. Şekil 2.2'de poli(stiren-b-elastomer-b-stiren) TPE'i için, elastomer sürekli fazı içinde dağılan polistiren küresel sert segmentler şematize edilmektedir. Oda sıcaklığında, polistiren faz serttir ve elastomer fazı adeta üç boyutlu ağ yapısında bir arada tutan fiziksel çapraz bağ olarak davranır. Vulkanize kauçuklardan farklı olarak bu sert bölgeler ısıtıldıklarında ya da çözüldüklerinde mukavemetlerini kaybederler. Bu durum polimerin ya da polimer çözeltisinin akışkan hale geçmesine izin verir. Malzeme soğutulur ya da çözücü uzaklaştırılırsa

bölgeler tekrar sertleşir ve ağ-yapı bütünlüğünü tekrar kazanır. Bu sistem A-B-A-B yapısındaki ve göreceli sert termoplastik ve kauçuk bloklarından oluşmuş herhangi bir multiblok yapı için geçerli olabileceği gibi (A-B) yapısındaki dallanmış blok kopolimerler için de geçerlidir. Ancak, sert blok polistiren, polietilen, polipropilen gibi herhangi bir termoplastik olabilirken, elastomerik blok poli(izopren), polibutadien, poli(etilen-propilen) veya polidimetilsiloksan olabilir. Ayrıca, bir A-B-A blok kopolimerinin TPE olabilmesi için uç grubun sert segment olması gereklidir. Aksi halde vulkanize olamamış geleneksel kauçuğa benzeyen çok zayıf bir malzeme oluşur [8].



Şekil 2. 2: Elastomerlerdeki stirenik blok kopolimerlerde, faz ayrımına giden blokların düzenlenmesi [7].

Stirenik blok kopolimerler dışında ticari öneme sahip olan diğer TPE'ler; poliüretan/elastomer blok kopolimerler, poliester/elastomer blok kopolimerler, poliamit/elastomer blok kopolimerler, poliolefin blok kopolimerler ve polieterimit/polisiloksan blok kopolimerler sayılabilir [7].

Stirenik blok kopolimerler (SBC) TPE'ler arasında en geniş ve belki de en çeşitli gruptur. Çok değişik sertlik değerlerine sahip olarak üretilebilirler. Bu stirenik triblok ve dallanmış stirenik kopolimerler arasında; polibutadien (S-B-S), poliizopren (S-I-S), etilen/butilen (S-EB-S), etilen/propilen (S-EP-S), polizobutilen (S-IB-S) ve etilen/etilen/propilen (S-EEP-S) merkez blokları içeren termoplastik elastomerler ticari olarak başarılı olmuştur [9].

S-B-S ve S-I-S blok kopolimerleri anyonik polimerizasyonla üretilirler. S-B-S ve S-I-S blok kopolimerleri doymuş elastomer segment içeren SBC'ler için ön

polimerlerdir. Doymamış durumdaki bu polimerlerin hidrojenle doyurulması işlemi sonrasında sırasıyla S-EB-S ve S-EP-S blok kopolimerleri elde edilir [7]. Doymuş elastomer segmentlere sahip bu polimerler ısı ve oksidatif degradasyona karşı daha dayanıklıdır.

S-EB-S, genellikle S-B-S yapısının orta bloğunun tamamen hidrojenasyonu ile elde edilen bir triblok kopolimerdir. Geleneksel elastomerlerle karşılaştırıldığında S-EB-S, kauçuk özelliği göstermekle birlikte eriyik proseslerle işlenebilen bir termoplastik elastomer olarak geliştirilmiştir. Bu özellikler SEBS'in ayrılmış mikro-faz morfolojisinden kaynaklanmaktadır. Sert polistiren mikro-bölgeler elastomer segmentler arasında fiziksel çaprazbağ olarak davranarak mekanik mukavemet sağlarken, yumuşak poli(etilen-butilen) orta bloklar bütün sisteme elastisite özelliği sunmaktadır [10].

SEBS iyi mekanik özellikler, kolay işlenebilirlik ve geri dönüştürülebilirlik gibi özellikleri ile ticari öneme sahip bir termoplastik elastomerdir. Yapıştırıcılar, sızdırmazlık elemanları, kaplamalar, ayakkabı tabanı, otomobil parçaları, mühendislik plastiklerinde darbe direncini arttırma amaçlı ve kablo yalıtımı gibi bir çok uygulama alanına sahiptir [11].

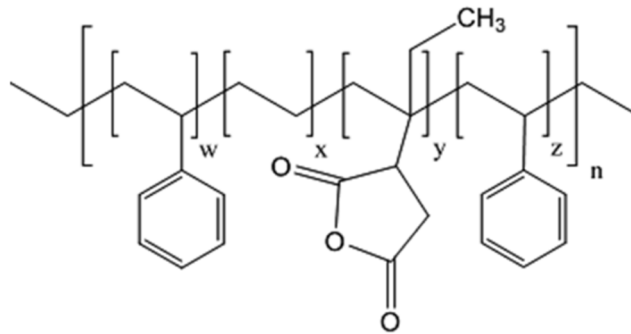
SBC'ler ticari uygulamalarında hiçbir zaman tek başlarına kullanılmazlar. Bunun yerine nihai ürünün ihtiyaçlarını karşılayabilmek için diğer polimerler, yağlar, dolgular, reçineler gibi malzemelerle kompaund edilerek işlenirler. SEBS bazlı kompaundlar genellikle polipropilen içerirler. Polipropilen, SEBS'in solvent dayanımını, işlenebilirliğini ve üst kullanım sıcaklığını geliştirir. Otomobil parçalarında kullanımları olan PP-SEBS kompaundları 125°C sıcaklıkta 1000 saat havaya maruz bırakıldıklarında özelliklerinde çok küçük değişimler gözlenir [7]. Bununla birlikte iç trim parçaları için kauçuk köpüklerin yerini alabilecek çok yumuşak SEBS kompaundları geliştirilmiştir. Bunların dışında otomobil uygulamaları arasında; ses izolasyonu, esnek havalandırma hortumları, vites körüğü için geliştirilen kompaundlar sayılabilir. Kompaund içinde yüksek oranda kalsit, talk, kil gibi inert dolgular kullanılabileceği gibi ses yalıtımı amacıyla baryum veya stronsiyum sülfatlar gibi yüksek yoğunluklu dolgular da kullanılabilir [7].

Özel kompaundların geliştirildiği diğer uygulama alanları arasında; yiyecek ambalajları, kablo yalıtımı ve farmasötik uygulamalar bulunmaktadır. Ticari

uygulamalarda sertlik değeri Shore A skalasında 5 ile Shore D skalasında 45 aralığında değişebilir. Özgöl ağırlık genellikle 0,9-1,2 aralığında olmasına rağmen ses yalıtımı uygulamalarında bu değer 1,95 değerlerine ulaşabilir. SEBS, işleme kolay bir malzemedir ve polipropilen için uygun olan şartlarda işlenebilir [7].

SBC'ler birçok polimerle uyumluluk gösterirler ve bu polimerlerle harmanlanabilirler. Polistiren, polietilen ve polipropilenle hazırlanan SBC blendleri yüksek darbe ve yırtılma direnci gösterirler. SEBS ayrıca daha az polar olan polikarbonat gibi mühendislik plastikleriyle de harmanlanabilir. Bu blok kopolimerlerin bir diğer özelliği ise uyumlu olmayan polimerlerin kullanışlı blendlerinin hazırlanmasına imkan vermesidir. Bununla birlikte fonksiyonlandırılmış SEBS blok kopolimeri daha polar olan poliamit veya poliester gibi polimerlerde darbe modifiye edici olarak kullanılmaktadır. Buradaki fonksiyonellik SEBS polimer zincirleri üzerine aşılanmış maleik asit/anhidrit grupları tarafından sağlanmaktadır. Maleik anhidrit ile aşılanmış SEBS (SEBS-g-MA) (Şekil 2.3), poliolefinlerle daha polar polimerler olan poliamit, poli(fenilen oksit) gibi polimerlerin uyumlaştırılmasında kullanışlı olduğu bulunmuştur [7, 12, 13].

Literatürde bir çok çalışma, SEBS-g-MA blok kopolimerinin, uyumlu olmayan polimerlerin polimer-polimer blendlerinde uyumlaştırıcı görevini başarılı bir şekilde karşıladığını göstermiştir. Bununla birlikte SEBS-g-MA, polimer-takviye edici kompozitlerde bağlayıcı görevi göstererek kompozitlerin mekanik özelliklerinin gelişmesine katkıda bulunmuştur [14].



Şekil 2. 3: Maleik anhidrit aşılanmış SEBS'in kimyasal yapısı.

2.3 İnorganik Nanodolgular

Geleneksel mikron boyutlu taneciklerle karşılaştırıldığında, nanotanecikler çok daha büyük yüzey/hacim oranına sahiptir. Tanecik boyutu küçüldükçe yüzeydeki

atom/molekül sayısı büyük oranda artar. Bunun sonucunda tanecikler arasındaki van der Waals, elektrostatik kuvvetler, manyetik etkileşimler güçlenir. Uygun bir kimyasal yöntem kullanılarak yüzey enerjisi düşürülmediği takdirde nanotanecikler aglomerat veya yığın şeklinde kümelenecektir. Nanotanecikler polimer matris içinde homojen olarak dağıtılamazsa, geleneksel kompozitlere benzer özellikler sergileyen kompozitler elde edilir ve istenilen özelliklere ulaşamaz. Killer doğada buldukları halleriyle hidrofilik karaktere sahiptirler ve bir çok polimerle uyumlu değildirler ve hidrofobik karakter kazanmaları için yüzeylerinin kimyasal olarak modifiye edilmesi gereklidir. En önemli modifikasyon yöntemlerinden biri organik amonyum katyonlarının kullanıldığı iyon değişimi yöntemidir. Bu yöntem sadece kil yüzeyine hidrofobik karakter katmakla kalmaz, aynı zamanda kil tabakaları arasındaki mesafenin açılmasına da katkıda bulunur [15]. İnorganik kil ile organik polimer arasındaki etkileşimi arttırmanın bir diğer uygulaması organosilan bağlama ajanı ve üzerinde polar gruplar aşılınmış olan uyumlaştırıcı polimerlerin kullanılmasıdır [16]. Nanotaneciklerin polimer matris içerisindeki dispersiyonunu kolaylaştırmak için uygulanan yöntemlerden bir diğeri, tanecikleri ince bir polimer film tabakasıyla kaplayarak sterik stabilizasyon sağlamaktır [17]. Polimer film tabakası nanotanecikler arasındaki van der Waals kuvvetlerini maskeler ve organik polimer matris ile inorganik nanotanecik arasındaki uyumluluğu geliştirir. Yapılan bu kaplama işlemi ile nanotanecik, polimer matris içinde daha iyi dağıtılırken, nanotanecik yükleme oranı da arttırılır [18-23].

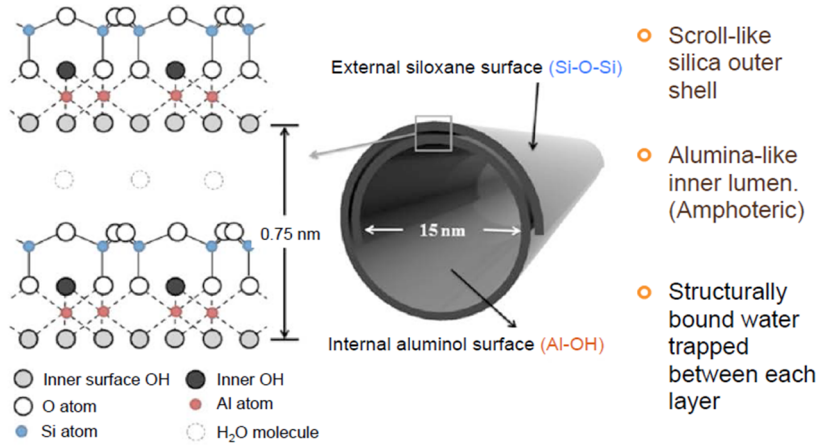
Polimer nanokompozit hazırlanmasında kullanılan ticari öneme sahip çeşitli nanotanecikler/dolgular bulunmaktadır. Araştırmacılar uygulama alanına bağlı olarak, istenilen etkiyi sağlayabilmek için hangi tür taneciğe ihtiyaç duyulduğunu belirlemelidir. Ticari öneme sahip nanotanecikler genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilirler [24]:

- Montmorillonit (MMT)
- Karbon nanofiber (CNF)
- Polihedral oligomerik silsesquioxane (POSS)
- Karbon nanotüp (çok-duvarlı karbon nanotüp MWCNT, tek-duvarlı karbon nanotüp SWCNT)
- Halloysit nanotüp (HNT)
- Nanosilika (nano-silica)

- Nanoalüminyum oksit (Al_2O_3)
- Nanotitanyum dioksit (TiO_2)

2.3.1 Halloysit nanotüp (HNT)

Bu tez projesinde de takviye edici olarak kullanılan Halloysit nanotüpler içi boş ve nanotübüler yapıda bir çeşit alümina silikattır ($Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot H_2O$ ve 1:1 tabakasal). Halloysit, Çin, Yeni Zelanda, Amerika, Brezilya ve Fransa gibi ülkelerde ve ülkemizde de doğal yollarla oluşur ve kimyasal olarak kaoline benzer. Genel olarak HNT'ler 10-50 nm dış çap, 5-20 nm iç çap (lümen çapı) ve 0,5-1,2 μm uzunluk boyutlarına sahiptir [25, 26]. HNT'nin alümina silikat tabakaları ve kristal yapısı iki yapısal blok tarafından oluşturulur: (1) tetrahedral (SiO_4) plakalar, (2) oktahedral (AlO_6) plakalar. Halloysitin kristal yapısı 1:1 dioktahedral tabakalı silikat olarak tanımlanır [25]. Halloysit'in kimyasal yapısı kaolin'e benzemektedir ($Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$), ancak kaolin tabakasal bir yapıya sahipken, halloysit içi boş nanotüp şeklindedir. Halloysit nanotüp formu komşu alüminyum oksit ve silikon dioksit tabakaların latis içinde eşleşememesi sonucu meydana gelen farklı kuvvetler ve gerilimlerin neticesinde katmanların alüminyum-oksijen oktahedral tabakaları yönünde kıvrılmaları sonucu oluşur. Şekil 2.4'de Halloysit nanotüpün genel yapısı şematize edilmiştir. Nanotüplerin iç yüzeyi alüminol ($AlOH$) dış yüzeyi ise siloksan ($Si-O-Si$) yapılardan meydana gelmiştir [27]. Bu durum halloysitin iki yüzeyinin farklı asit-baz özellikler göstermesini sağlar. Nanotüplerin dış yüzeyi siloksan ve silanol gruplarını içerir [26] ve pH 6-7 değerleri arasında negatif yüklüdür. Ayrıca bu pH değerlerinde nanotüplerin iç yüzeyinde çok sayıda $AlOH_2^+$ olduğu rapor edilmiştir [27]. Diğer taraftan, alümina gruplarının, nanotüplerin lümen boşluğunda yani iç yüzeyinde olmasının yanında, nanotüp kenarlarında da mevcut olduğu bilinmektedir. Yüksek pH değerlerinde alüminol ($AlOH$) grupları, AlO^- formunda negatif yüke katkı sağlarken, düşük pH değerlerinde (pH=0-3) ise alüminol yapıları pozitif yüklü $AlOH_2^+$ formunda iyonize olur ve yapı göreceli daha az negatif yük içerir. Sonuç olarak, halloysit geniş bir pH aralığında negatif yüklü yüzeye sahiptir denilebilir. Halloysitin pH 2-8 aralığında dış yüzeyi negatif, iç yüzeyi pozitif yüklüdür. Bu özelliğinden yararlanılarak HNT yüzeyine kovalent yada non-kovalent yaklaşımlarla farklı moleküllerin aşılması yapılabilir.



Şekil 2. 4: Haloysit nanotüpün fonksiyonel gruplarını içeren şematik yapısı [27].

Halloysitin avantajları arasında; doğal olarak oluşması, non-toksik ve biyoyumlu olması, küçük tanecik boyutu, büyük yüzey alanı ($\sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$) ve çok iyi dispersiyon özelliği sunması, yüksek aspek oranı ve yüksek gözenekliliğe ($\sim 1,25 \text{ mL/g}$) sahip olması bulunmaktadır [26].

Halloysit bir çok nanoteknoloji uygulama alanına sahiptir. Metal yüzeylerde korozyon önleme uygulamalarında ve toksik inhibitörlerin taşınımında pasif taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Polimer nanokompozitlerde alev geciktirici ve ısıl kararlılık arttırıcı katkı olarak HNT kullanımı yaygındır. Bununla birlikte polimer matrisin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla dolgu olarak kullanılmaktadır [28, 29]. Haloysitin polimer kompozitlerde kullanılmasının bir çok avantajı bulunmaktadır:

- Organik veya inorganik maddelerin interkelyasyonu ile yapılan haloysit yüzey modifikasyonu, HNT'lerin bazal aralıklarının (basal spacing) genişlemesine olanak sağlar ve böylelikle harmanlama sırasında daha yüksek homojenlik sağlanabilir.
- Yüzey modifikasyonu HNT'lerin ıslanabilirliğini ve polimerlerle bağ yapabilirliğini artırır.
- HNT formunu oluşturan alümina/silikat tabakaların genişletilmesi HNT'lerin eksfoliasyonuna olanak sağlar.
- HNT'lerin yüzeyleri siloksan ve hidroksil grupları ihtiva eder bu durum hidrojen bağı yapabileme yeteneği sağlar ve polimer matris veya kaplama ajanına bağlı olarak dispersiyonu geliştirir.

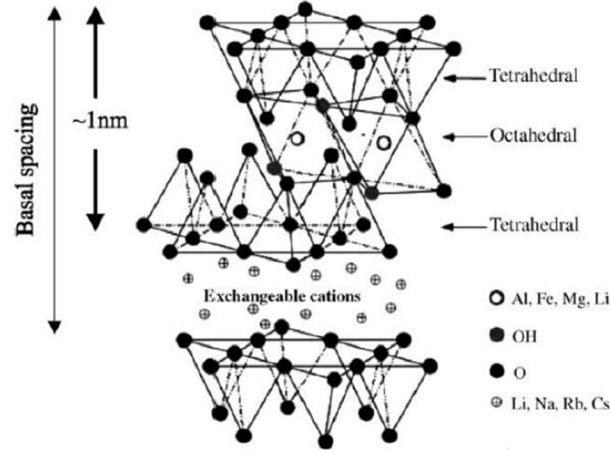
- HNT'lerin geniş lümen çapları değişik polimer moleküllerinin buraya yerleşmesine olanak sağlayarak polimer kompozitler için yeni yaklaşımların geliştirilmesine olanak sağlayabilir.

HNT'ler yukarıda bahsedilen özellikleri nedeniyle termoplastik polimerler, termoset polimerler, termoplastik elastomerler ve kauçuklar için takviye edici olarak kullanılmaktadır [30].

Literatürde halloysitin polimer nanokompozitlerde takviye edici olarak kullanımının dışında; doku mühendisliği, ilaç salınımı, katalizör immobilizasyonu, boyar madde uzaklaştırılması, ağır metal ve organik bileşiklerin uzaklaştırılması, hidrojeller, kaplamalar gibi bir çok uygulaması rapor edilmiştir [25].

2.3.2 Montmorillonit (MMT)

Montmorillonit, 2:1 tabakasal silikatlar ailesi içerisinde yer alan $(Al, Mg, Fe)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4(1/2Ca, Na)_{0,7}.nH_2O$ genel formülüne sahip bir nanokildir. MMT'nin kristal yapısı iki tane tetrahedral silika plaka arasında yer alan bir adet oktahedral alüminyum oksit plakadan oluşmaktadır (Şekil 2.5). Kristal yapının bu durumu interlamelar galeri (d_{001}) olarak isimlendirilen tabakalar arasında bir boşluğa neden olur. Tabakalar arasındaki bu bölgede Van der Waals kuvvetleri etkindir. Tetrahedral pozisyondaki Si^{4+} atomlarının Al^{3+} atomları ile ve oktahedral pozisyondaki Al^{3+} atomlarının Mg^{2+} veya Fe^{2+} atomlarıyla izomorfik yerdeğişimi tabaka yüzeyinde negatif yük oluşturur ve bu negatif yük genellikle tabakalar arasında yer alan katyonlar tarafından dengelenir. Doğal yollardan oluşan MMT'de bu katyonlar genellikle hidratlı Na^+ , K^+ veya Ca^{+} 'dur. MMT bu yapıyla çok hidrofiliktir ve bir çok polimerle uyumsuzdur. Kil tabakalarının hidrofilik karakterlerinin azaltılması için genellikle tabakalar arasındaki katyonların organik katyonlarla yer değişim reaksiyonları uygulanır. Bu organik tuzlar, üzerlerinde bulundurduğu fonksiyonel gruplar sayesinde polimer matrisle reaksiyona girebilir veya bazı durumlarda monomerlerin polimerizasyonunu başlatarak inorganik kil yüzeyi ile polimer matris arasındaki arayüzeyin mekanik özelliklerini geliştirebilir. Bununla birlikte organik tuzlar kil tabakaları arasındaki bazal mesafenin artmasını sağlayarak monomer veya polimer zincirlerinin tabakalar arasında interkelyasyonuna yardım eder [31].



Şekil 2. 5: MMT kristal yapısı [31].

Büyük skalada bakıldığında her MMT tabakası 100-200 nm uzunluk/genişlik ve 1 nm kalınlığa sahiptir. Beş ile on kristal tabakanın tabakalar arası iyonlar vasıtasıyla bir araya gelmesiyle taktoidler oluşur. Taktoidlerin biraraya gelmesi ile daha büyük ve düzensiz agregatlar oluşur ve böylelikle kilin aglomere olmuş yapısı oluşur.

2.4 Polimer Nanokompozitler

Nanokompozitler; bileşenlerinden en az birinin en az bir boyutta nanometrik olduğu çok fazlı malzemelerdir. Matris malzemesine göre nanokompozitler; seramik matrisli nanokompozitler (CNC), metal matrisli nanokompozitler (MNC) ve polimer matrisli nanokompozitler (PNC) olarak sınıflandırılabilirler.

PNC'ler, polimer matris içinde en az bir takviye malzemesinin en az bir boyutta nanometrik ölçekte dağılmış olması ile elde edilir. Bu malzemeler hafiflik, kolay üretilirlik, kolay işlenebilirlik, dayanıklılık ve göreceli ucuz maliyetleriyle çok geniş bir kullanım potansiyeline sahiptir. PNC'ler hazırlanırken uygulama alanına bağlı olarak başlıca hedef, yukarıda bahsedilen özellikleri korurken modül, mukavemet, yanmazlık, ısı dayanımı gibi karakteristikleri geliştirebilmektir. Polimerler; metal ve seramiklerle karşılaştırıldığında göreceli olarak daha zayıf mekanik, ısı ve elektrik özelliklere sahiptir. Bu bakımdan polimerler ihtiyaç duyulan özellikleri karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Polimerlerin özelliklerini geliştirmede yararlanılan yaklaşımlardan bazıları polimeri, fiber, farklı geometride (tabakasal, tüpsü, küresel vb.) dolgular veya taneciklerle takviye etmektir [32].

Polimer seçiminde genel olarak polimere ait mekanik, ısı, elektrik, optik ve manyetik özellikler etkili olmaktadır. Ancak bu özelliklerin yanında

hidrofilik/hidrofobik karakter, kimyasal kararlılık, biyo-uyumluluk, optoelektronik özellikler ve kimyasal fonksiyonlular gibi özellikler de göz önünde bulundurulmalıdır[32].

İnorganik parçacıklar (silika, geçiş metal oksitleri, metalik fosfatlar, nanokiller, nanometaller) sadece mekanik ve ısı kararlılık sağlamakla kalmayıp, taneciğın kimyasal içeriğine, yapısına, boyutuna ve kristalliğine bağılı olarak yeni fonksiyonlar sağlayabilir. Bu tanecikler polimere mekanik, ısı, elektronik, manyetik, yoğunluk, refraktif indeks gibi ilave özellikler de sağlayabilir [33]. Bu nedenle nanokompozitler askeri ekipmanlar, güvenlik, koruyucu giysiler, otomotiv, havacılık, elektronikler ve optik cihazları da kapsayan çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Ancak bu uygulamalar mekanik dayanım, alev geciktiricilik, kimyasal dayanım, UV dayanımı, elektrik iletkenlik, çevresel kararlılık, su iticilik, manyetik alan dayanımı, radar adsorpsiyonu gibi özelliklerde sürekli olarak iyileştirme talep etmektedir. Nanokompozitin sahip olduğu özellikler; bileşenlerin cinsine, bileşim oranına, dolgunun şekline ve boyutuna, dolgu ile matris arasındaki etkileşime, sentez yöntemine ve polimer matrisin özelliklerine bağılıdır[34-39].

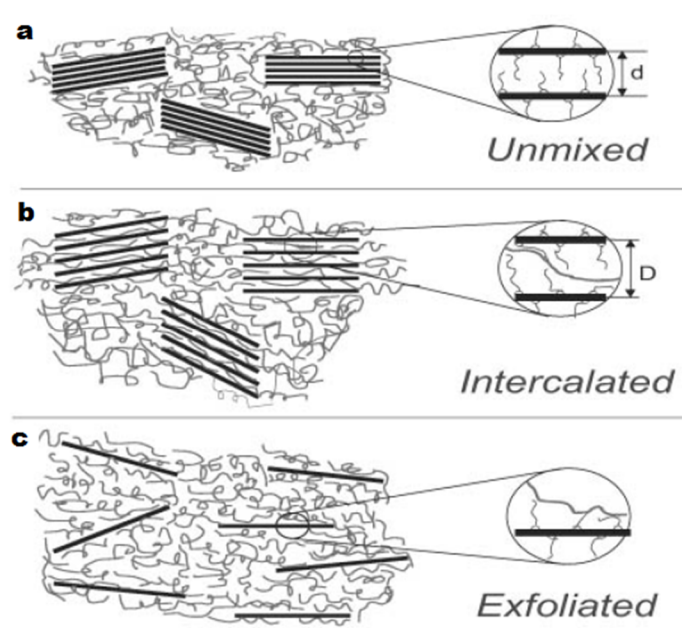
2.5 Polimer Nanokompozit Yapısı ve Sentez Yöntemleri

Polimer nanokompozit yapılarını anlatmak için en çok kullanılan nano-dolgu malzemesi tabakasal silikatlardır. Bu kısımda da tabakasal silikatlardan yararlanılarak örnekler verilmiştir. Tabakasal silikatların her bir tabaka kalınlığı ortalama 1nm'dir ve aspek oranları 10-1000 aralığında değışir. Polimer matris içinde homojen olarak dağılmış çok küçük miktardaki tabakasal silikat, geleneksel kompozitlere oranla polimer/dolgu etkileşimini sağlayabilecek çok büyük bir yüzey alanına sahiptir. Kullanılan bileşenlerin yapısına ve sentezleme yöntemine bağılı olarak, tabakasal kilin polimerle etkileşimi açısından üç çeşit kompozit yapısı elde edilebilir (Şekil 2.6) [31, 40].

- a. **Faz ayrımlı (phase-separated) kompozit yapısı:** Organik polimer ile inorganik kil (modifiye olmuş veya olmamış kil) bir araya geldiğinde, polimer moleküllerinin kil tabakaları arasında interkelyasyonunun olamaması nedeniyle, tabakalar birbirine yapışmış durumda aglomeratlar oluşturarak polimer matris içinde dağılır (Şekil-2.6a). Faz ayrımlı polimer-kil

kompozitlerinin özellikleri geleneksel mikro-kompozitlerin seviyesinde değerlendirilir [41].

- b. İnterkele (aralanmış tabakalı) nanokompozit yapısı:** İnterkele yapısı, kil tabakaları arasına, uzamış durumdaki bir veya bazı durumlarda daha fazla polimer zincirinin interkelasyonu ile meydana gelir. Sonuç olarak polimer ve inorganik tabakaların ardışık sıralanmasıyla düzenli çok tabakalı yapı oluşur. İnterkelasyon kil tabakalarının arasındaki mesafenin daha fazla açılmasını sağlar [40, 42] (Şekil 2.6b).
- c. Eksfoliye (delamine) nanokompozit yapısı:** Eksfoliye nanokompozit, kil tabakalarının birbirinden tamamen ayrıldığı ve polimer matris içinde farklı yönlerde yönelmiş biçimde bağımsız olarak dağılmasıyla elde edilir. Bu durumda polimer zincirleri kil tabakalarını, eğer tabakalar arasında hala bir düzen varsa, X-ışını difraksiyonu ile ölçülemeyecek mesafelere (80-100 Å) ayırır (Şekil 2.6c). Eğer bir kristal düzen yoksa, dolgu malzemesinin tamamen eksfoliye veya delamine olduğu söylenir [43].



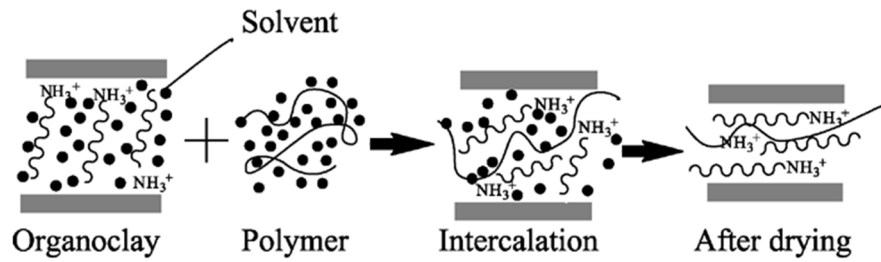
Şekil 2. 6: Polimer-tabakasal dolgu arasındaki olası kompozit yapıları: a) faz ayrımlı kompozit yapısı, b) interkele nanokompozit yapısı c) eksfoliye nanokompozit yapısı [24].

Özellikleri geliştirilmiş interkele ve eksfoliye tür polimer-kil nanokompozitlerin üretimi için büyük çaba harcanmaktadır. Polimer zincirlerinin kil galerilerine etkili bir şekilde girebilmesi; polimere ait polarlık, molekül ağırlığı, hidrofobisite, zincir

üzerindeki reaktif gruplar gibi karakteristik özelliklere bağlı olduğu gibi, kile ait yük yoğunluğu, modifikasyon yapısı, polarlık gibi özellikliklere de bağlıdır. Bu nedenle polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında değişik yaklaşımlar kullanılmaktadır [44, 45].

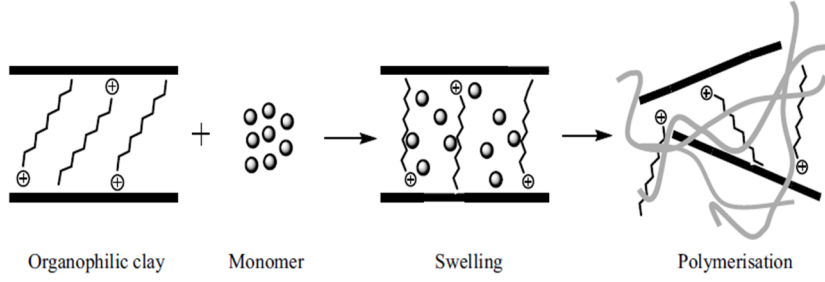
Genel olarak polimer-kil nanokompozit hazırlama yöntemleri; çözelti interkasyonu, *in-situ* polimerizasyon ve eriyik harmanlama olarak üç başlıkta incelenebilir:

Çözelti interkasyonu (“solution intercalation”): Bu yöntem polimer veya pre-polimerin çözünebildiği ve kil tabakalarının, nanotüplerin veya nano-silika gibi küresel geometrideki dolguların şişebildiği bir çözelti sistemine dayanmaktadır. Öncelikle nano-dolgunun su, toluen veya kloroform gibi bir çözücü içerisinde şişmesi/dağıtılması sağlanır. Diğer yandan polimerin çözünmüş durumda olduğu çözelti ve dolgu içeren çözelti karıştırıldığında, polimer molekülleri kil tabakalarının arasına interkele olarak tabakalar arasında bulunan çözücü molekülleriyle yer değiştirir [46]. Sonraki adımda çözücünün uzaklaştırılmasıyla interkele nanokompozit elde edilir (Şekil 2.7).



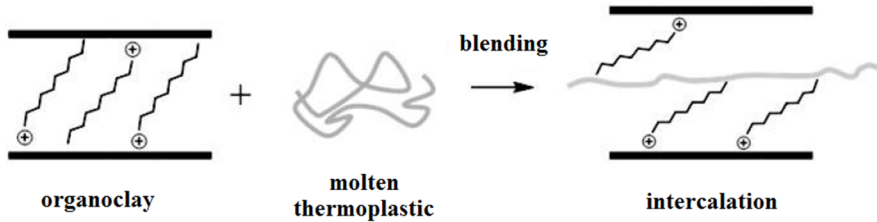
Şekil 2. 7: Çözelti interkasyonu ile nanokompozit sentezi [43].

***In-situ* Polimerizasyon (“eş-anlı polimerizasyon”)**: Bu yöntemde tabakasal, tüpsü veya küresel formdaki kil, sıvı monomer veya monomer çözeltisinde şişirilir/dağıtılır ve bu sayede monomer kil tabakaları varlığında polimerleştirilerek polimer moleküllerinin kil tabakaları arasına (tabakasal ve tabakalardan oluşmuş tüpsü geometrideki kil için) interkasyonu sağlanır (Şekil 2.8). Polimerleşme reaksiyonu, monomer-kil çözeltisinde dağıtılmış olan uygun bir başlatıcının ısı veya ışık ile aktif hale getirilmesiyle başlatılır [43].



Şekil 2. 8: *In-situ* polimerizasyon yöntemiyle nanokompozit sentezi [43].

Eriyik Harmanlama/İnterkelasyon (“melt Intercalation”): Eriyik interkalasyon; nano-dolgunun, erimiş haldeki termoplastik polimerle karıştırılması ilkesine dayanır (Şekil 2.9). Bu yöntemin, *in-situ* polimerizasyon ve çözelti interkalasyonu yöntemlerine göre büyük avantajları bulunmaktadır. Öncelikle eriyik harmanlama işleminde çevreye zarar verebilecek organik çözücüler bulunmamaktadır. Yöntemin diğer bir avantajı ise ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi endüstriyel uygulamalara uygun olmasıdır. Eriyik harmanlama, diğer iki yöntemde kullanılması mümkün olmayan polimerlerin kompozitlerinin hazırlanmasına da olanak sağlar[31].

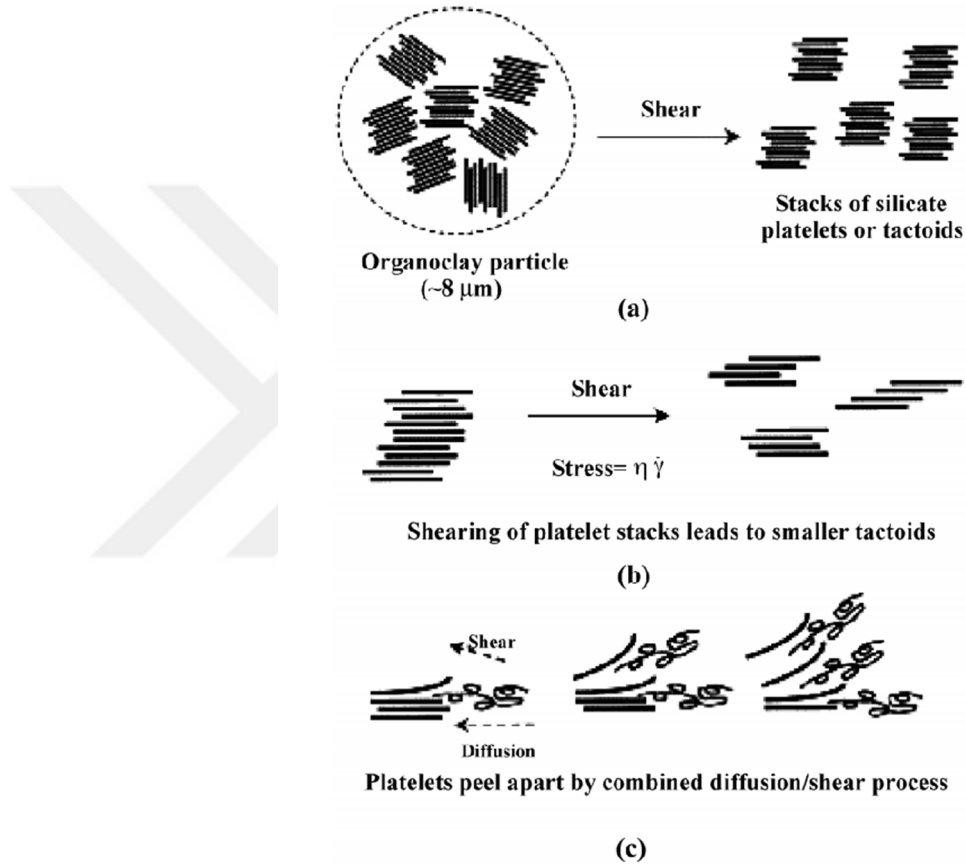


Şekil 2. 9: Eriyik harmanlama yöntemiyle nanokompozit sentezi [43].

Endüstriyel uygulamalar için büyük potansiyele sahip olan eriyik interkalasyon yöntemi son yıllarda endüstriyel açıdan da dikkatleri üzerine çekmektedir. Nanokiller boyutları itibariyle 8 µm civarında agregatlar veya yığın durumda bulunan kil plakalarından oluşurlar [43]. Eriyik harmanlama sırasında uygulanan gerilim, kil agregatlarını parçalar ve kayma gerilimi ile kil yığınları daha küçük boyutlara indirilir (Şekil 2.10). Ancak sadece mekanik hareketle yapılan dispersiyonun bazı kısıtlamaları bulunmaktadır. Kil tabakalarının birbiri üzerinden ayrılarak yığını terk edebilmesi için kil ile polimer arasında bir etkileşimin olması gereklidir. Bu

durumda gerekli karıştırma süresi uygulandığı takdirde bütün kil tabalarının tek tek dağılımı sağlanabilir.

Nanotaniciklerin farklı fiziksel yapıdaki polimer matrisler içerisinde dispersiyonu için en çok kullanılan ekipmanlar; sıvı reçineler için yüksek hızda harmanlama (high-shear mixer) ve üç silindri değıirmen (“three roll mill”), viskoz reçineler için Brabender karıştırıcı (dahili karıştırıcı) ve katı reçineler için çift vidalı ekstruder olarak sıralanabilir [24].



Şekil 2. 10: Dolgu tabakalarının kesme kuvveti etkisi ile birbirinden ayrılması mekanizması a) organokil aglomeratlarının daha küçük birimlere ayrılması b) Taktoidlerin kesme kuvvetiyle parçalanması c) Kil tabakalarının birbiri üzerinden ayrılması ve interkelyasyon oluşumu [47].

2.6 Uyumlaştırma Stratejileri

2.6.1 Kil yüzeyi modifikasyonu

Bu yöntem, inorganik (polar) kil yüzeyini organofilikleştirerek apolar polimer matris ile daha uyumlu hale getirmeyi kapsar. Genellikle alkilamonyum tuzları gibi kationik-organik surfektanların, kil yüzeyinde bulunan katyonlarla (örneğin Na^+) yer değiştirilmesi şeklinde uygulanır [31].

2.6.2 Matris modifikasyonu

Matris fonksiyonlandırılması: Bu teknikte az miktarda (0,5-2 %mol) polar fonksiyonel gruplar (maleik anhidrit, metil stiren, 3-hidroksil butilen stiren gibi) polimer zinciri boyunca rastgele eklenir [48]. Az miktardaki bu fonksiyonel gruplar polimerin ölçülebilir karakteristikleri olan kristalinite, erime noktası gibi özellikleri üzerine çok büyük bir etki yaratmamaktadır. Ancak bu yöntemde polimer üreticileri fonksiyonel grup içeren polimerlerin sentezlenmesi ile karşı karşıyadır ve bu durum bu teknolojinin yaygınlaşmasını yavaşlatmaktadır.

Bağlama ajanı kullanımı: Bu yöntem basit, ekonomik ve yaygın olarak kullanılan harmanlama ekipmanlarıyla uygulanabildiği için en gözde matris fonksiyonlama yöntemidir. Bağlama ajanları maleik anhidrit, hidroksil veya diğer fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş poliolefin oligomerlerdir. Bu malzemeler yapılarında buldukları polar gruplarla (-OH veya -COOH gibi) hidrojen bağı veya kil yüzeyinde bulunan oksijen yada negatif yüklü silikat tabakaları ile yaptıkları kimyasal bağlarla kil tabakaları arasına girerek interkele olurlar. Bununla birlikte bağlama ajanları uzun molekül zincirleri sayesinde polimer matrisle de uyumludurlar. Geleneksel polimer kompozitlerin üretiminde bağlayıcı ajan olarak aşılınmış poliolefinlerin kullanımı yaygındır. Bunların arasında maleik anhidrit ve akrilik asit aşıllı poliolefinler sahip oldukları reaktivlik ve kolay ulaşılabilirlikleriyle en dikkat çekici olanlarıdır [49, 50].

Matrisin apolar yapısını yenmek çok kolay olmadığı için bir çok araştırmacı hem matris modifikasyonu hem de kil modifikasyonunu birlikte kullanma yoluna gitmektedir [51, 52].

2.7 Polimerlerde Tokluk Tanımı

Malzemedeki mekanik gerilim altındaki kırılmaya karşı direnci arttırma işlemi toklaştırma olarak isimlendirilir. Tokluk, malzemenin deformasyon süresince kırılmadan önce absorpladığı enerjidir. Uygulamaya ve gerçekleştirilen teste bağlı olarak tokluk iki şekilde açıklanır. Bunlardan ilki, gerilim-gerinim eğrilerinin kopma noktasına kadar olan alanının integralidir. Gerilimin birimi kuvvet/alan ve gerinimin birimi uzunluk/uzunluk olduğu göz önünde bulundurulduğunda integralin birimi enerji/hacim olur. Bu nedenle tokluk, malzemenin birim hacmi başına absorpladığı enerjidir ve birimi Joule/m³tür. Diğer tokluk tanımı ise, malzeme üzerinde bulunan

bir çatlağın malzeme boyunca ilerlemesi için gerekli olan enerji miktarıdır. Kırılgan bir malzeme küçük bir plastik deformasyon uygulandığında çatlak büyümesi (“crack propagation”) ile kırılacaktır. Bu durumda tokluk, çatlağın büyümesi için gereken ve çatlak malzemenin yüzey alanının artması için gereken enerjidir, birimi joule/m²’dir. Tokluğun sayısal değeri deformasyon hızı ve sıcaklıkla değişim gösterir ve sıcaklık azaldıkça tokluk azalır. Deformasyon hızının tokluk üzerine etkisi daha kompleksir ve genel olarak tokluk değeri deformasyon hızı arttıkça başlangıçta küçük bir artış sergiler ve hızlı çatlak büyümesi sırasında daha düşük değerler alır. Polimerlerin tokluğu, çatlak büyüme açısından, 1-10 kJ/m² aralığında değerler almaya yatkındır. Malzemenin tamamı plastik deformasyona uğratıldığında birim hacim başına enerji dağılımı çok daha büyük değerler olan MJ/m³ gibi değerlere ulaşır. İki değer arasındaki bağlantı faktörü, çatlak büyümesinin polimer örnek üzerinde mikron kalınlığında bir katmanda gerçekleştiği göz önünde bulundurulursa, yaklaşık 10⁵ civarındadır [52].

2.8 Kauçuk Malzeme ile Toklaştırma Mekanizmaları

Birbirinden farklı toklaştırma mekanizmaları önerilmiş olsa da bu mekanizmaların hepsi kauçuk partiküllerinin camsı matris içerisindeki dispersiyonuna dayanmaktadır. Bu mekanizmalar; kauçuk partikülleri tarafından enerji absorpsiyonu, kauçuk –matris arayüzeyinde ayrılma (debonding), matriste ince/kılcal çatlak oluşumu ve kayma verimi/deformasyonu (“shear yielding”) olarak sayılabilir [53].

2.8.1 Kauçuk partikülleri tarafından enerji absorpsiyonu

Kauçuk partiküllerinin enerji absorpsiyonu ile polimerlerin tokluğunu arttırabileceği düşüncesi ilk kez Merz, Claver ve Baer tarafından önerilmiştir [54]. HIPS (antişok polistiren) ile yaptıkları araştırmada; malzemenin deformasyonu sırasında hacim artışı ve gerilim beyazlaması olduğunu belirlemişler ve bu durumu malzeme de oluşan çok sayıda mikro-çatlak ile ilişkilendirmişlerdir. Stiren-bütadien kopolimer fibrillerinin oluşan çatlağın kırık yüzeyi boyunca köprüleme yaparak çatlak büyümesini engellediği öne sürülmüştür. Bu durum, aynı hacime sahip polistirene göre HIPS polimerinde daha çok enerji absorplanmasına neden olmuştur. Absorplanan enerji miktarı camsı matrisin kırılması için harcanan enerji ve kırılma sırasında kauçuk partikülleri tarafından yapılan işin (“work to break”) toplamıdır.

Kunz-Douglass, Beaumont ve Ashby, benzer bir mekanizmayı kauçuk ile modifiye edilmiş epoksi için öne sürerek, gerilme sırasında kauçuk partikülleri tarafından depolanan elastik enerjinin partiküller kırıldığında tersinmez olarak dağıtıldığını belirtmişlerdir [55, 56].

Bu teorilerin dezavantajı öncelikli olarak matrisi değil kauçuk fazı göz önünde bulundurmalarıdır. Ancak, kauçuk fazın deformasyonu ile ilişkili enerji, gözlenen yüksek darbe enerjisinin çok küçük bir miktarına karşılık gelmektedir [57]. Bu nedenle bu mekanizma çok-fazlı polimerlerin toklaştırılmasında küçük bir role sahiptir. Diğer toklaştırma mekanizmaları matrise ait ve kauçuk varlığında gelişen deformasyonları göz önüne almaktadır.

2.8.2 Matriste ince/kılcal çatlak oluşumu

Deformasyon sırasında, matris içinde lokal sünme veya gerilme bölgelerinde meydana gelen ince ve birbirine bağlı mikron boyuttaki çatlakların oluşumu (“crazing”) ile de enerji harcanması sözkonusudur. Kauçuk partikülleri kılcal çatlak başlangıcı ve büyümesini kontrol eder [58]. Kılcal çatlaklar, uygulanan çekme gerilimi altında, genel olarak kauçuk partiküllerinin ekvatoruna yakın konumda (en yüksek triaksiyel gerilimin meydana geldiği konum) bulunan en yüksek asal gerinim (principal strain) noktasında oluşmaya başlar ve uygulanan gerilime dik olarak ilerler. Çatlak büyümesi bir başka kauçuk partikülü ile karşılaşılması durumunda sonlanır bu nedenle daha büyük çatlakların oluşumu engellenir. Sonuç olarak, kauçuk partiküllerinin varlığı nedeniyle az sayıdaki büyük çatlak oluşumu yerine çok sayıda küçük çatlak oluşur. Çok fazlı malzemelerde göreceli daha büyük bir hacimde yoğun kılcal çatlak oluşumu çekme ve darbe testlerinde yüksek enerji absorpsiyonuna neden olur. Optik ve elektron mikroskobu çalışmaları, kılcal çatlak oluşumunun genellikle kauçuk partiküllerinden başladığını gösterirken, kılcal çatlak oluşumu, büyümesi ve partikül etrafındaki kırılmaları detaylı olarak incelemeye olanak sağlamaktadır.

Kılcal çatlaklar, çevresine göre daha düşük refraktif indekse sahip olmaları nedeniyle her ne kadar normal çatlaklara benzeseler de, birbiriyle bağlantılı boşluklu ağ yapısı (“void network”) içerisinde çatlağa dik doğrultuda fibriller içerirler. Polimer ağ içerisinde oluşan fibriller, fibril doğrultusuna paralel ve yüksek oranda yönlendirilmiş zincirlerden oluşur. Kılcal çatlak ucu ilerledikçe kılcal çatlak, çatlak yüzeyinden daha fazla polimer çekerek genişler. Göreceli olarak güçlü fibriller, kılcal çatlakları

yük taşıyabilir kılar ve bu yönüyle kılcal çatlaklar, normal çatlaklardan farklıdır. Kılcal çatlaklarda bulunan fibrillerin kopması ile oluşan boşluk normal çatlağa dönüşebilir ve kritik boyuta oluşan çatlak ilerleyerek malzemenin kırılmasına yol açabilir [59].

Kılcal çatlak oluşumu nedeniyle kırılan polimer matrislerdeki optimum kauçuk partikül boyutu deneysel olarak 1-5 μ m olarak belirlenmiştir. Donald ve Kramer [60], HIPS ile yaptıkları çalışmada kılcal çatlak oluşumunun nadir olarak 1 μ m'nin altındaki partikül boyutlarından başladığını belirlemişlerdir ve kauçuk partiküllerden kılcal çatlak başlamasıyla ilgili iki kriter önermişlerdir;

- 1) Kauçuk partikül üzerindeki başlangıç elastik gerilim konsantrasyonu, statik çatlak ucundaki gerilim konsantrasyonunu aşmalıdır,
- 2) Bu kritik gerilimin üzerinde bulunduğu mesafe partikülden camsı matrise doğru en az üç fibril aralığını geçmelidir.

Partikül etrafındaki gerilim alanı partikül boyutundan bağımsızdır ancak gerilimin büyüme derecesi partikül boyutuyla artar. Bu nedenle ikinci kriter, küçük kauçuk partiküllerinin kılcal çatlak oluşturma kabiliyetinin olmadığını açıklar.

Katı dolguların da, kılcal çatlaklar oluşturarak kırılma polimerlerin tokluğunu geliştirebildiği raporlanmıştır. Uygulanan gerilim altında, katı tanecikler polimer matris için çekme gerilim konsantrasyonu oluştururlar ve deforme olamadıkları için matristen ayrılırlar ("debonding"). Ancak, katı taneciklerle matris arasındaki adhezyon sınırlı olduğu için, kauçuk partikülleriyle karşılaştırıldığında, katı tanecikler kılcal çatlak oluşturma ya da çatlak sonlandırma açısından daha etkisizdir ve bunun sonucu olarak matrise tokluk kazandırmaları zayıftır [53].

Bir çok kauçuk ile toklaştırılmış polimerde kılcal çatlak oluşumu ve kayma verimi/deformasyonu eş zamanlı olarak oluşabilir. Ancak bu iki mekanizmanın sistemin tokluğuna verdikleri katkı; kauçuk partiküllerinin boyutu ve dağılımı, kauçuk partiküllerinin konsantrasyonu, test hızı ve sıcaklık gibi değişkenlere bağlıdır[53].

2.8.3 Lokal kayma deformasyonu

Akma verimi/deformasyonu (shear yielding), en önemli kauçuk toklaşma mekanizmalarından biridir. Akma verimi, lokal kayma bantları olarak genellikle elastik deformasyona ek olarak oluşur. Bu mekanizma sadece enerji absorpsiyon

süreci olarak davranmakla kalmayıp, kayma bandları kılcal çatlak ilerlemesi ve çatlak büyümesine karşı bariyer olarak davranır ve böylelikle malzemenin kırılmasını geciktirir.

Matrisin kauçuk ile toklaştırılmasında akma verimini ilk kez Newman ve Strella önermiştir [61]. Poly(akrilonitril-bütadien-stiren) (ABS) ile gerçekleştirilen çalışmada, çekme testi boyun oluşumu (necking), soğuk çekme (drawing) ve oryantasyon sertleşmesi, matrisin lokal plastik deformasyonu ile birlikte kauçuk partiküllerin çevresinde olduğu görülmüştür. Burada kauçuk partiküllerinin fonksiyonu, matris içerisinde lokal serbest hacmi arttıracak şekilde yeterli triaksiyel gerilim oluşturması ve bunun sonucu kayma verimi başlatması ve matrisin çekmesini (drawing) sağlamaktır. Ancak bu görüş, kauçukla toklaştırma karakteristiği olan gerilim beyazlamasını (“stress whitening”) açıklamaz ve gerçekte triaksiyel gerilim kılcal çatlak oluşumunu ve kayma veriminden çok kırılma kırılmayı destekler [53].

Daha ileri çalışmalar, kayma verimi ile deforme olan sistemlerin mikro-mekanizmalarının detaylarını anlamayı sağlamıştır. Başlıca toklaştırma mekanizmaları kauçuk partiküllerinin kaviteasyonu ve matrisin kayma verimi olarak düşünülür. Ancak, kaviteasyonun mu yoksa kayma veriminin mi daha önce gerçekleştiği tam olarak bilinmemektedir. Ancak genel olarak kayma veriminin kaviteasyonu takip ettiği kabul görmektedir. Kauçuk partiküllerinin kaviteasyonu, gerilim beyazlamasını açıklayabilmektedir. Kaviteasyon sırasında genişleyen boşluklar ışık saçılmasını artırır bu durum görülen gerilim beyazlamasına yol açar. Kaviteasyonu kayma verimi başlangıcı takip eder, çünkü kaviteasyon sırasında kauçuk partikülleri üzerinde biriken hidrostatik gerilim akma gerilimini azaltacak şekilde lokal olarak salınır. Kaviteasyondan sonra triaksiyel gerilim kaybolur ve matris düzlemsel gerilim altındaymış gibi davranmaya başlar. Kılcal çatlak oluşumu triaksiyel durumda daha kolay gerçekleşirken, kayma verimi deformasyonu biaksiyel gerilim durumunda daha kolay gerçekleşir. Kauçuk partiküllerinin kaviteasyonu ile oluşan boşluklar sonraki süreçte gerilim konsantrasyon bölgesi olarak davranır. Her ne kadar kauçuk partiküllerinin kaviteasyonu enerji absorpsiyonu sağlasa da, asıl enerji absorpsiyon mekanizması matrisin gerçekleştirdiği kayma verimidir [53].

2.9 Tokluğu Etkileyen Faktörler

Kauçuk ile toklaştırılmış polimerlerde, genellikle tokluk üzerinde matris önemli bir rol oynar. Bazı matrisler düşük dolaşıklık (entanglement) yoğunluğuna sahip oldukları için kılcal çatlak oluşturmaya yatkındır. Kılcal çatlak (“crazing”) oluşturan polimerlerde, kılcal çatlakları kararlı kılmak için yüksek molekül ağırlığına ihtiyaç duyulur. Yüksek dolaşıklığa sahip polimerler kayma bandı oluşturarak deforme olmaya yatkındır. Yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler genel olarak düşük molekül ağırlıklı polimerlere göre daha toktur [62].

Kauçuk partikül boyutlarının tokluğa etkisi üzerine bir çok çalışma yapılmıştır. 5 mikron üzerindeki kauçuk partikülleri, çatlak ucundaki gerilim alanı ile etkileşime girmek için çok büyüktür. 100 nm'nin altındaki kauçuk partikülleri ise etkili bir kavitasyon için çok küçüktür [63, 64].

Kauçuk konsantrasyonunun tokluk üzerine etkileri incelendiğinde bazı çalışmalarda partikül arasındaki mesafe etkisinin kurulabilmesi için, özellikle yarı-kristalin polimerlerde, en az miktarda kauçuğa ihtiyaç olduğu belirtilmiştir [65-67]. Diğer polimerlerde ise tokluğun kauçuk miktarıyla doğrusal olarak arttığı görülmektedir. Çok yüksek kauçuk miktarlarında ise mikro çatlak ve kayma bandı oluşturabilecek miktarda matris bulunmadığı için tokluk azalmaktadır.

Kullanılan kauçuğun çeşidi de tokluk üzerindeki önemli parametrelerden biridir [68, 69]. Kauçuk tipinin etkisi, kauçuk partiküllerinin kavitasyon mukavemeti ile alakalıdır. Bununla birlikte kauçuk tipi ile blend morfolojisinin ve matris-partikül arasındaki arafazın da değişeceği unutulmamalıdır.

Polimer matris-kauçuk partikül arayüzeyinin tokluk üzerine olan etkisi incelendiğinde; bazı araştırmacılar arayüzey güçlendikçe tokluğun arttığını vurgularken, bazı araştırmacılar difüze olmuş bir arafaz oluşumu durumunda tokluğun arttığını belirtmiştir [70, 71]. Bununla birlikte diğer araştırmacılar arafazın kauçuk partikülleri etrafındaki matris genişlemesini kontrol edebildiğini raporlamıştır.

Blend morfolojisinin, kauçuk ile toklaştırılmış polimerler üzerine olan etkisi de incelenmiştir. Tokluğun geliştirilebilmesi için kauçuk fazın iyi bir dağılım sergilemesi gerekmektedir. Mikro boyutta segregasyon oluşumu tokluk artışına katkıda bulunabilmektedir [72].

2.10 Polipropilenin Kauçuk ile Toklaştırılması

Polipropilen-kauçuk blendlerinin toklaştırma mekanizmaları üzerine yapılan çalışmalar genel olarak dört başlık altında toplanır: 1) morfolojik yapı-darbe mukavemeti özelliği ilişkisi, 2) malzeme içeriği, şekli, boyutu ve boyut dağılımının tokluğa etkisi, 3) fazlar arası adhezyon ve uyumluluğun etkisi, 4) polimer işleme ve test koşullarının etkisi [73].

2.10.1 Morfolojik yapı-darbe mukavemeti özelliği ilişkisi

Polimer blend ve kompozitlerin özellikleri, özellikle matris ve dolgu arasındaki arayüzey morfolojisi olmak üzere malzemelerin ölçüm yapılan şartlar altındaki mikro-morfolojik yapısı ile ilişkilidir. PP-kauçuk blendlerinin morfolojisi sürekli faz ve kesikli faz arasındaki uyumlulukla yakından alakalıdır [74]. Bununla birlikte, kristalin polimerlerde işleme ve şekillendirme koşulları morfoloji üzerinde büyük etkiye sahiptir. Örneğin, PP'in yüzey (skin) ve çekirdek (core) bölgeleri enjeksiyonla kalıplama sonrası kristallenme ve moleküler oryantasyon nedeniyle farklı morfolojiler sergilemektedir [75]. Van der Wal ve grubunun PP/EPDM blendinin darbe direnci özelliğini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemişlerdir ve matris kristalliğinin ve darbe direncinin matris izotaktisitesiyle değiştiğini belirlemişlerdir [76]. Polimer-kauçuk blendleri üzerine yapılan çalışmalar zincir yapısı, faz morfolojisi ve tokluk arasında doğrudan bir ilişki olduğunu göstermektedir. Matris içerisinde dağılmış durumda bulunan kauçuk, polimer matrisin enerji dağıtım özelliğini artırarak tokluk sağlar ve tokluk verimliliği kauçuk fazın morfolojisi ve matrisin zincir yapısıyla değişir [73].

2.10.2 Malzeme içeriği, şekli, boyutu ve boyut dağılımının tokluğa etkisi

PP-kauçuk blendlerinde içerik, şekil, boyut ve boyut dağılımı malzemenin mikro-morfolojisiyle ilişkili olan ve tokluk üzerine önemli etkileri olan faktörlerdir. Jang ve grubu kauçuk partikül boyutunun PP matris üzerinde kılcal çatlak oluşumunu incelemiştir. Sonuçlar, küçük boyutlara sahip kauçuk partiküllerinin büyük partiküllerle karşılaştırıldığında daha tok ve sünek olduğunu göstermiştir [77]. Bu durum, büyük olasılıkla matrisin mikro çatlak ve/veya kayma verimi oluşturma özelliğinin küçük partiküllerde daha etkili olmasından kaynaklanmaktadır. Pukanszky ve çalışma grubu, PP-EPDM ile yaptıkları çalışmada kopmada uzama değerlerinin artan kauçuk partikül boyutu ile azaldığını raporlamışlardır [78]. Diğer

yandan, kauçuk partikül boyutunun artması kavite oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle polimer-kauçuk blendlerinde optimum bir kauçuk partikül boyutu bulunmaktadır. Bununla birlikte, partikül kırılması, koelesans (“coalescence”) ve olası matris degradasyonu da kauçuk boyutunu etkilemektedir. Polimer-kauçuk blendlerinde darbe tokluğu elastomer miktarı arttıkça artmaktadır. Van der Wal ve çalışma grubu PP-EPDM blendlerinde elastomer miktarı ile PP matrisin darbe tokluğunun arttığını raporlamışlardır [79].

2.10.3 Fazlar arası adhezyon ve uyumluluğun etkisi

Kompozit malzemelerde, matris ve dolgu arasındaki arayüzey adhezyonu sadece çekme mukavemetini değil aynı zamanda darbe dayanımını da etkiler. Fazlar arasındaki uyumluluk arayüzeyi etkilemekle birlikte dağılan fazın boyut ve dağılımını ve dağılan fazın sürekli faz içerisindeki düzenliliğini de etkiler. Örneğin poliamit-PP blendlerinde, SEBS-g-MA kullanıldığında, elastomer partiküller poliamit sürekli faz içerisinde düzenli bir şekilde dağılır ve PP ince bir elastomer tabakası tarafından sarılır (çekirdek-kabuk yapısı, “core-shell structure”). Bu durumda fazlar arasındaki uyumluluk arttığı için blendin çekme mukavemeti ve sünekliliği gözle görülür şekilde artar [80]. Diğer taraftan, polimer-kauçuk blendlerinde toklaştırma mekanizmaları matris ve dolgu arasındaki arayüzey adhezyonu ile ilişkilidir. Güçlü arayüzey etkileşimine sahip polimer-kauçuk blendlerinde kılcal çatlak oluşumu, baskın tokluk mekanizması iken, zayıf arayüzey etkileşimine sahip blendlerde kayma verimi mekanizması baskındır [73].

2.10.4 Polimer işleme ve test koşullarının etkisi

Polipropilen kristalin bir termoplastik polimerdir ve kristalinite, kristal boyutları ve moleküler oryantasyon derecesi gibi mikro-morfolojik özellikleri işleme parametrelerine (sıcaklık, sıcaklık gradiyenti, akış hızı, basınç vb.) önemli derecede bağlıdır. Bu nedenle işleme koşullarının polimer kompozit ya da blendin mekanik özellikleri üzerine etkisi çok büyüktür. Örneğin, kalıplanmış test çubuklarının yüzeyi ve iç bölgelerinden alınan tabakaların mekanik özellikleri birbirinden çok farklıdır. Kauçuk partikülleri ile modifiye edilmiş PP’de ise işleme şartlarının mikro-morfolojik yapı üzerine etkileri çok daha kompleksdir [73].

İşleme koşullarının dışında test koşulları da PP kompozit veya blendlerinin mekanik özellikleri üzerine büyük etkiye sahiptir. PP, çentikli darbe koşullarında sıcaklık

artışıyla çok belirgin bir kırılma-sünek geçişi sergiler. PP'nin kristallik derecesi arttıkça bu sıcaklık değeri daha yüksek sıcaklıklara kayar. PP-kauçuk blendlerinde plastik deformasyon mekanizmaları test hızına ve sıcaklığa bağlıdır; yüksek hız ve düşük sıcaklıklarda kılcal çatlak oluşumu baskınken, yüksek sıcaklık ve düşük deformasyon hızında kayma verimi mekanizması baskındır [81]. Kauçuk partikülleri kılcal çatlak ve kayma verimi oluşumuna katkı yapmakla birlikte, PP'in kırılma direncini, kristal yapısını değiştirerek (sferülit boyutlarını küçülterek) de arttırabilir[82].

2.11 Polimer Nanokompozitlerde Tokluk Mekanizmaları

Polimerlerin mekanik özelliklerini geliştirmek için ikinci bir faz olarak dolgu kullanılması hem bilimsel hem de endüstriyel açıdan dikkatleri üzerine çekmiştir. Son yıllarda, polimerlere ait özellikle sertlik, mukavemet ve tokluk gibi mekanik özelliklerin optimizasyonunda nanomodifikasyon en uygun yöntem olarak görülmektedir.

Nanokompozitlerin, geleneksel mikro-kompozitlere göre en önemli avantajı özellik gelişiminin çok az miktarda dolgu ile sağlanabiliyor olmasıdır. Nanodolgu-modifiye polimerlerin bu üstün özelliklerinin kaynağı, nano boyutta büyük enerji dağılımına olanak sağlayan mekanizmaların oluşmasıdır. Hangi kırılma mekanizmasının baskın olduğu ise nano dolgunun çeşidine, morfolojisine ve dolgunun fonksiyonlandırılmasına bağlıdır. Nanokompozitlerde görülen kırılma mekanizmaları ölçeklerine göre genel olarak mikro-mekanizmalar (aglomerat veya büyük tanecikler varlığında) ve nano-mekanizmalar (nano dolguların iyi dispersiyon gösterdiği durumlarda) olarak ikiye ayrılabilir [83].

2.11.1 Dolgu boyutuna (mikro/nano) bağlı tokluk mekanizmaları

Nanokompozit malzemelerde mikro ölçek veya nano ölçekli hasarların başlangıcı, büyümesi ve enerji absorpsiyonu konuları karmaşıktır ve etkili toklaştırma mekanizmalarının açık ve kesin şekilde sınıflandırılmaları zordur. Nanokompozitlere ait kırılma mekanizmaları öncelikle malzemenin deformasyonunun başladığı ilk aşamadaki ölçeğine göre ayrılmalıdır ve bu durum doğrudan nanodolgu dispersiyonu gibi malzemenin morfolojisi ile ilgilidir. İkinci faz olan nanodolgunun, boyutlarına göre ve matris içerisinde iyi dispersiyonuna veya

yığınlar şeklinde dağılmasına göre takviye özellikleri değişir. Çatlak defleksiyonu (“crack deflection”) ve çatlak iğneleme (“crack pinning”) gibi tokluk mekanizmaları sadece yeterli boyuta sahip dolgu agregatlarının bulunduğu durumlarda gerçekleşir ve tek bir nano boyutlu takviye edici çatlak önünde defleksiyon ve iğneleme yapma kabiliyetine sahip değildir. Bununla birlikte, düzenli bir dağılım gösteren nanodolgunlar, birim hacimde çok büyük bir yüzey alanı oluşturarak bileşenlerden farklı özelliklere sahip bir arafaz tabakası oluşturarak nano boyut etkisini en üst düzeye çıkarır. Arafaz, matris ile nanodolgu arasında moleküler etkileşimden kaynaklı olarak enerji absorpsiyonuna ve dolayısıyla tokluğa çok büyük katkı sağlayabilir. Mikron boyuttan nano boyutlu dolgulara gidildikçe arafazda enerji dağılımının miktarı artar ve birim hacime düşen yüzey alanı arttıkça etki yükselir[84, 85].

2.11.1.1 Mikro-mekanizmalar

Çatlak defleksiyonu: Çatlak ilerlemesi ile mikro boyutlu dolgu yığınlarının mekanik etkileşimi, çatlak ilerleme yönünü değiştirmesine ve düzlemsel olmayan çatlak büyümesine yol açabilir. Bu tokluk mekanizması literatürde çatlak defleksiyonu olarak isimlendirilir. Defleksiyon, eğme (“tilting”) şeklinde düzlem içinde yada bükme (“twisting”) şeklinde düzlem dışında gerçekleşebilir. Çatlak defleksiyonu sırasında yüksek miktarda enerji absorplanır ve dolayısıyla malzemenin kırılma tokluğu artar. Bu mekanizmanın varlığı toplam kırık yüzey alanı ve kırık yüzeyinin pürüzlülüğü ile belirlenir [86].

Çatlak iğneleme: Çatlak iğneleme, mikron boyutlu sert taneciklerle takviye edilmiş polimerler için öne sürülen bir mekanizmadır. Bu mekanizmanın temel düşüncesi, çatlak önünün, sert ve matrise iyi bağlanmış tanecikler nedeniyle ilerleyememesine dayanır. Çatlak büyümesi sert bileşenle karşılaştığında tutunur ve tanecikler arasında eğilir, daha sonrasında çok sayıda ikincil çatlaklar meydana gelir. İkincil çatlaklar tanecikleri aştıktan sonra birleşerek kırılma basamağını oluşturur [87].

Mikro çatlak ve matris deformasyonu: Yüksek oranda eksfoliye olmuş killerin mekanik analizleri, kil tabakalarının gerilim birikme noktaları gibi davranarak etrafını saran polimer üzerinde büyük mikro çatlaklar oluşturabildiğini göstermiştir. Zhang ve çalışma grubu, epoksi nanokompozitlerde birbirine çok yakın bireysel nano taneciklerin bulunmasının, çapraz bağlanmamış zayıf ve çukur (“dimple”)

oluşumunu tetikleyen bölgelerin oluşmasına neden olabildiğini raporlamışlardır [88]. Bununla birlikte çatlak başlangıç ve büyüme bölgelerinde gördükleri kıvrımlı nehir benzeri çizgilerin, çatlak ucunun körelmesi ile ilgili olabileceğini vurgulamışlardır.

2.11.1.2 Nano-mekanizmalar

Nano tanecik içeren polimer kompozitlerde en önemli tokluk mekanizmasının tanecik ayrılması (“debonding”) olduğu düşünülmektedir. Bunun nedeni tanecik ayrılmasının, daha büyük enerji absorplama kabiliyetine sahip olan plastik akma, tanecik ayrılması ile oluşan boşlukların genişlemesi ve matris kayma deformasyonu gibi mekanizmaları tetikleme özelliğinin olmasıdır. Hsieh ve çalışma grubu, epoksi/silika nano tanecik içeren kompozitler üzerine yaptıkları analizlerde nanotaneciklerin etrafında oluşan büyük boşlukların nano taneciklerin ayrılmasını takip eden plastik akma ve boşluk büyümesiyle oluştuğunu raporlamışlardır [89].

Nano-dolgu ve matris arasında kimyasal çapraz bağ ya da supramoleküler bağ oluştuğu zaman, sertlik ve akma dayanımı artar, yük transferi için gerekli kritik uzunluk azalır ve böylelikle enerji dağıtımına katkı sağlanır. Hem van der Waals kuvvetleri hem de kovalent bağlar akma dayanımını ve adhezyon kuvvetlerini arttırır. Özellikle polimer moleküllerinin zincir hareketleri yük transferini geliştirir. Bağlı olmayan arayüzeylerde ise adhezyon enerjisi elektrostatik ve van der Waals kuvvetleri tarafından sağlanır. Eğer taneciğin yüzeyi fonksiyonlandırılırsa, tanecik ve matris arasında daha fazla polimer molekülünün tanecik yüzeyinden etkilendiği ve her iki bileşenden farklı özelliğe sahip bir arafaz oluştuğu bilinmektedir. Oluşan arafazın kalınlığı ve taneciğin kendi çapının toplamı matristen ayrılan (“debonding”) parçacığın gerçek çapını verir ve artan çap yüksek enerji absorpsiyonuna katkıda bulunabilir. Matris ile dolgu arasındaki kuvvetli arafaz sadece plastik deformasyonu arttırmakla kalmaz bununla birlikte kırık yüzey alanını genişletir ve kırılma tokluğunu arttırır [90].

Nano tanecik ayrılması ve kırılma önemli enerji absorpsiyon mekanizmaları olsalar da diğer mekanizmalar da göz önünde bulundurulmalıdır. Taneciğe bağlı olan geometri, malzeme özelliği, sayı ve dispersiyon gibi özelliklerdeki değişimler kırılma modunu ve enerji absorpsiyon mekanizmasını değiştirmektedir. Çatlak iğneleme (“crack pinning”) çatlak açılmasından büyük sert tanecikler için uygun bir mekanizmadır ve nano tanecikler için bu mekanizmanın etkisi çok küçüktür [91].

Köprüleme (“bridging”) sadece çekme doğrultusu, dolgunun eksenine paralel olduğunda gerçekleşir. Çatlak, dolgu yönüne dik ilerlemeli ve dolgunun her iki ucunda adhezyon kuvvetli olmalıdır. Mikro çatlaklar matristeki gerilimin çekme mukavemetinden büyük olduğu durumlarda gerçekleşir. Tanecikler, etrafını saran matriste gerilimi yükseltebilir ve mikro çatlak oluşumuna neden olabilirler. Çatlak büyümesi; matrisin veya arafazın veya dolgunun kırılması için gereken minimum enerji ile belirlenir. Nanodolgular, kompozit içerisindeki gerilimin dağılımını değiştirerek çatlak defleksiyonuna ve mikro çatlak oluşumuna sebebiyet verebilir[90].

Büyük tanecikler veya taneciklerin oluşturduğu yığınlar çatlak büyümesinin durdurabilir ve iğneleme mekanizması oluşturabilir. Eğer interkele nano-tabaka, çatlak ucundaki plastik bölgeden daha büyükse çatlak açılması, çatlağın ucunda bulunan tabaka nedeniyle engellenebilir. İnterkele nanokompozitlerde çatlak büyümesi için gerekli olan enerji eksfoliyasyon nanokompozitlerden daha yüksektir [92].

2.12 Nanokompozitlerin Enerji Absorpsiyonu için Kullanımları

Yüksek enerji absorplama kabiliyetine sahip nanokompozitler genel olarak koruyucu zırh, sönümlenme kontrolü, çarpışmaya dayanıklı yapılar ve malzeme hafifletme uygulamalarında kullanım potansiyeline sahiptir. Otomotiv [93] ve havacılık [94] gibi pratik uygulamalarda kullanılan nanokompozit veya nano takviyeli konvansiyonel kompozitlerin bazı temel ihtiyaçları karşılamaları gerekir;

- a) Nano takviye edicilerin büyük miktarlarda ve ucuz bir şekilde elde edilebiliyor olması gerekmektedir. Örneğin, nano killer ucuzdur ve yaygın olarak mevcuttur.
- b) Yük taşıyan komponentlerde ağırlık ve kalınlık azaltılması için nanokompozitlerin veya nano takviyeli geleneksel kompozitlerin spesifik mukavemet, spesifik modül ve spesifik absorpsiyon değerlerinin konvansiyonel kompozitlerden yüksek olması gerekir.

Çok fonksiyonluluk bir gereksinim olmasa da, bir çok uygulama da nanokompozit kullanılmasının doğal bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Karbon nanotüp, karbon nano fiber ve nano killer Japonya’da havacılık endüstrisinde kullanılmaktadır [95].

Yüksek nükleasyon verimine sahip olan nano killer hücre yoğunluğunu arttırmaları ve hücre boyutlarını küçültmeleri nedeniyle nano hücreli köpük üretiminde

kullanılmaktadır. Nano hücreli köpükler hafif ve yüksek mukavemete sahip malzemelerdir ve kompozit sandviç paneller gibi yapısal malzemelerde kullanılmaktadır. Sintaktik köpükler genel olarak marin ve havacılık yapısal uygulamalarında kullanılmaktadırlar [96, 97].

Nanokompozitler, özellikle katmanlı konfigürasyon şeklinde sivil zırh malzemesi olarak kullanım potansiyeline sahiptir. Zırh malzemelerinde darbe dayanıklılığı ve optik transparanlığın bir arada olması ilgi çekmektedir. Çok küçük boyutlara sahip ve çok düşük miktarlarda kullanılan nano tanecikler bu durumu imkanı kılabilir. Bu malzemeler için en önemli uygulama alanları askeri taşıma araçları ve uçakların camları düşünülebilir. İsveç savunma araştırma ajansı, savunma uygulamaları için ihtiyaç duyulan malzeleri şu şekilde sıralamıştır: 1) yüksek mukavemetli nanotüp takviyeli polimer fiberler (balistik koruma), 2) şok absorpsiyonu, akustik absorpsiyon ve araç koltukları (yanmazlık özelliği ile birlikte) için gözenekli nanokompozitler, 3) havacılık ve diğer uygulamalar için mikro-dalga absorpsiyonu yapabilen malzemeler, 4) havacılık uygulamaları için darbe/hasar dayanımlı karbon fiber takviyeli polimerler [90].

Çeşitli araştırmacıların yaptıkları çalışmalar, geliştirilmiş vibrasyon sönümleme özelliğine sahip nanokompozitlerin pratik uygulamalar için hazır olduğunu göstermektedir [98]. Çarpışma enerjisinin yönetiminin geliştirilmesi için nano-takviye kullanımı otomotiv ve hava araçları uygulamaları için büyük potansiyel teşkil etmektedir [99].

2.13 Polimer-Kil Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Nanokompozite ait özelliklerin gelişimi dolgunun polimer matris içindeki nanometrik dağılımı ile doğrudan ilişkilidir. Bu durumda dolgunun kompozit içindeki eksfoliasyonunun ya da interkalasyonunun belirlenmesi önem teşkil etmektedir. Dolgunun nanokompozit içindeki dağılımının dolayısıyla nanokompozit yapısının aydınlatılmasında kullanılan yöntemler/cihazlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- XRD (X-Işını Kırınımı/Difraksiyon) Analizi
- TEM (Geçirimli Elektron Mikroskop) Analizi
- AFM (Atomik Kuvvet Mikroskop) Analizi
- SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) Analizi

Polimer nanokompozitlerin, ısı, mekanik, kimyasal yapı analizi ve optik gibi diğer özelliklerini saptamada aşağıdaki yöntemler/cihazlar kullanılmaktadır.

- TGA (Termogravimetrik analiz)
- DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetre) Analizi
- Yanmazlık özellikleri (Konik kalorimetre ve UL 94)
- Statik Mekanik (Çekme, Esneklik, Basma mukavemetleri ve modülleri, darbe dayanımı, sünme direnci) Analizler
- DMA (Dinamik mekanik analiz)
- NMR (Nükleer manyetik rezonans) analizi
- Optik mikroskobu

Polimer nanokompozit yapısının karakterizasyonu ve bazı performans özelliklerini bulmada kullanılan başlıca yöntemlerden aşağıda bahsedilmiştir.

2.13.1 X-Işını Difraksiyonu(XRD)

X-ışını difraksiyonu, malzemenin kristalografik yapısı, kimyasal kompozisyonu ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi veren çok kullanışlı bir yöntemdir. Temel olarak geniş açı X-ışını saçınımı (WAXS) ve küçük açı X-ışını saçınımı (SAXS) olmak üzere iki difraksiyon metodu vardır. X-ışını difraksiyonu olarak da isimlendirilen WAXS çok fazlı sistemlerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılır. WAXS için açı değerleri 5-120° aralığındadır. WAXS, yarı kristal polimerlerin kristal boyutları ve yapıdaki kristal miktarı hakkında bilgi verir. SAXS için açı değerleri 1-5° aralığındadır ve SAXS sonuçları kristal yapının detayları hakkında bilgi verir [43].

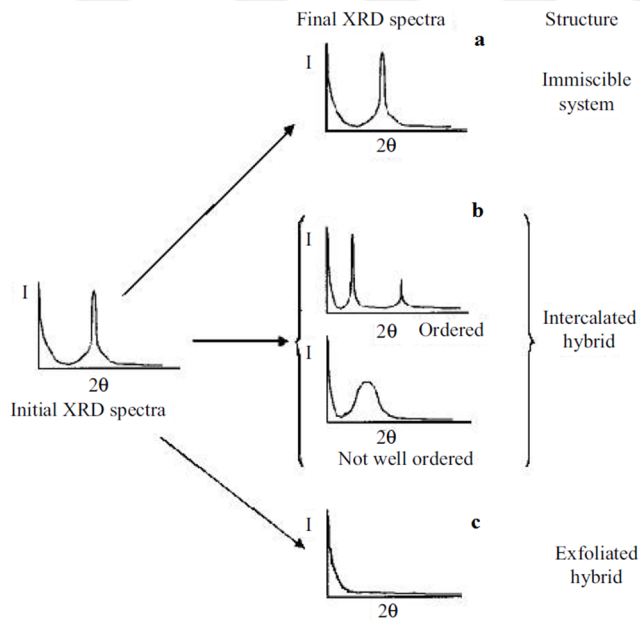
Nanokompozitlerde ise WAXD ölçümleri, polimer ve dolgunun kristal yapılarının aydınlatılmasında kullanılır. WAXD yönteminde kristalin kil tabakaları arasındaki mesafe Bragg yasasına göre hesaplanmaktadır.

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (1.1)$$

Formülde kristalin fazdaki d atomik düzlemler arasındaki mesafe ve λ , X-ışınına ait dalga boyunu ifade etmektedir. Difraksiyona uğramış X-ışını şiddeti, difraksiyon açısı 2θ ve örnek oryantasyonunun fonksiyonu olarak hesaplanır. Şekil 2.11'de değişik polimer-dolgu sistemlerine ait difraktogramlar verilmektedir. Polimerin interkelyasyon etkisi, ana kristal düzleme ait yansıma şiddetindeki ve şeklindeki değişimle belirlenir. MMT gibi tabakasal formdaki silikat kilinin, tabakalar

arasındaki mesafedeki değişim miktarı, polimer nanokompozitin türünü belirlemek amacıyla kullanılır (Şekil 2.11a).

Şekil 2.11a'da, birbiri ile uyumlu olmayan polimer-organokil ikilisi için verilen difraktogramda, kil yapısının polimer moleküllerinden etkilenmemesi kaynaklı, kile ait difraksiyon pikinde herhangi bir değişimin olmadığı gözlenmektedir ki, malzeme mikrokompzit yapısı sergilemektedir denilebilir. Buna karşılık, polimer moleküllerinin dolgu tabakaları arasına interkelyasyonu durumunda kil tabakaları arasındaki mesafe artmış ve difraksiyon piki Bragg yasasına göre daha küçük açı değerine kaymıştır (Şekil 2.11b). Eksfoliasyon durumunda ise, kil tabakaları arasında etkileşim kaybaldığından diğer bir deyişle silikat tabakalarının kristal düzeni bozulduğundan, ana kristal düzlemine ait bir difraksiyon piki görülmektedir (Şekil 2.11c).



Şekil 2. 11: Nanokompozitlerde beklenen XRD difraktogramları a)uyumsuz sistem, b)interkele nanokompozit, c) eksfoliye nanokompozit [43].

Diğer yandan, yine tabakasal silikat içeren ancak tüp formuna dönüşmüş HNT gibi kil malzemelerinde ise yine kristal kil tabakaları arasındaki mesafe açılımı XRD yöntemi ile incelenmekte ve bir değişim varsa bu tabakalar arasına polimer moleküllerinin ya da kaplama ajanlarının interkelyasyonunun gerçekleştiği sonucuna varılmaktadır [100].

2.13.2 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

TEM, en az XRD kadar nanokompozit yapısını değerlendirmede çok önemli bir tekniktir. TEM; morfoloji, atom düzenlenmesi, fazların dağılımı ve yapısal kusurlar hakkında doğrudan görsel bilgiler sağlamaktadır. Ancak TEM, malzemenin iç yapısı hakkında sadece kalitatif bilgi vermektedir bu nedenle kullanılan örnek kesiti dikkatli seçilmelidir [101].

TEM görüntüsü elde etmek için genellikle çok ince kesitli örnekler kullanılır. Örnek içerisindeki farklı fazlar farklı oranda elektron adsorplama kapasitesine sahiptir. TEM cihazı; aydınlatma sistemi, örnek istasyonu, lens sistemi, magnifikasyon sistemi, data kayıt sistemi ve kimyasal analiz sisteminden oluşur. Magnifikasyon sayısı 1,5 milyonu bulabilir. TEM analizi ile, dolgunun kompozit içindeki genel dağılımı (interkelasyon ve eksfoliasyon), ortalama tanecik sayısı ve ortalama tanecik boyutu belirlenebilir[102]. TEM görüntülerinin XRD ile desteklenmesi daha sağlıklı sonuçlar vermektedir.

SEM yüzey analizi için kullanılan en eski ve yaygın yöntemlerden bir tanesidir. SEM analizi polimer nanokompozit morfolojisi çalışmalarında da cihazın çözünürlüğünün el verdiği ölçüde kullanılan bir diğer yöntemdir. SEM doğrudan üç boyutlu görsel resimler sağladığı için göreceli olarak daha kolay kalitatif analiz yapar. SEM görüntüleri, odaklandırılan elektron demetinin örnek yüzeyini taraması ile elde edilir. Bu teknikte yüzeyi tarayan ve elektron tabancasına göre çapı değişen ama nanometre ölçekte çapı olan elektron demetinin katot ışın tüpünden gelen ışın demetiyle senkronize edilmesinden yararlanır. Görüntünün alınabilmesi için örnek yüzeyinin iletken olması gerekir bu nedenle polimerler genellikle iletken olan altın veya gümüş gibi metaller ile kaplanır. SEM, polimerlerle ilgili yüzey özelliklerinin belirlenmesi, yapışma hataları, kırık yüzeylerin analizi, blendlerin faz sınırlarının belirlenmesi gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. SEM analizinin dezavantajı ise analizi yapılan malzemenin iç yapısı hakkında bilgi vermemesi sadece yüzey hakkında bilgi vermesidir [103]. Ancak EDAX aksesuarı bulunan SEM cihazlarında yarı kantitatif analiz yapma imkanı bulunmaktadır [104].

2.13.3 Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, kontrollü atmosfer altında malzemenin ağırlık kaybını sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçmeye dayanır. Malzeme sıcaklık nedeniyle bozunurken atmosfere uçucu bileşenler verir ve bu nedenle terazi üzerindeki örneğin ağırlığı azalır. TGA, incelenen özelliğe bağlı olarak genellikle izotermal veya izotermal olmayan mod olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilir. Termogravimetrik analizin başlıca kullanım amacı malzemelerin ısıl kararlılıklarının ve kompozisyonlarının belirlenmesidir [105]. Bunun dışında, TGA ile polimerik ürünlerin yapısındaki bağlı yada serbest su miktarı ve kompozit malzemelerin içerik (dolgu miktarı gibi) ve magnetik özellikleri de belirlenebilmektedir.

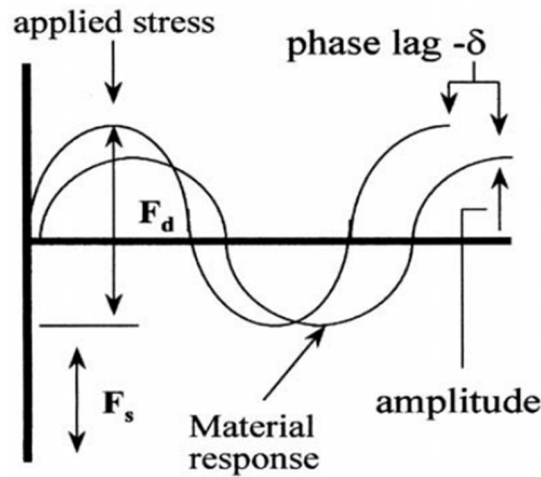
2.13.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre, ekzotermik ve endotermik geçişlere ait ısı akışlarını ve sıcaklıklarını ölçen bir ısıl analiz cihazıdır. Polimerlere ait ısıl geçişler, ısı kapasitesi, reaksiyon ve kristalizasyon kinetiği gibi özellikler DSC ile kolaylıkla analiz edilebilmektedir. DSC cihazı çalışma mekanizmasına göre ikiye ayrılır. Bunlardan ilki; ısıtıcı üzerine yerleştirilen örneğin absorbladığı yada verdiği enerjinin aynı miktarda elektrik enerjisiyle kompanse edildiği güç-kompanse (power-compensated) mekanizmalı DSC, diğeri ise örnek ve referans arasındaki diferansiyel ısı akışını ölçen ısı akışı ("heat flux") DSC'lerdir. DSC malzemelerin incelenmesi, karşılaştırılması ve son kullanım performanslarının belirlenmesi için sıklıkla kullanılır. Malzemelere ait camsı geçiş sıcaklığı, donma noktası, erime noktası, kaynama noktası, dekompozisyon sıcaklığı, kristalizasyon, faz geçişleri, erime kristalizasyonu, ürün kararlılığı, kürlenme ve kür kinetiği ve oksidatif kararlılık özellikleri DSC ile ölçülen bazı özelliklerdir [105].

2.13.5 Dinamik mekanik analiz (DMA)

Dinamik mekanik analiz, malzemelerin viskoelastik özelliklerini inceler ve eş zamanlı olarak malzemeye ait elastik modül ("sertlik karakteri"), enerji absorblama ("sönümlenme") gibi karakteristikleri sıcaklığın, frekansın veya zamanın bir fonksiyonu olarak belirler. DMA, viskoelastik özellikleri ölçmek için örneğe sinüsoidal kuvvet uygular ve malzeme üzerinde oluşan deformasyon ya da gerinimi ölçer [106]. DMA analizi süresince uygulanan gerilim malzemede deformasyon ya da gerinime neden olur. Polimerler yapılarında hem katı hem de sıvı özellikleri

birarada bulundurur ve viskoelastik malzemeler olarak tanımlanırlar. Gerilim yavaş ve uzun süreli uygulandığında polimerler viskoz sıvı gibi akarlar bu nedenle uzun süreli yüklemelerde polimerler şekillerini kaybederler. Eğer bir viskoelastik malzemeye sabit gerilim sinüsoidal olarak salınımlı şekilde uygulanırsa, buna karşılık oluşan deformasyon yine sinüsoidal ancak gerilim fazının dışında gerçekleşir. Bu süreç, uygulanan gerilim eğrisi ve meydana gelen gerinim eğrisi kullanılarak açıklanır (Şekil 2.12) [107]. Malzemede oluşan gerinim, uygulanan kuvvet dalgasının arkasında gecikmeli olarak cevap verir ve bu gecikme faz açısı (“phase angle”) olarak isimlendirilir. Dinamik gerilimin dinamik gerinime oranı hem depolama modülü (E') ve hem de kayıp modülü (E'') içeren kompleks modülü verir. Elastik komponent olan depolama modülü, malzemenin enerji depolama kabiliyetinin bir ölçüsüdür ve malzemenin sertliğinin sıcaklıkla değişimini gösterir. Viskoz komponent olan kayıp modül ise, malzemenin depolama veya enerji absorblama özelliğini yansıtır ve moleküler hareketlerle alakalıdır [107]. Faz açısının tanjantı (“ $\tan \delta$ ”) diğer önemli bir parametredir ve elastik komponent ile viskoz komponent arasındaki ilişki hakkında bilgiler verir. $\tan \delta$, malzemenin enerji sönmüleyebilme kabiletinin bir ölçüsüdür.. Bu parametreler aplikasyona bağlı olarak zamanın, sıcaklığın, frekansın, uygulanan gerilimin veya gerinimin foksiyonu olarak hesaplanabilir. DMA ile malzemelerin genleşme katsayısı, camsı geçiş sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı ve faz geçişleri belirlenebilir [106].



Şekil 2. 12: DMA çalışma prensibi [108].

DMA test sonuçları malzeme hakkında çok sayıda bilgiyi barındırmaktadır. Camsı geçiş sıcaklığının altında görülen modül değerleri molekül oryantasyon ve kristallik seviyesini sergileyebilir. Geçiş başlangıncı polimer yapısıyla bağlantılıdır ve

özellikle çok bileşenli kompozitler için kullanışlı olabilir. Polimerlerin yapısı ve prosesleri açısından önemi büyük olan camsı geçiş sıcaklığı en hassas olarak dinamik mekanik yöntemlerle belirlenmektedir [106].

2.13.6 Statik mekanik özellikler

2.13.6.1 Çekme testi

Gerilim/gerinim davranışı malzemelerin yüklemeye karşı verdiği mekanik cevabı gösterir. Çekme testleri, çekme test cihazı olarak da adlandırılan universal test cihazı ile gerçekleştirilir. Test örnekleri sabit bir hız ile deforme edilir. Viskoelastik karakterlerinden dolayı, polimerlerin gerilim-gerinim ilişkileri test hızına bağlıdır. Yüksek çekme hızıyla gerçekleştirilen ölçümlerde malzemeler deformasyona karşı daha sert yani daha yüksek modül değerleri ile cevap veriler. Bununla birlikte, polimerlerin gerilim-gerinim davranışları testin gerçekleştirildiği ortamın sıcaklığıyla da doğrudan ilişkilidir [105].

Çekme özelliği, malzemenin çekme gerilimi altında kırılmaya karşı gösterdiği dirençtir ve plastik malzemelerde en önemli ve en yaygın ölçümü yapılan özelliklerden biridir. Çekme dayanımı (mukavemeti), malzemeyi kırmak için gerekli olan birim alana uygulanan kuvvettir. Kopma uzaması ise gerilim altındaki malzemenin kırılmadan önce gösterdiği uzunluğundaki yüzde artıştır. Yüksek çekme dayanımı ve yüksek kopma uzaması değerlerinin birleşimi malzemenin yüksek tokluğa sahip olduğunu belirtir [106]. Çekme modülü (Young modülü), gerilmiş malzemeye ait gerilim değerinin gerinim değerine oranıdır ve gerilim-gerinim eğrisinin başlangıç bölgesinin eğiminin belirlenmesi ile ölçülür. Yüksek çekme modülünün anlamı, malzemenin sert olduğudur ve malzemeye istenilen gerinimin verilebilmesi için daha yüksek gerilime ihtiyaç duyulduğudur. Modül ölçümleri, birçok polimerin gerilim-gerinim ilişkisinin metallere farklı olarak doğrusal olmamasından kaynaklı karmaşıktır. Polimerlerde modül değerleri gerinim arttıkça azalır ve ölçüm değeri eğrinin hangi bölgesinden alındığına bağlı olarak değişir. Bu nedenle modül ölçümleri için belirlenmiş kriterlere sahip standartlar kullanılır [109].

2.13.6.2 Darbe testi

Polimerlerin darbe altında kırılma eğilimlerinin yavaş yüklemelere ya da sabit yüklemelere göre yüksek olduğu bilinmektedir. Bu durum düşük sıcaklıklar ve

keskin çentik durumlarında daha da yükselmektedir ve özellikle böyle durumlarda tok ve takviye edilmemiş kristalin polimerler camsı amorf polimerler gibi kırılma kırılma yaşayabilir. Darbe testleri (“genellikle Izod veya Charpy”), polimer malzemeler için sıklıkla kullanılır ve darbe dayanımı değerlerinin malzeme spesifikasyonları arasında bulunması istenir. Darbe direnci ani/şok kırılmaya karşı direnci simgeleyen bir terimdir ve kırılma sırasında malzeme tarafından absorplanan enerjinin yüzey alanına oranı ile hesaplanır. Darbe direnci analizlerinde, özellikle malzemelerin tok davranıştan kırılma davranışa geçişleri önem arz etmektedir. Darbe dayanımını etkileyen faktörler arasında sıcaklık, malzeme kalınlığı ve çentik yarıçapı sayılabilir. Malzeme kalınlığı ve çentik yarıçapının azalması durumunda darbe dayanımı değeri de azalır ve sıcaklık yükseldiğinde genellikle darbe direnci yükselir. Polimerlerin çentik hassasiyetleri değişkendir; mühendislik termoplastikleri gibi tok, kristalin polimerlerin genellikle çentik hassasiyetleri yüksek olmakla birlikte elastomer ile toklaştırma veya kırılmış cam elyafla takviye etme bu özelliklerini geliştirebilir[110].

Izod test, darbe direnci karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Çentikli veya çentiksiz dikdörtgen şelindeki test örneği mengene ile tek tarafından sıkıştırılır ve sarkaç şeklinde hareket eden çekiç tarafından kırılır. Charpy test daha çok Avrupa’da yaygındır ve bilimsel çevreler tarafından daha yaygın kabul gören bir testtir. Bu testte de benzer şekilde çentikli veya çentiksiz test örneği kullanılır ve örnek iki noktadan desteklenir. Genel olarak Izod darbe dayanımı değerlerinin Charpy değerlerinden düşük olduğu söylenebilir [109].

2.14 Literatür Araştırması

PP, çeşitlilik bakımından ve kolay işlenebilirlik karakterinden dolayı araştırma ve geliştirme için önem arz etmektedir [111]. Ancak zayıf darbe mukavemeti bu polimerin mühendislik termoplastiği olarak kullanımını kısıtlamaktadır [112]. Bu nedenle günümüze kadar bu dezavantajın üstesinden gelmek için bir çok çalışma yapılmıştır. Bu bağlamda, PP’nin mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılan yaklaşımlardan biri, PP kopolimerlerini ve PP’nin diğer polimerlerle harmanlarını/alaşımalarını geliştirmek, diğer bir yaklaşım ise PP’i talk, mika, kil, cam elyaf, karbon elyaf, silika nanotanecek, karbon nanotüp ve kalsiyum karbonat gibi inorganik dolgular ile takviye etmek olmuştur. Örneğin, Weawkamol ve grubu,

ağırlıkça %0,5 tek duvarlı karbon nanotüp kullanarak PP'in modül değerinde %75'lik bir artış sağlamıştır [112].

Polimerik malzemelerin içinde rijit dolguların bulunması genellikle mukavemet ve tokluk değerlerinin düşmesine neden olurken, nano boyutlu dolguların matris içindeki dağılımı darbe özelliklerinin gelişmesinde önemli bir rol üstlenir. Nano boyutlu dolgu yüzeyinin uygun bir yöntemle organofilik modifikasyonu polimer kompozitlerin harmanlanması sırasında taneciklerin koagülasyona uğramasını engelleyebilir [113].

Nanokompozitler içerdikleri dolgu geometrisine göre farklı şekilde sınıflandırılırlar;

- Nanotanecik takviyeli kompozitler (CaCO_3 , TiO_2 , SiO_2 ...)
- Nanofiber takviyeli kompozitler (karbon nanotüp-CNT, hallosit-HNT)
- Nanotabakasal dolgu takviyeli kompozitler (organo-kil, genişletilmiş grafit)

2.14.1 Polipropilen ve nanodolgu içeren kompozit çalışmaları

Son yıllarda, polimer/kil nanokompozitleri üzerine bir çok çalışma yapılmıştır. Düşük miktarda (ağırlıkça %5 den düşük) dolgu içeren kil nanokompozitleri saf polimerlerle karşılaştırıldığında düşük gaz geçirgenliği, gelişmiş mekanik özellikler, gelişmiş ısıl kararlılık ve düşük yanabilirlik özellikleri sergilerler. Bu malzemelerin nihai özellikleri; polimer/dolgu etkileşimi, dolgu geometrisi, dolgunun matris içinde yönelmesi ve dağılımı, sentez yöntemi gibi çeşitli faktörlerle doğrudan alakalıdır[114].

Polimer/kil nanokompozitlerin hazırlanması yöntemleri arasında maliyet ve çevresel faktörler göz önüne alındığında en yaygın yöntem ekstrüzyonla veya brabender plastograph ile yapılan eriyik harmanlamadır. Düşük maliyet ve çevre dostu bir yöntem olduğu için eriyik harmanlama, polimer endüstrisi için de ilgi çekicidir [29]. Polimer/kil nanokompozitlerinin büyük bir bölümünü montmorillonit içeren malzemeler oluşturur. Bu tabakasal silikat doğal olarak agregatlar şeklinde istiflenme eğilimindedir.

Polimer-kil nanokompozitlerinin sahip olduğu gelişmiş özelliklerin temeli, moleküler veya nanometrik ölçekte polimer ile kil arasında oluşan güçlü sinerjistik etkiyle açıklanmaktadır [15]. Killer hidrofilik yapılarından dolayı birçok polimerle uyumlu değildirler. Bu nedenle daha öncede bahsedildiği gibi, dolguların hidrofobik karakter kazanmaları için yüzeylerinin kimyasal olarak modifiye edilmesine ihtiyaç duyulur.

Kil tabakaları arasındaki mesafenin arttırılması ve delamine bir yapıya ulaşabilmesi için surfaktan maddelerin kullanımına ihtiyaç duyulur [29]. Killerin yüzey modifikasyonlarında en çok kullanılan yöntem organik amonyum katyonlarıyla iyon değişimi reaksiyonlarıdır. Bu moleküller sadece kil yüzeyine hidrofobik karakter kazandırmakla kalmayıp kil tabakaları arasındaki mesafenin de artmasını sağlarlar[15].

Organofilik dolguların kullanıldığı PP nanokompozitler literatürde geniş ölçüde çalışılmıştır.

Kim ve çalışma grubu, eriyik harmanlama ile hazırladıkları PP/oktadesilamin modifiye MMT nanokompozitleri içerisinde antioksidan kullanmışlardır ve antioksidanın kompozit üzerindeki etkisini incelemişlerdir. TEM ve XRD sonuçları antioksidan kullanılan kompozitlerde kil tabakalarının interkele olduğunu göstermiştir. Mekanik ve reolojik analizler antioksidan içeren kompozitlerin özelliklerinde iyileşme olduğunu göstermiştir. Antioksidan içeren PP nanokompozitler, saf PP'e göre 1,4 kat daha yüksek çekme modülü ve 1,3 kat daha yüksek depolama modülü sergilemiştir. Bu durum, antioksidanın PP ile org-MMT arasında uyumlaştırıcı gibi davranmasına bağlanmıştır [115].

Lee ve çalışma grubu, izobutiletoksisisilan ile modifiye ettikleri MMT kilini kullanarak PP/organofilik MMT (org-MMT) nanokompozitleri sentezlemişlerdir. Silan modifikasyonu yapılmadan önce MMT kili, kil tabakalarının interkelasyonu için distearildimetilamonyum bromür ile muamele edilmiştir. XRD ve TEM analizleri, silan ile modifiye edilmiş MMT'nin interkele olduğunu ve taktoid oluşturmadan iyi bir dağılım sergilediğini göstermiştir. Bununla birlikte modifiye edilmeyen MMT'nin kompozit içerisindeki dağılımının iyi olmadığı ve taktoid içeren bir yapıya sahip olduğu vurgulanmıştır [116].

2.14.2 Polipropilen ve uyumlaştırıcı içeren kompozit çalışmaları

PP-alaşım-kil nanokompozitleri otomotiv sektöründe kullanım potansiyelinden dolayı özellikle ilgi çekmektedir. Silikat dolgu/kil tabakalarının apolar PP içerisindeki interkelasyonuna ve homojen dispersiyonuna ulaşmak oldukça zordur [117]. Bu bağlamda, maleik anhidrit (MA) gibi uyumlaştırıcılar, kil veya PP matrisin modifikasyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır. PP-g-MA, üzerinde bulundurduğu OH ve COOH grupları ile silikat yüzeyinde bulunan oksijen

gruplarıyla hidrojen bağı oluşturabilme kabiliyetine sahiptir ve literatürde PP-g-MA'nin uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı bir çok çalışma mevcuttur [118].

Perez ve çalışma grubu, yaptıkları çalışmada organofilik MMT (5 %w), PP-g-MA (5 %w-uyumlaştırıcı) ve PP kullanarak çift vidalı ekstruderle polimer-kil nanokompozitleri sentezlemişlerdir. Hazırladıkları bu kompozitlerin özelliklerini uyumlaştırıcı içermeyen kompozitlerin özellikleriyle karşılaştırarak, uyumlaştırıcının kompozit üzerindeki etkisini incelemişlerdir. XRD analizi sonucunda kompozit içerisinde kil tabakaları arasındaki mesafenin (3,9 nm), uyumlaştırıcı varlığında ve yokluğunda aynı değerleri aldığını belirlemişlerdir. Bu değer orijinal kile ait mesafeden (3,6 nm) daha yüksek olması durumunu, PP moleküllerinin interkasyonuna bağlamışlardır. Nanokompozitlerin ısıl kararlılıkları incelendiğinde (TGA) ise, uyumlaştırıcı içeren ve içermeyen kompozitler için %10 kütle kaybının olduğu sıcaklıklarda (T_{d10}) sırasıyla 89°C ve 81°C, %50 kütle kaybının olduğu sıcaklıklarda (T_{d50}) 45°C ve 39°C'lik artışlar gözlenmiştir. Bu durum, dekompozisyon sırasında kil tabakalarının uçucu dekompozisyon ürünlerine karşı bir bariyer gibi davranmasına bağlamıştır. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) sonuçları, kompozitlerde PP matrisin kristalizasyon derecesinin ve erime sıcaklığının önemli ölçüde değişmediğini göstermiştir. DMA testleri sonuçlarına göre depolama modülü değerleri PP matris için 3941 MPa, sadece kil bulunan kompozit için 4496 MPa ve uyumlaştırıcı içeren kompozit için 4986 MPa olarak bulunmuştur. Modül değerindeki bu artış, kil tabakalarının polimer zincir hareketlerini kısıtlamasına ve uyumlaştırıcı ile kil yüzeyindeki surfaktan madde arasındaki etkileşime bağlanmıştır. Kompozit durumunda PP matrisin Tg değerinde önemli bir değişim gözlenmediği rapor edilmiştir [119].

Bazı özellikleri önemli derecede geliştirmesine rağmen, polimer/kil nanokompozitlerinin önemli bir dezavantajı; özellikle organofilik kil miktarının ağırlıkça %5'in üzerine çıkması durumunda tokluk ve darbe direncinde düşüş gözlenmesidir [15].

PP'in tokluğunu geliştirmek için genellikle elastomerler kullanılır ancak bu durumda sertlik ve mukavemet değerleri aynı anda düşer. Bununla birlikte, PP ile birlikte rijit dolguların kullanılması durumunda ise modül, mukavemet, sertlik ve aşınma direnci genellikle artarken darbe direnci ve tokluk değerleri azalır [120]. Bu durumun nedeni; nanotaneçiklerin yetersiz dağılımı nedeniyle agregat oluşumu sonucu erken

çatlak oluşumu veya eksfoliye nanotaciklerin moleküler hareketliliği kısıtlaması sonucunda kırılmaya yol açması yada her iki durumunda gerçekleşmesiyle açıklanır. Bu nedenle sertlik/tokluk dengesini koruyarak PP'nin hem takviye edilip hem de tokluğunun artırılması çok önemlidir. PP/elastomer alaşımlarının dolgu ile birlikte kullanılması durumunda ihtiyaç duyulan sertlik/mukavemet geri kazanılır ve malzemenin çekme performansı gelişir. Polipropilen matris içerisinde kullanılan dolgu ve elastomer nihai kompozitin özelliklerini farklı şekilde etkiler.

Bagcioglu ve çalışma grubu, eriyik harmanlama yöntemiyle PP/EPDM-g-MA/organo-MMT nanokompozitleri sentezlemişler ve elastomerik uyumlaştırıcı ile kil miktarının kompozitin tokluk özelliği üzerine etkisini incelemişlerdir. XRD sonuçları; nanokompozit içindeki kil tabakalarının, kil ve uyumlaştırıcı miktarından bağımsız olarak PP matris içinde eksfoliye olduğunu göstermiştir. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve SEM analizleri sonuçlarıyla, kil içeren kompozitlerde EPDM fazın daha küçük birimler halinde ve daha homojen bir şekilde dağıldığı vurgulanmıştır. Bu durum kil tabakalarının dağılım sırasında EPDM fazını tercih ederek akma incilmesi ("shear thinning") yaratması ve EPDM fazının sürekli yapısının bozulmasına ve küçük boyutlarda dağılmasına bağlanmıştır. TGA sonuçları, kil kullanımının PP ve PP/EPDM-g-MA alaşımının ısıl kararlılığını geliştirdiğini kanıtlamıştır. Kil ve EPDM uyumlaştırıcısının PP içinde birlikte kullanımı darbe direncini ise önemli ölçüde geliştirdiği ifade edilmiştir [121].

2.14.3 Polipropilen ve SEBS-g-MA içeren kompozit çalışmaları

Son yıllarda polimer harmanları/alaşımları üzerine yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir. Bir çok polimer termodinamik açıdan birbirleriyle uyumsuzdur ve bu nedenle uyumlaştırıcı kullanılmadan polimerleri harmanlamak nihai ürünün özelliklerini geliştirmemektedir. Uyumlaştırıcı kullanımı arayüzey etkileşimlerini geliştirerek uyumsuz polimerlerin kullanışlı harmanlarının üretimine olanak sağlar. Polimer harmanlarının uyumlaştırılmasında, harman bileşenleri ve uyumlaştırıcı arasında moleküller arası etkileşim ve/veya kimyasal reaksiyon potansiyeli olan aş ve blok kopolimerler kullanılmaktadır. Bu tür blend hazırlama çalışmalarına örnek olarak, PP/PA6 ikili ve PP/PA6/SEBS üçlü sistemlerinde SEBS-g-MA kullanımı ile SEBS-g-MA üzerindeki anhidrit grubu ile PA6 zincirlerinin uç amino grupları arasındaki arayüzey etkileşimi sağlandığı bir çalışma yapılmış ve uyumlaştırıcının,

harmanın morfolojisi ve mekanik özellikleri üzerinde oldukça etkili olduğu bildirilmiştir [122].

Kusmono ve çalışma grubu, PA6/PP/org-MMT kompoziti hazırlamada uyumlaştırıcı olarak SEBS-g-MA kullandıkları çalışmanın analiz sonuçlarında, kompozitlerin mukavemet, süneklik ve darbe direnci değerlerinde artış ve sertlik değerinde bir miktar düşüş gözlemlemişlerdir [15].

Denac ve çalışma grubu, SEBS ve SEBS-g-MA miktarının PP/talk/stirenik kauçuk blok kopolimer kompozitlerinin yapısal-mekanik özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. SEBS-g-MA'in talk kristallerini SEBS'e göre daha iyi sardığı ve disoryante ettiği belirlenmiştir. Mekanik özellikler ve bu özelliklerin yapısal özelliklerle ilişkisi SEBS ve SEBS-g-MA arasındaki molekül ağırlığı, elastisite, viskozite gibi farklılıklarla açıklanmıştır. İki küçük faz içeren harmanların üç farklı morfoloji oluşturduğu gözlemlenmiştir. Üçlü sistemler için küçük bileşenlerden birisi diğer bir küçük bileşeni saran bir tabaka oluştururken, diğer bir morfolojide iki küçük bileşen birbirinden ayrı iki bağımsız faz oluşturur. Üçüncü morfoloji ise ara durumdur ve iki bileşenli karışım düzenli bir yapı oluşturmaz [120].

Potarniche ve çalışma grubu, Cloisite (organofilik MMT) kilini polietermonoamin ile modifiye ederek PP/PP-g-MA ve PP/SEBS-g-MA nanokompozitleri hazırlamışlardır. Statik ve dinamik mekanik test sonuçları, PP-g-MA ve SEBS-g-MA içeren nanokompozitlerin farklı davranışlar sergilediğini göstermiştir. SEBS-g-MA uyumlaştırıcısının, polimer ve kil arafazında daha esnek davranış sergilediği belirtilmiştir. DMA sonuçlarına göre PP-g-MA kullanılan kompozitlerde artan kil miktarıyla kompozitin sertlik ve ısıl kararlılığında artış gözlenmiştir. Statik mekanik özellikler karşılaştırma yapıldığında ise genel olarak PP-g-MA kompozitlerinde sertlik artarken SEBS-g-MA kompozitlerinde boyun oluşumu artmıştır. Sünme ("creep") testlerinde PP-g-MA kompozitlerinin, yüksek yük uygulamalarında daha düşük sünme gerinimi verdiği gözlenmiştir. Genel olarak SEBS-g-MA, PP-g-MA ile karşılaştırıldığında kompozitlerin sünekliğini arttırmıştır ve darbe direncinde küçük bir yükselme elde edilmiştir [118].

Bu çalışmada, literatürden farklı olarak PP/silika nanotüp (halloysit)/SEBS-g-MA içeren nanokompozitlerin hazırlanması ilk defa gerçekleştirilmiştir. PP nanokompozitlerin hazırlanması bir dahili karıştırıcı ("internal mixer/ brabender

plastograph-banbury”) ile eriyik harmanlama yöntemiyle yapılmıştır. Ayrıca, kriyoskopik genişleme yöntemiyle intertubular etkileşimleri azaltılmış dolayısı ile polimer molekülleri ile olan etkileşimin artacağı beklenen formdaki organofilik halloysit dolgusu hazırlanmıştır. Ayrıca bu tez projesinde, yeni bir PEO aşılı SEBS-g-MA (SEBS-g-PEO) elastomerik uyumlaştırıcı/toklaştırıcı polimeri sentezlenmiştir. Bu yeni elastomerik uyumlaştırıcı ile inorganik formdaki ve modifiye edilmemiş saf MMT dolgusu ile birlikte PP üçlü nanokompozitleri de hazırlanmıştır. Elde edilen PP esaslı nanokompozitlerin ısı ve mekanik özellikleri, içerdiği uyumlaştırıcı, dolgu miktarı, dolgu/elastomer oranı ve dolgulama yüzdesinin birer fonksiyonu olarak irdelenmiştir.

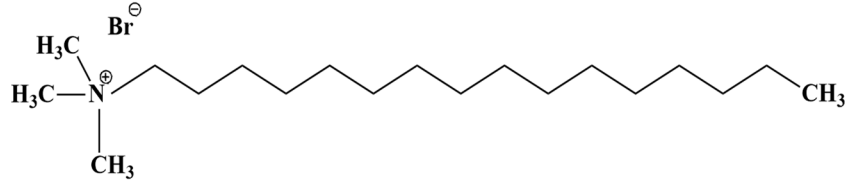




3. MALZEME VE YÖNTEMLER

3.1 Malzemeler

MFI değeri 15g/10dk olan polipropilen homopolimer (Y101 ticari kodlu) Sumitomo Corporation (Japonya)'dan ve ağırlıkça %30 stiren ve %1,8 maleik anhidrit içeren SEBS-g-MA (FG1901G) Kraton Corporation (ABD)'dan temin edildi. Halloysit nanotüp (Kasyon değişim kapasitesi: 20 meq/100g) Esan-Eczacıbaşı (Türkiye) ve montmorillonit nanokili (Nanofil-116) Süd-Chemie (Almanya)'dan alındı. Setiltrimetilamonyum bromür CTAB (Şekil 3.1'de kimyasal yapısı verilmiştir) ve tetrahidrofuran (THF) Sigma-Aldrich (Almanya)'dan temin edildi. Metanol ve toluen Merck Millipore Corporation (Almanya)'dan, ve monometil eter PEO ($M_n=2000$) Fluka Chemical Corporation (ABD)'dan satın alındı.

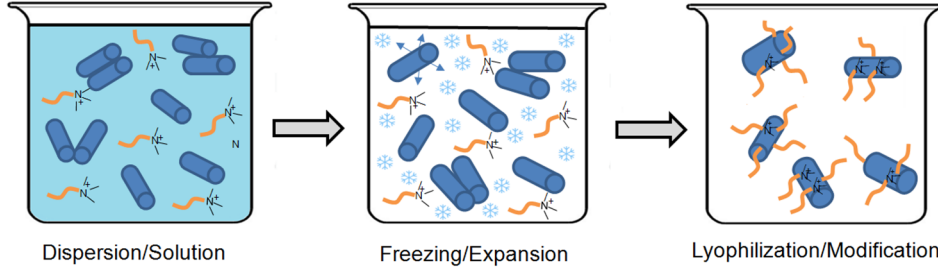


Şekil 3. 1: CTAB molekülü kimyasal yapısı.

3.2 HNT'lerin Kriyoskopik Genişletme Metodu ile Modifikasyonu

Kullanılan HNT'nin kasyon değişim kapasitesinden yararlanılarak; 0,2 g CTAB 40mL deiyonize su içerisinde 50 °C'de manyetik karıştırıcı kullanılarak 10 dk süreyle karıştırıldı ve çözünmesi sağlandı. Daha sonra CTAB çözeltisinin üzerine 2 g HNT eklenerek 3 saat daha karıştırıldı. Çözelti -20°C'de 4 saat süreyle donduruldu. Donan çözelti liyofilizatöre yerleştirildi ve 72 saat süre ile suyun süblimleşmesi sağlandı. İşlem sonunda kuru Org-HNT nano-dolgu elde edildi. Modifikasyon prosesi Şekil 3.2. de verilmiştir. Reaksiyona girmeyen CTAB moleküllerinin uzaklaştırılması için liyofilizatörden çıkarılan HNT'ler 40 mL deiyonize su içerisinde 40°C'de de 20 dk süreyle yıkandı. Çözelti 20 dk 3000 rpm ile santrifüje tabi tutuldu.

Bu işlem sonrasında elde edilen ıslak kil kurutulmak üzere 50°C’de de vakum etüvünde tutuldu ve kuruma işleminden sonra Org-HNT nanodolgu kullanılmak üzere desikatörde muhafaza edildi.



Şekil 3. 2: Kriyoskopik genişletme/modifikasyon prosesi [123].

3.3 Kriyoskopik Genişletme Metodu ile Organofilik Modifikasyonu Yapılan HNT’lerin Karakterizasyonu

HNT ve Org-HNT nanokillerinin X-ışını difraksiyon (XRD) analizleri Rigaku D/Max 2200 Ultimat difraktometre (CuK α ışınımı- $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) (Rigaku, Tokyo, Japonya) cihazıyla 40 mA ve 40 kV koşullarında 2°/dk tarama hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

HNT ve Org-HNT’lerin Termogrametrik Analizleri (TGA) Seiko TG/DTA 6300 (Seiko Instruments, Tokyo, Japonya) cihazıyla 25 °C - 800 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dk hızı ile ısıtılarak inert azot gazı atmosferinde yapılmıştır.

HNT nanokilinin organofilik modifikasyonu öncesi ve sonrası morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (ESEM-FEG/EDAX Philips XL-30 microscope, Philips, Eindhoven, Hollanda) ile belirlenmiştir.

3.4 PP/SEBS-g-MA/Org-HNT Nanokompozitlerinin Eş-zamanlı ve Masterbatch Yöntemleriyle Hazırlanışı

PP/SEBS-g-MA/Org-HNT üçlü nanokompozit kompaundların hazırlanmasında iki farklı yöntem izlenmiştir. Eşzamanlı harmanlamanın yapıldığı tek basamaklı üretimde (SM); PP, SEBS-g-MA ve Org-HNT zıt yönlü dahili karıştırıcı (Brabender Plastograph-Metgür / Türkiye) içerisinde 200 °C’de 80 rpm rotor hızıyla 10 dk süre ile eriyik harmanlandı.

Masterbatch esaslı eriyik harmanlama (MB) yönteminde; ilk olarak Org-HNT/SEBS-g-MA oranı 1/3 olan masterbatch hazırlandı. Masterbatch üretimi için; 1,6 g Org-HNT kili 24 mL THF içerisinde oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla 2 saat süreyle dağıtıldı. Daha sonra üzerine 4,8 g SEBS-g-MA eklendi ve tamamen çözününceye kadar 3 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen Org-HNT/SEBS-g-MA konsantre çözeltisi daha ileri bir karıştırmanın gerçekleşebilmesi için planet (“centrifugal revolution/planetary rotation”) yüksek hızlı karıştırıcı (Kurabo-Mazerustar-KK250, Japonya) ile 1500 rpm hızla 15 dk boyunca karıştırıldı. Homojen masterbatch çözeltisi PTFE kalıplara dökülerek çözücünün uzaklaştırılması için vakum etüvüne yerleştirildi. Kuru haldeki masterbatch malzemesi, SM yöntemiyle aynı prosedür takip edilerek PP ile eriyik harmanlandı.

Elde edilen nanokompozitler sıcak pres makinesi (Gülner makine-Türkiye) ile 200°C’de 30 bar basınç altında 5 dk ısıtılarak ve bunu takiben 30 bar basınç altında 3 dk soğutulularak kalıplandı. Hazırlanan nanokompozitlere ait kompozisyonlar Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3. 1: Proses karşılaştırılması için hazırlanan PP/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozit kompozisyonları.

Malzeme	PP (Ağırlıkça %)	Org-HNT (Ağırlıkça %)	SEBS-g-MA (Ağırlıkça %)
PP	100	-	-
PP-3H	97	3	-
PP-9SMA	91	-	9
1H3SMA-SM	96	1	3
3H9SMA-SM	88	3	9
5H15SMA-SM	80	5	15
1H3SMA-MB	96	1	3
3H9SMA-MB	88	3	9
5H15SMA-MB	80	5	15

Tez çalışmasının ikinci bölümünde Org-HNT/SEBS-g-MA oranının nanokompozitlerin mekanik, ısıl ve morfolojik özellikleri üzerine olan etkilerinin incelenmesi için Org-HNT/SEBS-g-MA oranının 1/1 ve 1/2 olduğu diğer masterbatchler hazırlandı. Bu masterbatchlerin hazırlanışında da SEBS-g-MA/THF oranı 1/5 olarak sabit tutuldu. Nanokompozitlerin diğer üretim

aşamaları yukarıda anlatılan MB yöntemiyle aynı prosedürlerle gerçekleştirildi. Üretilen nanokompozitlere ait kompozisyonlar Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3. 2: Org-HNT/SEBS-g-MA oranlarının karşılaştırılması için hazırlanan PP/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozit kompozisyonları.

Kompozit	PP (Ağırlıkça%)	Org-HNT (Ağırlıkça %)	SEBS-g-MA (Ağırlıkça %)
1H1SMA	98	1	1
3H3SMA	94	3	3
5H5SMA	90	5	5
1H2SMA	97	1	2
3H6SMA	91	3	6
5H10SMA	85	5	10
1H3SMA	96	1	3
3H9SMA	88	3	9
5H15SMA	80	5	15

3.5 PP/SEBS-g-MA/Org-HNT Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

Kompozit içerisindeki elastomerik fazın morfolojisi SEM (Philips XL-30 microscope, Hollanda) analizleri ile incelendi. SEM analizinden önce numunelere seçici aşındırma (etching) prosedürü uygulandı. Sıvı azot içerisinde kırılan örnekler 60°C’deki THF içerisinde 30 dk süre ile aşındırıldı, daha sonra örnekler oda sıcaklığında 24 saat süreyle vakum etüvünde kurutuldu. Bunun dışında, çekme ve darbe testi gerçekleştirilmiş numunelerin kırılma mekanizmalarının belirlenmesi için kırık yüzeylerin de SEM analizleri yapıldı.

Nanokompozitlerin Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM) analizleri FEI Tecnai™ G2 F30 (FEI, OR, ABD) cihazı ile 20 kV hızlandırma voltajı altında gerçekleştirildi. Çekme testleri 1 kN yük hücresi ile donatılmış Zwick/Roell (Almanya) marka test cihazı ile gerçekleştirildi. Test numuneleri 8.0x50x1.0 mm³ boyutlarında kesildikten sonra 50 mm/dk çekme hızıyla oda sıcaklığında test edildi. Nanokompozitlerin Charpy darbe dayanımları, 5 J’lük bir çekice sahip Ceast 9050 (Instron, ABD) sarkaç darbe test cihazı ile incelendi. Test gerçekleştirilmeden önce 10x50x1.0 mm³ boyutlarına sahip test numunelerine 45° açılı 2 mm derinliğinde çentik açıldı.

Nanokompozitlerin dinamik mekanik analizleri (DMA); Q800, TA Instruments analizör (TA Instruments, New Castle, ABD) cihazı kullanılarak tek destekli eğme (single cantilever bending) modunda sabit 1 Hz frekansı ile 5 °C/dk ısıtma hızıyla -90 °C ile 150 °C aralığında azot atmosferi altında gerçekleştirildi. Analizler 8.0x40x1.0 mm³ boyutlarına sahip test numuneleri ile yapıldı. Sünme testleri DMA cihazı ile (Q800,TA Instruments, New Castle, ABD) aynı boyutlara sahip test örnekleri ile tek destekli eğme (single cantilever bending) modunda sabit 5 MPa gerilim ve sabit 30 °C sıcaklıkta 15 dk yükleme ve 15 dk yükün kaldırılması şeklinde gerçekleştirildi. Test sonunda, sünme gerinimi (creep strain) ve kalıcı deformasyon değerleri belirlendi.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ölçümleri, DSC-Q200 instrument (TA Instruments, New Castle, ABD) cihazı kullanılarak azot atmosferi altında ısıtma-soğutma-ısıtma şeklinde üç basamaklı olarak gerçekleştirildi. Örnekler 20 °C/dk ile 210 °C'ye kadar ısıtıldı burada 5 dk beklendikten sonra 10 °C/dk hızla 50 °C'ye kadar soğutulup 10 °C/dk hızla tekrar 210 °C'ye kadar ısıtıldı. Kristalizasyon pik sıcaklıkları (T_c) ekzotermik ısı akış-sıcaklık grafiğinden bulundu. Erime sıcaklıkları (T_m) ilgili termogramların endotermik geçişlerinden belirlendi. Kompozit içerisindeki polipropilene ait yüzde kristalinite (X_c) değerleri endotermik erime entalpileri ve Eşitlik-2.1 kullanılarak hesaplandı.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times \frac{1}{w_{pp}} \times 100 \quad (2.1)$$

Eşitlikte ΔH_f ve ΔH_f^0 sırasıyla örneğin ve %100 kristalin polipropilene ait erime entalpileridir. w_{pp} kompozit içerisindeki PP'in ağırlık kesrini belirtmektedir. ΔH_f^0 değeri 209 J/g olarak alınmıştır [16].

3.6 PEO aşılı SEBS-g-MA Toklaştırıcı/Uyumlaştırıcı Sentezi

PEO polimerinin SEBS-g-MA elastomerik uyumlaştırıcısına aşılınması, ikili işbirliği çerçevesinde Boğaziçi Üniversitesi Kimya laboratuvarında sentezlenmiştir [124]. PEO aşılı SEBS-g-MA elastomerik uyumlaştırıcısı, MA:PEO oranı molce 1:2 alınarak, Dean-Stark düzeneğinde sürekli olarak suyun uzaklaştırılmasıyla sentezlendi. 20,04 g SEBS-g-MA içeren 200mL toluen çözeltisi ile 14,59 g PEO içeren 150 mL toluen çözeltisi karıştırılarak Dean-Stark düzeneğinde 110°C'de 12

saat süreyle reaksiyona sokuldu. Karışım aşırı metanol kullanılarak çöktürüldü. Çöken polimer birkaç kez metanol ile yıkanarak PEO kalıntıları uzaklaştırıldı.

3.7 SEBS-g-PEO Karakterizasyonu

Proton Nükleer Manyetik Rezonans ($^1\text{H-NMR}$) ölçümleri Varian Gemini 400 MHz spektrometre ile THF kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirildi. İnfrared spektrum ölçümleri elmas ATR aksesuarına sahip Thermo Scientific Nicolet 380 FTIR Spektrometre cihazı ile yapıldı.

Sentezlenen elastomerik uyumlaştırıcının ısıl geçiş sıcaklıkları, TA Instruments (New Castle, DE, USA) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı kullanılarak azot gazı atmosferinde $-90\text{ }^\circ\text{C}$ ile $200\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile incelendi.

3.8 PP/SEBS-g-PEO/ NaMMT Nanokompozitlerinin Hazırlanması

Belirlenen kompozisyonlara göre PP, SEBS-g-PEO ve NaMMT sırasıyla zıt yönlü (“counter rotating”) dahili karıştırıcı (Brabender Plastograph-METGÜR, Boğaziçi Üniversitesi) içerisine eklenerek $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 80 rpm rotor hızıyla 10 dk süre ile eriyik harmanlandı. Aynı işlem SEBS-g-MA içeren referans örnekler için de uygulandı.

Elde edilen nanokompozitler sıcak pres makinesi (Gülner makine-Türkiye) ile $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 bar basınç altında 5 dk ısıtılarak ve bunu takiben 30 bar basınç altında 3 dk soğutulularak kalıplandı. Hazırlanan nanokompozitlere ait kompozisyonlar Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3. 3: Uyumlaştırıcı karşılaştırılması için hazırlanan kompozit ve blendlere ait kompozisyonlar.

	PP (Ağırlıkça %)	SEBS-g-PEO (Ağırlıkça %)	SEBS-g-MA (Ağırlıkça %)	NaMMT (Ağırlıkça %)
PP-3Na	97	-	-	3
PP-9PEO	91	9	-	-
PP-9SMA	91	-	9	-
3Na3PEO	94	3	-	3
3Na6PEO	91	6	-	3
3Na9PEO	88	9	-	3
3Na9SMA	88	-	9	3

3.9 PP /SEBS-g-PEO/ NaMMT Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Kompozit içerisindeki elastomerik fazın morfolojisi SEM (Philips XL-30 microscope, The Netherlands) analizleri ile incelendi. SEM analizinden önce numunelere seçici aşındırma (etching) prosedürü uygulandı. Sıvı azot içerisinde kırılan örnekler 60°C'deki THF içerisinde 30 dk süre ile aşındırıldı ve daha sonra örnekler oda sıcaklığında 24 saat süreyle vakum etüvünde kurutuldu.

Saf NanMMT ve nanokompozitler içinde yer alan NaMMT dolgusunun kristal düzlemleri arasındaki uzaklık ölçümü (001 kristal düzlemindeki pik pozisyonlarına karşılık gelen temel açıklık), X-ışını difraksiyon (XRD) (Rigaku D/Max-Ultimate difraktometre, CuK_α ışınması, $\lambda = 1,54^\circ\text{A}$, Rigaku, Tokyo, Japan) cihazı yardımıyla 2 °/dakika tarama hızında ve 40mA ve 40kV analiz parametreleri ile gerçekleştirildi.

PP ve nanokompozitlerin çekme testleri 1 kN yük hücresi ile donatılmış Zwick/Roell (Almanya) marka test cihazı ile gerçekleştirildi. Test numuneleri $8.0 \times 50 \times 1.0 \text{ mm}^3$ boyutlarında kesildikten sonra 50 mm/dk çekme hızıyla oda sıcaklığında test edildi. Nanokompozitlerin Charpy darbe dayanımları, 5 J'lük bir çekice sahip Ceast 9050 (Instron, ABD) sarkaç darbe test cihazı ile incelendi. Test gerçekleştirilmeden önce $10 \times 50 \times 1.0 \text{ mm}^3$ boyutlarına sahip test numunelerine 45° açılı 2 mm derinliğinde çentik açıldı.

Nanokompozitlerin dinamik mekanik analizleri (DMA); Q800, TA Instruments analizör (TA Instruments, New Castle, DE, USA) cihazı kullanılarak tek destekli eğme (single cantilever bending) modunda sabit 1 Hz frekansı ile 5 °C ısıtma hızıyla -90 °C ile 150 °C aralığında azot atmosferi altında gerçekleştirildi. Analizler, $8.0 \times 40 \times 1.0 \text{ mm}^3$ boyutlarına sahip test numuneleri ile yapıldı. Sünme testleri DMA cihazı ile (Q800, TA Instruments, New Castle, USA) aynı boyutlara sahip test örnekleri ile tek destekli eğme (single cantilever bending) modunda sabit 5 MPa gerilim ve sabit 30 °C sıcaklıkta 15 dk yükleme ve 15 dk yükün kaldırılması şeklinde gerçekleştirildi. Sünme gerinimi (creep strain) ve kalıcı deformasyon belirlendi.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ölçümleri DSC-Q200 instrument (TA Instruments, New Castle, DE, USA) cihazı kullanılarak azot atmosferi altında ısıtma-soğutma-ısıtma şeklinde üç basamaklı olarak gerçekleştirildi. Örnekler 20 °C/dk ile 210 °C'ye kadar ısıtıldı burada 5 dk beklendikten sonra 10 °C/dk hızla 50 °C'ye kadar soğutulup 10 °C/dk hızla tekrar 210 °C'ye kadar ısıtıldı. Kristalizasyon pik

sıcaklıkları, (T_c) ekzotermik ısı akış-sıcaklık grafiğinden bulundu. Erime sıcaklıkları (T_m) ilgili termogramların endotermik geçişlerinden belirlendi. Kompozit içerisindeki polipropilene ait yüzde kristalinite (X_c) değerleri, endotermik erime entalpileri ve Eşitlik-1 kullanılarak hesaplandı.

İzotermal DSC analizleri Seiko – SII DSC 7020 (Tokyo, Japonya) cihazı ile 125°C de gerçekleştirildi. Malzemeler öncelikle 50 °C/dk hızla 200°C'ye kadar ısıtıldı ve ısı geçişin tamamen silinmesi için bu sıcaklıkta 5 dk bekletildi. Daha sonra eriyik malzemeler 100 °C/dk hızla 125 °C'ye kadar soğutuldu ve bu sıcaklıktaki izotermal kristalizasyon tamamlanana kadar bekletildi.

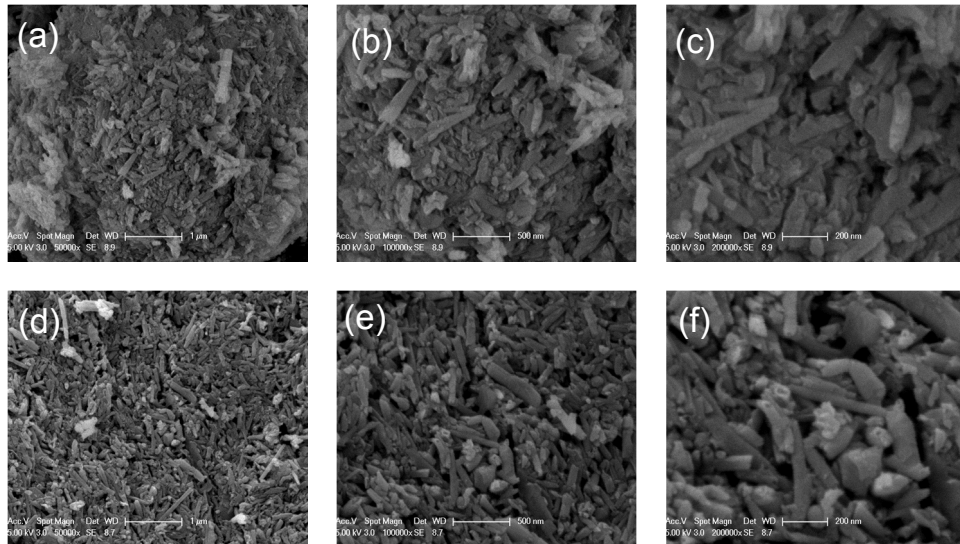
Su temas açısı ölçümleri KSV Instruments CAM 101 (Helsinki, Finlandiya) cihazıyla oda sıcaklığında ve yaklaşık 4 µL hacminde damlalar kullanılarak gerçekleştirildi. Her örnek için ölçümler beş kez tekrarlandı ve ortalama değerler hesaplandı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 HNT ve Org-HNT Nanodolgularının Karakterizasyonu

4.1.1 Saf HNT ve modifiye edilmiş HNT dolgularının SEM analizleri

Saf-HNT ve CTAB kuaterner amonyum tuzuyla modifiye edilmiş Org-HNT'ye ait farklı magnifikasyonlardaki SEM görüntüleri Şekil-4.1'de verilmiştir. SEM görüntülerinden açıkça görüldüğü gibi temin edildiği hali ile HNT'ler birbirleriyle olan güçlü intertubular etkileşimler nedeniyle sıkı bir şekilde aglomerat oluşturmaktadır (Şekil 4.1a). Bu durum HNT aglomeratlarının polimer matris içerisinde dispersiyonunu zorlaştırmaktadır. CTAB molekülü ile modifiye edilmiş HNT (Org-HNT)'ye ait resimler incelendiğinde (Şekil 4.1d) ise nanotüplerin yüzeyinin organik bir molekülle kaplanmış olmasının intertubular etkileşimlerin bir miktar kırılmasını ve kolların birbirinden daha bağımsız bir durum kazanmasını sağlamıştır. Bu durumda ise polimer moleküllerinin nanotüplerin arasına daha rahat difüzlenerak onların matris içinde dağılımını daha kolay sağlayabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4. 1: Saf-HNT (a,b,c) ve Org-HNT (d,e,f) dolgularına ait farklı magnifikasyonlara sahip SEM görüntüleri.

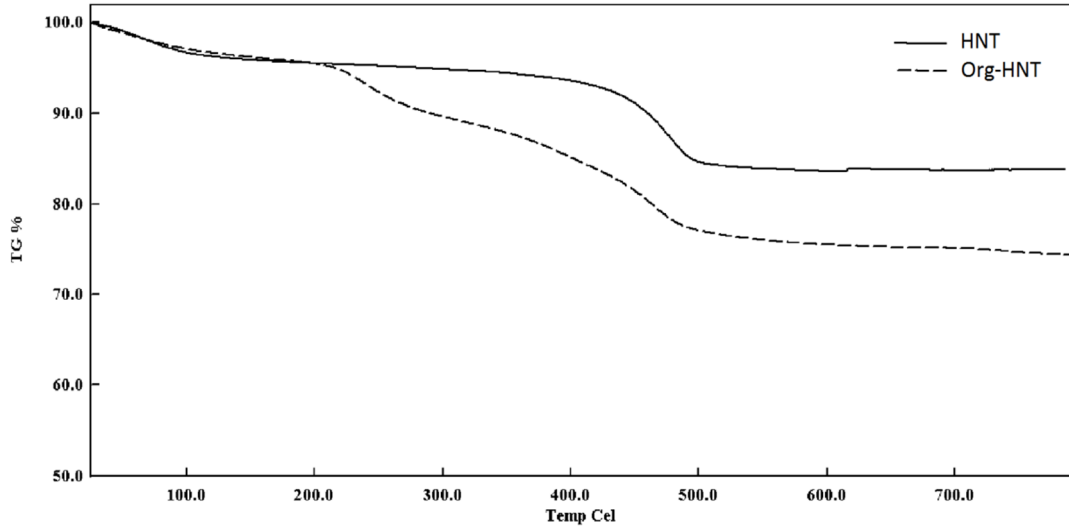
Daha yüksek magnifikasyonlu görüntülerde ise nanotüp uçlarının bir miktar genişlediği ve deforme olduğu görülmektedir (Şekil 4.1f). Bu durum, nanotüpler arasında veya onların lümen boşluğu içerisine giren su moleküllerinin donma sırasında hacim kazanarak lümen çapını genişletmesine ve liyofilizasyon sırasında süblimleşerek ortamı terk etmesi sırasındaki nanotüplere olan ayrıştırıcı/dağıtıcı etkisine bağlanabilir. Bununla birlikte nanotüplerin uç kısımlarında, yüzeylerinde olduğu gibi silanol (Si-OH) grupları bulunmaktadır. Bu silanol grupları ortamın pH'ı (pH=5,5-6) ile iyonize olmuş SiO^- formdadır ve karşı yük olarak da Na^{+1} , K^{+1} ve Ca^{+2} gibi katyonlara sahiptir. CTAB molekülünün pozitif yüklü quaterner amonyum ucu nanotüp ucunda bulunan bu Si-OH gruplarına iyon-dipol etkileşimleri ile veya SiO^- grubuna katyon yerdeğişimi ile bağlanması da bu morfoloji değişimine neden olmuş olabilir.

4.1.2 Saf HNT ve modifiye edilmiş HNT dolgularının TG analizleri

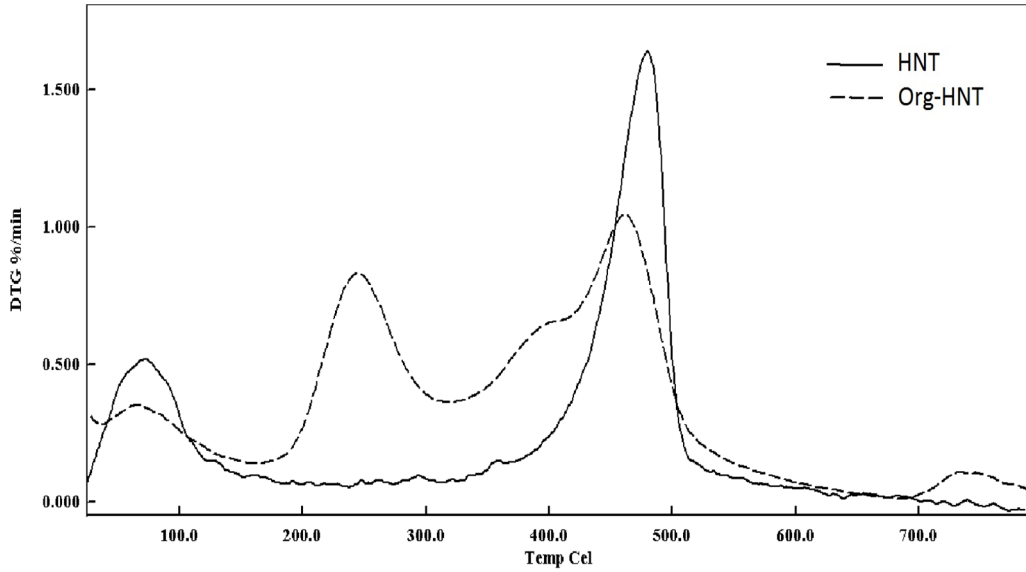
Saf HNT ve Org-HNT nanodolgularının ısı özellikleri termogravimetrik analiz cihazıyla incelenmiş ve termogramları Şekil 4.2'de verilmiştir. Her iki dolgu da 100°C ye kadar nem kaybetmiştir. Org-HNT dolgusu 200-300 °C aralığında organik CTAB molekülünün bozunması nedeniyle saf HNT'ye göre daha erken ağırlık kaybına uğramaktadır. Buradaki ağırlık kaybı farkı %8,6 olarak ölçülmüştür. Böylelikle, modifikasyon için kullanılan CTAB miktarının büyük çoğunluğunun kil ile etkileşime girdiği söylenebilir. Her iki dolgu da 400-500°C aralığında kristal yapısındaki suyu kaybetmiştir. Kaybedilen kristal suyu miktarı yaklaşık %16,3 olarak bulunmuştur.

Saf HNT ve Org-HNT nanodolgularına ait türevsel termogramlar (DTG) Şekil 4.3'de verilmiştir. Org-HNT'nin Saf HNT'den farklı olarak yaklaşık 200-400 °C aralığında geniş bir bölgede degradasyon göstermiş olması bu bölgede organik moleküllerin ısı bozunmasından kaynaklanmaktadır ki, nanotüplerin organofilik modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, grafiklerde görüldüğü üzere saf HNT kristal suyunu 479,7°C'de 1,640 %/dk hızla kaybederken, Org-HNT için bu değer 461,5°C'de 1,046 %/dk olarak ölçülmüştür. Org-HNTnin kristal suyunun çok daha düşük bozunma hızı ile ortamdaki uzaklaşması, Org-HNT yüzeyinde daha düşük sıcaklıklarda bozunmuş olan organik moleküllerin nanotüp

yüzeyinde bozunmayı yavaşlatacak degradasyon ürünleri oluşturması ve kristal suyun uzaklaşmasını zorlaştırmasından kaynaklanabilir.



Şekil 4. 2: Saf HNT ve Org-HNT dolgularının TGA termogramları [123].



Şekil 4. 3: Saf HNT ve Org-HNT'ye ait DTG eğrileri [123].

4.1.3 Saf HNT ve modifiye edilmiş HNT dolgularının XRD analizleri

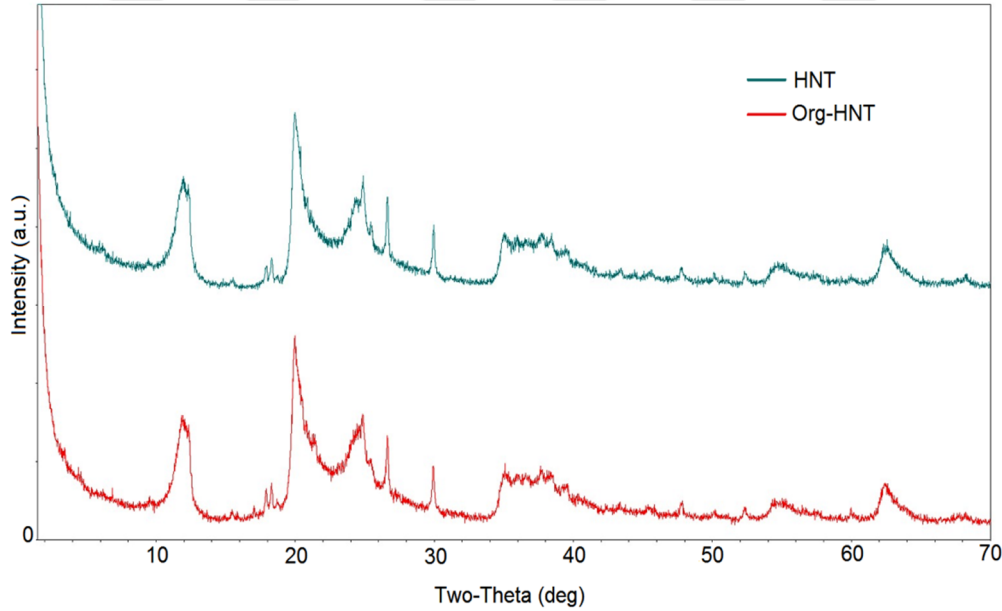
Şekil 4.4'te saf HNT ve CTAB molekülü ile modifiye edilmiş Org-HNT'ye ait X-ışını difraktogramları, Çizelge 4.1'de ise XRD analiz sonuçları yer almaktadır. Saf HNT'ye ait $2\theta = 12,16^\circ$ piki d_{001} bazal düzlemine aittir ve $7,27 \text{ \AA}$ 'luk tabakalar arası uzaklık değerine sahiptir. Aynı düzlemde Org-HNT için bu pik; $2\theta = 11,91^\circ$ değerine kaymıştır ve tabakalar arası mesafe $7,42 \text{ \AA}$ değerini almıştır. Bu durum, nanotüpleri oluşturan katmanların arasına CTAB moleküllerinin girerek (interkelyasyon)

tabakaların bir miktar birbirinden ayrılması ve donmuş su molekülerinin kil tabakalarını genişletmesi ile açıklanabilir.

Çizelge 4. 1: Saf HNT ve Org-HNT'ye ait XRD analiz sonuçları

Düzlem	HNT	Org-HNT
d_{001} , Å ^a	7.27 (12,16°)	7.42 (11.91°)
d_{020} , Å ^a	4.43 (20.02°)	4.44 (19.99°)
d_{002} , Å ^a	3.63 (24.48°)	3.6 (24.7°)

Bununla birlikte saf HNT'ye ait üç bazal düzleme (d_{001} , d_{020} , ve d_{002}) ait piklerin varlığını sürdürmesi Halloysitin modifikasyon sonrasında da tüp geometrisini koruduğunu kanıtlamaktadır [125].

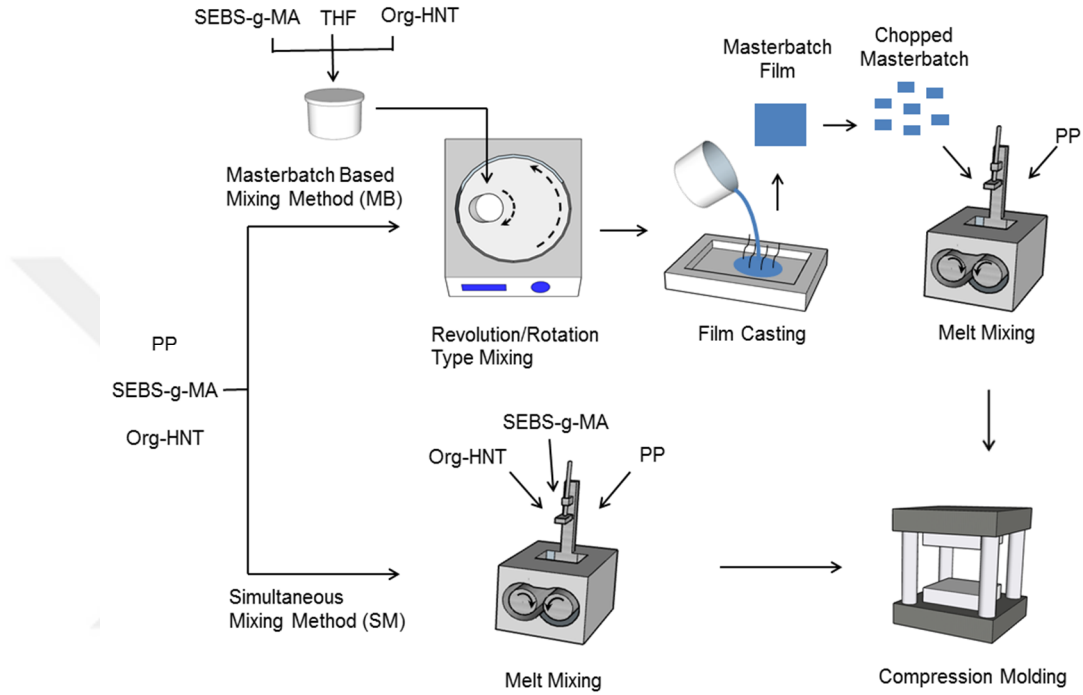


Şekil 4. 4: Saf HNT ve Org-HNT'ye ait X-Işını difraktogramları [123].

4.2 Nanokompozit Üretim Yönteminin PP/SEBS-g-MA/Org-HNT Üçlü Nanokompozit Özellikleri Üzerine Etkisi

Tez çalışmasının bu bölümünde, uyumlaştırıcı/toklaştırıcı özelliğe sahip SEBS-g-MA ile modifiye edilmiş yüksek darbe direncine sahip PP/HNT nanokompozitlerinin üretimi için uygun yöntemin belirlenmesi üzerinde durulmuştur. Bu tür üçlü nanokompozitlerde polimer matris ile silika nanotüp arasında güçlü bir arafazın oluşumu her ne kadar uyumlaştırıcının etkinliğine doğrudan bağlı olsa da

kompozitlerin üretim yöntemi de bu konuda çok önemli bir etkidir. Bu amaç doğrultusunda, bu çalışmada nanokompozitlerin üretiminde, geleneksel eşzamanlı eriyik harmanlama (“SM:simultaneous mixing”) ve önce çözücü ortamında elastomer/nanotüp konsantresinin hazırlanması (masterbatch) ve bunu takiben PP ile eriyik harmanlamayı kapsayan yeni bir iki basamaklı yöntem (“MB: masterbatch esaslı yöntem”) kullanılmış ve yöntemler karşılaştırılmıştır.



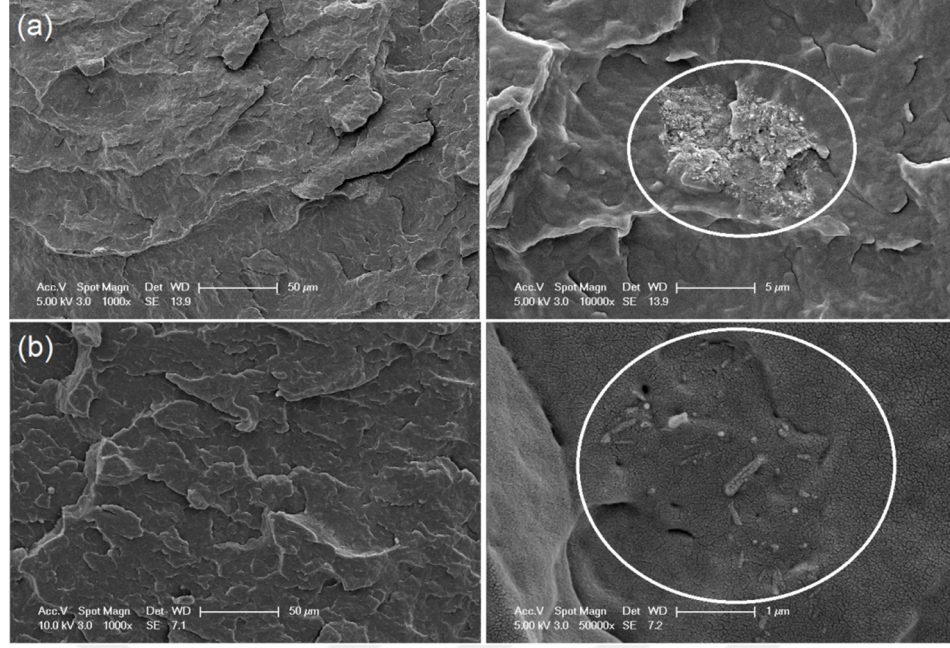
Şekil 4. 5: PP/SEBS-g-MA/Org-HNT üçlü nanokompozitlerin üretim yöntemleri şeması [123].

Önerilen masterbatch üretim yöntemi, eriyik harmanlamadan farklı olarak, bileşenlerin oda sıcaklığında ve çözelti ortamında yüksek hızlı (high shear) planet karıştırıcı ile karıştırılması esasına dayanmaktadır. Yüksek hızda konsantre çözelti karıştırma yöntemi sayesinde SEBS-g-MA'in eriyik harmanlama sırasında gerçekleşen ısıl bozunmasının önüne geçileceği düşünülmüştür. Planet karıştırıcı, santrifüj sel devir (revolution) hareketini yaparken aynı anda ters yönde gezegensel (planetary) rotasyon hareketini yaparak konsantre çözeltinin homojenizasyonunu ve çözelti içerisinde hapsolan gaz kabarcıklarının uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte bu karıştırıcı herhangi bir bıçak/rotor bulundurmadığı için olası malzeme bozunmasını elimine etmektedir. Önerilen yeni masterbatch hazırlama yöntemiyle Org-HNT ve elastomerik uyumlaştırıcı arasındaki etkileşimin geleneksel eşzamanlı eriyik harmanlamaya kıyasla daha etkili olacağı düşünülmüştür. SEBS

fazının bu şekilde takviye edilmesi ile nihai nanokompozitlerin darbe absorplama kabiliyetlerinin gelişeceği beklenmiştir. Üretim yönteminin nanokompozitlerin morfolojik ve mekanik özellikleri üzerine etkisi, nanotüp/uyumlaştırıcı oranı sabit kalmak üzere değişen Org-HNT miktarının bir fonksiyonu olarak irdelenmiştir. Şekil 4.5, PP/SEBS-g-MA/Org-HNT üçlü kompozitlerin üretiminde kullanılan yöntemlerini şematize etmektedir.

4.2.1 Farklı yöntemlerle üretilen nanokompozitlerin morfolojik karakterizasyonu

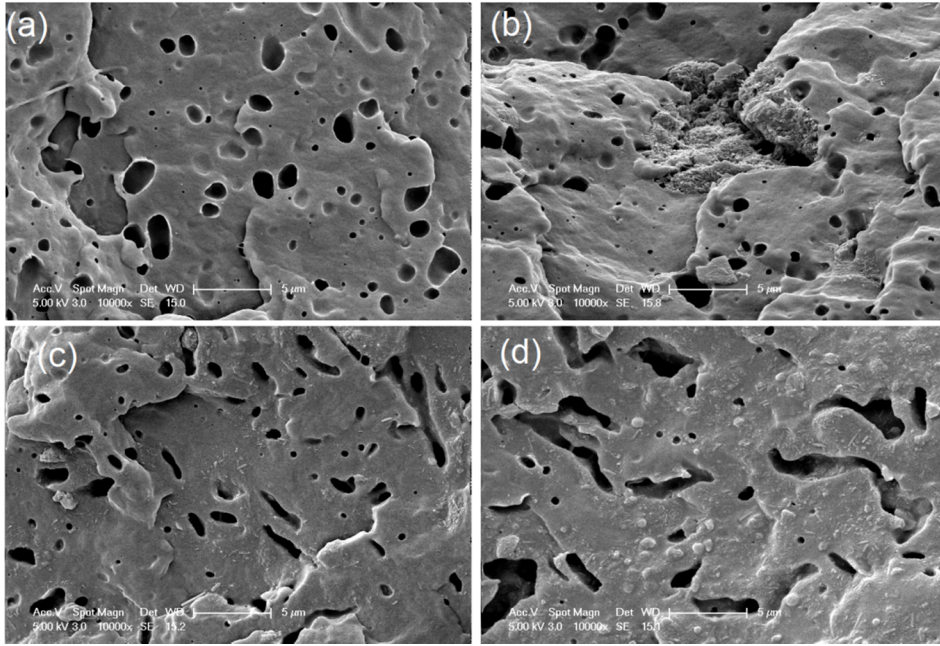
Üretim yönteminin PP kompozitlerin morfolojileri üzerine olan etkisi SEM analizi ile incelendi. Seçilmiş numuneler olan 3H9SMA-SM ve 3H9SMA-MB ve sırasıyla SM ve MB teknikleriyle üretilmiş olan örneklerin kırık yüzeyleri Şekil 4.6'da verilmiştir. 3H9SMA-SM kompozit yüzeyinde değişik boyutlara sahip çatlaklar bulunmakla birlikte, PP matris içerisindeki nanotüp dağılımının yetersiz olduğu görülmektedir. Çatlak boyutlarındaki bu düzensizlik, takviye edici nanotüplerin matris içerisinde dağılamaması nedeni ile takviye edilmemiş PP bölgelerin bulunmasından kaynaklanabilir. Daha yüksek magnifikasyonlu görüntülerde (Şekil 4.6a daire içi), organik modifikasyonu yapılmış olmasına rağmen HNT'lerin büyük yığın/agregat halinde kümeleştiği görülmekte ve bu durum yukarıdaki yaklaşımla örtüşmektedir. Aynı kompozisyona sahip MB tekniği ile üretilmiş olan 3H9SMA-MB kompozitinin görüntüleri incelendiğinde ise; engebeli bir yol izleyen daha küçük boyutlu çatlaklar ve daha homojen bir kırık yüzeyi gözlenmiştir (Şekil 4.6b). Bu durum, masterbatch yardımıyla HNT'lerin matris içerisinde daha iyi bir dispersiyon sergilemesine bağlanabilir. Daha yüksek magnifikasyonlu görüntüde ise daha ince dağılan HNT'ler görülebilmektedir (Şekil 4.6b daire içi). SEBS-g-MA / Org-HNT masterbatchinin hazırlanması sürecinde; HNT'ler ve uyumlaştırıcı üzerinde bulunan MA grupları arasındaki etkileşim neticesinde, nanotüplerin SEBS fazı tarafından sarıldığı (enkapsülasyon) düşünülmüştür. Bu sayede masterbatchin PP matris ile eriyik harmanlanması sırasında HNT'lerin matris içinde yeniden topaklanması engellenmiş olabilir [123].



Şekil 4. 6: Sıvı azot ortamında kırılmış örneklerin düşük ve yüksek magnifikasyonlu SEM görüntüleri (a) 3H9SMA-SM ve (b) 3H9SMA-MB [123].

Şekil 4.7’de, PP-9SMA blendi ve seçilmiş kompozitlerin aşındırma (etching) işlemi gerçekleştirildikten sonra alınan kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Numuneler öncelikle sıvı azot ortamında kırılıp, sonrasında dağılan fazın matris içerisindeki morfolojisinin incelenebilmesi için, elastomerik faz THF ile uzaklaştırılmıştır. PP-9SMA blendinin SEM görüntüsü incelendiğinde SEBS-g-MA uyumlaştırıcısının farklı boyutlara sahip küresel/adacık (“sea island”) şeklinde dağıldığı görülmektedir. Elastomer uyumlaştırıcı taneciklerinin bu küresel şekilleri, PP matris ile elastomer faz arasındaki yüzey geriliminden kaynaklanmaktadır [126]. 3H9SMA-SM kompozitinde her ne kadar kürelerin boyutları göreceli olarak küçülse de, matris içerisinde büyük HNT agregatları gözlenmiştir (Şekil 4.7b). Bu durum ortamda uyumlaştırıcı bulunmasına rağmen büyük olasılıkla PP matris ve HNT arasındaki uyumsuzluktan kaynaklanmaktadır. Sonuçlar aşındırma yapılmamış kırık yüzey görüntüleriyle (Şekil 4.6a) de örtüşmektedir ve mikrokompozit oluşumunun bir göstergesidir. 3H9SMA-MB kompozitine ait görüntüler incelendiğinde ise, HNT’lerin hem matris içerisinde hem elastomer faz içerisinde hem de bu iki fazın arayüzeyinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir (Şekil 4.7c). Bu nanokompozite ait SEBS-g-MA fazının nanokompozit içerisindeki dağılımı, 3H9SMA-SM kompozitinde görülen küresel şekillerden farklı olarak düzensiz ve anizotropik bir görünüme sahiptir. Bu lamel benzeri şekiller, %5 Org-HNT içeren

nanokompozitte daha belirgin bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.7d). Bu lamelsi (lamellar-like) yapıların birlikte-sürekli (co-continuous) morfolojinin oluşumunu sağladığı daha önce başka organo-killerle yapılan çalışmalarda da rapor edilmiştir [126-131]. Bu durum, masterbatch üretimi sırasında HNT'lerin SEBS-g-MA tarafından enkapsülasyonundan yada bu iki bileşen arasındaki yüksek etkileşimden kaynaklanıyor olabilir. Maksimum düzeydeki bu etkileşimler masterbatchin PP ile eriyik harmanlanması sırasında HNT'lerin tekrar agregat oluşturmasını engellemiş olabilir. Elastomerik fazın küresel şekil alma yerine lamel şeklinde bulunması; matris ile elastomer faz arayüzüne veya SEBS fazı içine yerleşmiş HNT'lerin bir kompozit/çekirdek-kabuk yapısı oluşturması sonucu PP ve elastomerik faz arasındaki arayüzey gerilimini düşürmesinden kaynaklandığı muhtemeldir (Şekil 4.7c ve 4.7d) [123].



Şekil 4. 7: Aşındırma işlemi görmüş kırık yüzey SEM görüntüleri (a) PP-9SMA blend, (b) 3H9SMA-SM, (c) 3H9SMA-MB ve (d) 5H15SMA-MB [123].

Üretim yönteminin Org-HNT dağılımı ve kompozitlerin yapısı üzerine olan etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8'de 3H9SMA-SM ve 3H9SMA-MB kompozitlerine ait yüksek ve düşük magnifikasyonlu TEM görüntüleri verilmiştir. SM yöntemiyle üretilen kompozitte Org-HNT ve matris arasındaki zayıf etkileşimler HNT aglomeratlarının oluşmasına neden olmuştur (Şekil 4.8a). MB yöntemiyle üretilen kompozite ait düşük magnifikasyonlu görüntüden anlaşılacağı üzere Org-HNT'in kompozit

içerisindeki dağılımı iyileşmiş, nanotüp-matris arasındaki etkileşimler için daha etkili bir yüzey alanı oluşmuştur (Şekil 4.8b). Yüksek magnifikasyonlu görüntüler incelendiğinde, 3H9SMA-MB nanokompozitinde değişik boyutlara sahip nanotüplerin varlığı bu kompozit içerisindeki dispersiyonun ve genişlemenin daha iyi olduğunu açıkça göstermektedir. Daha önce bahsedildiği üzere, masterbatch üretimi sırasında HNT yüzeyinde bulunan silanol (Si-OH) ve aluminol (Al-OH) grupları, uyumlaştırıcı yapısında bulunan OH grupları ile hidrojen bağları vasıtasıyla etkileşime girmektedir. HNT dolgu yüzeyinin elastomer fazla kaplanması nanotüplerin yüzey enerjilerini düşürerek tüpler arası etkileşimi azaltmakta ve eriyik polimer içerisinde yeniden biraraya gelmelerini engellemektedir. Bununla birlikte uyumlaştırıcı, nanotüp ve PP matris arasında bir köprü vazifesi görerek iki bileşen arasındaki arafazın gelişmesini sağlamaktadır. Şekil 4.8b’de bazı nanotüplerin daha geniş çapa sahip oldukları görülmektedir. Bu durum büyük olasılıkla HNT’lerin elastomer faz tarafından enkapsüle edilmesinden kaynaklanmaktadır.

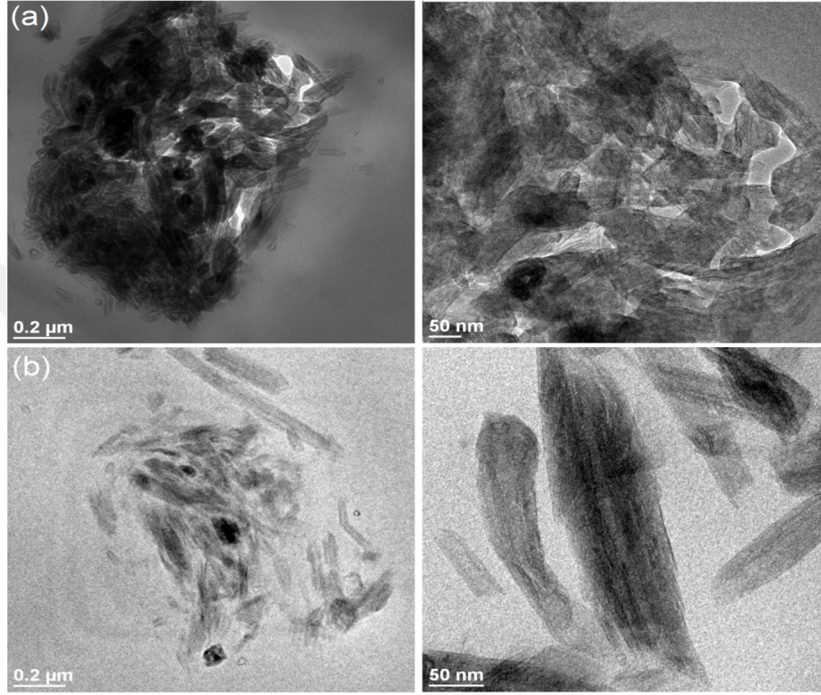
Morfolojik analizler göstermektedir ki; masterbatch hazırlama esaslı iki basamaklı yöntem kullanıldığında daha iyi bir Org-HNT dağılımı sağlanmakta ve daha homojen bir sistem elde edilmektedir. Bununla birlikte, MB tekniği kullanıldığında yüksek tokluk istenilen üçlü nanokompozit sistemlerinde istenen bir durum olan birlikte-sürekli (co-continuous) morfoloji elde edilmiştir [123, 126, 132-134].

4.2.2 Farklı yöntemlerle üretilen nanokompozitlerin mekanik özellikleri

4.2.2.1 Çekme testi

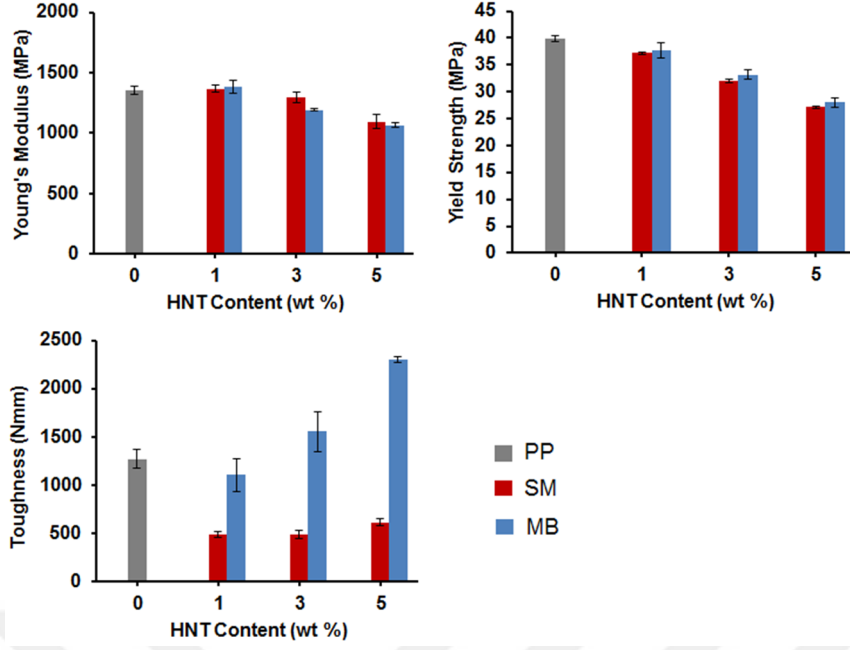
Kompozit üretim yönteminin, çekme mekanik özellikler üzerine olan etkisi, HNT/SEBS-g-MA oranı sabit 1/3 oranında kalmak üzere bileşenlerin bir fonksiyonu olarak Şekil 4.9’da verilmiştir. Çizelge 4.2’de ise kompozitlere ait test verileri raporlanmıştır. Şekil 4.9 ve Çizelge 4.2 incelendiğinde bütün üçlü nanokompozitlere ait elastik modül ve çekme mukavemeti değerleri, saf PP matrisle karşılaştırıldığında azalmıştır. Bu durum büyük olasılıkla kompozitler içerisinde termoplastik elastomer uyumlaştırıcının bulunmasından kaynaklanmaktadır. MB yöntemiyle üretilen 3H9SMA-MB ve 5H15SMA-MB kompozitlerinin modül değerlerindeki azalmanın SM yöntemiyle üretilen kompozitlere oranla daha düşük olmasının nedeni, elastomer fazın nanotüpleri enkapsüle etmesinden dolayı göreceli daha az miktarda HNT’ün PP moleküllerinin hareketlerini kısıtlayarak takviye sağlaması olabilir. Daha önce

bahsedildiği üzere, MB yöntemiyle hazırlanan kompozitlerin SEM görüntülerinde HNT'lerin bir kısmının uyumlaştırıcı elastomer faz içerisinde, bir kısmının ana matris ile uyumlaştırıcı arayüzeyinde ve küçük bir kısmının ise PP matris içerisine yerleştiği görülmektedir. Literatürdeki bir çok çalışmada, organofilik killerin elastomer faza yada elastomer-matris arafazına yerleşmesinden dolayı sertlik değerinde azalma olduğu gözlenmiştir [47, 126, 130, 133-136].



Şekil 4. 8: Farklı yöntemlerle üretilen nanokompozitlere ait düşük ve yüksek magnifikasyonlu TEM görüntüleri (a) 3H9SMA-SM ve (b) 3H9SMA-MB [123].

Bununla birlikte bu çalışmalarda, nanopartüküllerin elastomer faz içerisine yerleşmesiyle tokluk ve darbe dirençlerinde artış sağlanabileceği raporlanmıştır. Yapmış olduğumuz çalışmada, MB tekniği ile üretilen kompozitler yüksek akma verimi mukavemetini korumakla beraber, SM yöntemiyle üretilen kompozitlere göre çok daha yüksek tokluk değeri sergilemişlerdir. Tokluk değerindeki bu artış, büyük olasılıkla masterbatchin PP matris ile harmanlanması sırasında HNT'lerin SEBS fazı tarafından enkapsüle edilmesi ve böylelikle nanotüplerin yeniden aglomerleşmesini engellemesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. 9: Farklı yöntemlerle üretilen üçlü nanokompozitlere ait mekanik özelliklerin (çekme testi) karşılaştırılması [123].

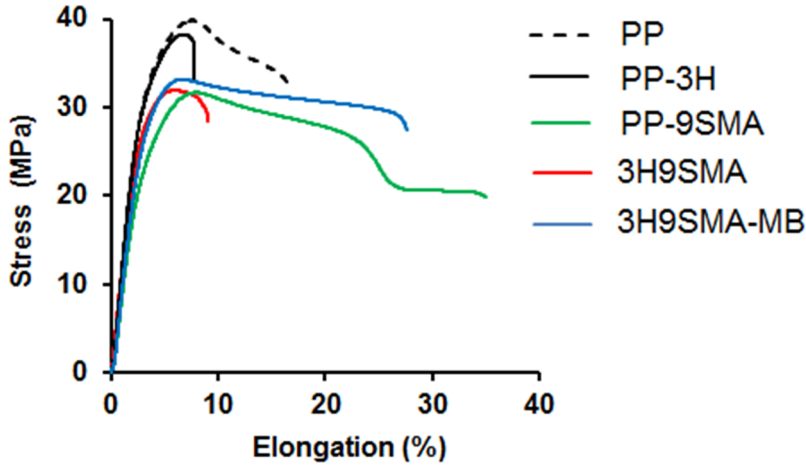
Çizelge 4. 2: PP, PP blend ve farklı yöntemlerle üretilen nanokompozitlere ait çekme mekanik özellikleri ve çentikli Charpy darbe direnci değerleri

Malzeme	Elastik Modül, E (MPa)	Akma Verimi Mukavemeti, σ_y (MPa)	Tokluk, W(Nmm)	Darbe Direnci (kJ/m ²)
PP	1356,46±31,20	39,83±0,54	1272,37±100,79	2,98 ± 0,06
P-3H	1430,40±69,89	38,25±0,05	479,74±112,69	6,32 ± 0,40
PP-9SMA	1116,52±32,97	31,67±1,04	1893,14±163,56	6,71 ± 0,78
1H3SMA-SM	1369,01±24,95	37,20±0,19	489,76±32,38	3,09 ± 0,02
3H9SMA-SM	1296,50±46,10	31,93±0,35	491,01±38,07	4,33 ± 0,62
5H15SMA-SM	1096,04±55,90	27,14±0,26	616,96±35,64	6,25 ± 0,41
1H3SMA-MB	1385,42±56,17	37,64±1,42	1105,32±173,96	4,16 ± 0,11
3H9SMA-MB	1190,49±10,47	33,18±0,89	1555,82±203,25	9,29 ± 0,11
5H15SMA-MB	1067,34±15,77	27,98±0,78	2301,74±28,28	11,68 ± 0,01

Çizelge 4.2'den nanokompozitlere ait tokluk değerleri incelendiğinde en yüksek değer 5H15SMA-MB kompozitine ait olduğu fakat akma verimi mukavemetinin 3H9SMA-MB kompozitinden düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, her ne kadar kompozit içerisindeki HNT miktarı yüksek olsa da, yüksek oranda elastomer

içermesinden kaynaklanmaktadır. Üçlü nanokompozitler arasında en yüksek akma verimi mukavemeti 1H3SMA-MB kompozitinde olsa da, bu kompozit en düşük tokluk değerine sahiptir. Bu durumun, kompozitte yetersiz elastomer içeriğinden kaynaklanıyor olması muhtemeldir.

Çekme testi sonuçlarına dayanarak 3H9SMA-MB nanokompozitinin ortalama tokluk değeriyle optimum kompozisyona sahip olduğu değerlendirilebilir. Bu kompozite ait modül ve akma verimi mukavemeti değerleri PP-9SMA blendi ve 5H15SMA-MB kompozitine ait değerlere göre daha yüksektir (Çizelge 4.2). MB üretim yönteminin üstünlüğü, Şekil 4.10'da verilen gerilim-gerinim eğrilerinden de görülebilmektedir. Bu grafikte %3 HNT ve %9 SEBS-g-MA içeren üçlü nanokompozitler; saf PP, PP-9SMA blendi ve PP-3H ikili nanokompozit referans malzemeleriyle karşılaştırılmıştır. Eğriler incelendiğinde, PP-3H kompoziti akma verimi noktasından hemen sonra kopmuştur. Bu durum, kompozisyonda elastomerik uyumlaştırıcının bulunmaması nedeniyle HNT'lerin iyi bir dağılım sergilememesi ve büyük agregatlar oluşturmasından kaynaklanmış olabilir.



Şekil 4. 10: PP, PP-9SMA, PP-3H, 3H9SMA-SM ve 3H9SMA-MB için gerilim-gerinim eğrileri [123].

3H9SMA-SM kompoziti, elastomer fazı varlığı ve zayıf HNT dispersiyonu kaynaklı olarak daha düşük akma verimi mukavemetiyle beraber PP-3H kompozitine benzer bir kırılma sergilemiştir (Şekil 4.6a, Şekil 4.7b, Şekil 4.8a). 3H9SMA-SM ile karşılaştırıldığında, 3H9SMA-MB kompoziti daha yüksek akma verimi mukavemetine sahip olmakla beraber akma verimi noktasından sonra plastik deformasyon sergileyerek daha yüksek kopma uzamasına ulaşmış ve böylelikle çok daha yüksek tokluk değeri sergilemiştir. Bu durum, MB tekniği ile elde edilen ve PP

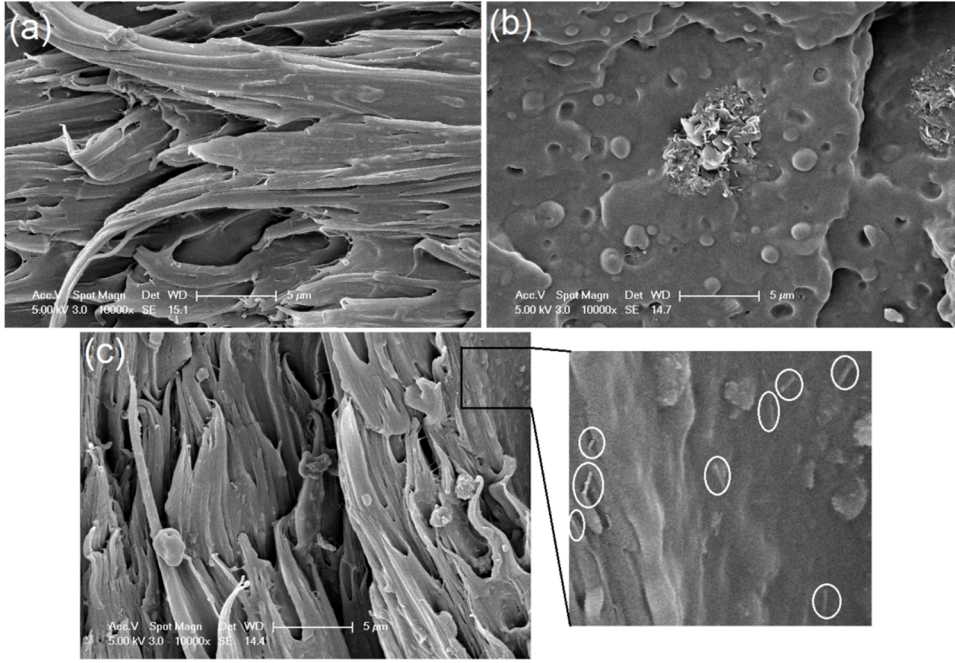
matris ile SEBS arasındaki yüzey geriliminin azalması sonucu, elastomerik fazın PP matris içerisinde lamel benzeri şekilde dağılmasını gösteren birlikte-sürekli (co-continuous) morfolojiye uyumludur (Şekil 4.7c).

Şekil 4.11’de PP-9SMA blendi, 3H9SMA-SM ve 3H9SMA-MB kompozisyonlarına ait çekme testi kırık yüzeylerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. PP-9SMA blendi elastomer etkisiyle yüksek kopma uzaması ve düşük akma verimi mukavemeti sergilemiştir ve bu durum SEM görüntüsünde de gözlenen fibrilli yapıyla örtüşmektedir (Şekil 4.11a). 3H9SMA-SM kompoziti kırılma göstermiş ve yüzeyinde geniş çatlaklarla birlikte büyük HNT agregatları görülmüştür (Şekil 4.11b). Düşük uzama ve mukavemet (Şekil 4.10) değerlerine sebep olan bu prematur kırılma; HNT agregatlarının lokal gerilim konsantrasyonları oluşturmaya ve PP-HNT etkileşiminin kurulacağı yüzey alanının daralmasına bağlanabilir [134]. Ayrıca, faz ayrımlı (phase-separated) bir morfolojiye neden olan elastomerik fazın matris içinde adacıklar halinde dağılmış olması, PP matris ile SEBS-g-MA arasındaki çok zayıf bir etkileşimin göstergesidir. Bu zayıf etkileşim, PP matris-elastomer faz arayüzeyinde ayrılmaya (“debonding”) neden olarak tokluk azalması ile sonuçlanmış olabilir. Bu sonuç, aynı kompozitin elastomer faz ayrımını gösteren THF ile aşındırılmış yüzey görüntüsü ile uyum içindedir (Şekil 4.7b).

Diğer yandan kompozit üretiminde kullanılan MB yönteminin bir avantajı olarak, 3H9SMA-MB nanokompozitin kırık yüzeyinde görülen uzamış fibril yapısı, çekme testi sırasında plastik deformasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır (Şekil 4.11c). Bu durum, aynı kompozitin sergilediği ve, matris ve elastomer arasında daha iyi bir etkileşime neden olduğunu bilinen birlikte-sürekli (co-continuous) morfolojisini (Şekil 4.7c) doğrulamaktadır.

İki basamaklı yöntemde masterbatch hazırlanması, SEBS-g-MA ve HNT arasında uyumluluğun artmasına neden olmuştur. Daha sonra, bu masterbatch’in PP ile eriyik harmanlamada kullanılması, nanotüp içeriğinden dolayı elastomerik fazın matrisle olan yüzey gerilimini azaltarak küresel formda ayrılmasını ve bununla birlikte nanotüplerin matris içinde tekrar agregat oluşturmalarını engellemiştir. Bu 3H9SMA-MB nanokompozitin yüksek magnifikasyonlu SEM görüntülerinde (Şekil 4.11c) gözlenen homojen HNT dağılımının, gerilimin PP matristen HNT takviye edicisine daha verimli bir şekilde transfer edilmesini sağladığı düşünülmektedir. Bu nanokompozitte nanotüplerin ince dağılımda bulunması ve faz ayrımına neden olan

SEBS adacıklarının olmaması, 3H9SMA-SM mikrokompzitime kıyasla elde edilen daha yüksek tokluk değerinin nedeni olarak düşünülmüştür (Şekil 4.10). Diğer yandan, 3H9SMA-SM ile karşılaştırıldığında, 3H9SMA-MB kompozitinin çok az daha düşük modül değeri, HNT ile PP matris arasına yerleşen ve gerilim transferini kısıtlayan SEBS elastomer zincirlerinin varlığına dayandırılabilir. Ancak, göreceli daha yüksek mukavemet ve oldukça yüksek tokluk değeriyle birlikte modül değerinin korunması, MB tekniğinin tokluk/sertlik dengesinin sağlandığı nanokompzitin üretiminde daha etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir [123].

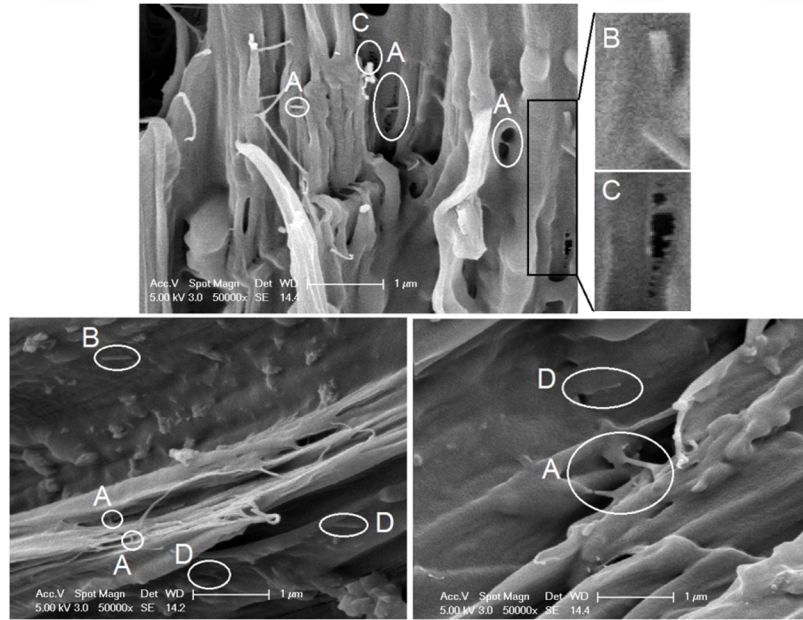


Şekil 4. 11: Çekme testi kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri (a) PP-9SMA, (b) 3H9SMA-SM ve (c) 3H9SMA-MB [123].

3H9SMA-MB kompozitinin yukarıda bahsedilen yüksek tokluk değeri, bu nanokompzitin çekme testi sonrası elde edilen yüksek magnifikasyonlu kırık yüzey SEM görüntülerindeki tokluk artırıcı kırılma mekanizmaları ile açıklanabilir. Şekil 4.12’de (A ile işaretli alan) açıkça görüldüğü üzere, yapı içerisinde çatlak-köprüleme (“crack-bridging”) olarak isimlendirilen ve nanotüp-matris fiber oluşumu ile sağlanan bir kırılma türü bulunmaktadır. Bu tür nanotüp esaslı köprülerin, mikron boyutta çatlak açılması (“micro-crack opening”) sağladığı ve kopma/kırılma sırasında ilave enerji absorplayarak malzemenin süneklik/tokluk değerlerini arttırdığı, bunun dışında kısa süreli deformasyon (“short time deformation”) anında darbe direncine de katkıda bulunduğu bilinmektedir. Şekil 4.12’de görülen çatlak-köprüleme mekanizmasının (Şekil 4.12, D ile işaretli alan), HNT ile matris arasında

iyi bir etkileşim kurulduğu zaman gerçekleştiği bilinmektedir [137, 138]. Mikroçatlakların HNT ile köprülenmesinin, çatlak büyümesini yavaşlattığı ve HNT içeren nanokompozitlerde sünekliğin iyileşmesine katkıda bulunduğu literatürde daha önce de raporlanmıştır [139].

Literatürde, yüksek aspek oranına sahip HNT'lerin, mikroçatlak açılmasına ("micro-crack opening") neden olan çatlak-köprüleme ("crack-bridging") dışında, "nanotüp çıkma" ("nanotube pull-out"; gerilim etkisi ile nanotübün yüzeyden çıkması) ve nanotüp/fiber kırılması gibi tokluk arttırıcı kırılma mekanizmalarında elyaf gibi davrandıkları raporlanmıştır [138-140]. Şekil 4.12'deki SEM görüntüsünden, 3H9SMA-MB nanokompoziti için "nanotüp çıkma" (Şekil 4.12, B ile işaretli alan) ve "matris içinde fibril kırılma/çatlak oluşumu" ("crazing") (Şekil 4.12, C ile işaretli alan) kırılma mekanizmalarının olduğu görülmektedir. Matris içinde mikro-çatlak açılması ile gözlenen çatlak-köprüleme, nanotüp-çıkma ve fibril kırılma/çatlak oluşumu mekanizmalarının hepsi ekstra enerji dağıtılması ile sonuçlanan tokluk arttırıcı mekanizmalardır [139, 140]. Bu nedenle, 3H9SMA-MB nanokompozitin yüksek tokluk ve mukavemet sergilemesi, çekme testi sırasında yukarıda bahsedilen MB yöntemi kaynaklı kırılma mekanizmalarına bağlanabilir.

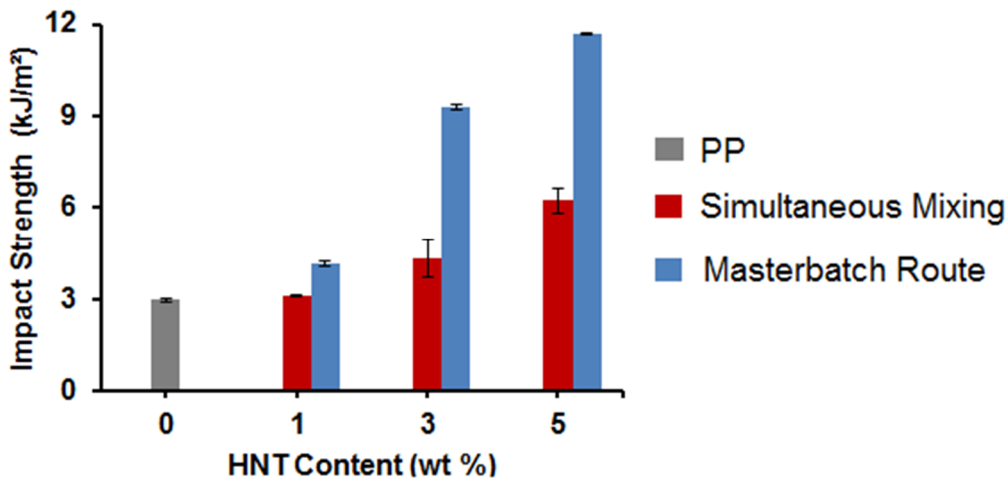


Şekil 4. 12: 3H9SMA-MB nanokompozitinin sergilediği kırılma mekanizmaları A) çatlak- köprüleme (crack-bridging), B) nanotüp çıkma (nanotube pull-out), C) fibril kırılma/çatlak oluşumu" ("crazing") D) matris ile kaplanmış HNT dispersiyonu[123].

4.2.2.2 Darbe direnci testi

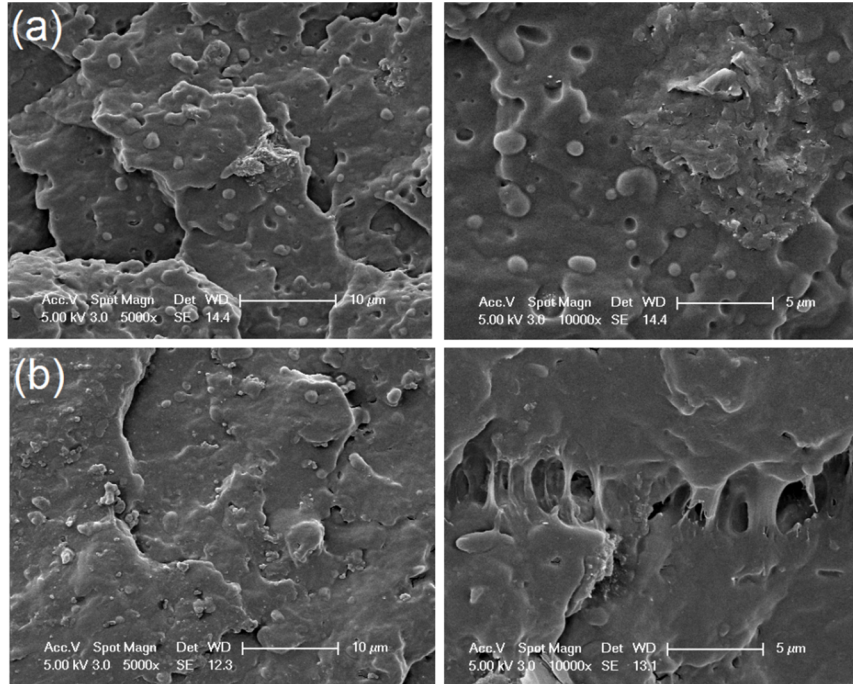
Şekil 4.13, PP/SEBS-g-MA/HNT üçlü kompozit sistemlerinde Org-HNT/ SEBS-g-MA miktarlarının ve üretim yöntemlerinin (SM ve MB), darbe dayanımı üzerine olan etkisini göstermektedir. Test sonuçları, Çizelge 4.2’de de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, HNT ve SEBS-g-MA miktarlarının artışı ile her iki üretim yöntemiyle hazırlanmış kompozitlerin darbe mukavemeti değerleri artmıştır. Bununla birlikte, MB yöntemi ile üretilmiş kompozitlerde daha yüksek bir artış sağlanmıştır. SM yöntemiyle karşılaştırıldığında, MB yönteminin darbe dayanımı için gösterdiği bu artış Çizelge 4.2’de verilen tokluk değerleriyle de uyum içindedir. 5H15SMA-MB nanokompoziti en yüksek darbe mukavemeti değerine sahip olup, saf PP ile karşılaştırıldığında %290’lık bir artış sergilemiştir Ancak bu kompozisyon en düşük modül ve akma verimi mukavemeti değerlerine sahiptir (Çizelge 4.2).

Diğer yandan, 3H9SMA-MB üçlü nanokompozit ise, PP ye kıyasla %210 darbe mukavemeti artışı ve makul bir modül ve akma mukavemeti değerleriyle optimum kompozisyon olarak görülmektedir. Bu nanokompozit içerdiği HNT etkisiyle, PP9SMA blendine göre %38’lik bir darbe mukavemeti artışı sergilemiştir (Çizelge 4.2). Darbe direncisindeki bu önemli artış, MB yöntemiyle, PP ile eriyik harmanlanma sırasında HNT kilinin yeniden agregat oluşturmasının engellenmesinden (Şekil 4.6 ve Şekil 4.11) ve PP/SEBS-g-MA bileşenlerinin birlikte-sürekli morfoloji sergilemesinden kaynaklanabilir (Şekil 4.7). Bu sonuç; PP, SEBS-g-MA ve HNT arasındaki güçlü etkileşimlerin de bir göstergesidir.



Şekil 4. 13: Üretim yöntemleri ve kompozisyonların çentikli Charpy darbe mukavemeti üzerine etkisi [123].

Şekil 4.14'te, 3H9SMA-SM ve 3H9SMA-MB kompozitlerine ait darbe testi kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Darbe dayanımı ve morfolojiler arasında iyi bir korelasyon bulunmaktadır. 3H9SMA-SM kompoziti faz ayrımlı morfolojiye sahip olup homojen olamayan bir kırık yüzey göstermektedir. SEBS fazının matristen ayrılarak (“debonding”) küresel boşluklar bırakması ve büyük HNT agregatlarının varlığı, bileşenler arasındaki etkileşimin zayıf olduğunu göstermektedir (Şekil 4.14a). Yapı içerisindeki HNT agregatları büyük olasılıkla gerilim konsantrasyon bölgeleri olarak davranarak düşük enerji absorpsiyonuna ve erken kırılmaya sebep olmuştur. Bu durumun tersine, PP matris ile kaplanmış küçük boyutlu elastomerik bölgelerin (Şekil 4.14b, düşük magnifikasyonlu görüntü) ve mikro-çatlak köprüleme yapan HNT-matris fiberlerin (Şekil 4.14b, yüksek magnifikasyonlu görüntü) varlığı 3H9SMA-MB kompozitinin yüksek darbe dayanımı göstermesinin nedeni olarak kabul edilebilir. Bununla birlikte büyük yüzey alanına sahip küçük SEBS partikülleri ve yüksek aspek oranına sahip iyi dağılım sergileyen nanotüpler matrisin lokal plastik deformasyonuna sebep olmuş olabilir[141]. Ye ve grubu epoksi ve HNT ile yaptıkları çalışmada benzer sonuçlara ulaşmış, darbe testi kırılması sırasında mikro-çatlakların HNT köprüleme mekanizmasıyla stabilize olduklarını raporlamışlardır [139].



Şekil 4. 14: Darbe testi kırılma yüzeylerine ait düşük ve yüksek magnifikasyonlu SEM görüntüleri (a) 3H9SMA-SM ve (b) 3H9SMA-MB [123].

4.2.3 Farklı yöntemlerle üretilen nanokompozitlerin termogravimetrik analizleri (TGA)

PP, PP-9SMA, PP-3H referans malzemeleri ile 3H9SMA-SM ve 3H9SMA-MB nanokompozitlerine ait TGA termogramları ve Türevsel termogravimetrik analiz termogramları (DTG) sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiş. Termogramlara ait veriler Çizelge 4.3'te sunulmuştur. Termogram eğrilerinden görüldüğü üzere bütün malzemeler tek basamaklı bozunma sergilemiştir. PP, en yüksek başlangıç bozunma sıcaklığı (T_{d10}) göstererek en yüksek ısıl kararlılığa sahipken, PP-9SMA blendi büyük olasılıkla SEBS-g-MA varlığından dolayı en düşük başlangıç bozunma sıcaklığı sergilemiştir (Çizelge 4.3).

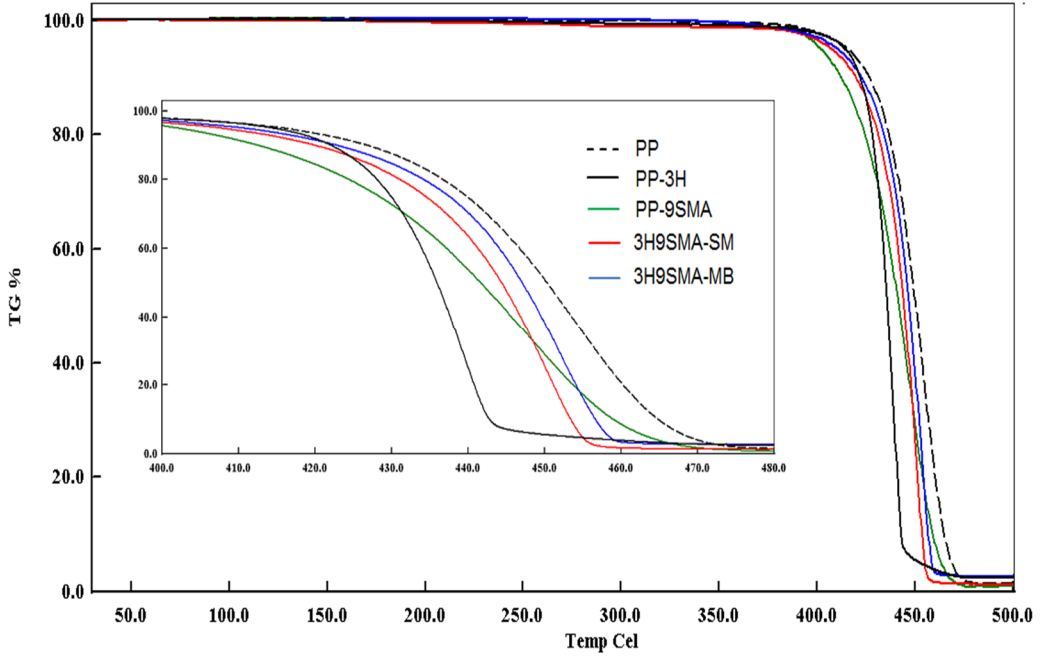
Çizelge 4. 3: PP/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerine ait TGA verileri: üretim yönteminin etkisi.

Malzeme	T_{d10} (°C)	T_{d50} (°C)	600 °C'de kül miktarı (%)	Maks. deg. Hızı (%/dk) (Pik maks. sıcaklığı °C)
PP	426,4	450,3	1,60	29,64 (455,0)
SEBS-g-MA	412,2	439,2	1,10	20,88 (441,5)
PP-9SMA	411,5	441,7	1,30	29,71 (447,4)
PP-3H	422,0	435,9	2,7	60,54 (440,4)
3H9SMA-SM	419,5	444,2	1,30	40,35 (449,20)
3H9SMA-MB	422,6	447,3	2,80	38,73 (451,70)

PP-3H kompoziti, PP ile karşılaştırıldığında daha düşük T_{d10} değeri sergilemiştir. Bununla birlikte aynı kompozit diğer kompozisyonlarla karşılaştırıldığında daha yüksek eğime sahip bir termogram göstermektedir ve daha yüksek degradasyon hızına sahiptir (Şekil 4.15). Termogramda açıkça görüleceği üzere PP-3H kompoziti 445 °C'de neredeyse tamamen bozunmuştur. Bu durum, HNT'nin polipropilenin degradasyonunda yüzey katalitik etkisi yaparak bozunma hızını arttırmasından kaynaklanabilir [29, 142, 143]. HNT'nin katalitik etkisi literatürde, kil yüzeyinde bulunan aluminol gruplarının (Al-OH) polipropilenin pirolizi sırasında Brönsted aktif kısmı olarak davranması ile açıklanmıştır [29, 142, 144, 145].

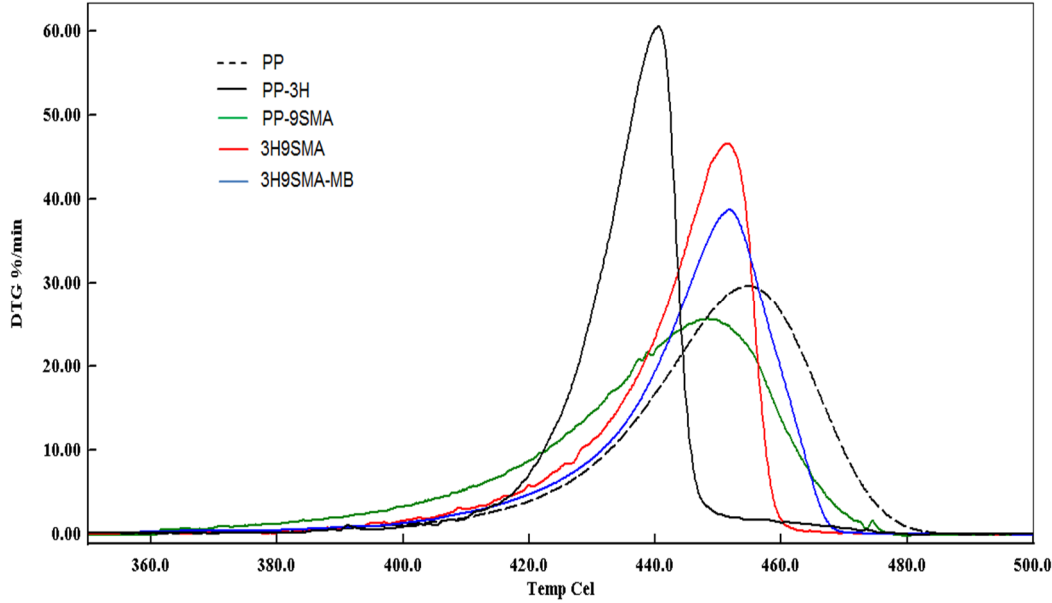
3H9SMA-SM ve 3H9SMA-MB nanokompozitleri PP ile karşılaştırıldığında, üretim yönteminden bağımsız olarak büyük olasılıkla yukarıda bahsedilen aynı nedenle daha düşük başlangıç bozunma sıcaklıkları (T_{d10}) göstermiştir. Ancak, her iki nanokompozit de PP-9SMA blendi ile karşılaştırıldığında, HNT kilinin varlığından dolayı daha yüksek başlangıç bozunma sıcaklığı sergilemiştir. HNT'nin ısıl kararlılık

üzerine olumlu etkisi nanotüp dispersiyonunun daha iyi olduğu MB tekniğinde belirgin olarak görülmektedir (Şekil 4.15). 3H9SMA-MB nanokompoziti, en yüksek T_{d10} , T_{d50} (%50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık) ve 500°C'deki kalıntı miktarı ile üretilen malzemeler arasında en yüksek ısıl kararlılığı sergileyen kompozisyonudur (Şekil 4.15 ve Çizelge 4.3).



Şekil 4. 15: PP/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerine ait TGA termogramları: Proses yönteminin etkisi.

3H9SMA-MB nanokompoziti, 3H9SMA-SM ve PP-3H ile karşılaştırıldığında en yüksek pik maksimum sıcaklığı ve bu sıcaklıktaki en düşük bozunma hızına sahip kompozittir (Şekil 4.16 ve Çizelge 4.3). MB tekniği ile SM tekniğine göre daha yüksek ısıl kararlılık elde edilmesi, nanotüplerin elastomer faz tarafından enkapsüle olarak PP matris içerisinde iyi bir dispersiyon göstermesi ve nanotüplerin polimer blend ile daha iyi etkileşim kurabilmesi ile açıklanabilir [146]. HNT'lerin polimer matris içerisinde iyi dispersiyon göstermesinin, matris için ısıl bariyer oluşturduğu [125, 143, 147] ve uçucu dekompozisyon ürünleri için engebeli bir yol oluşturduğu, bununla birlikte uçucu ürünlerin nanotüp lümenleri içerisinde hapsolabildiği literatürde raporlanmıştır [29, 142, 143, 148]. MB tekniği ile göreceli daha iyi nanotüp dispersiyonu elde edilmesi, uçucu degradasyon ürünlerinin hapsolabileceği daha yüksek lümen hacmi ve daha verimli bariyer özelliği sağlamış olabilir [142]. HNT'lerin bariyer etkisi ile kütle transferinin etkili bir şekilde geciktiği ve böylelikle ısıl kararlılığın arttığı kabul edilmektedir [29, 146, 148].



Şekil 4. 16: PP/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerine ait DTG termogramları: Proses yönteminin etkisi.

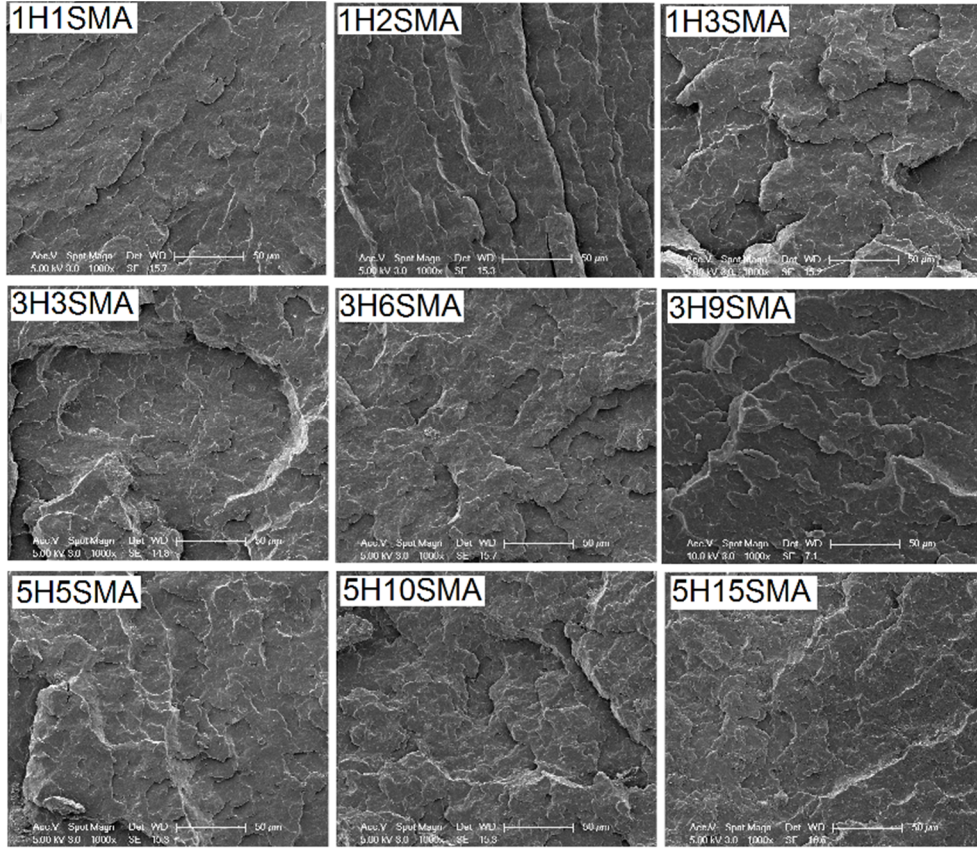
4.3 Nanotüp/Elastomer Bileşim Oranının PP/SEBS-g-MA/ Org-HNT Üçlü Nanokompozit Özellikleri Üzerine Etkisi

Tez çalışmasının bu bölümünde, Org-HNT/SEBS-g-MA/PP üçlü nanokompozitlerinin sertlik / mekanik mukavemet / sünme (creep) / sönümleme (damping) / tokluk / darbe direnci özellikleri arasında uygun dengenin kurulabilmesi için gerekli olan Org-HNT/SEBS-g-MA oranı belirlenmeye çalışıldı. Farklı nanotüp miktarlarının (%1, 3, 5) ve farklı Org-HNT/SEBS-g-MA oranlarının (1/1, 1/2, 1/3) kullanıldığı nanokompozitler ilk bölümde ayrıntılı bahsedilen MB yönteminden yararlanılarak hazırlandı. HNT/SEBS-g-MA oranı kontrol edilerek, matrise ait sertlik değerinden kayıp vermeden gelişmiş sönümleme/tokluk özelliklerine ulaşılacağı düşünülmüştür. Bu bağlamda; nanokompozitlerin statik çekme testi, darbe testi, sünme testi, dinamik mekanik özellikleri ve ısı özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar morfolojik özelliklerle ilişkilendirilerek tartışılmıştır.

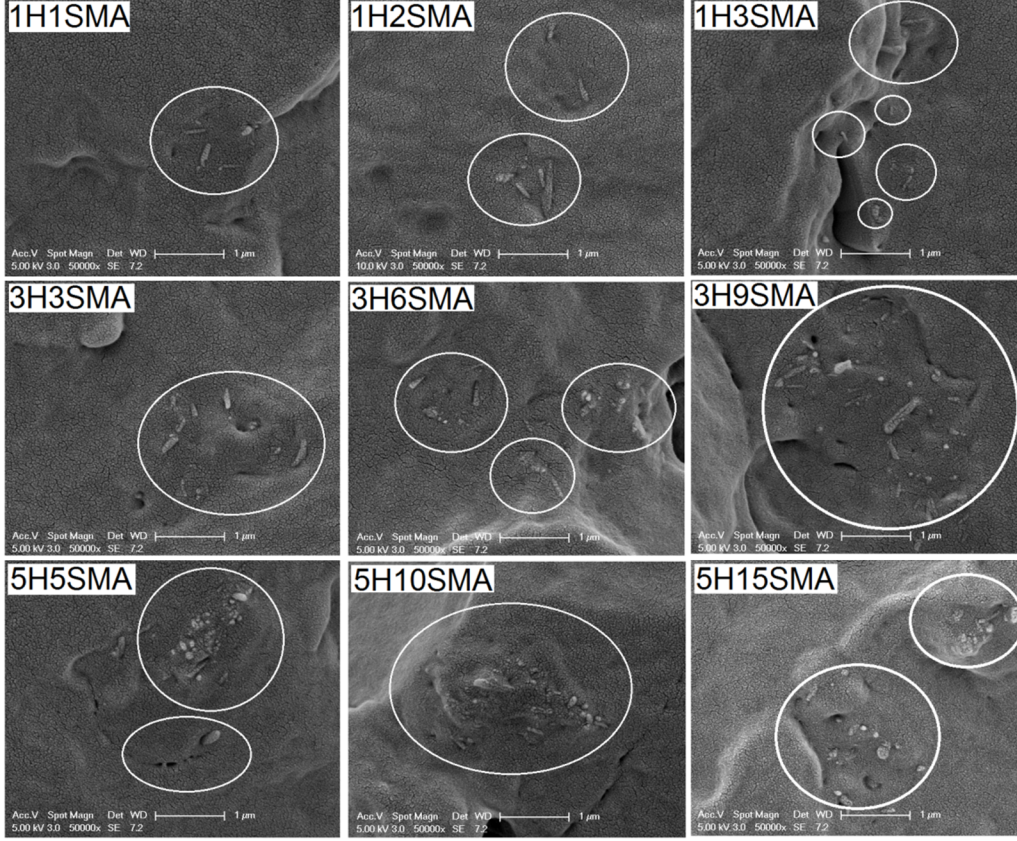
4.3.1 Farklı nanotüp/elastomer oranına sahip nanokompozitlerin morfolojik karakterizasyonu

HNT/SEBS-g-MA oranının nanokompozit morfolojisine ve nanotüplerin matris içerisindeki dağılımı üzerindeki etkisi örneklerin kırık yüzeylerinin SEM analizleri ile incelendi. Şekil 4.17'de üçlü nanokompozitlere ait kırık yüzeylerin düşük

magnifikasyonlu SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü tüm HNT/SEBS-g-MA oranları nanokompozit kırık yüzeylerinde engembeli bir yol izleyen küçük çatlakların meydana gelmesine sebep olmaktadır. 3H6SMA ve 3H9SMA nanokompozitlerinin kırık yüzeylerinde göreceli olarak daha iyi nanotüp dağılımı kaynaklı daha homojen bir çatlak yayılımı görülmektedir. Bu durum, özellikle HNT/SEBS-g-MA oranı 1/3 olduğunda nanotüplerin matris içerisinde daha büyük bir hacime yayılması (daha büyük etkin tanecik hacim kesri) sonucu, nanotüp-matris etkileşimi için daha geniş bir yüzey alanının oluşmasından kaynaklanıyor olabilir (Şekil 4.18). Masterbatch tekniği kullanıldığında nanotüplerin PP matris içerisinde daha iyi disperse olduğu daha önce yaptığımız çalışmada raporlanmıştı [123]. HNT/SEBS-g-MA masterbatchinde elastomer uyumlaştırıcı miktarı arttığında, daha yüksek miktardaki MA grupları ile HNT arasında çok daha fazla etkileşimin kurulması nanotüplerin matris içerisinde daha iyi disperse olmasını sağlayabilir. Benzer sonuçlar %1 ve %5 Org-HNT yüklenen üçlü nanokompozitler için de gözlenmiştir (Şekil 4.17 ve Şekil 4.18)



Şekil 4. 17: Sıvı azot ortamında kırılmış nanokompozitlerin düşük magnifikasyonlu SEM görüntüleri :nanotüp/elastomer oranı etkisi.



Şekil 4. 18: Sıvı azot ortamında kırılmış nanokompozitlerin yüksek magnifikasyonlu SEM görüntüleri: nanotüp/elastomer oranı etkisi.

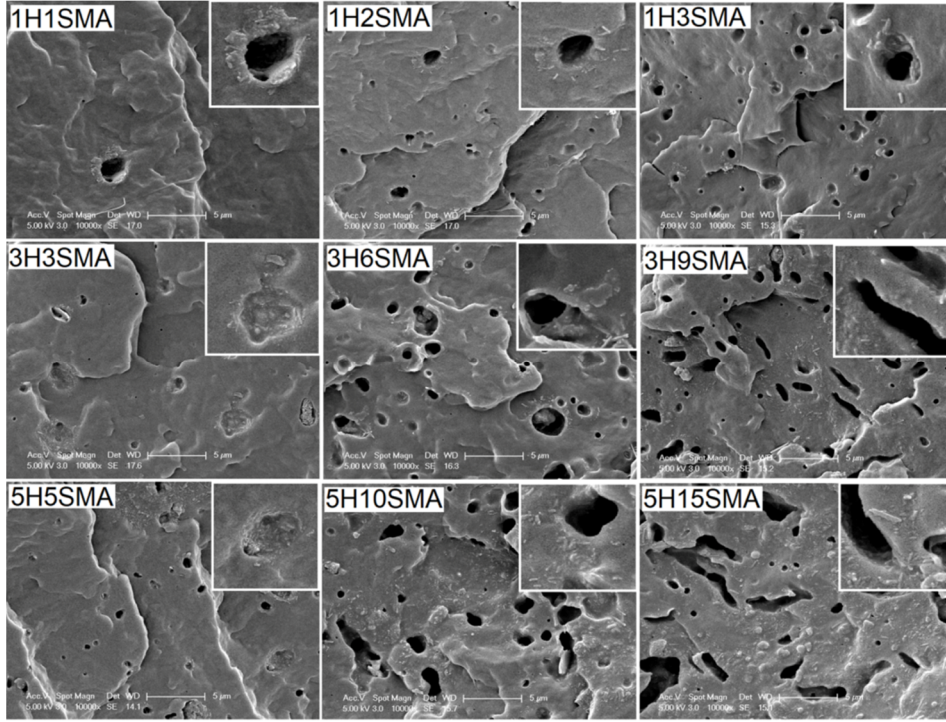
Elastomerik uyumlaştırıcının matris içerisindeki morfolojisi, SEBS fazı THF ile aşındırılmış (etching) olan nanokompozitlerin kırık yüzeylerinin SEM analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.19'da görüldüğü üzere %1 nanotüp içeren nanokompozitlerde koyu renkli boşluklar, SEBS-g-MA uyumlaştırıcı fazının 2,5 mikrondan daha küçük çapa sahip küresel/adacık (sea-island) şeklinde dağıldığını göstermektedir. Elastomer fazın küresel şekil almasını matris ve dağılmış elastomer faz arasındaki yüksek yüzey geriliminin neden olduğu bilinmektedir [123, 126]. 1H3SMA nanokompoziti, %1 nanotüp içeren kompozitler arasında en yüksek SEBS-g-MA miktarına sahip olmasına rağmen, elastomer bölgelerin boyutlarında artış olmadan homojen bir şekilde matris içerisinde dağıldığı görülmektedir. Bu sonuç, SEBS partiküllerinin içine/etrafına (polimer-elastomer arafazına) yerleşmiş olan nanotüplerin kayma incilmesi (shear thinning) sağlaması sonucu, elastomer partiküllerin bölünerek boyutlarını koruması hatta daha küçük boyutlar alması açıklanabilir [121,149, 150]. % 3 Org-HNT içeren üçlü kompozitler incelendiğinde, 3H3SMA ve 3H6SMA kompozitlerinde HNT ile çevrelenmiş küresel elastomer partiküller ve elastomer faz içinde bulunan HNT aglomeratları görülmüştür. Yüksek miktarda SEBS-g-MA

içeren 3H9SMA nanokompozitinde ise elastomer fazın düzensiz ve lamelsi şekiller aldığı, ve bununla birlikte nanotüplerin PP matris içerisinde, arafazda ve SEBS fazı içerisinde daha iyi bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.19). SEBS-g-MA miktarının artması, nanotüpler ile elastomere ait MA gruplar arasında daha çok etkileşimin kurulmasını sağlayarak, nanotüplerin SEBS içerisinde aglomerleşmesini engellemiş olması muhtemeldir. Eriyik harmanlama sırasında oluşan kayma geriliminin etkisi ile elastomer üzerinde bulunan MA gruplarının, nanotüpleri birbirinden uzaklaştırmasıyla, SEBS fazından PP matrise doğru nanotüp migrasyonu sağlanmış olabilir ve bu durum arafaz yüzey gerilimini düşünebilir. Elastomer fazın anizotropik ve lamelsi şekli, elastomer faz ve arafaza yerleşen nanotaneçikler nedeniyle matris ve matris içinde disperse olmuş elastomer faz arasındaki yüzey geriliminin azalmasından kaynaklandığı raporlanmıştır [123]. Bununla birlikte, nanotüplerin masterbatch hazırlanması sürecinde yüksek oranda SEBS fazı (%9) ile enkapsüle olması, nanotüplerin eriyik harmanlama sırasında yeniden topraklamasını engelleyerek daha homojen bir dağılım sergilemesini sağlamıştır [123, 151, 152]. Elde edilen birlikte-sürekli (co-continuous) morfolojinin kompozitlerin tokluk ve darbe direncini arttırdığı yönündeki olumlu etkileri ise literatürde raporlanmıştır [123, 126, 128].

% 5 Org-HNT içeren nanokompozitler incelendiğinde ise, 5H5SMA kompozitinde görülen elastomer fazın küresel/adacık formunun (Şekil 4.19), % 10 SEBS-g-MA içeren 5H10SMA kompozitinde değişmeye başladığı görülmektedir. 5H15SMA kompozitinde, nanotüplerin PP matris ve SEBS fazı içinde/etrafında olan dispersiyonundan kaynaklı birlikte-sürekli morfolojinin oluşumu ve bunun bir sonucu olarak elastomerik bölgelerin lamelsi şekil aldığı açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.19). Diğer yandan, 1H3SMA kompozitinde nanotüp/elastomer oranı 1/3 olmasına rağmen birlikte-sürekli morfolojinin görülmemesinin sebebi, PP matris içerisinde yetersiz elastomer olması ve elastomer ile matris arasındaki yüzey gerilimini düşürmeye yetecek kadar nanotüp bulunmaması olabilir.

SEM analizleri sonucunda, HNT/SEBS oranı 1/3 olan %3 ve %5 Org-HNT içeren üçlü nanokompozit sistemlerinde, HNT kilinin hem PP matris hem de elastomer içerisinde homojen olarak dağıldığı söylenebilir. Bu optimize HNT/SEBS oranının, masterbatch üretimi sırasında etkili bir şekilde enkapsüle olmuş nanotüplerin

yardımla, tok polimer kompozitlerin geliştirilmesinde arzu edilen bir durum olan birlikte-sürekli morfolojinin oluşumunu sağladığı görülmektedir [123, 126, 132-134]. Bununla birlikte, elastomer miktarı HNT kili için yeterince yüksek olduğunda, eriyik harmanlama sırasında nanotüplerin PP matris içerisinde daha hassas dağılımını sağlayacak olan SEBS-g-MA üzerindeki MA gruplarının nanotüpler ile olan etkileşimlerinin artması da muhtemeldir.



Şekil 4. 19: THF ile aşındırılmış nanokpozit kırık yüzey SEM görüntüleri: : nanotüp/elastomer oranı etkisi.

4.3.2 Farklı nanotüp/elastomer oranına sahip nanokompozitlerin dinamik mekanik özellikleri

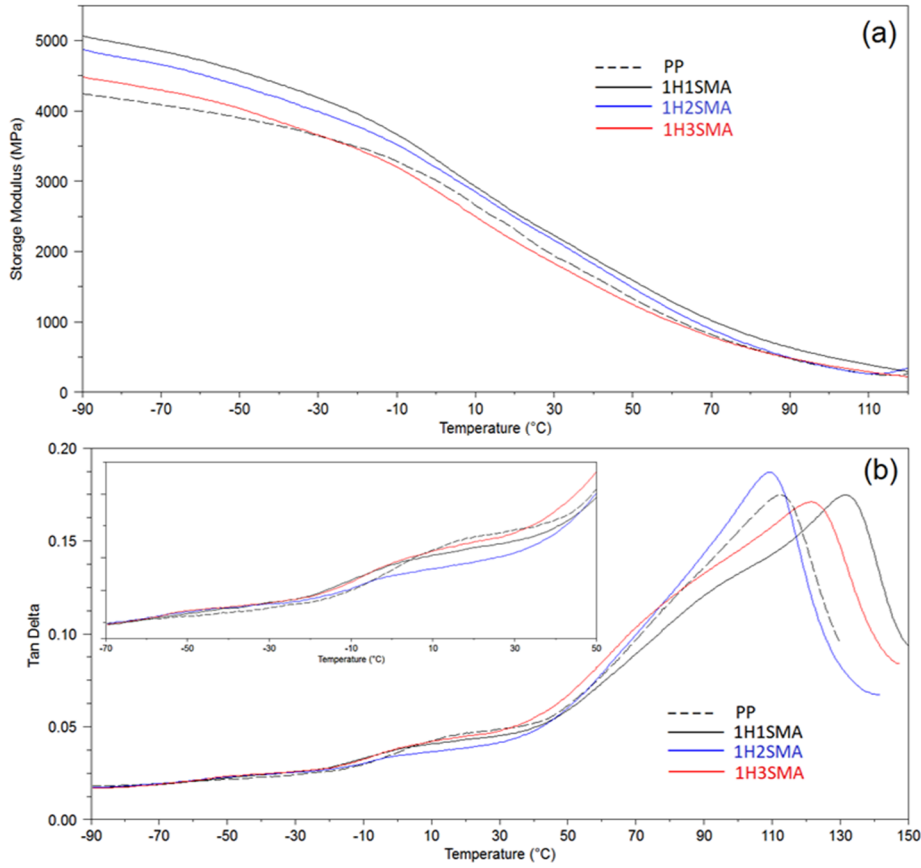
Nanokompozitlerin dinamik mekanik özellikleri, HNT/SEBS-g-MA oranının bir fonksiyonu olarak incelendi. Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak depolama modülü ve sönümlenme parametrelerini ($\tan\delta$) gösteren DMA eğrileri, Çizelge 4.4’de ise nanokompozitlere ait DMA sonuçları verilmiştir. Bütün nanokompozitlerin düşük sıcaklık bölgesindeki (-90 °C ile -30 °C aralığı) depolama modülü değerleri, saf polipropilenle karşılaştırıldığında daha yüksek bulunmuştur (Çizelge 4.4). Bu durum, SEBS elastomer fazının nanotüpler tarafından takviye edilmesinden kaynaklanıyor olabilir. Bununla birlikte en yüksek depolama modülü değerleri bütün kil yükleme derecelerinde (%1, %3 ve %5), HNT/SEBS-g-

MA oranı 1/1 olan kompozitlerde elde edilmiştir. Ancak, kompozitin içerdiği SEBS-g-MA miktarı arttıkça depolama modülü değerlerinin düştüğü gözlenmiştir ve aynı davranış 25 °C sıcaklıktaki modül değerlerinde de görülmektedir (Çizelge 4.4).

Şekil 4.20a ve 4.20b sırasıyla %1 Org-HNT içeren nanokompozitlerin depolama modülü ve tan δ değerlerinin sıcaklıkla değişimlerini göstermektedir. Şekil 4.20b’de görüldüğü üzere nanokompozitlerin tan δ değerleri düşük sıcaklık bölgesinde, saf PP’e göre bir miktar yükselmiş durumdadır. 1H1SMA ve 1H2SMA nanokompozitleri, saf PP’in Tg bölgesinde (8-10 °C) (Şekil 4.20b) ve 25 °C’de (Çizelge 4.4) daha düşük tan δ ve daha yüksek depolama modülü sergilemektedir. Bu durum büyük olasılıkla göreceli düşük dolgu yüklemelerinde, SEBS-g-MA’nın elastomerden (toklaştırıcı) çok uyumlaştırıcı etkisi göstermesinden kaynaklanmış olabilir. Düşük oranda SEBS-g-MA kullanıldığında, sınırlı miktardaki MA grupları başına düşen HNT sayısı yükselmektedir. Böylelikle SEBS üzerinde bulunan esnek etilen/butilen blokları nanotüp köprüleri vasıtasıyla (MA-HNT etkileşimleri nedeniyle) fiziksel olarak çapraz bağlanmış gibi davranarak esnekliklerini yitirmiş olabilir. İçerisinde ve arafazda bulundurduğu nanotüpler tarafından yüksek derecede takviye edilmiş bu SEBS partikülleri PP matris için mikron boyutlu takviye edici gibi davranarak PP moleküllerinin segment hareketlerini kısıtlamış olabilir. 1H3SMA nanokompozitinin depolama modülü yaklaşık -20 °C den başlayarak saf PP’e ait depolama modülünden daha düşük değerler almıştır. Bu durum, bu nanokompozitte göreceli yüksek oranda kullanılan SEBS moleküllerinin Tg sıcaklığının üzerinde hareketlenerek PP için plastikleştirici etkisi yapması ile açıklanabilir.

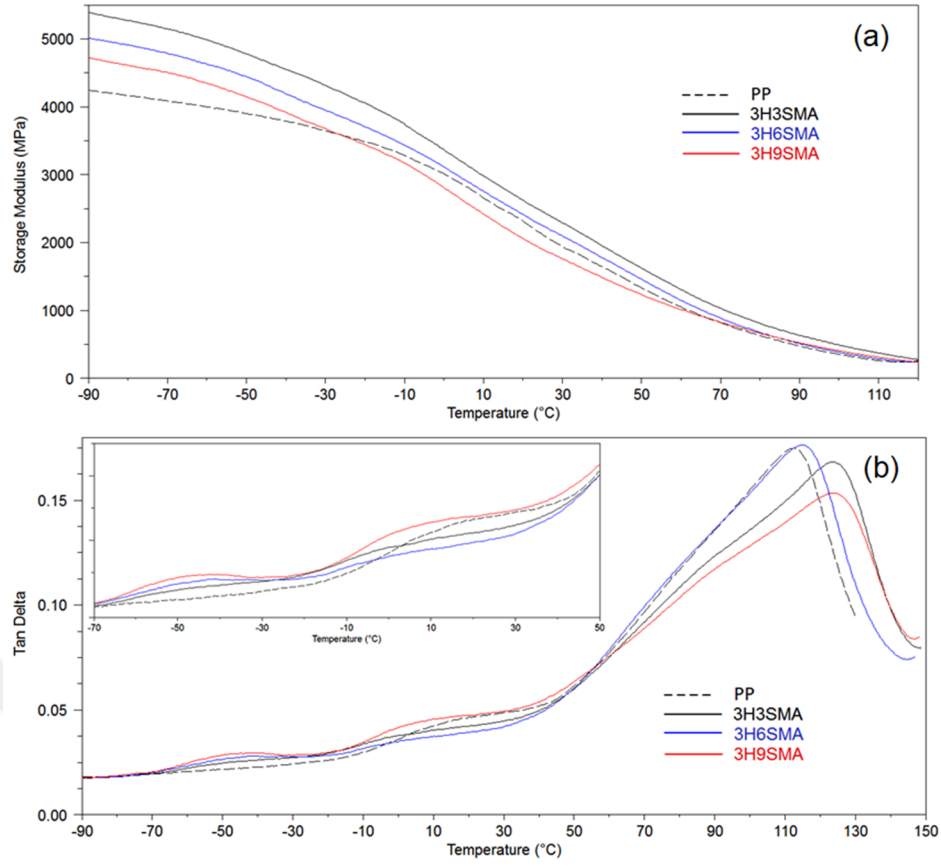
Çizelge 4. 4: Nanokompozitlere ait dinamik mekanik özellikler ve sünme deformasyonu verileri: nanotüp/elastomer oranı etkisi.

Malzeme	E' _{-45°C} (MPa)	Tan δ _{-45°C}	E' _{25°C} (MPa)	Tan δ _{25°C}	Sünme Gerinimi ^a (%)	Kalıcı Deformasyon ¹ (%)
PP	3845	0,022	2114	0,047	0,599	0,080
1H1SMA	4477	0,022	2386	0,043	0,534	0,052
1H2SMA	4268	0,023	2321	0,039	0,512	0,051
1H3SMA	3941	0,023	1988	0,046	0,557	0,062
3H3SMA	4665	0,025	2455	0,043	0,531	0,050
3H6SMA	4325	0,027	2249	0,040	0,546	0,051
3H9SMA	4034	0,029	1901	0,048	0,621	0,073
5H5SMA	4410	0,028	2206	0,045	0,606	0,069
5H10SMA	4038	0,032	1997	0,044	0,684	0,087
5H15SMA	3948	0,037	1774	0,048	0,716	0,081



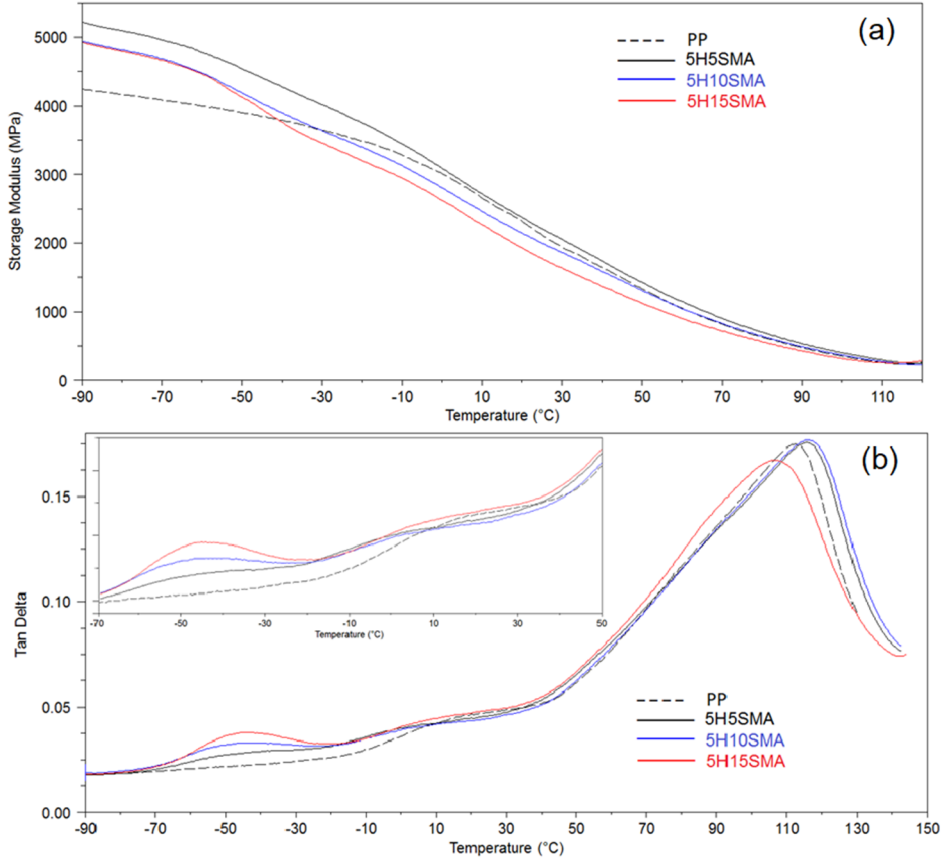
Şekil 4. 20: PP ve %1 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait a) depolama modülü-sıcaklık b) tan δ -sıcaklık eğrileri : nanotüp/elastomer oranı etkisi.

%3 Org-HNT yüklenen bütün nanokompozitler, aynı nanotüp/elastomer oranlı %1 Org-HNT içeren nanokompozitlerle karşılaştırıldığında, düşük sıcaklık bölgelerinde daha yüksek depolama modülü ve tan δ değerleri sergilemektedirler (Çizelge 4.4). Yüksek modül ve gelişmiş sönümlenme değerleri, yüksek oranda yüklemeler yapıldığında nanotüp takviyesinin ve SEBS fazının toklaştırıcı etkisinin artmasıyla açıklanabilir. 3H9SMA nanokompoziti -25 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda saf PP'e göre daha düşük depolama modülü değerleri sergilemektedir (Şekil 4.21a ve Çizelge 4.4). Bununla birlikte diğer %3 nanotüp ve %1 nanotüp içeren kompozitlerle karşılaştırıldığında, 3H9SMA nanokompoziti, 25 °C bölgesini de içine alan çok geniş bir sıcaklık aralığında (-70 °C 'den +50 °C'ye kadar) saf PP'e göre daha yüksek sönümlenme davranışına sahiptir (Şekil 4.21b). Sönümlenme özelliğindeki bu artış, nanokompozitin sahip olduğu birlikte-sürekli ("co-continuous") morfolojisi (Şekil 4.19) sayesinde, SEBS fazının PP'in sönümlenmesine en üst düzeyde katkıda bulunmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4. 21: PP ve %3 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait a) depolama modülü- sıcaklık b) $\tan\delta$ -sıcaklık eğrileri : nanotüp/elastomer oranı etkisi.

%5 Org-HNT yüklenen nanokompozitler, $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında aynı kil/elastomer oranlı %3 Org-HNT yüklenen nanokompozitlerle karşılaştırıldığında, daha düşük depolama modülüne sahiptirler (Çizelge 4.4). Nanokompozitlerin içerdikleri kil miktarı yüksek olmasına rağmen, SEBS-g-MA'in yüksek yüklemelerdeki elastomerik etkisi daha etkili olmaktadır. 5H10SMA ve 5H15SMA nanokompozitlerine ait depolama modülleri $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında saf PP'e ait değerden daha düşük değerler almaktadır (Şekil 4.22a). Bu iki kompozit düşük depolama modülüne sahip olmakla birlikte, düşük sıcaklık bölgesinde en yüksek sönümlenmeyi (Şekil 4.22b) gerçekleştirmektedir (Çizelge 4.4). 5H15SMA kompozitinin göreceli yüksek sönümlenme özelliği, 3H9SMA kompozitinde de gözlenen birlikte-sürekli morfolojiye sahip olması (Şekil 4.19) ve yüksek oranda elastomer uyumlaştırıcı içermesiyle açıklanabilir.



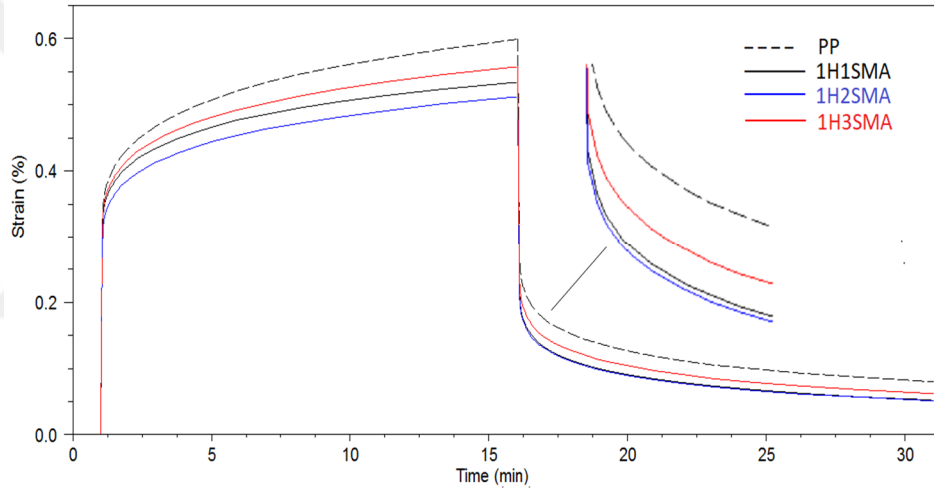
Şekil 4. 22: PP ve %5 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait a) depolama modülü-sıcaklık b) tan δ -sıcaklık eğrileri: nanotüp/elastomer oranı etkisi.

DMA sonuçları göstermektedir ki, HNT/SEBS oranı değiştirilerek, dinamik mekanik özellikleri sert malzemeden yüksek sönümleyici malzemeye kadar geniş bir aralıkta değişen PP esaslı üçlü nanokompozitler elde edilebilmektedir. Hazırlanan bütün nanokompozitler arasında en yüksek tan δ değerleri 1/3 oranında HNT/SEBS içeren kompozisyonlarda elde edilmiştir. Bu nanokompozitler arasında hem düşük (-45 °C) hem de yüksek sıcaklık (+25 °C) bölgelerinde en yüksek sönümlenme parametresi 5H15SMA nanokompozitinde görülmekle beraber bu sıcaklıklardaki en düşük depolama modülü değerleri de bu nanokompozite aittir. Diğer yandan, 3H9SMA nanokompoziti +25 °C’de 5H15SMA ile aynı sönümlenme değerine daha yüksek depolama modülü ile ulaşarak, makul depolama modülü ile etkili sönümleyici özellik sergilemiştir (Çizelge 4.4).

4.3.3 Farklı nanotüp/elastomer oranına sahip nanokompozitlerin sünme davranışları

Nanokompozitlerin kısa-sürelili izotermal sünme davranışları 30 °C sıcaklıkta, içerdikleri HNT/SEBS-g-MA oranının bir fonksiyonu olarak incelendi.

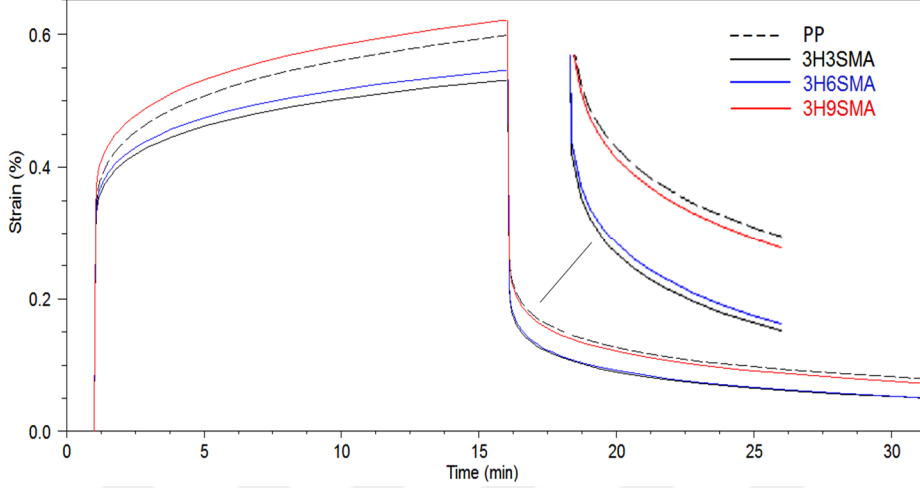
Nanokompozitlere ait sünme gerinim/zaman eğrileri Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’de ve bu eğrilere ait veriler Çizelge 4.4’de verilmektedir. %1 Org-HNT içeren bütün nanokompozitler, saf PP ile karşılaştırıldığında daha düşük sünme gerinimi ve kalıcı deformasyon göstermiştir (Şekil 4.23 ve Çizelge 4.4). Bu nanokompozitler arasında 1H1SMA ve 1H2SMA, göreceli daha düşük sünme gerinimi ve daha yüksek sünme geri kazanım hızı sergilemektedir. Bu durum, nanokompozitlerin sönümlenme davranışlarıyla da örtüşmekte olup (Şekil 4.20b), daha önce bahsedildiği gibi mikron boyutlu HNT/SEBS-g-MA takviye edici partiküllerinin PP’i takviye etmesinden kaynaklanıyor olabilir. Bununla birlikte, 1H3SMA nanokompozitinin göreceli daha yüksek sünme gerinimi sergilemesi, aynı miktarda nanotüp içermesine rağmen sahip olduğu yüksek miktarda dağılmış SEBS fazının (Şekil 4.19) sağladığı tokluk artışıyla açıklanabilir.



Şekil 4. 23: PP ve %1 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait sünme gerinim/zaman eğrileri: nanotüp/elastomer oranı etkisi.

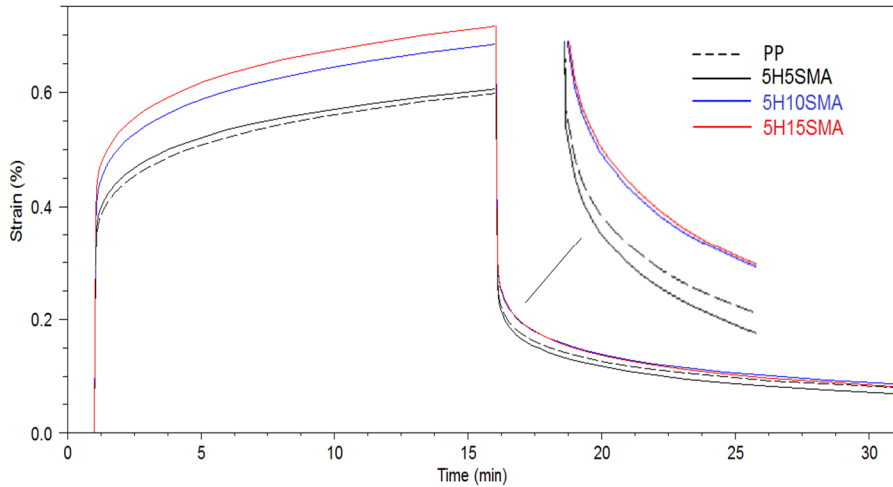
PP ile karşılaştırıldığında, 3H3SMA ve 3H6SMA nanokompozitlerinde de sünme kompliansı (sünme yatkınlığı) özelliklerinde azalma görülmekle birlikte (Şekil 4.24), daha düşük kalıcı deformasyon bulunmuştur (Çizelge 4.4). Bu durum yüksek miktarda nanotüp yüklemelerinde (% 3 Org-HNT) sertliğin artması sonucu elastisitenin gelişmesi ile açıklanabilir. 3H9SMA nanokompoziti ise, saf PP’e göre daha yüksek sünme gerinimi sergilemektedir. Bu kompozitin sahip olduğu birlikte-sürekli morfoloji PP matris ile elastomer arasındaki uyumluluğu arttırarak nanokompozitin daha kolay deforme olmasını sağlamış olabilir. 3H9SMA nanokompoziti ile ilgili dikkat çeken durum ise, saf PP ile karşılaştırıldığında daha hızlı sünme geri kazanım hızı ve daha düşük kalıcı deformasyon sergilemesidir. Bu

durum, Org-HNT nanodolgununun PP matris içerisinde daha iyi bir dispersiyon göstermesiyle (Şekil 4.19) matrisin elastik karakterinin gelişmesi sonucu yük kaldırıldıktan sonra nanokompozit üzerinde daha küçük kalıcı deformasyon bırakmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4. 24: PP ve %3 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait sünme gerinim/zaman eğrileri: nanotüp/elastomer oranı etkisi.

%5 Org-HNT içeren nanokompozitler, aynı nanotüp/elastomer oranına sahip %3 Org-HNT içeren kompozitlerle ve saf PP ile karşılaştırıldığında, daha düşük boyutsal kararlılık sergileyerek daha yüksek sünme gerinimi göstermişlerdir (Şekil 4.25). Bu kompozitler arasında en az SEBS-g-MA miktarı içeren 5H5SMA nanokompoziti erken sünme geri kazanımı sergilemiştir. %10 ve %15 SEBS-g-MA içeren nanokompozitler daha yüksek sünme gerinimi ve daha yüksek kalıcı deformasyona sahiptir (Çizelge 4.4).



Şekil 4. 25: PP ve %5 Org-HNT içeren nanokompozitlere ait sünme gerinim/zaman eğrileri: nanotüp/elastomer oranı etkisi.

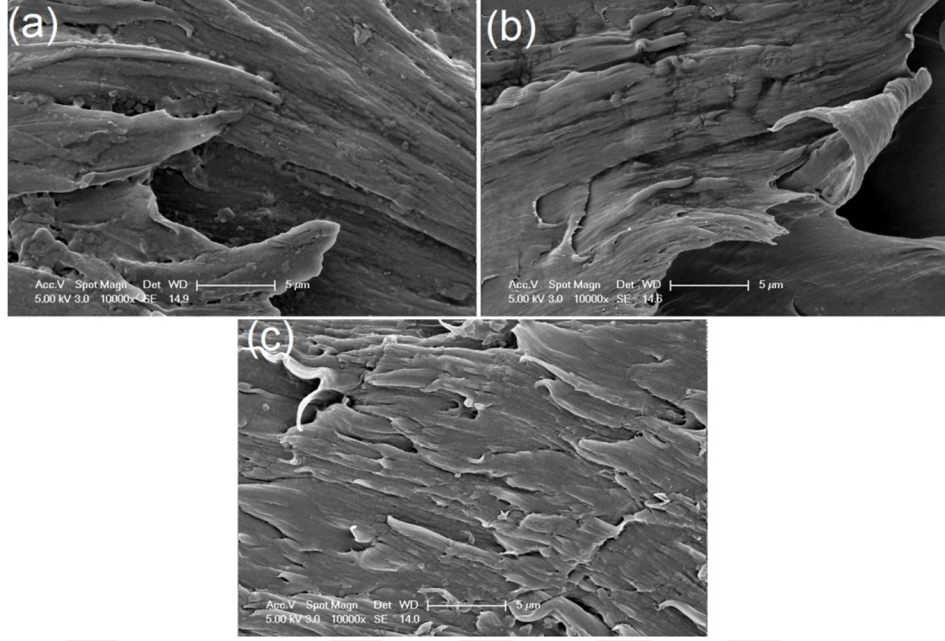
4.3.4 Farklı nanotüp/elastomer oranına sahip nanokompzitlerin statik mekanik özellikleri

Polipropilen ve üretilen nanokompzitelere ait çekme testi sonuçları (E-modülü, akma dayanımı ve tokluk) ve Charpy darbe dayanımı değerleri Çizelge 4.5’de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü üzere bütün kil yükleme derecelerinde (%1, %3 ve %5), HNT/SEBS-g-MA oranı arttıkça tokluk değeri artmakta ve akma dayanımı azalmaktadır. %1 Org-HNT içeren nanokompzitin E-modül ve akma verimi mukavemeti değerleri saf PP’e oldukça yakın değerler göstermektedir. Bu durum nanokompzitin oldukça az HNT ve elastomer içermesinden kaynaklanıyor olabilir. 1H1SMA ve 1H2SMA nanokompziti, saf PP’e göre daha düşük tokluk değerlerine sahip olup, bu durum elastomer fazın içerisindeki ve çevresindeki nanotüpler tarafından takviye edilmiş olması ve moleküllerin esnekliğinin kısıtlanması ile açıklanabilir (Şekil 4.19). 1H3SMA nanokompziti, içerdiği göreceli yüksek oranda elastomer fazın homojen boyutlarla iyi bir dispersiyon sergilemesi sonucu (Şekil 4.19) tokluk değeri, diğer %1 kil içeren nanokompzitelere göre yükselmiş ve saf PP’ye yakın bir değer almıştır. %3 nanotüp içeren nanokompzitelere ise, SEBS-g-MA miktarı arttıkça modül ve akma dayanımı değerleri düşmüştür [123, 153]. %3 ve %6 SEBS-g-MA kullanımı, nanotüplerin elastomer fazı terk edememesi ve SEBS matrisi yüksek oranda takviye etmesi nedeniyle (Şekil 4.19) yüksek tokluk değerlerine ulaşılmasında yeterli olmamaktadır. 3H9SMA nanokompziti, içerdiği yüksek SEBS-g-MA’in katkısı ile saf PP, 3H3SMA ve 3H6SMA nanokompzitlerinden daha yüksek tokluk değerine ulaşmıştır, ancak bu nanokompzitin modül ve mukavemet değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Tokluktaki bu gelişme, masterbatch üretimi sırasında nanotüplerin daha çok sayıda SEBS tarafından sarılması sonucu nanotüplerin intertubular etkileşimlerinin azalması sonucu homojen dağılması ile (Şekil 4.19) açıklanabilir [123, 151, 152]. Bütün nanokompzitler arasında en yüksek tokluk değerine, en çok SEBS-g-MA içeren 5CH15SMA nanokompzitinde ulaşılma ile birlikte, en düşük modül ve akma verimi mukavemeti de bu kompozitte gözlenmiştir.

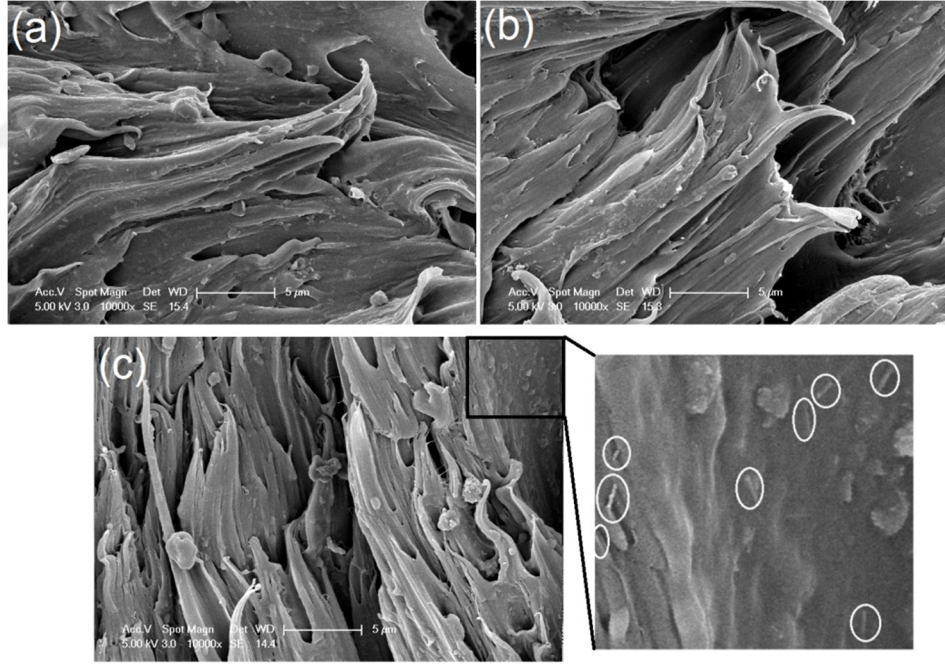
Çizelge 4. 5: Nanokompozitlere ait statik mekanik özellik değerleri:
nanotüp/elastomer oranı etkisi.

Malzeme	Young Modülü, E (MPa)	Akma Dayanımı, σ_Y (MPa)	Tokluk, W(Nmm)	Darbe Dayanımı (kJ/m²)
PP	1356,46±31,20	39,83±0,54	1272,37±100,79	2,98 ± 0,06
1H1SMA	1376,04±46,45	39,57±0,13	644,48±94,00	3,92± 0,22
1H2SMA	1339,70±82,23	38,39±0,40	711,79±47,47	4,02 ± 0,22
1H3SMA	1385,42±56,17	37,64±1,42	1105,32±173,96	4,16 ± 0,11
3H3SMA	1421,33±45,24	36,86±0,57	548,46±99,83	4,88 ± 0,77
3H6SMA	1301,08±4,07	35,24±0,32	1099,36±80,66	8,21 ± 0,26
3H9SMA	1190,49±10,47	33,18±0,89	1555,82±203,25	9,29 ± 0,11
5H5SMA	1303,78±24,70	35,73±0,62	651,74±108,62	5,33 ± 0,89
5H10SMA	1198,84±59,45	31,02±0,20	1352,85±125,60	9,02 ± 0,26
5H15SMA	1067,34±15,77	27,98±0,78	2301,74±28,28	11,68 ± 0,01

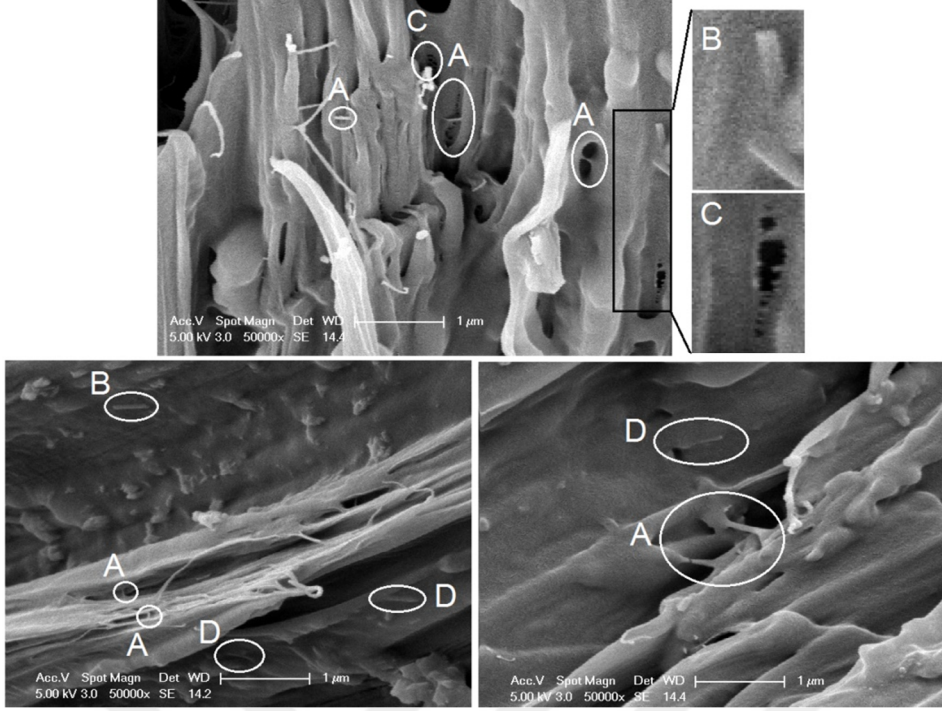
Çekme testi yapılmış nanokompozitlerin kırık yüzeyleri SEM tekniği ile izlenmiştir (Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29). Bütün nanokompozitler, akma verimi noktasından sonra kırıldığı için fibrilli kırık yüzeyler sergilemektedir. Bununla birlikte, 3H9SMA nanokompozitinin fibrilli yapısı içerisinde nanotüplerin homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir (Şekil 4.27c). Bu durum aşındırılmış kırık yüzey görüntüleriyle de uyumludur (Şekil 4.19). 3H9SMA nanokompozitinin çekme testi sonrası yüksek magnifikasyonlu SEM görüntülerinde (Şekil 4.28), nanokompozit yüzeyinde deformasyon sırasında nanotüpler vasıtasıyla çatlak köprüleme (crack-bridging), nanotüp-çıkma (pull-out), fibril çatlak oluşumu (crazing) gibi tokluk artırıcı kırılma mekanizmalarının oluştuğu gözlenmiştir [123].



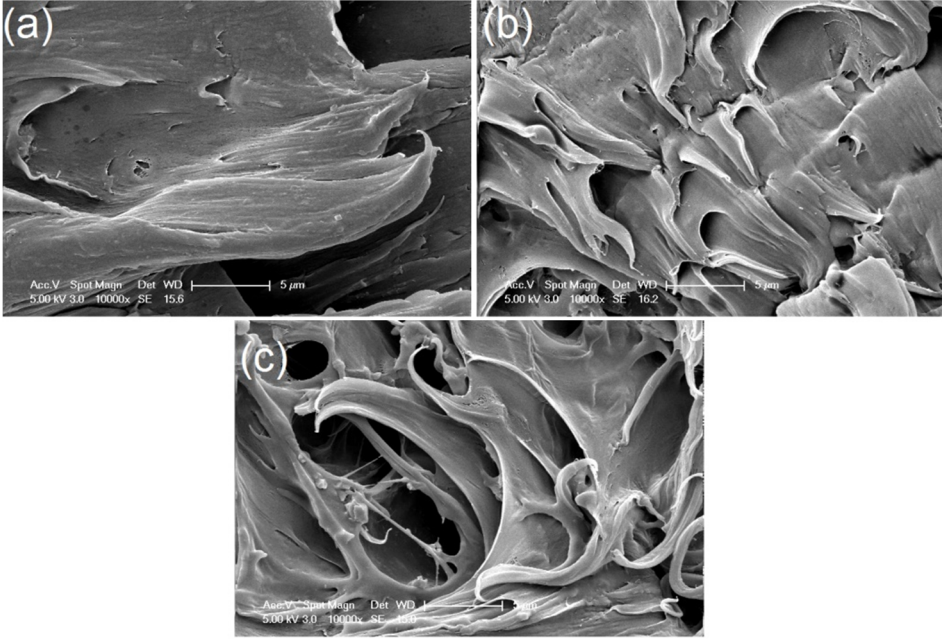
Şekil 4. 26: Çekme testi sonrası nanokompozitlerin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri (a) 1H1SMA, (b) 1H2SMA ve (c) 1H3SMA.



Şekil 4. 27: Çekme testi sonrası nanokompozitlerin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri (a) 3H3SMA, (b) 3H6SMA ve (c) 3H9SMA.



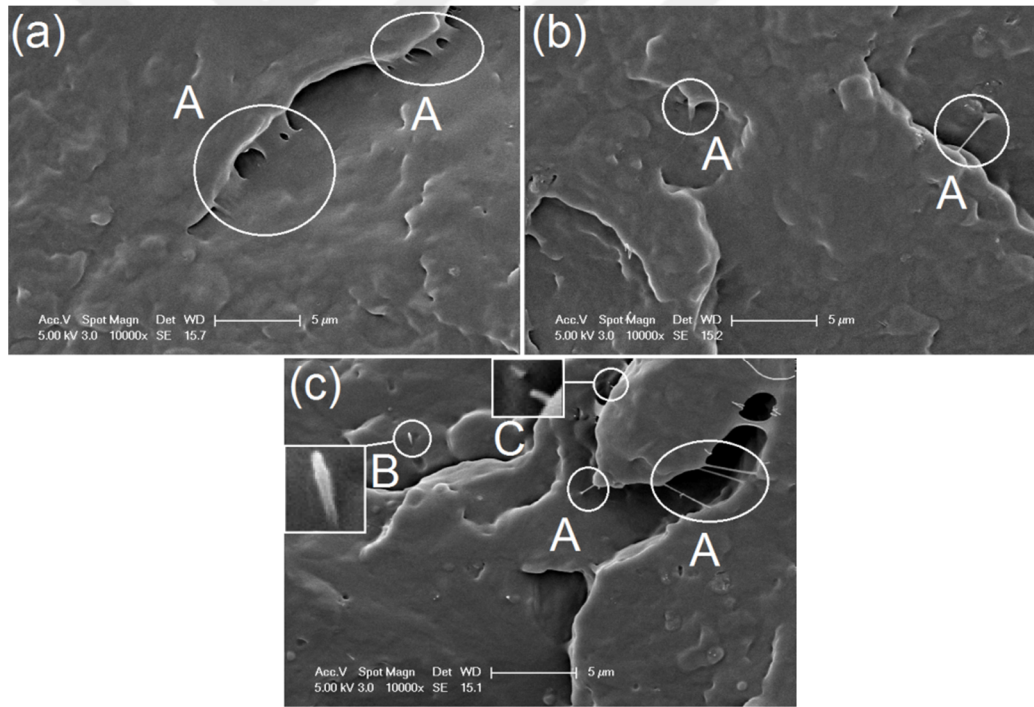
Şekil 4. 28: 3H9SMA nanokompozitinin çekme testi sonrası kırık yüzeyinin yüksek magnifikasyonlu SEM görüntüleri A: çatlak köprüleme; B:nanotüp çıkma; C: mikro çatlak oluşumu; D: matris ile kaplı HNT.



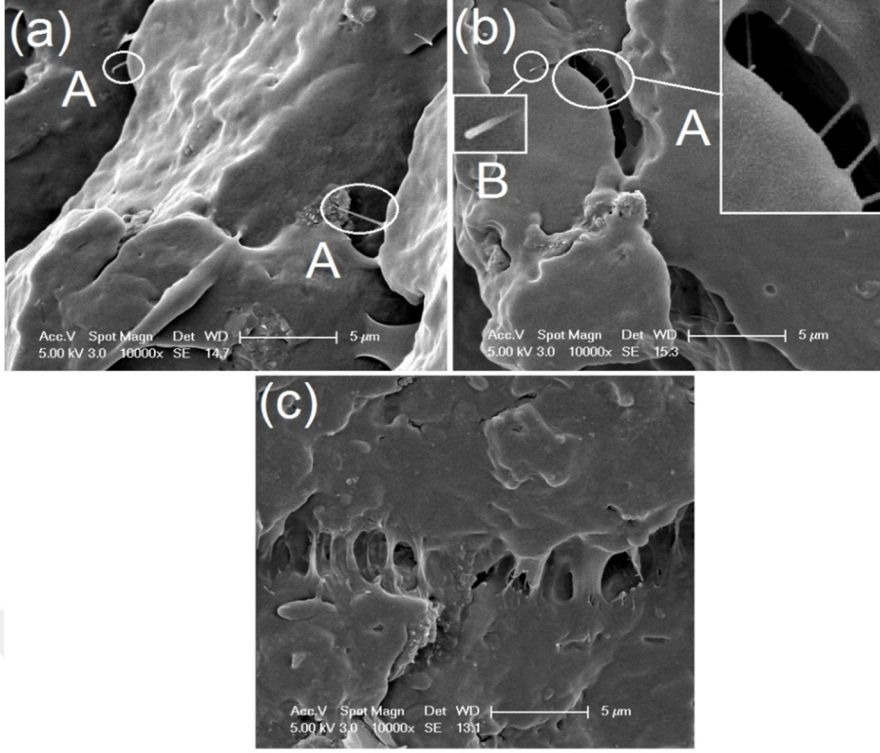
Şekil 4. 29: Çekme testi sonrası nanokompozitlerin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri (a) 5H5SMA, (b) 5H10SMA ve (c) 5H15SMA.

Nanokompozitlere ait Charpy darbe dayanımı değerleri Çizelge 4.5’de verilmektedir. Görüldüğü gibi bütün nanokompozitler, saf PP’e göre daha yüksek darbe dayanımı göstermiştir. Kil yüklemelerinin hepsinde (%1, %3 ve %5) en yüksek darbe dayanımı değerleri HNT/SEBS-g-MA oranı 1/3 olduğunda elde edilmiştir. Bu durum, çekme

tokluk değerleriyle de uyumlu olup, büyük olasılıkla göreceli yüksek oranda kullanılan SEBS fazının matris içerisinde homojen dağılımı ve nanotüplerle yüksek derecede etkileşime girmesinden kaynaklanmaktadır. Saf PP ile karşılaştırıldığında darbe dayanımı ve tokluk değerlerindeki en büyük gelişme 3H9SMA ve 5H15SMA nanokompozitlerinde elde edilmiştir. Bu durum, bu nanokompozitlerde görülen fazlar arasındaki etkileşimin yüksek olduğu birlikte-süreklili morfoloji ve nanotüplerin bu kompozitlerde daha iyi disperse olmasıyla ilişkili olabilir (Şekil 4.19). Darbe testi kırık yüzey SEM görüntülerinde de, çekme testin de olduğu gibi çatlak-köprüleme, nanotüp-çıkma ve nanotüp kırılması gibi kırılma mekanizmaları gözlenmiştir (Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32). Bu kırılma mekanizmaları, kırılma sırasında nanokompozitlerin fazlardan enerji absorplamasını sağlayarak nanokompozitlerin darbe testi sırasında, yüksek süneklilik ve yüksek darbe direnci sergilemelerine neden olmuştur denilebilir [123, 137-141].

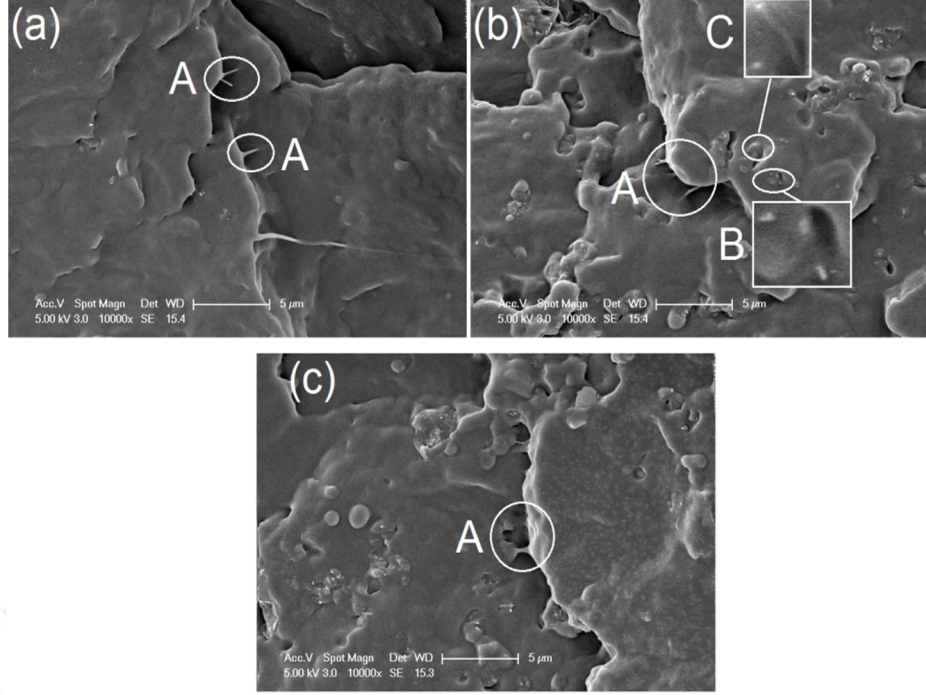


Şekil 4. 30: Darbe tesiti kırık yüzey SEM görüntüleri (a) 1H1SMA, (b) 1H2SMA ve (c) 1H3SMA A: çatlak köprüleme; B:nanotüp çıkma; C:nanotüp kırılma.



Şekil 4. 31: Darbe tesiti kırık yüzey SEM görüntüleri (a) 3H3SMA, (b) 3H6SMA ve (c) 3H9SMA A: çatlak köprüleme; B:nanotüp çıkma.

Statik mekanik test sonuçları göstermektedir ki, nanokompozitlerde en yüksek darbe direnci ve tokluk değeri, 1/3 oranında HNT/SEBS-g-MA kullanıldığında elde edilmektedir (Çizelge 4.5). Bu nanokompozitler kendi içinde karşılaştırıldığında ise en düşük değerlere 1H3SMA kompozitinde, en yüksek değerlere ise 5H15SMA kompozitinde ulaşılmıştır. 5H15SMA nanokompoziti en yüksek tokluk ve darbe direnci değerlerine sahip olsa da en düşük modül ve akma verimi mukavemetine sahiptir. Bu nedenle, 3H9SMA ikinci en yüksek tokluk ve darbe dayanımı değerlerine sahip olmanın yanında, makul modül ve mukavemet değerleri sergilemektedir. Bu nanokompozit, sertlik ve tokluk/darbe direnci arasında daha iyi bir denge kurduğu için optimum kompozisyon olarak değerlendirilebilir. Aynı denge, dinamik mekanik analizler sonucunda elde edilen sönümlenme parametresi ve depolama modülü arasında da yine 3H9SMA nanokompoziti için bulunmuştur. Dolayısıyla statik ve dinamik mekanik analiz sonuçları da bir uyum içindedir.



Şekil 4. 32: Darbe tesiti kırık yüzey SEM görüntüleri (a) 5H5SMA, (b) 5H10SMA ve (c) 5H15SMA A: çatlak köprüleme, B: nanotüp kırılma, C: matrisle kaplanmış HNT.

4.3.5 Farklı nanotüp/elastomer oranına sahip nanokompozitlerin termogravimetrik analizi

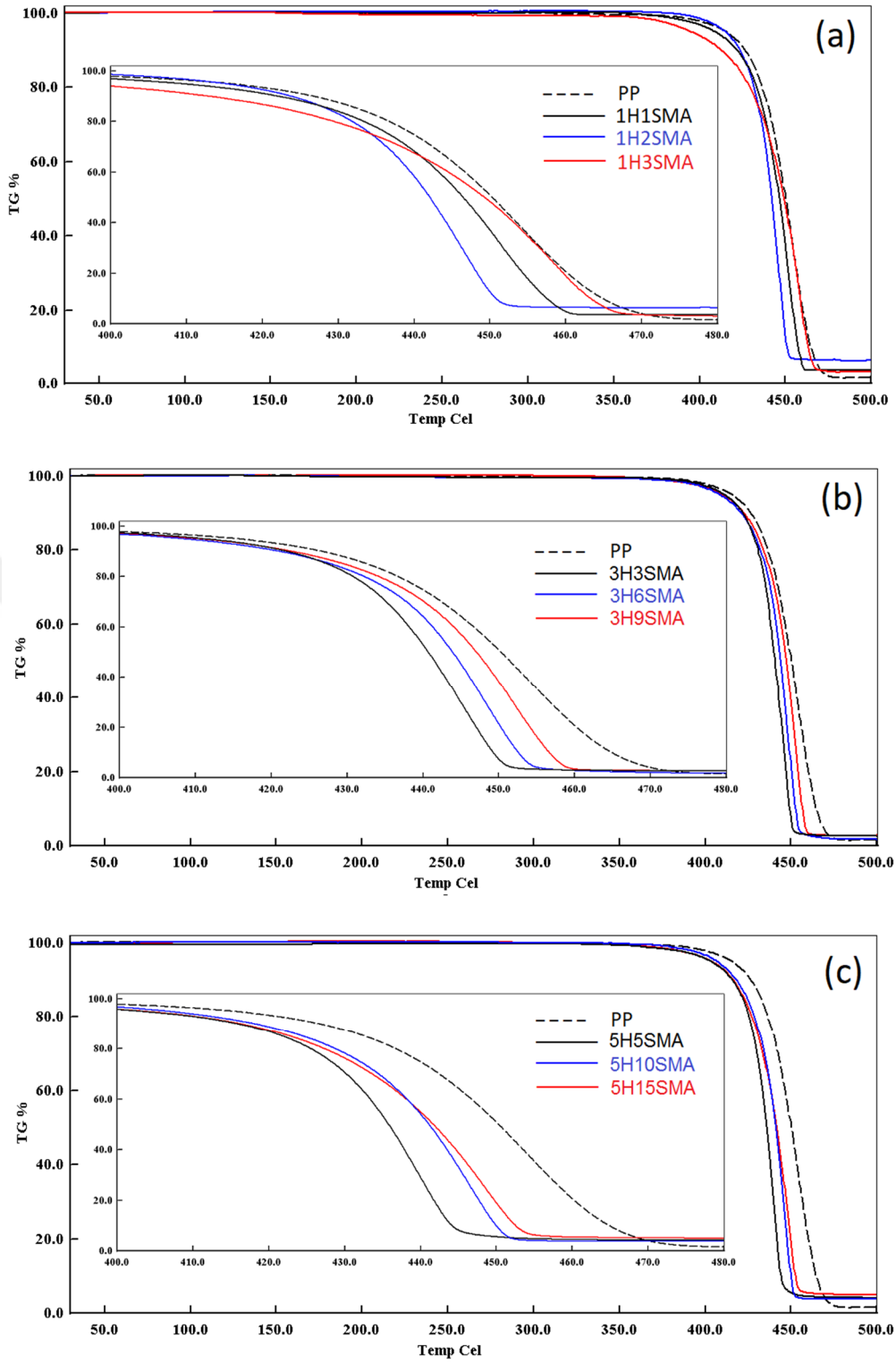
Nanokompozitlerin ısıl karalılıkları termogravimetrik analiz yöntemiyle inert azot atmosferinde 30°C-500°C aralığında incelendi. Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’de sırasıyla %1, %3 ve %5 Org-HNT kili içeren kompozitlere ait TGA termogramları ve türevsel TGA termogramları verilmiştir. Çizelge 4.6’da termogramlara ait veriler bulunmaktadır. Saf PP’nin ağırlığının % 10 nunu kaybettiği sıcaklık (T_{d10}), 426,4°C olarak bulunmuştur ve bu ısıl bozunma başlangıç sıcaklığı, PP’e göre daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlayan SEBS-g-MA için 412,2 °C, PP-9MA blendinde için ise 411,5°C’ye düşmektedir. PP matris içerisinde uyumlaştırıcı kullanılmadan sadece %3 Org-HNT kullanıldığında ise kompozitin T_{d10} sıcaklığı 4°C kadar düşerek 422°C olmaktadır. Bu durum HNT üzerinde bulunan hidroksil gruplarının, PP’nin pirolizi sırasında katalitik etki göstermesinden kaynaklandığı literatürde raporlanmaktadır [29]. Bu sonuç ayrıca, PP-3H kompozitinin, PP ve diğer kompozitlere kıyasla, maksimum degradasyonunun en düşük sıcaklıkta (440,4°C – pik maksimum sıcaklığı, Şekil 4.34) ve en yüksek hızla (60,54 %/dk) gerçekleşmesiyle kanıtlanmaktadır (Çizelge 4.6). Ağırlıkça %1 kil dolgulu nanokompozitlerde, 1H2SMA nanokompoziti hazırlanan bütün kompozitler arasında

en yüksek degradasyon başlangıç sıcaklığına (T_{d10}) ve kül miktarına sahiptir. Ancak T_{d50} degradasyon sıcaklıkları göz önünde bulundurulduğunda, 1H3SMA nanokompoziti bütün nanokompozitler arasında en yüksek sıcaklığa sahiptir.

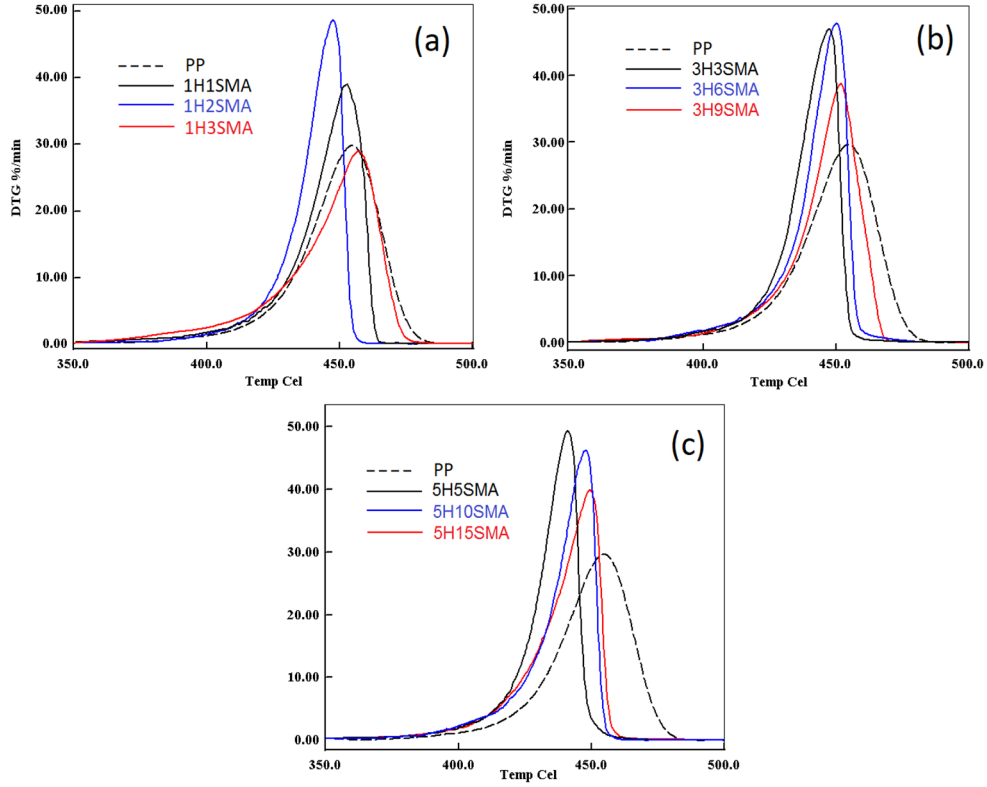
Bununla birlikte 1H3SMA nanokompoziti bütün kompozitler arasında en yüksek kütle kaybını en yüksek sıcaklıkta (457.0°C) ve en düşük hızla ($28,77\ \%/dk$) gerçekleştirmektedir (Şekil 4.34). Ancak daha yüksek dolgulama derecelerinde SEBS-g-MA oranı da arttıkça, elastomer fazın erken bozunması nedeniyle daha düşük T_{d50} değerleri elde edilmiştir. Diğer yandan HNT/SEBS-g-MA oranının 1/3 olduğu bütün nanokompozitlerde 1/1 ve 1/2 oranlı nanokompozitlere göre en yüksek kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklığın arttığı ve degradasyon hızının azaldığı görülmektedir. Bu durum HNT/SEBS-g-MA oranı 1/3 olduğunda uyumlaştırıcı ve kil arasındaki etkileşimlerin en üst dereceye çıkması ve nanodolgunun kompozit içerisinde homojen dağılması sonucu sinerjistik bir etkinin oluşması ile açıklanabilir.

Çizelge 4. 6: Nanokompozitlere ait TGA dataları: nanotüp/elastomer oranı etkisi.

Malzeme	T_{d10} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{d50} ($^{\circ}\text{C}$)	Kalıntı (%) 500 $^{\circ}\text{C}$'de	Maks. Deg. Hızı (%/dk) (Pik maks. Sıcaklığı $^{\circ}\text{C}$)
PP	426,4	450,3	1,6	29,64 (455,0)
SEBS-g-MA	412,2	439,2	1,1	20,88 (441,5)
PP-3H	422,0	435,9	2,7	60,54 (440,4)
PP-9SMA	411,5	441,7	1,3	29,71 (447,4)
1H1SMA	422,3	446,5	3,7	38,82 (452,5)
1H2SMA	423,5	442,0	6,0	48,75 (447,7)
1H3SMA	413,1	449,4	3,6	28,77 (457,0)
3H3SMA	422,1	440,9	2,5	46,92 (447,8)
3H6SMA	419,8	443,9	1,7	47,78 (450,0)
3H9SMA	422,6	447,3	2,8	38,73 (451,7)
5H5SMA	415,9	435,7	4,2	49,28 (441,0)
5H10SMA	418,0	441,0	3,8	46,22 (447,9)
5H15SMA	415,3	441,6	4,3	39,84 (449,5)



Şekil 4. 33: PP ve nanokompozitlere ait TGA eğrileri a) %1 Org-HNT içeren nanokompozitler, b) %3 Org-HNT içeren nanokompozitler, c) %5 Org-HNT içeren nanokompozitler: nanotüp/elastomer oranı etkisi.



Şekil 4.34: Saf PP ve naokompozitlere ait türevsel TGA termogramları a) %1 Org-HNT içeren nanokompozitler, b) %3 Org-HNT içeren nanokompozitler, c) %5 Org-HNT içeren nanokompozitler: nanotüp/elastomer oranı etkisi.

4.3.6 Farklı nanotüp/elastomer oranına sahip nanokompozitlerin diferansiyel taramalı kalorimetrik analizi

PP ve hazırlanan örneklerin ısıl geçiş sıcaklıkları DSC analizi ile belirlendi. Şekil 4.35’de malzemelere ait ekzotermik kristalizasyon pikleri ve Çizelge 4.7’de analize ait sonuçlar verilmiştir. Kompozit içerisinde sadece %3 Org-HNT kullanıldığında PP-3H kompozitinde, PP’in kristalizasyon derecesinin arttığı gözlenmektedir. Bu durum, HNT’lerin, PP’nin heterojen nükleasyonunda, çekirdeklenme ajanı (“nucleant”) olarak davranmasından kaynaklanmaktadır [154]. HNT’lerin nükleasyondaki bu etkisi erime ve kristalizasyon sıcaklıklarında da belirgin bir şekilde görülmektedir.

PP-3H kompozitinin erime sıcaklığı ve kristalizasyon sıcaklığı, saf PP’den daha yüksektir. HNT varlığında, heterojen nükleasyon [154] nedeniyle oluşan daha fazla orandaki ve farklı boyutlardaki kristallerin oluşumu ve bununla birlikte nanotüplerin, PP moleküllerinin segment hareketlerini kısıtlaması bu kompozitte erime sıcaklığını geciktirmiş olabilir. Diğer yandan, yine HNT’ler soğutma adımı sırasında eriyik formdaki PP molekülleri için soğuk katı temas yüzeyleri oluşturduğundan,

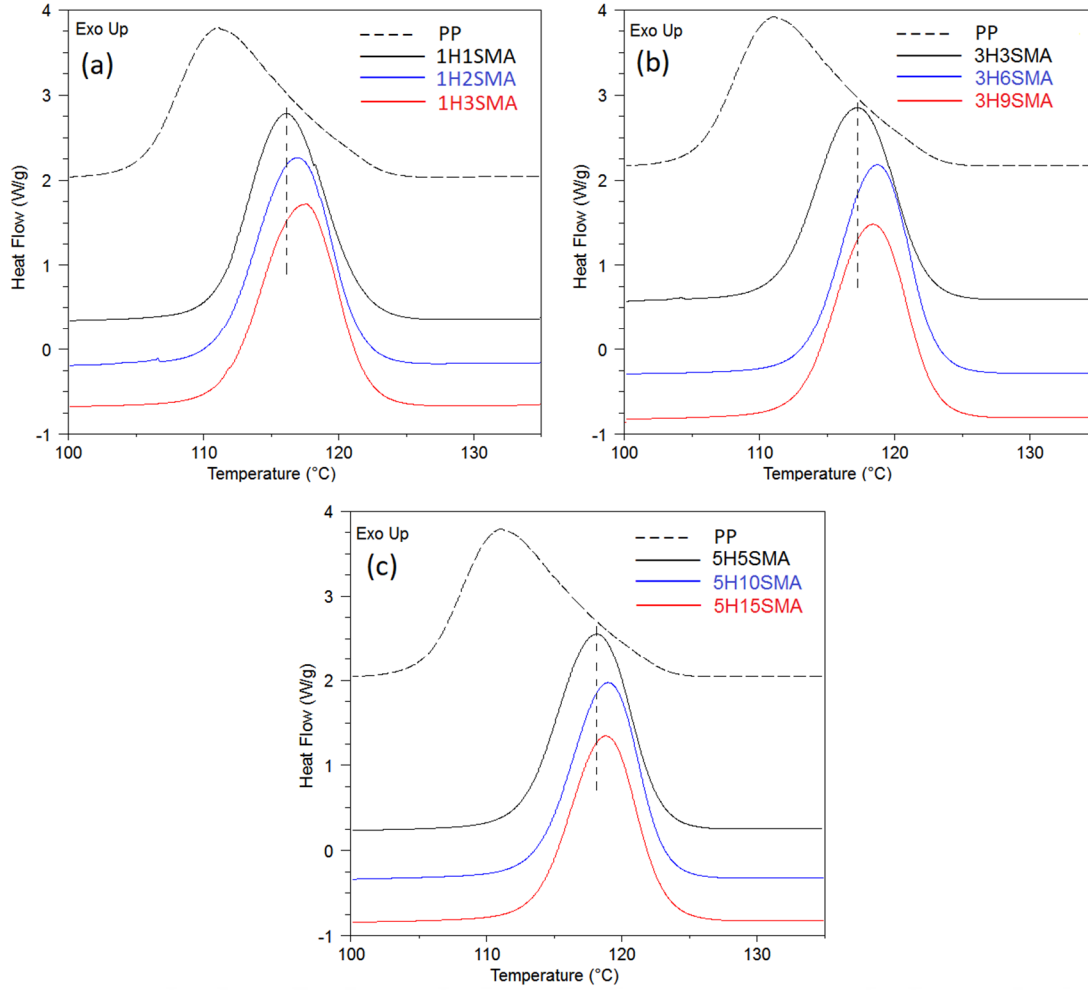
kristallerin bu yüzeylerden başlayarak büyümesini sağlayarak kristalizasyon sıcaklığını daha yüksek sıcaklıklara (“daha erken kristalizasyon”) kaydırmış olması yüksek muhtemeldir [154].

Sadece SEBS-g-MA (% 9) kullanıldığında elde edilen blend içindeki PP'nin T_m ve T_c değerlerinin de daha yüksek sıcaklıklara kaydığı gözlenmektedir. Bu durum, SEBS-g-MA'nın da daha önce literatürde bahsedildiği gibi, PP için nükleasyon ajanı olarak davrandığını raporlayan çalışma ile uyum içindedir [122]. Ayrıca, bütün nanokompozitler saf PP ile karşılaştırıldığında daha dar bir sıcaklık aralığında kristalizasyonunu tamamlamaktadır.

Nanokompozitlere ait erime sıcaklıkları (T_m) incelendiğinde genel olarak saf PP'e göre çok büyük değişimler gözlenmemekle birlikte genel olarak artış eğiliminde olduğu söylenebilir (Çizelge 4.7).

Çizelge 4. 7: Nanokompozitlere ait DSC verileri: nanotüp/elastomer oranı etkisi.

Malzeme	T_m (°C)	T_c (°C)	Kristalizasyon (%)
PP	164.92	111,04	48,08
PP-3H	165.45	117,46	49.85
PP-9SMA	165.44	117.87	47.91
1H1SMA	164.97	116,12	48,2
1H2SMA	165.45	116,91	47,82
1H3SMA	165.68	117,61	47,42
3H3SMA	165.52	117,24	49,07
3H6SMA	165.14	118,73	48,5
3H9SMA	165.44	118,39	47,77
5CH5SMA	165.33	118,11	48,69
5CH10SMA	164.98	118,98	46,05
5CH15SMA	164.8	118,81	47,62



Şekil 4. 35: PP ve nanokompozitlere ait ekzotermik DSC kristalizasyon pikleri a) %1 Org-HNT içeren nanokompozitler, b) %3 Org-HNT içeren nanokompozitler, c) %5 Org-HNT içeren nanokompozitler: nanotüp/elastomer oranı etkisi.

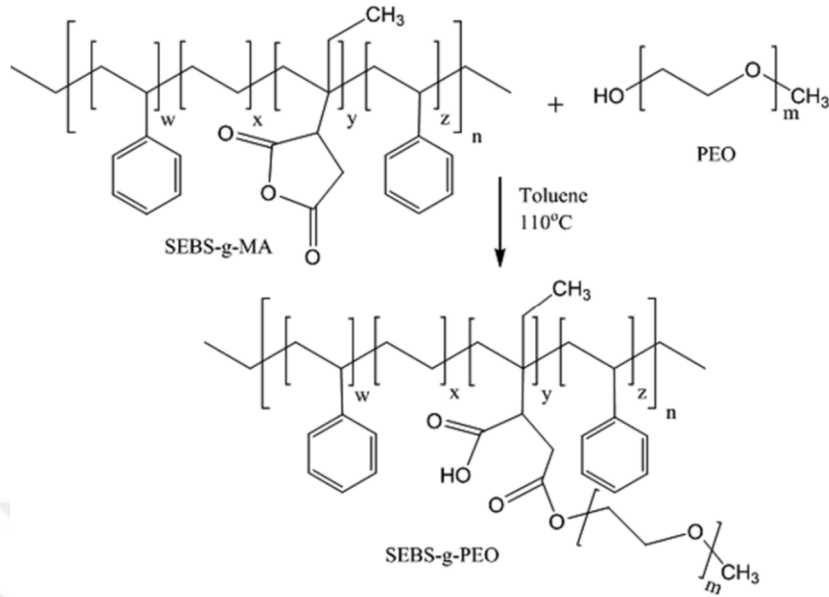
4.4 SEBS-g-PEO İle Toklaştırılmış PP/SEBS-g-PEO/NaMMT Nanokompozitlerinin Hazırlanması Ve Uyumlaştırıcı Etkisi

Tez çalışmasının son bölümünde, SEBS-g-MA elastomer uyumlaştırıcı üzerine poli(etilenoksit) (PEO) polimeri aşılansmış ve elde edilen bu yeni SEBS-g-PEO elastomeri kullanılarak montmorillonit dolgulu PP /SEBS-g-PEO/ (MMT) üçlü nanokompozitleri üretilmiştir. Elde edilen, PP /SEBS-g-PEO/ (MMT) nanokompozitlerine ait morfolojik, statik/dinamik mekanik özellikler, ısıl özellikler ve yüzey ıslatabilirlik incelenmiş ve PEO aşılansmasının etkileri araştırılmıştır.

4.4.1 PEO aşılı SEBS-g-MA sentezi ve karakterizasyonu

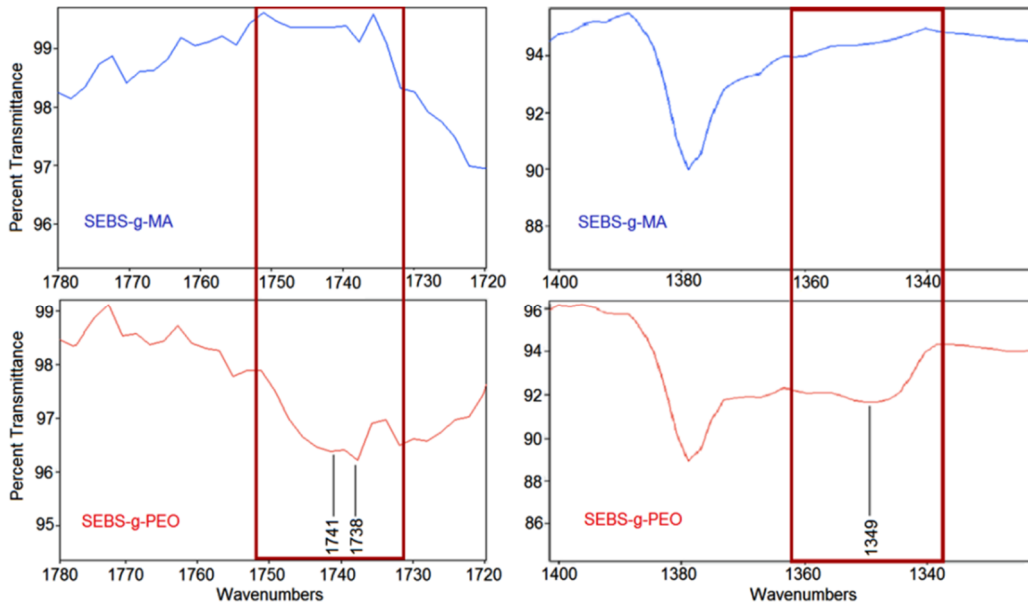
PEO'in SEBS-g-MA polimeri omurgasına bağlanması, hidroliz reaksiyon mekanizması ile gerçekleşmiştir (Şekil 4.36). PEO varlığında maleik anhidritin halka

açılma ve hidroliz reaksiyonları sonucu, karboksilik asit ve ester gruplarının oluşumu FTIR sonuçları ile belirlenmiştir.



Şekil 4. 36: SEBS-g-MA'in PEO ile açılma reaksiyonu.

SEBS-g-MA ve SEBS-g-PEO için FTIR spektrumları Şekil 4.37'de verilmektedir. SEBS-g-PEO'e ait FTIR spektrumunda görülen, ancak SEBS-g-MA'de görülmeyen 1349 cm⁻¹ piki karboksilik asit grubuna aittir ve maleik anhidritin halka açılmasına uğradığını göstermektedir [155]. Şekil 4.37'de verilen spektrumlarda gözlenen SEBS-g-PEO'e ait 1738-1741 cm⁻¹ ester pikleri de PEO'in açıldığını kanıtlamaktadır [156].

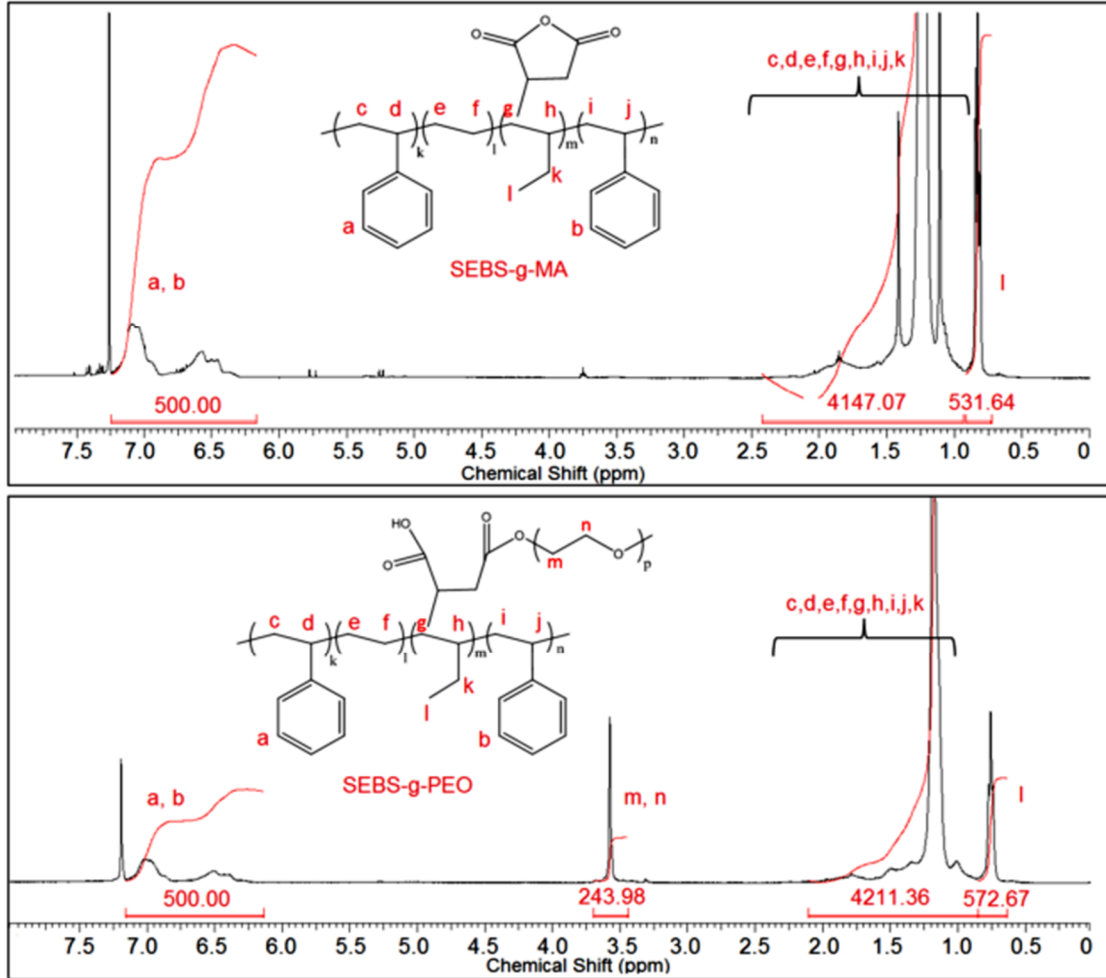


Şekil 4. 37: SEBS-g-MA ve SEBS-g-PEO'e ait FTIR spektrumları: a) 1320- 1400 cm⁻¹ aralığı, b) 1700- 1770 cm⁻¹ aralığı [124].

SEBS-g-MA ve SEBS-g-PEO'e ait ^1H NMR spektrumları Şekil 4.38'de verilmiştir. Şekil 4.38'de 3,5 ppm'de görülen yeni pik, PEO'in protonlarına aittir [157] ve PEO'in SEBS-g-MA üzerine başarıyla aşılandığını göstermektedir. PEO zincirlerinin aşılama verimliliği $^1\text{HNMR}$ pik integrasyon yöntemiyle %22,37 olarak bulunmuştur [25]. PEO protonları ve stirene ait benziklik protonlara ait integral alanları karşılaştırılarak ve aşağıdaki Eşitlik-2 kullanılarak aşılama verimliliği hesaplanmıştır[124].

$$\% \text{ Aşılama verimliliği} = \frac{X_{\text{PEO}} \times Z_{\text{PS}} \times Y_{\text{PS}} \times M_{\text{MA}} \times 100}{Y_{\text{PEO}} \times Z_{\text{MA}} \times M_{\text{S}} \times \text{DP}_{\text{nPEO}} \times X_{\text{PS}}} \quad (4.1)$$

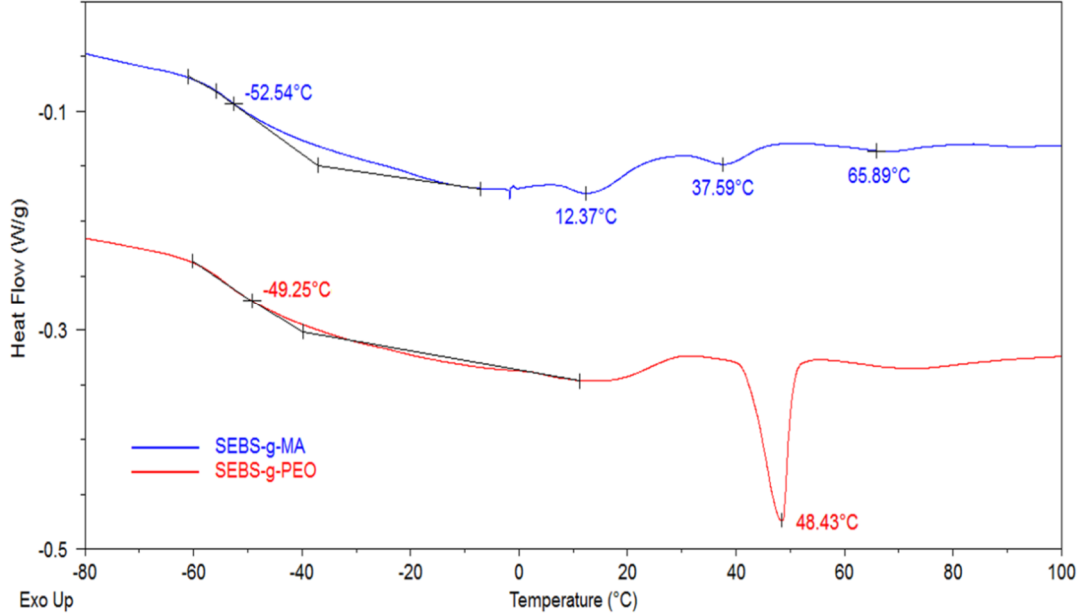
Burada; X pik şiddetini, Y proton sayısını, Z ağırlıkça yüzdeyi ve M molekül ağırlığını belirtmektedir.



Şekil 4. 38: SEBS-g-MA ve SEBS-g-PEO elastomerik uyumlaştırıcıların ^1H NMR spektrumları [124].

SEBS-g-MA ve SEBS-g-PEO'in ısıl geçişlerinin incelendiği DSC termogramları Şekil 4.39'da verilmiştir. 12,37°C ve 37,59°C'de gözlenen endotermik pikler SEBS zinciri üzerindeki kristalin etilen-butilen bloğuna aittir [158] ve SEBS-g-PEO için bu piklerin genişlediği gözlenmektedir. Bu durum büyük olasılıkla PEO aşılmasını nedeniyle kristal yapının bozulmasından kaynaklanmaktadır [159]. Polistiren bloğa ait Tg sıcaklığı (65,89°C), homopolistirenle karşılaştırıldığında (yaklaşık 100°C), zincir üzerinde esnek polietilen-polibütlen bloklarının plastifiyan etkisi kaynaklı olarak oldukça düşük olduğu gözlenmiştir [160].

SEBS-g-MA üzerindeki etilen-butilen bloğa ait -52,54 °C Tg değerinin, SEBS-g-PEO'de -49,25 °C'ye kaydığı görülmektedir. Bu durum PEO ile karboksilik asit grupları arasında olası hidrojen bağları nedeniyle zincir mobilitesinin kısıtlanması ile açıklanabilir. Bununla birlikte 48,43 °C'de görülen endotermik erime piki yapıdaki PEO kristallerine aittir ve SEBS üzerine PEO aşılmasının bir göstergesidir. PEO'ye ait bu erime sıcaklığı değeri, homopolimer PEO (yaklaşık 55 °C) ile karşılaştırıldığında, yapıdaki komonomerlerin varlığı ile kristal yapısının bozulmasından kaynaklı olarak azalmış olabilir [161].

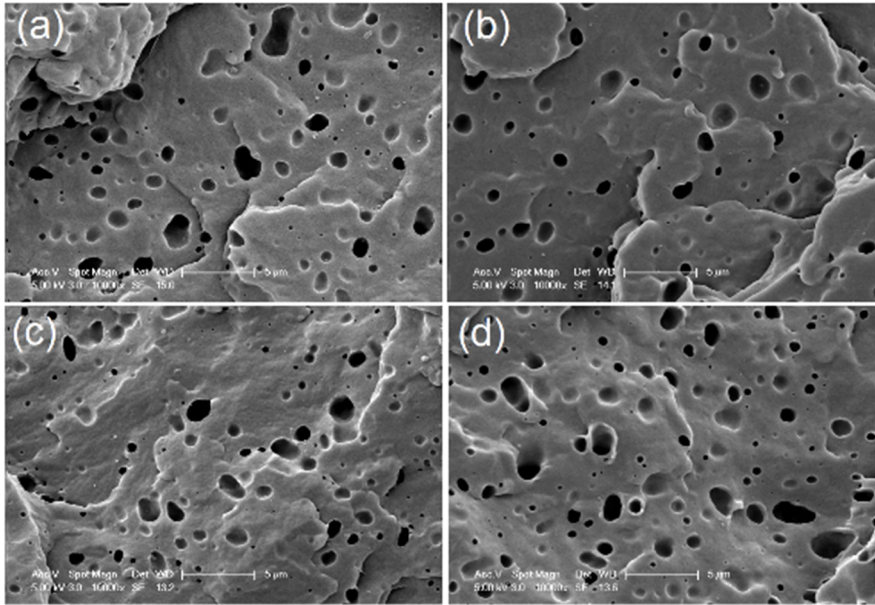


Şekil 4. 39: SEBS-g-MA ve SEBS-g-PEO'ye ait DSC termogramları [124].

4.4.2 Farklı elastomer/uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin morfolojik karakterizasyonu

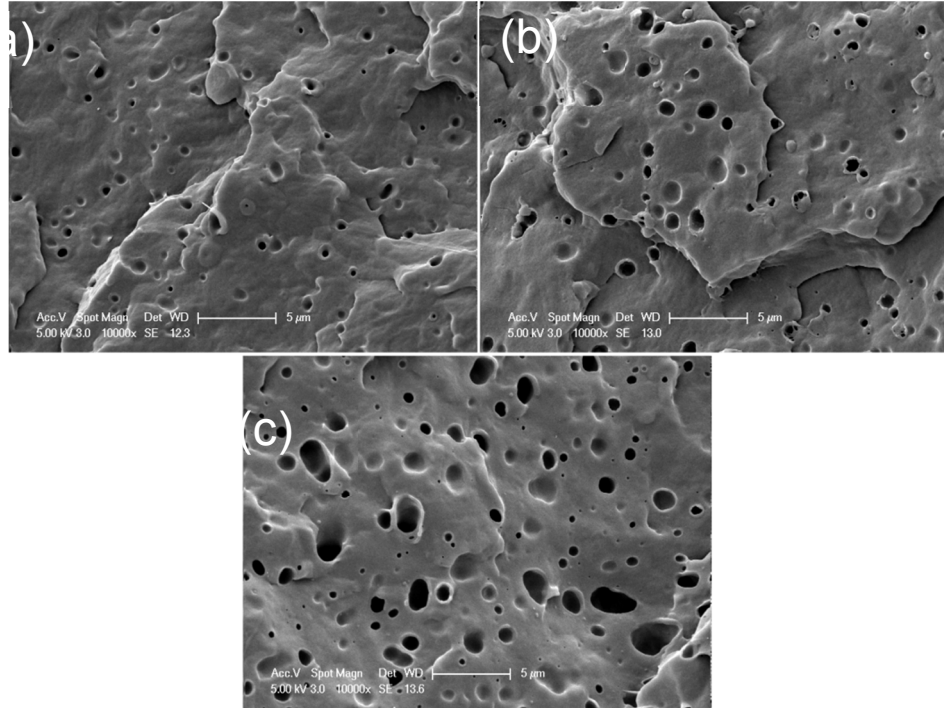
Elastomerik uyumlaştırıcılar (SEBS-g-PEO ve SEBS-g-MA) ile hazırlanan blend ve nanokompozitlerde elastomer fazın dağılımı THF ile aşındırılmış kırık yüzeylerin

SEM analizi ile incelendi. Şekil 4.40’da ilgili SEM görüntüleri verilmiştir. Her iki uyumlaştırıcısında matris içerisinde yaklaşık 2,5 mikron ve altındaki boyutlarda dağıldığı görülmektedir (Şekil 4.40a ve Şekil 4.40b). Bununla birlikte, PP-9PEO blendinde elastomerik partiküllerin PP-9SMA blendine göre daha homojen bir dağılım ve boyut dağılımı gösterdiği gözlenmiştir (Şekil 4.40b). Her iki blend malzemesine %3 oranında MMT kili yüklendiğinde ise küçük boyutlu elastomer partiküllerinin sayısının arttığı ve genel olarak ortalama tanecik boyutunun azaldığı görülmektedir (Şekil 4.40c ve Şekil 4.40d). Bu durum, nanokilin elastomer fazın MA ve PEO grupları ile olan etkileşimleri nedeniyle, elastomer partikülleri kayma incilmesi ile daha küçük boyutlara dağıtması ile açıklanabilir [121]. Ayrıca, 3M-9PEO nin SEM görüntüsünde gözlenen göreceli daha homojen dağılımın ve göreceli düzensiz şekildeki elastomer fazların (Şekil 4.40d) nedeni, MMT dolgusunun bu kompozitte, PEO grupları varlığı nedeniyle ara fazda ve matris fazda muhtemelen daha iyi dağılması nedeniyle olduğu düşünülebilir. MMT nanodolgunun gerek matris fazında gerekse arafazda bulunmasının ise bu bölgelerdeki polimer moleküllerinin hareket kabiliyetini kısıtladığı bilinmektedir. Bu durumun ise, eriyik harmanlama sırasında deforme/uzamış formda olan elastomer parçacıkların belli bir zaman sonra geri çekme kuvveti ve arayüzey gerilimi nedeniyle küresel forma geçmesi durumunu engellediği ve kısmi “birlikte-sürekli (co-continuous)” ye benzer bir morfoloji sergilediği görülmektedir [162].



Şekil 4. 40: THF ile aşındırılmış nanokompozit kırık yüzey SEM görüntüleri a) PP-9SMA, b) PP-9PEO, c) 3M-9SMA ve d) 3M-9PEO

Şekil 4.41’de, sabit %3 MMT ve farklı oranlarda SEBS-g-PEO içeren nanokompozitlere ait THF ile aşındırılmış nanokompozit kırık yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinden, nanokompozit içerisindeki SEBS-g-PEO oranı arttıkça elastomer partikül boyutlarının ve partikül boyut dağılımının da arttığı görülmektedir. Bu durum, 3M-9PEO nanokompozitinde çok daha belirgin olarak görülmekte olup elastomer partikül boyutları 3 mikron ile 100 nm aralığında değişmektedir. Elastomer üzerinde bulunan PEO ile etkileşen killerin eriyik harmanlama sırasında, bu küçük boyutlu elastomer damlacıklarını ana elastomer damlasından kopararak sürüklemiş olabilir [162]. Nano boyutlu dolgu ile elde edilen kauçuğumsu fazların boyutlarının azaltılması ile ilgili benzer sonuçlar literatürde yer almaktadır [121, 163]. Bu çalışmalarda elde edilen dağılım fazındaki boyut küçülmesi, homojen bir dağılım gösteren MMT dolgusunun matris polimerin viskozitesinde artışa neden olduğu ve fazlar arasındaki viskozite farkının azalması ile fazlar arasında daha iyi karıştırma özelliklerinin sağlandığı ifade edilmiştir. MMT’nin kayma incilmesi (“shear-thinning”) ile elastomer parçacıkların boyutlarını küçülttüğü literatürde raporlanmıştır [121, 163]. Elastomer partikül boyut dağılımı geniş olmasına rağmen büyük partiküllerden uzaklaşan küçük elastomer partikülleri sayesinde, 3M-9PEO nanokompozitinde diğer nanokompozitlere göre matris içerisinde daha iyi bir elastomer dağılımı sergilediği gözlenmektedir.



Şekil 4. 41: THF ile aşındırılmış nanokompozit kırık yüzey SEM görüntüleri a) 3M-3PEO, b) 3M-6PEO, c) 3M-9PEO

4.4.3 Farklı elastomer/uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin XRD ve TEM teknikleri ile yapısal morfolojik karakterizasyonu

Na-MMT kilinin, PP nanokompozitlerindeki dağılımının derecesi XRD analizleri ile saptanmıştır. Şekil 4.42 ve Şekil 4.43’de, PP nanokompozitlerinin, sırasıyla uyumlaştırıcı tipi ve uyumlaştırıcı miktarının etkilerinin X-ışını difraktogramlarına olan yansımaları gösterilmektedir. XRD analizi sonuçları ve 2-theta değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir. NaMMT dolgusu için 001 düzlemindeki (d_{001}) tabakalar arası uzaklık değeri (d-açıklığı) ve 2θ açısı sırasıyla 12.40 \AA° ve 7.11° olarak bulunmuştur (Çizelge 4.8).

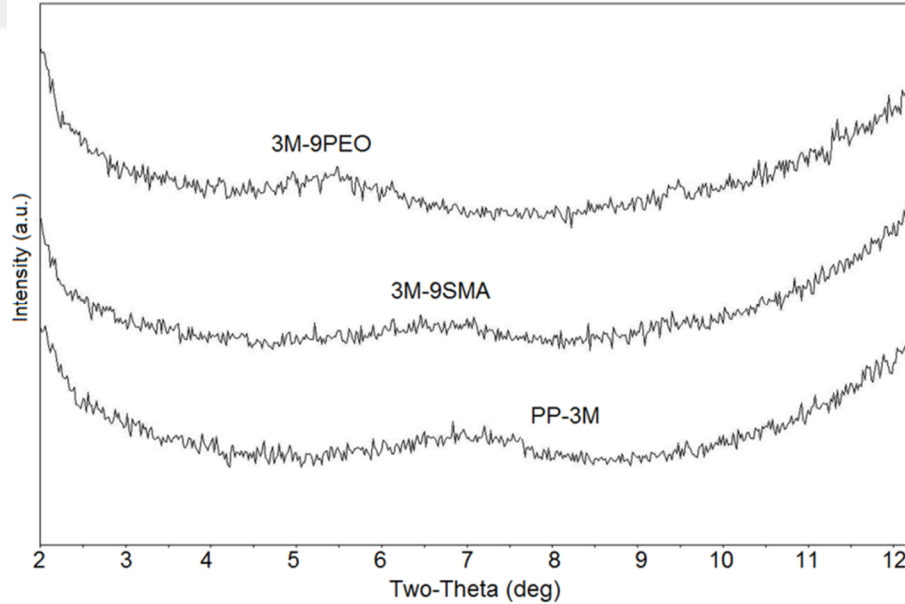
Çizelge 4. 8: NaMMT ve PP-MMT Nanokompozitlerinin XRD Analiz Sonuçları.

Malzeme	$d_{001} \text{ \AA}^\circ$ (2-theta)
NaMMT	12.40 (7.11°)
PP-3M	12.69 (6.95°)
3M-3PEO	15.27 (5.78°)
3M-6PEO	16.11 (5.48°)
3M-9PEO	16.11 (5.47°)
3M-9SMA	12.91 (6.83°)

Ağırlıkça % 3 Na-MMT içeren PP-3M ikili kompoziti için bulunan d-açıklığı (12.69 \AA°) değeri, Na-MMT için bulunan değere (12.40 \AA°) çok yakındır (Çizelge 4.8) ve kil tabakalarının aralanmadığını ve matris içinde dağılmadığını göstermektedir. Bunun nedeni olarak, hidrofobik PP molekülleri ile hidrofilik MMT kilinin etkileşmemesi gösterilebilir. Diğer yandan, 3M-9SMA ve 3M-9PEO nanokompozitlerinin X-ışını difraktogramları karşılaştırıldığında (Şekil 4.42), SEBS-g-MA elastomerinin, NaMMT dolgusu tabakalar arası uzaklığının, PP-3M kompozitine göre biraz daha fazla artmasına (12.91 \AA°) neden olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.8). Bu durum, NaMMT dolgusunun, SEBS-g-MA elastomerinin MA grupları ile olan olası etkileşimleri nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Diğer yandan, 3M-9PEO nanokompozitindeki MMT silikat tabakalarının d-açıklığı değeri 16.11 \AA° olarak bulunmuştur (Çizelge 4.8). Bu sonuç, SEBS-g-MA elastomerik uyumlaştırıcısına göre, SEBS-g-PEO elastomerinin MMT tabakaları ile daha çok etkileştiği ve tabakalar arası uzaklığı daha fazla arttırarak (Şekil 4.42) polimer fazlar ile daha çok etkileşme olasılığı yarattığı aşıkardır [164-166]. MMT dolgusunun, PEO molekülleri, PEO aşılınması ile oluşan karboksilik asit grupları ile olası daha yoğun

etkileşimlerin (dipol-dipol ve hidrojen bağları), kil tabakalarını daha çok araladığı sonucunda, PP matris moleküllerinin kil galeriler arasına daha kolay difüzlendiği düşünülmektedir. PP nanokompozitlerin X-ışını difraktogramlarında, MMT tabakasal silikatların 001 düzlemindeki difraksiyonuna karşılık gelen piklerin, NaMMT ye kıyasla daha düşük difraksiyon açısında gözlenmesi, MMT nanodolgunu ile polimer moleküllerinin oluşturduğu interkele (aralanmış tabakalı) nanokompozit yapılarının oluştuğunu göstermektedir [40].

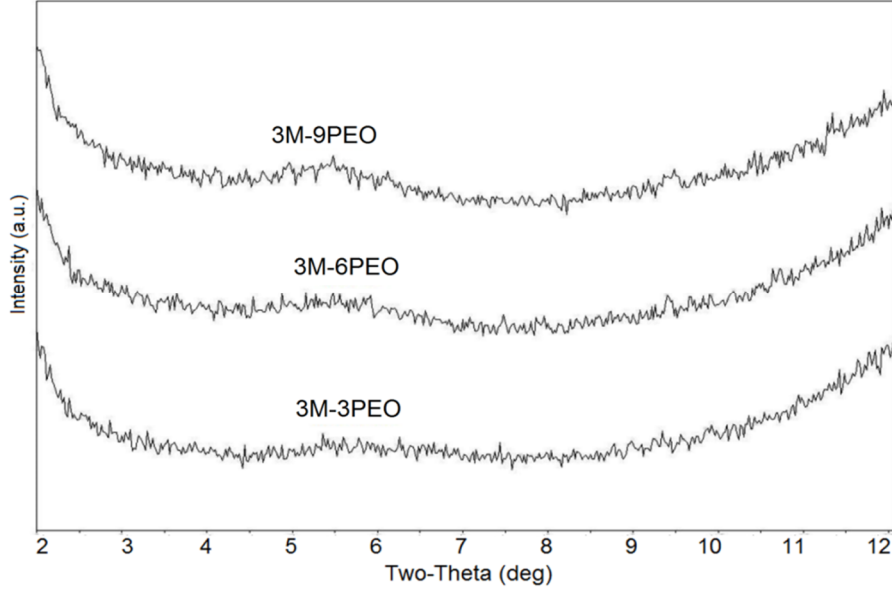
Şekil 4.43'de, ağırlıkça % 3 NaMMT içeren ancak farklı oranlarda yeni SEBS-g-PEO elastomerik uyumlaştırıcısını içeren nanokompozitlerin XRD eğrileri verilmiştir. Çizelge 4.8'den de izlendiği gibi elastomer miktarı arttıkça, MMT dolgunun difraksiyon piki daha düşük açılara kaymıştır. Bu sonuç da, PEO moleküllerinin yukarıda bahsedilen MMT dolgunu ile olan etkin etkileşimini göstermektedir. Her ne kadar 3M-6PEO ve 3M-9PEO nanokompozitler için bulunan d-aralığı değerleri aynı da olsa, 3M-9PEO nanokompozitin difraksiyon piki daha küçük 2-theta açısında bulunmuştur. Bu nedenle, bu interkele nanokompozitlerin katmanlı taktoid yapılarının yanında kısmen eksfoliye nanokompozit yapısında da bulunması ihtimali sözkonusudur [40].



Şekil 4. 42: X-ışını Difraktogramları: nanokompozitlerde elastomerik uyumlaştırıcı tipi etkisi.

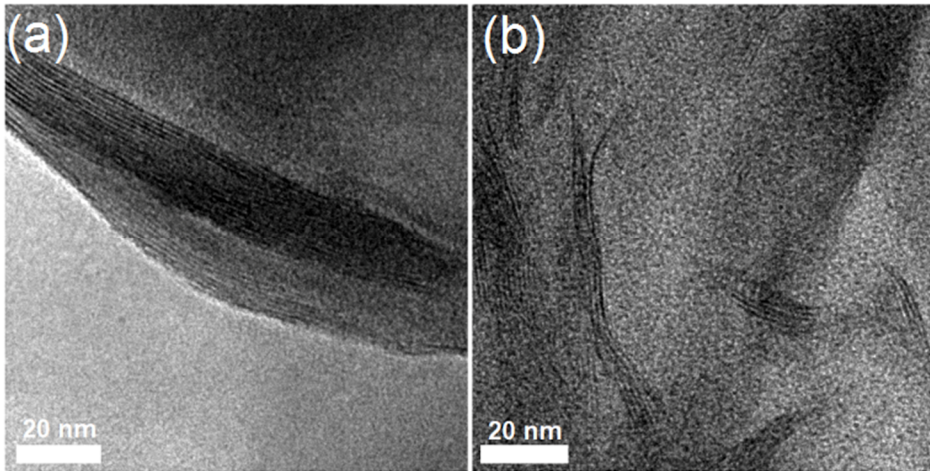
3M-9PEO nanokompoziti için bulunan daha düşük difraksiyon açısındaki d_{001} düzlemine ait pik ile olası daha iyi MMT dağılımı, aynı nanokompozitin aşındırılmış kırık yüzey SEM görüntüsü (Şekil 4.40d) ile de bir uyum içindedir. Bu SEM

görüntüsünde gözlenen göreceli daha küçük boyutlardaki SEBS fazi dağılımı, daha homojen dağılan MMT tabakalarının bu faza uyguladığı “kayma incelmesi” kaynaklı olduğu muhtemeldir [121, 163].



Şekil 4. 43: X-Işını Difraktogramları: nanokompozitlerde SEBS-g-PEO elastomerik uyumlaştırıcı miktarı etkisi.

Nanokompozitlerin yapısal morfolojileri TEM analizleri ile de incelendi ve görüntüler Şekil-4.44’de verilmiştir. Görüntülerden görüldüğü üzere 3M-9SMA ve 3M-9PEO nanokompozitlerinin interkele yapıları XRD verileri ile örtüşmektedir (Şekil-4.42). 3M-9PEO nanokompozitine ait görüntüde göreceli daha küçük boyutlu taktoidlerin bulunması ve farklı doğrultularda yönlenmiş bazı kil tabakalarının bulunması bu nanokompozite ait daha yüksek tabakalar arası mesafeyi (d-spacing) açıklamaktadır (Çizelge 4.8).



Şekil 4. 44: Nanokompozitlere ait TEM görüntüleri (a) 3M-9SMA ve (b)3M-9PEO.

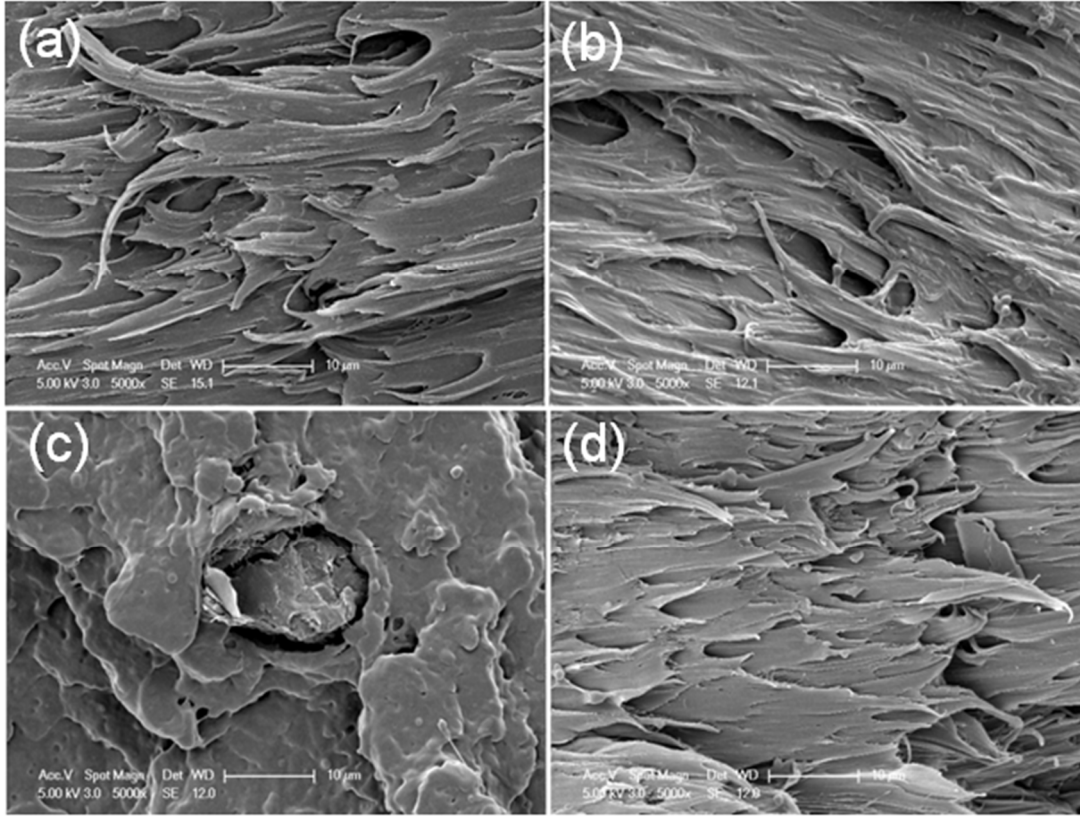
4.4.4 Farklı elastomer/uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin statik mekanik özellikleri

Polipropilen ve üretilen nanokompozitlere ait çekme testi sonuçları (E-modülü, akma dayanımı ve tokluk) ve Charpy darbe dayanımı değerleri Çizelge 4.9’da verilmiştir. PP ve %3 oranında NaMMT içeren PP-3M kompozitinin E-modül, tokluk ve akma dayanımı değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durumun, inorganik ve polar yapıdaki kil ile apolar PP molekülleri arasında bir etkileşim kurulamaması ve kilin PP matris içerisinde dağılamamasından kaynaklandığı bilinmektedir (Çizelge 4.8). Sadece elastomerik uyulaştırıcı (ağırlıkça %9) içeren PP blendlerin çekme testi performansları incelendiğinde ise E-modül ve akma dayanımında her iki blend için yaklaşık aynı oranlarda azalma gözlenmiştir. Ancak, PP-9MA blendinin tokluk değeri saf PP’e göre %48,8 oranında bir artış gözlenirken, PP-9PEO blendinin tokluk değeri ise %100,5 oranında artmıştır. Bu durum, SEBS-g-PEO elastomer uyulaştırıcısı üzerinde bulunan esnek PEO moleküllerinin tensil deformasyon sırasında tokluğa daha çok katkı sağlamasından kaynaklanıyor olabilir. 3M-9MA ve 3M-9PEO nanokompozitlerinin, kendi blendlerine kıyasla (sırasıyla PP-9SMA ve PP-9PEO), E-modül ve akma dayanımı değerleri çok değişmezken, tokluk değerleri azalmaktadır. Tokluk değerlerindeki azalmanın, kullanılan rijit tabakasal silikatların polimer fazının tensil deformasyonunu kısıtlamasına bağlanabilir. Diğer yandan esnek PEO moleküllerine sahip 3M-9PEO nanokompozite ait tokluk değerindeki azalmanın (yaklaşık %19.5), 3M-9MA nanokompozitine (yaklaşık % 31) oranla çok daha düşük olduğu görülmektedir (Çizelge 4.9).

Çizelge 4. 9: Nanokompozitlerin Çekme ve Darbe Testi Verileri.

Malzeme	Young Modülü, (MPa)	Akma Dayanımı, (MPa)	Tokluk, (Nmm)	Darbe Dayanımı (kJ/m ²)
PP	1356,46±31,20	39,83±0,54	1272,37±100,79	2,98 ± 0,06
PP-9SMA	1116,52±32,97	31,67±1,04	1893,14±163,56	6,71 ± 0,78
PP-9PEO	1109,75±17,01	30,32±0,20	2550,42±212,42	6,95±0,21
PP-3M	1190,86±56,90	35,79±0,71	695,34±32,47	4,94±0,76
3M-3PEO	1208,41±21,25	33,81±0,03	878,94±55,99	5,94±0,33
3M-6PEO	1095,84±62,97	31,53±0,30	1759,24±140,26	6,36±0,16
3M-9PEO	1105,57±17,24	29,94±0,22	2052,35±215,08	8,58±0,14
3M-9SMA	1010,15±48,56	29,82±0,65	1310,54±14,08	5,30±0,49

Şekil 4.45’de PP-9SMA ve PP-9PEO blendleri ile 3M-9MA ve 3M-9PEO üçlü nanokompozitlere ait çekme testi sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri verilmektedir. 3M-9MA nanokompozitinde MMT aglomeratlarının bulunduğu (Şekil 4.45c) ve fibrilsiz yapı oluşturmadan kırılma sırasında kırılmanın gerçekleştiği görülmektedir. Bu aglomeratlar çekme testi sırasında kompozit içerisinde safsızlık gibi davranarak gerilim birikim noktaları oluşturmuş ve erken kırılmaya sebep vermiş olabilir. Ancak 3M-9PEO nanokompozitinin (Şekil 4.45d) ise PP-9PEO blendinde (Şekil 4.45b) olduğu gibi kırılma sırasında fibrilsiz yapılar oluşturarak sünek bir şekilde kırıldığı açıktır. Çekme testi sonrası elde edilen bu kırılma morfolojisindeki farklılıklar yukarıda bahsedilen tokluk seğerlerindeki farklılıklar ile uyum içindedir ve SEBS-g-PEO uyumlaştırıcısının, SEBS-g-SMA uyumlaştırıcısına göre malzemeyi toklaştırma açısından, daha üstün olduğu aşikardır.



Şekil 4. 45: Çekme testi sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri a)PP-9MA, b)PP-9PEO, c)3M-9MA ve d)3M-9PEO

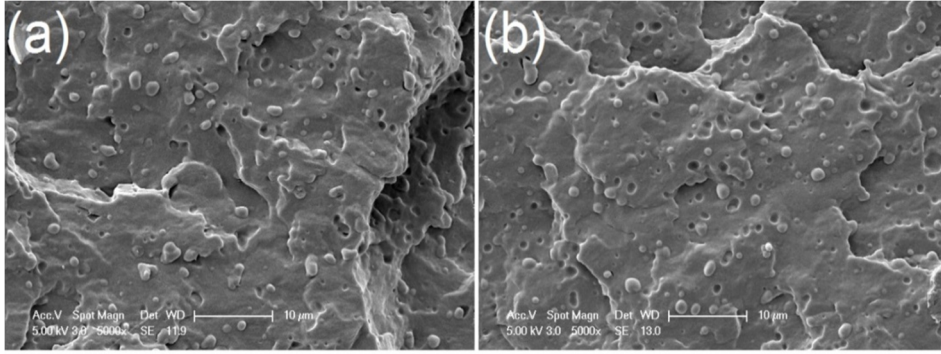
3M-3PEO ve 3M-6PEO nanokompozitlerinin çekme testi performansları incelendiğinde (Çizelge 4.9), en düşük oranda SEBS-g-PEO içeren 3M-3PEO nanokompozitinin beklendiği gibi diğer nanokompozitlerden daha yüksek E-modül ve akma dayanımı ile daha düşük tokluk değeri sergilediği bulunmuştur. Aynı

kompozitin (3M-3PEO), PP-3M kompozitine göre biraz daha yüksek tokluk değerine sahip olması ise içerdiği elastomerik faz ile ilişkilendirilebilir. PP-3M ve 3M-3PEO kompozitlerinin modül değerlerinin ise standart sapma değerleri göz önüne alındığında çok fazla değişmediği görülmektedir (Çizelge 4.9). 3M-6PEO nanokompozitinde ise akma dayanımı ve tokluk değeri 3M-3PEO ile 3M-9PEO kompozitlerine ait değerlerin arasında yer almaktadır ve saf PP'e göre %38,3'lük tokluk artışı elde edilmiştir. Sonuç olarak nanokompozit içerisindeki SEBS-g-PEO miktarı arttıkça akma dayanımı azalırken tokluk değerinin arttığı söylenebilir.

PP ve üretilen nanokompozitlerin darbe dayanımları çentikli Charpy darbe testi ile belirlendi. Çizelge 4.9'da verilen darbe dayanımı değerleri incelendiğinde hazırlanan bütün örneklerin darbe dayanımları saf PP'e göre daha yüksek değerler almıştır. PP-9SMA ve PP-9PEO blendlerinin darbe dayanımları yaklaşık aynı değerler almakla birlikte saf PP'e göre yaklaşık % 130'lük bir artış sergilemiştir. Bu durum, matris içerisinde dağılma fazı olan elastomer partiküllerinin darbe enerjisini absorblamasından kaynaklanmaktadır. %3 oranında NaMMT içeren 3M-9SMA nanokompozitinde kil kullanımı ile darbe dayanımı değeri PP-9SMA blendine göre daha düşük değerler sergilemiştir. Kompozit içerisinde disperse olamayan ve aglomerat şeklinde varlığını sürdüren MMT kili (Şekil 4.45c) bu duruma sebebiyet vermiş olabilir. 3M-9PEO nanokompozitinde ise kil kullanımı ile PP-9PEO blendi ile kıyaslandığında %23'lük, saf PP ile kıyaslandığında ise %188'lik bir darbe direnci artışı sağlanmıştır. Bu durum kompozit içerisinde SEBS-g-PEO varlığında kil tabakalarının daha iyi dağılması ve kil tabakalarının matrisi takviye ederek uygulanan ani darbe enerjisinin dağılımına katkı sağlamasıyla açıklanabilir.

Bu sonuçlar, 3M-9MA ve 3M-9PEO nanokompozitlerinin darbe testi sonucu incelenen kırık yüzey analizleri ile de uyum içindedir (Şekil 4.46). SEM görüntülerinden görüldüğü üzere, 3M-9PEO nanokompozitinde (Şekil 4.46b) elastomer partiküllerin, 3M-9MA (Şekil 4.46a) ile kıyaslandığında, matris içinde çok daha küçük boyutlarda ve homojen dağıldığı görülmektedir. Bu küçük boyuttaki elastomer faz dağılımının, daha önce de bahsedildiği gibi, PEO moleküllerinin yardımıyla daha iyi dağılım sergileyebilen MMT nanodolgunundan (Şekil 4.42, Şekil 4.44 ve Çizelge 4.8) kaynaklandığı muhtemeldir. Bununla birlikte 3M-3PEO ve 3M-6PEO nanokompozitlerinin darbe direnci değerleri de saf PP'e oranla gelişme

göstermiş ve kompozit içerisindeki elastomerik SEBS-g-PEO oranının artması ile darbe direncinin arttığı belirlenmiştir.

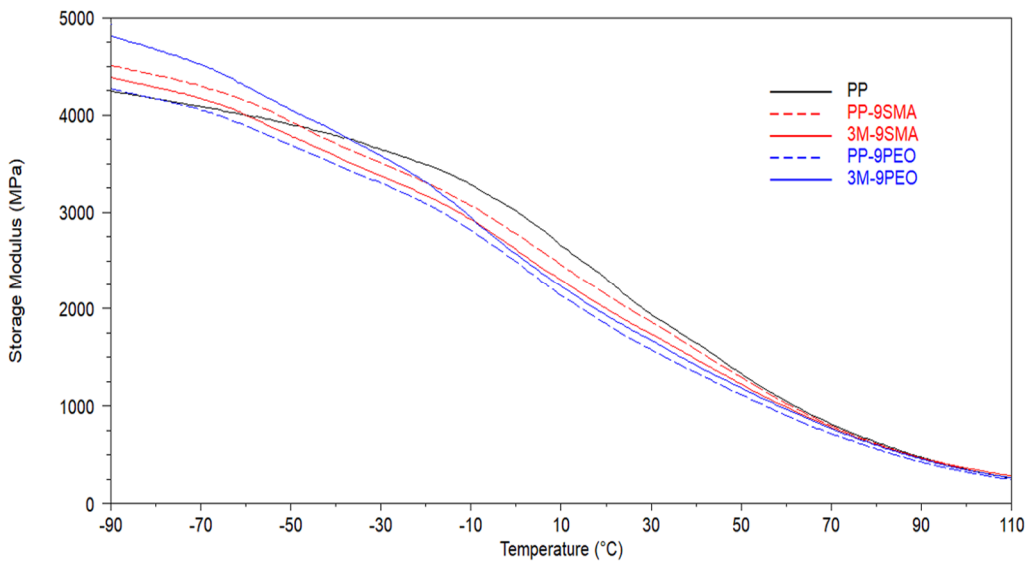


Şekil 4. 46: Charpy darbe direnci testi sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri a)3M-9MA ve b)3M-9PEO

4.4.5 Farklı elastomer/uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin dinamik mekanik özellikleri

SEBS esaslı elastomerik uyumlaştırıcıların malzemelerin dinamik mekanik özellikleri üzerine etkisi tek destekli eğme modu ile incelendi. Örneklere ait depolama modülü-sıcaklık grafikleri Şekil 4.47’de, aynı örneklerin sönümlenme parametresi ($\tan \delta$)-sıcaklık grafikleri Şekil 4.48’de ve analize ait veriler ise Çizelge 4.10’da sunulmuştur. Üretilen malzemelerin düşük sıcaklıklardaki depolama modülleri incelendiğinde, başlangıçta saf PP ye göre daha yüksek depolama modülüne sahip olan blend ve nanokompozitlerin daha sonra saf PP’e göre, içerdikleri elastomer fazı nedeniyle daha düşük sıcaklıkta modül azalması sergilemişlerdir. PP-9PEO blendinde EB bloğuna nazaran daha düşük camsı geçiş sıcaklığına (yaklaşık -65°C) sahip olan PEO zincirlerinin hareketlenmesi ile PP-9SMA blendine kıyasla daha düşük depolama modül değerleri elde edilmiştir. %3 NaMMT içeren 3M-9SMA kompoziti bütün sıcaklık aralığında PP-9SMA blendine göre daha düşük depolama modülü değerleri göstermektedir. Bu durum büyük olasılıkla NaMMT kilinin kompozit içerisinde aglomeratlar şeklinde dağılması (Şekil 4.45c) ve iyi bir dispersiyon göstermemesi, böylelikle istenilen mekanik takviyeyi sağlayamamasından kaynaklanmaktadır. Buna karşılık, 3M-9PEO nanokompoziti - 50°C ’de saf PP ve diğer örneklerden daha yüksek depolama modülü sergilemektedir (Şekil4.47 ve Çizelge4.10).Bu durum, NaMMT kilinin SEBS-g-PEO kullanıldığında, SEBS-g-MA elastomerine kıyasla çok daha iyi dispersiyon göstererek polimer matrisi daha iyi takviye etmesinden kaynaklanabilir. Diğer yandan düşük

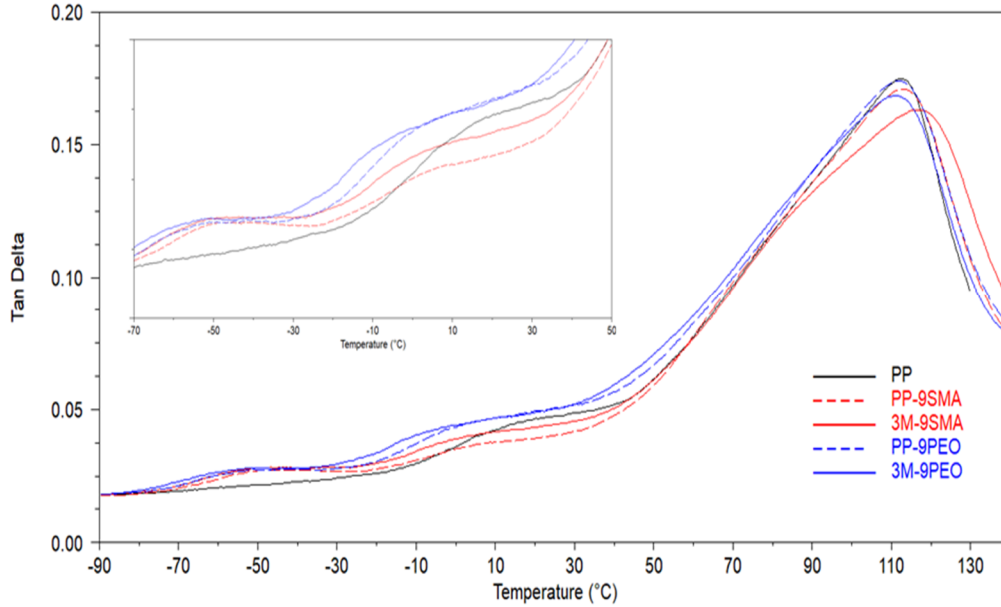
sıcaklıklarda (-50°C), hazırlanan malzemelerin hepsi saf PP'den daha yüksek sönümleme gerçekleştirmektedir (Şekil 4.48 ve Çizelge 4.10). PP-9SMA ve PP-9PEO blendleri içerdikleri SEBS elastomerik uyumlaştırıcıların EB bloklarının bu sıcaklıkta hareketlenerek kauçuksu faza geçmesi sayesinde bu sönümlemeyi sağladığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, 3M-9SMA ve 3M-9PEO kompozitleri, blend malzemelere ve saf PP'e göre daha yüksek sönümleme sergilemektedirler. Bu sonuç, nanokompozitlerin içerdikleri nanodolguların kendi aralarındaki sürtünmeleri ve dolgu-polimer molekülleri arasındaki sürtünmeler sayesinde mekanik enerjiyi daha etkili bir şekilde ısıya çevirebilmelerine bağlanabilir [167].



Şekil 4. 47: Elastomerik uyumlaştırıcıların depolama modülü (E') üzerine etkisi.

Üretilen malzemelerin, PP'nin camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki (25°C) depolama modülleri de, saf PP'e göre daha düşük değerler almaktadır. Bu durum, SEBS fazının elastomer özelliklerini sergileyerek malzemelerin sertliğini azaltmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte 3M-9SMA kompoziti muhtemel heterojen/yetersiz kil dağılımı (Çizelge 4.8) nedeniyle düşük sıcaklıklarda olduğu gibi PP-9SMA blendine göre daha düşük depolama modülü sergilemiştir. SEBS-g-PEO içeren PP-9PEO ve 3M-9PEO malzemeleri ise esnek PEO zincirlerinin varlığı nedeniyle PP'in camsı geçiş sıcaklığından sonra depolama modülünde büyük azalma göstermektedir. Bununla birlikte 3M-9PEO nanokompoziti içerdiği ve daha homojen dağıldığı düşünülen NaMMT'nin (Şekil 4.42, Şekil 4.44 ve Çizelge 4.8) polimer zincirlerini takviye etmesi nedeniyle düşük sıcaklıklarda olduğu gibi PP-9PEO blendinden daha yüksek depolama modülüne sahiptir.

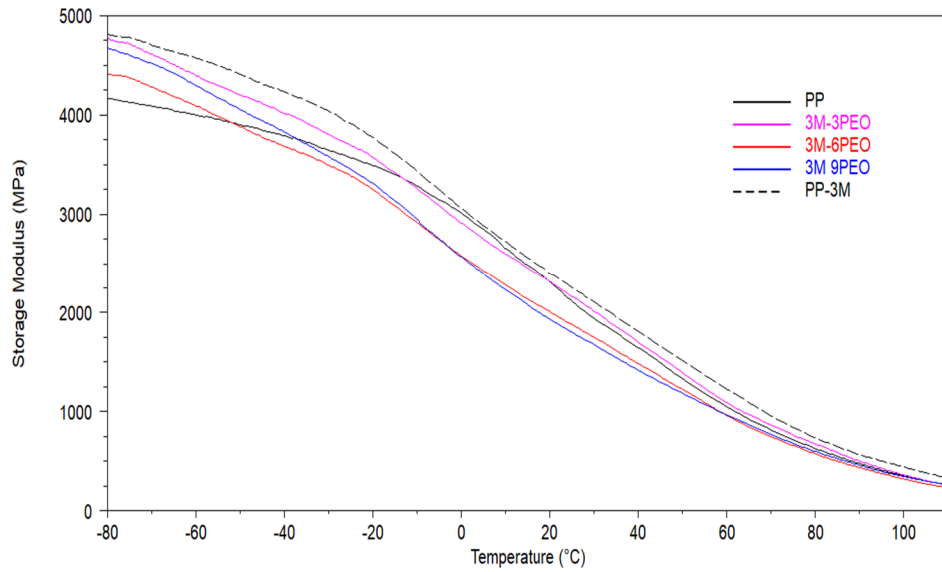
Yüksek sıcaklıklarda sönümlenme parametresi ($\tan \delta$) değerleri incelendiğinde PP-9SMA ve 3M-9SMA malzemelerinin değerleri, saf PP'den daha düşük değerlere sahiptir. Bunun nedeni, PP ve SEBS-g-MA'ye ait EB bloklarının yüksek etkileşim kurmaları nedeniyle hem PP'in zincir hareketlerinin hem de SEBS'in zincir hareketlerinin kısıtlanmasına bağlanabilir. Bununla birlikte, kil tabakalarının kendi aralarında ve polimer molekülleri ile olan sürtünmeleri 3M-9SMA kompozitinin PP-9SMA blendine göre daha yüksek sönümlenme yapmasını sağlamış olabilir. Esnek PEO moleküllerinin varlığı ise, yüksek sıcaklıklarda PP-9PEO ve 3M-9PEO kompozisyonlarının saf PP'e göre daha yüksek sönümlenme yapmasını sağlamış olabilir. Ayrıca, bu sistemlerde sırasıyla PEO molekülleri arası ve PEO-dolgu arası etkileşimler nedeniyle, polimer molekülleri arasında ve polimer-dolgu arası oluşan sürtünme kaynaklı sönümlenmeler de gerçekleşebilir [167].



Şekil 4. 48: Elastomerik uyumlaştırıcıların sönümlenme parametresi üzerine etkisi.

SEBS-g-PEO miktarının nanokompozitlerin depolama modülü ve sönümlenme parametresi üzerine olan etkilerinin grafikleri sırasıyla Şekil 4.49 ve Şekil 4.50'de, analizlere ait veriler ise Çizelge 4.10'da verilmektedir. Sadece kil içeren PP-3M kompoziti bütün sıcaklık aralığında saf PP ve elastomerik uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerden daha yüksek depolama modülüne sahiptir. Bu durum, aglomer haldeki MMT nanodolgununun (Çizelge 4.8), PP zincirlerine sertlik kazandırmasından kaynaklanmaktadır [168]. Bununla birlikte PP-3M kompozitinin saf PP'e göre daha erken sönümlenmeye başlamasının nedeni, kil aglomeratları nedeniyle göreceli birbirinden uzak amorf PP zincirlerinin daha rahat ve daha düşük

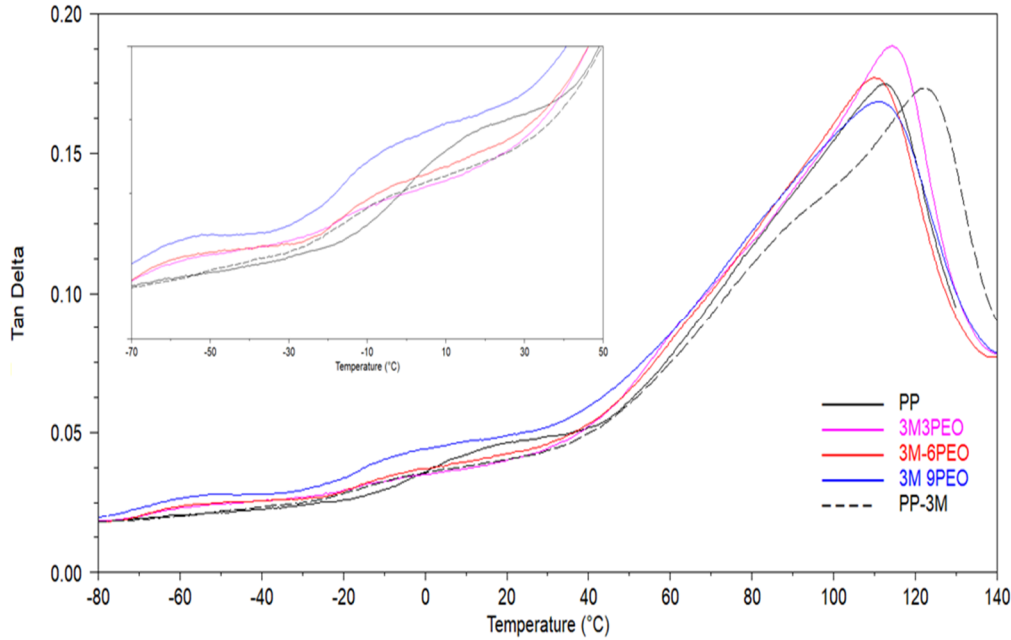
sıcaklıkta hareket etmelerine bağlanabilir [169]. SEBS fazının EB bloklarının camı geçiş sıcaklığının (yaklaşık -50°C) altında, üçlü nanokompozitler saf PP'e göre daha yüksek depolama modülü sergilemektedir (Şekil 4.49). Bu durum, NaMMT'nin PP matrisi takviye etmesiyle açıklanabilir. Sıcaklık yükseldikçe, SEBS moleküllerinin ve PP matris moleküllerinin hareketlenmesi ile üçlü nanokompozitlerin depolama modülünde azalma görülmektedir. 3M-3PEO nanokompoziti içerdiği göreceli az miktardaki elastomerik uyumlaştırıcı ile depolama modülünde en düşük azalmayı göstermektedir. Bununla birlikte aynı nanokompozit 25°C 'nin üzerinde saf PP'den daha yüksek depolama modülü sergilemektedir. Bu durum, az miktardaki SEBS-g-PEO uyumlaştırıcısının NaMMT tarafından takviye edilmesi sonucu elastomerik özellik yerine, matrise dolgu takviyesini arttırıcı yönde uyumlaştırıcı gibi davranmış olmasıyla açıklanabilir. 3M-6PEO ve 3M-9PEO üçlü nanokompozitlerinde ise daha yüksek orandaki SEBS-g-PEO uyumlaştırıcısı, elastomer özelliklerini de sergileyerek depolama modüllerinde azalmaya sebep olmuştur denilebilir.



Şekil 4. 49: SEBS-g-PEO miktarının depolama modülü (E') üzerine etkisi.

Üretilen üçlü nanokompozitler düşük sıcaklıklarda saf PP'e göre daha yüksek sönümlenme ($\tan\delta$) sergilemiştir (Şekil 4.50). Bu durum, kompozit içerisinde bulunan elastomerik SEBS-g-PEO uyumlaştırıcısının ve düşük camı geçiş sıcaklığına sahip PEO zincirlerinin düşük sıcaklıklarda molekül hareketleriyle sönümlenme yapabilmelerinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte düşük sıcaklıklardaki $\tan\delta$ değerleri beklenildiği üzere kompozitlerin içerdikleri elastomerik uyumlaştırıcı miktarı ile doğru orantılı olarak artmıştır (Çizelge 4.10). PP matrisin camı geçiş

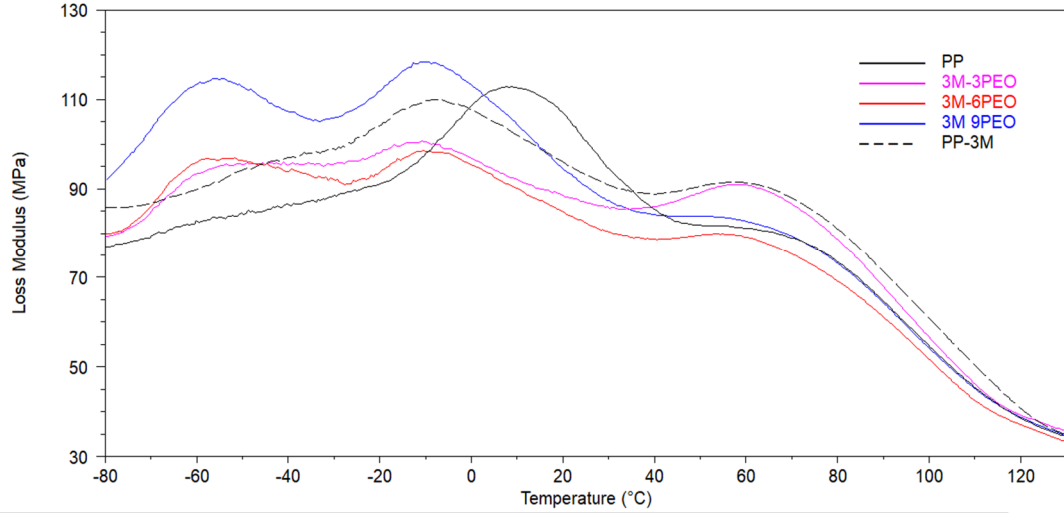
sıcaklığından sonra 3M-3PEO ve 3M-6PEO nanokompozitleri, saf PP'den daha düşük sönümlenme gerçekleştirirken, 3M-9PEO nanokompoziti bütün sıcaklık aralığında en yüksek sönümlenmeyi gerçekleştiren kompozit olarak öne çıkmaktadır. Bunun nedeni olarak, en yüksek oranda SEBS-g-PEO içeren 3M-9PEO nanokompozitin THF ile aşındırılmış kırık yüzey SEM görüntüsünde gözlenen göreceli çok daha küçük oranda ve daha çok sayıda dağılan SEBS fazı gösterilebilir (Şekil 4.41). Ayrıca bu morfolojiye neden olan yüksek orandaki PEO moleküllerinin olası daha homojen nanodolgu dağılımına (Çizelge 4.8) neden olması ile elde edilen daha küçük boyutlardaki SEBS fazının da, polimer molekülleri arasında ve polimer-nano dolgu arasındaki yüksek sürtünmeden kaynaklı sönümlenme de olabilir [167].



Şekil 4. 50: SEBS-g-PEO miktarının sönümlenme parametresi (Tan δ) üzerine etkisi.

Şekil 4.51'de verilen ve PP ve nanokompozitlere ait kayıp modül grafikleri incelendiğinde -20°C ile 40°C aralığında görülen ve PP'in amorf fazının camsı geçiş bölgesine ait piklerin şiddetindeki azalmaların 3M-3PEO ve 3M-6PEO kompozitlerine ait aynı sıcaklık aralığındaki sönümlenme parametrelerinin azalmasına (Şekil 4.50) neden olduğu görülmektedir. Bu durum, bu kompozitlerde göreceli daha az oranda olan SEBS-g-PEO fazının, içinde veya ara fazda bulunan MMT dolguları ile daha yüksek oranda takviye edilmesi sonucu, elastomer fazın hareketinin kısıtlanması ve bu nedenle PP matrisin camsı geçiş sıcaklığı yöresinde viskoz karakterin azalması ile açıklanabilir. Diğer yandan, 3M-9PEO nanokompozitinde, göreceli daha fazla olan elastomerik SEBS-g-PEO fazı, artan PEO molekülleri ile

daha iyi bir nanodolgu dağılımı (Çizelge 4.8) ve dolayısıyla daha küçük boyutta daha çok sayıda SEBS fazı içermesinin (Şekil 4.41c), mekanik enerjiyi yüksek oranda ısı enerjisine dönüştürebilmesi sayesinde daha yüksek bir kayıp modül ve sönümleme parametresi sağlamış olabilir.



Şekil 4. 51: SEBS-g-PEO miktarının kayıp modül (E'') üzerine etkisi

Çizelge 4. 10: Üretilen malzemelere ait DMA ve sünme verileri.

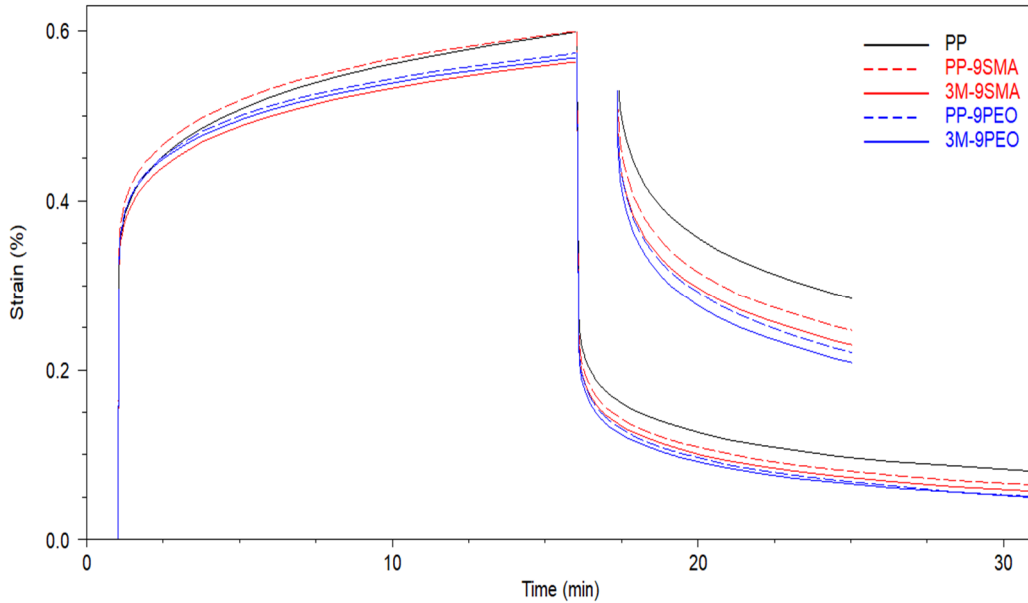
Malzeme	$E'_{-50^\circ\text{C}}$ (MPa)	$\text{Tan } \delta_{-50^\circ\text{C}}$	$E'_{25^\circ\text{C}}$ (MPa)	$\text{Tan } \delta_{25^\circ\text{C}}$	Sünme Gerinimi ^a (%)	Kalıcı Deformasyon ^b (%)
PP	3900	0.021	2114	0.047	0.599	0.080
PP-9SMA	3933	0.027	2000	0.040	0.600	0.064
PP-9PEO	3686	0.027	1705	0.050	0.574	0.050
PP-3M	4408	0,021	2255	0,041	0.496	0.048
3M-3PEO	4204	0,023	2164	0,040	0.501	0.043
3M-6PEO	3880	0,025	1879	0,043	0.586	0.067
3M-9PEO	4053	0.028	1802	0.050	0.568	0.050
3M-9SMA	3785	0.028	1865	0.044	0.563	0.056

4.4.6 Farklı elastomer/uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin sünme Davranışları

Uyumlaştırıcı farkının ve SEBS-g-PEO miktarının nanokompozitlerin sünme davranışları üzerine etkileri kısa-sürelili izotermal sünme testiyle araştırıldı. Analizlere ait grafikler Şekil 4.52 ve Şekil 4.53'de, veriler ise Çizelge 4.10'da verilmiştir. Şekil

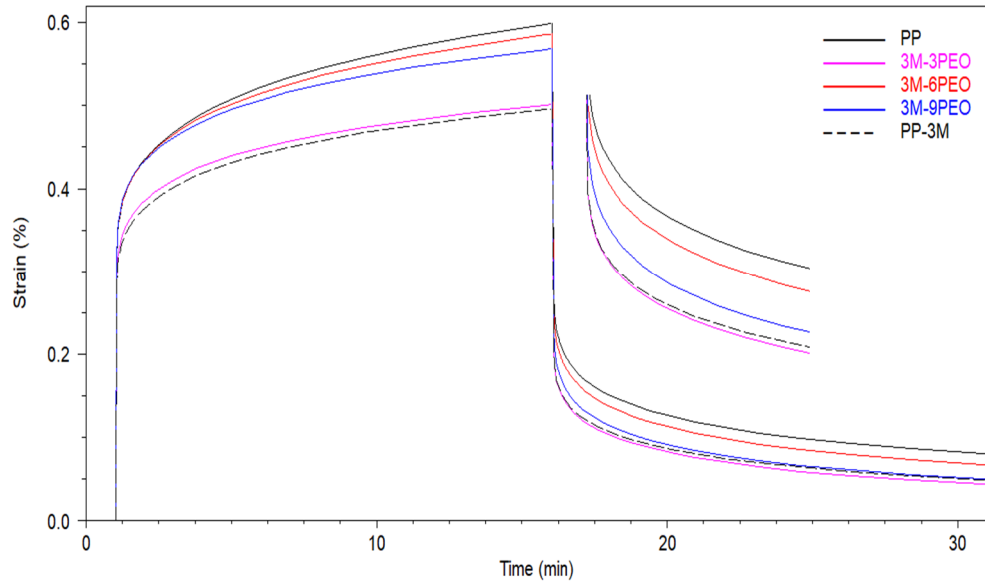
4.52’de görüldüğü üzere PP-9PEO blendi, hem saf PP hem de PP-9SMA blendine göre daha düşük sünme deformasyonu, daha düşük kalıcı deformasyon ve daha yüksek sünme geri kazanım hızı sergilemiştir. Bu durum, SEBS-g-PEO elastomerik uyumlaştırıcısının SEBS-g-MA uyumlaştırıcısının tersine PP matrisin kristalizasyon derecesini arttırmasından kaynaklanıyor olabilir. Üretilen malzemelerin kristalizasyon dereceleri ile ilgili test sonuçları sonraki bölümlerde tartışılmıştır. Ayrıca SEBS-g-PEO elastomeri içeren PP-9PEO blendinde olası PEO molekülleri arası dipol-dipol etkileşimleri ve PEO molekülleri-MA asit grupları arasındaki dipol-dipol ve hidrojen bağı etkileşimleri nedeniyle azalan moleküler hareketliliğin de sünme deformasyonunu düşürdüğü söylenebilir.

Ağırlıkça %3 NaMMT içeren 3M-9SMA kompoziti her ne kadar göreceli olarak düşük sünme deformasyonu sergilese de, PP-9PEO ve 3M-9PEO malzemelerinden daha yüksek kalıcı deformasyon ve daha düşük sünme geri kazanım hızına sahiptir. Bu durum, 3M-9SMA kompozitinde deforme olduktan sonra, yetersiz kil dağılımı ve barındırdığı kil agregatları ile elastik karakterini yitirmesinden kaynaklanıyor olabilir. Diğer yandan 3M-9PEO nanokompoziti, MMT nanokilinin daha iyi dispersiyonu sayesinde (Çizelge 4.8) PP-9PEO blendine göre düşük bir sünme gerinimi ve daha düşük kalıcı deformasyon göstermiştir denilebilir.



Şekil 4. 52: Farklı elastomerik uyumlaştırıcıların nanokompozitlerin sünme davranışlarına etkileri.

SEBS-g-PEO elastomer miktarının nanokompozitlerin sünme davranışları üzerine etkileri incelendiğinde ise bütün nanokompozitlerin saf PP'ye göre daha düşük sünme gerinimi, daha düşük kalıcı deformasyon ve daha yüksek sünme geri kazanım hızı sergilediği görülmektedir (Şekil 4.53). Sadece nanokil içeren PP-3M kompoziti, NaMMT'nin matrise kazandırdığı sertlik nedeniyle en düşük sünme gerinimine sahiptir. Ancak, 3M-3PEO nanokompoziti içerdiği elastomer fazı nedeniyle daha yüksek sünme gerinimi sergilemesine rağmen, PP-3M kompozitine çok yakın bir kalıcı deformasyon sergilemektedir. Diğer yandan, 3M-9PEO nanokompoziti 3M-6PEO nanokompozitine göre daha fazla miktarda elastomerik uyumlaştırıcı içermesine rağmen daha düşük sünme gerinimi ve daha düşük kalıcı deformasyon sergilemiştir. Bu durum elastomer fazın 3M-9PEO nanokompozitinde çok geniş bir boyut dağılımı göstermesi ve nanokil tabakalarının yüksek miktarda uyumlaştırıcı varlığında sistem içerisinde daha iyi dispersiyon göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

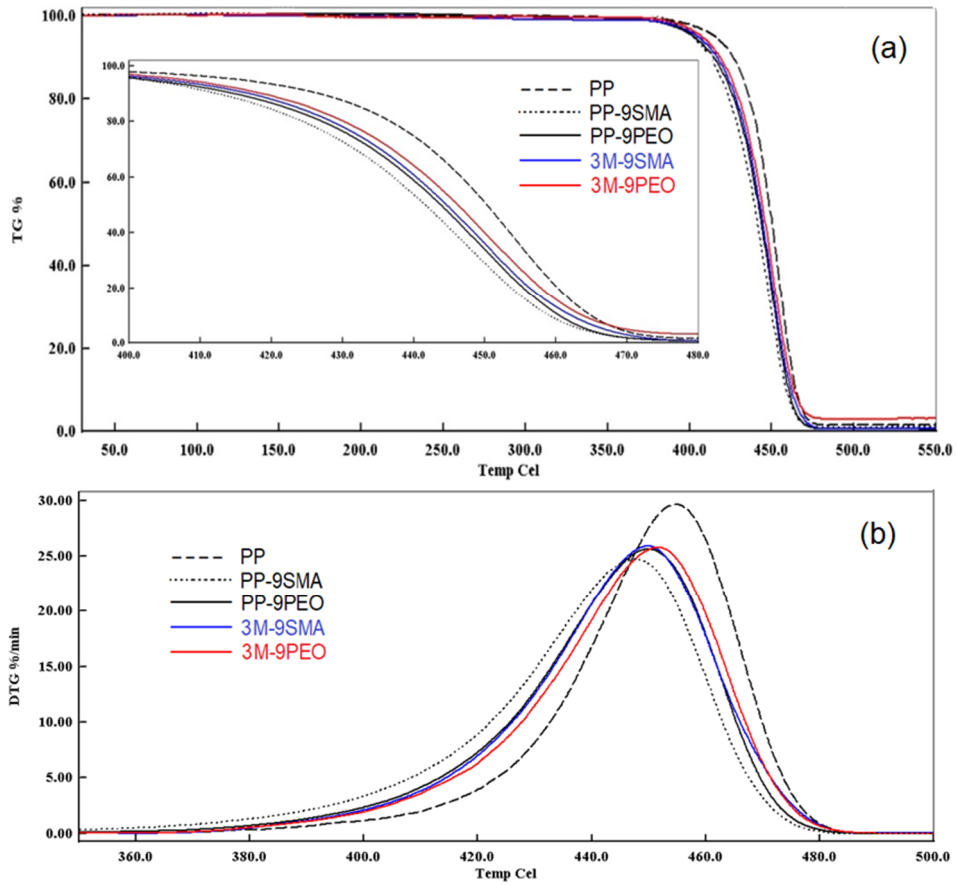


Şekil 4. 53: SEBS-g-PEO miktarının nanokompozitlerin sünme davranışları üzerine etkisi.

4.4.7 Farklı elastomer/uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin termogravimetrik analizi

PP ve hazırlanan blend ve nanokompozitlerin ısıl bozunma davranışları termogravimetrik analiz ile incelendi. Şekil 4.54 ve Şekil 4.55'de analize ait termogramlar, Çizelge 4.11'de ise analize ait veriler sunulmaktadır. TGA termogramları incelendiğinde hazırlanan bütün blend ve nanokompozitlerin tek

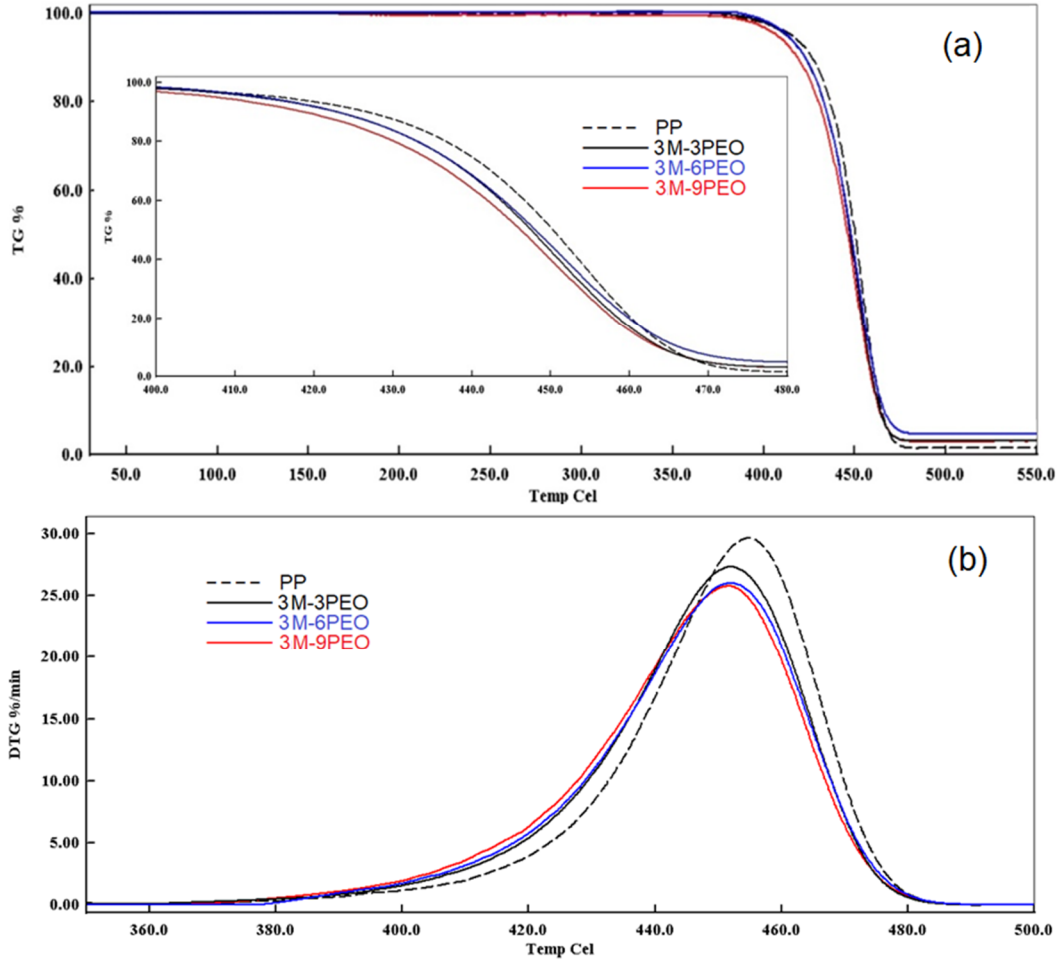
basamak şeklinde bozunduğu görülmektedir. Saf PP ile karşılaştırıldığında blend ve kompozitlerin ısı kararlılığının azaldığı görülmektedir. Bu durum SEBS-g-MA elastomerik uyumlaştırıcısının PP'e göre daha düşük kararlılığa sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Çizelge 4.11). Bununla birlikte sadece %3 NaMMT nanodolgunu içeren PP-3M kompozitinde de ısı kararlığın azaldığı görülmektedir (Çizelge 4.11). İnorganik kil tabakaları katalitik etki göstererek PP'nin degradasyonunu hızlandırdırabilmektedir [170]. Ancak hem uyumlaştırıcı hem kil içeren 3M-9SMA ve 3M-9PEO nanokompozitlerinde, kendi blendleri ile karşılaştırıldığında ısı kararlılıklarının geliştiği görülmektedir (Şekil 4.54a). Bu durum uyumlaştırıcı üzerinde bulunan polar fonksiyonel gruplar varlığında kil tabakalarının daha iyi dispersiyon göstermesi ile degradasyon sırasında oluşan ucucu moleküller için bariyer görevi üstlenmesinden kaynaklanıyor olabilir. NaMMT varlığında SEBS-g-PEO elastomerik uyumlaştırıcısı içeren 3M-9PEO nanokompoziti, 3M-9SMA nanokompozitine kıyasla, daha yüksek başlangıç ve T_{d50} (ağırlığının yarısını kaybettiği sıcaklık) bozunma sıcaklıkları sergilemiştir.



Şekil 4. 54: Elastomerik uyumlaştırıcıların ısı degradasyon üzerine etkisi a) TG eğrileri, b) DTG eğrileri.

Türevsel TG eğrileri (Şekil 4.54b) incelendiğinde ise blend ve nanokompozitlerin maksimum degradasyonlarının gerçekleştiği pik maksimum sıcaklıklarının, PP'ne göre azaldığı ancak bununla birlikte maksimum degradasyon hızlarının da azaldığı görülmektedir. Bu durum SEBS-g-MA'in PP'e göre daha düşük pik maksimum ve degradasyon hızına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer yandan sadece NaMMT içeren PP-3M kompozitinde de, MMT kilinin katalitik etki ile PP'e ait pik maksimum sıcaklığını düşürdüğü ancak uçucu ve yanıcı degradasyon ürünlerine karşı bariyer özelliği göstermesi sonucu degradasyon hızını azalttığı ve kalıntı miktarını arttırdığı görülmektedir. 3M-9PEO nanokompoziti, DTG termogramları verilerine göre hem kendi blendi olan PP-9PEO'ye hem de muadili olduğu 3M-9SMA kompozitine göre daha yüksek pik maksimum sıcaklığı ve daha yüksek kalıntı göstermiştir. Bu durum NaMMT nanodolgununun SEBS-g-PEO varlığında matris içerisinde daha iyi dağılım göstermesinden kaynaklanıyor olabilir.

SEBS-g-PEO oranının ısıl kararlılık üzerine etkileri incelendiğinde 3M-3PEO ve 3M-6PEO nanokompozitleri yaklaşık aynı degradasyon başlangıç sıcaklığını gösterirken, 3M-9PEO nanokompoziti daha düşük sıcaklıkta degradasyona uğramıştır (Şekil 4.55 ve Çizelge 4.11). Bu durum PP'ne göre daha düşük ısıl kararlılığa sahip elastomer fazın miktarındaki artıştan kaynaklanmaktadır. DTG verileri incelendiğinde ise 3M-6PEO nanokompozitinin en yüksek pik maksimum sıcaklığına sahip olduğu görülmektedir. Bu durum aynı nanokompozitin diğer kompozitlere göre daha yüksek kalıntı miktarı sahip olmasıyla uyum göstermektedir. Degradasyon sırasında kompozit yüzeyinde oluşan kalıntı, küçük molekül ağırlığına sahip ve uçucu degradasyon ürünlerinin uzaklaşmasını yavaşlatarak degradasyonu geciktirmiş olabilir. Bu durum, göreceli daha düşük bozunma hızına (Çizelge 4.11) sahip 3M-9PEO nanokompozitinde görülmüştür.



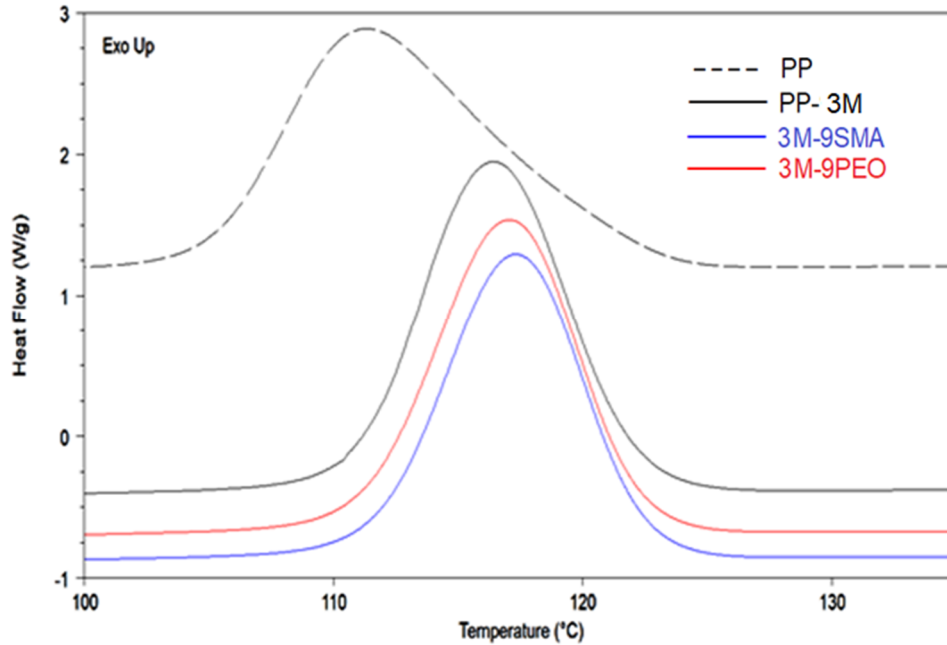
Şekil 4. 55: SEBS-g-PEO oranının ısıl degradasyon üzerine etkisi a)TGA ve b)DTG eğrileri

Çizelge 4. 11: PP, PP blend ve nanokompozitlere ait TGA verileri: elastomer/uyumlaştırıcı tipi etkisi.

Malzeme	Td ₁₀ (°C)	Td ₅₀ (°C)	Kalıntı (%) 500 °C'de	Maks. deg. Hızı (%/dk) (Pik maks. sıcaklığı °C)
PP	426,4	450,3	1,6	29,6 (455,0)
PP-3M	420,9	448,3	6,1	27,3 (449,4)
PP-9SMA	411,5	441,7	1,3	24,7 (447,4)
PP-9PEO	413,8	443,8	0,5	26,7 (451,6)
3M-9SMA	416,6	444,7	0,6	27,0 (449,9)
3M-3PEO	422,6	447,5	3,1	28,7 (452,0)
3M-6PEO	422,5	447,8	4,7	27,2 (454,0)
3M-9PEO	418,5	445,9	3,0	27,0 (451,1)

4.4.8 Farklı elastomer/uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetrik Analizi

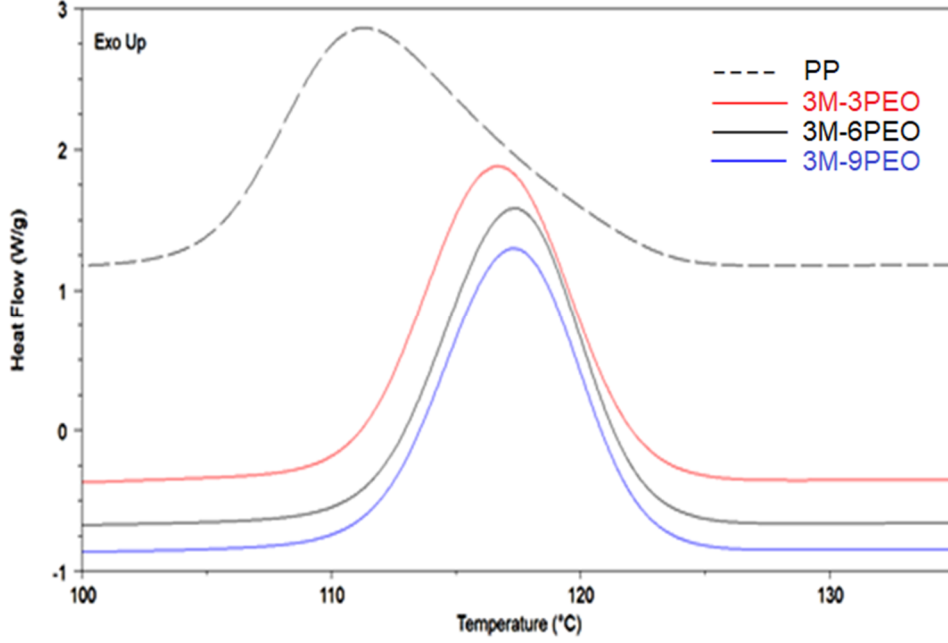
PP ve hazırlanan blend ve nanokompozitlerin ısı geçiş sıcaklıkları, DSC analizleri ile belirlendi. Şekil 4.56 ve Şekil 4.57’de malzemelere ait ekzotermik kristalizasyon pikleri ve Çizelge 4.12’de analizlere ait sonuçlar verilmiştir. Grafikler ve veriler incelendiğinde hazırlanan bütün nanokompozitlerin erime ve kristalizasyon sıcaklıklarının saf PP’ye göre geliştiği görülmektedir. Bunun nedeni bütün kompozitlerde PP matrisin kristalizasyon miktarında gözlenen artış olabilir. Sadece %3 oranında NaMMT içeren PP-3M kompozitinde ve PP-9PEO blendinde, PP’e ait kristalizasyon değerinde artış olduğu ve buna bağlı olarak Tm ve Tc değerlerinde de artış olduğu görülmektedir. Bu durum hem NaMMT hem de SEBS bazlı uyumlaştırıcının PP için sergilediği heterojen nükleasyon ajanı etkisinden kaynaklanıyor olabilir [20, 21]. Bu etki sayesinde kompozit ve blendler daha yüksek kristalizasyon sıcaklığı sergileyip daha dar bir aralıkta kristalizasyonunu tamamlamaktadır.



Şekil 4. 56: SEBS-g-PEO elastomerinin, PP blend ve nanokompozit kristalizasyonu üzerine etkisi.

SEBS-g-PEO içeriğinin nanokompozitlerin kristalizasyon davranışları üzerine etkisi Şekil 4.57’de verilmektedir. Termogramda görüldüğü üzere elastomerik uyumlaştırıcı miktarı Tc üzerinde çok etkili olmamakla birlikte elastomer miktarı arttıkça kristalizasyon sıcaklık aralığı daralmaktadır. Bu durum uyumlaştırıcı miktarı

artması ile kil tabakalarının daha iyi dispersiyon göstermesi (Çizelge 4.8) ve PP molekülleri için daha iyi nükleasyon ajanı görevi görmesinden kaynaklanıyor olabilir.



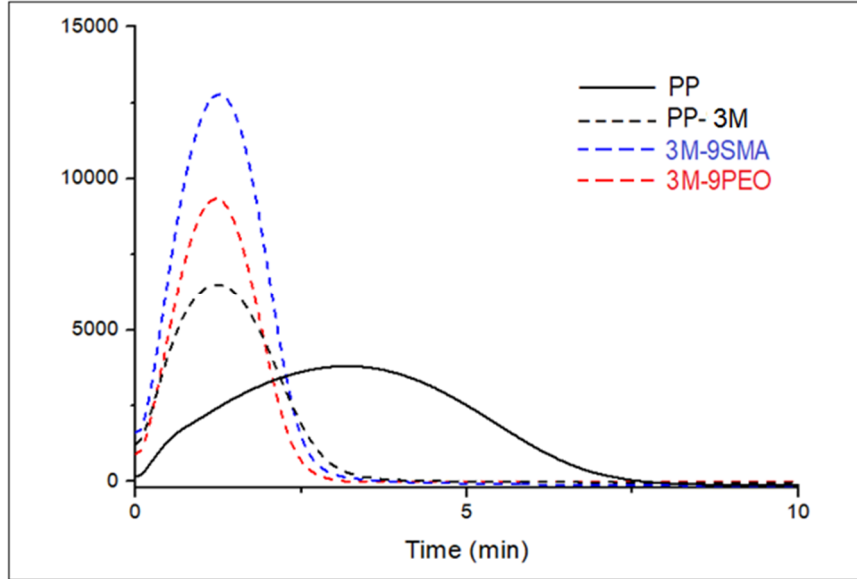
Şekil 4. 57: SEBS-g-PEO miktarının nanokompozit kristalizasyonu üzerine etkisi

Çizelge 4. 12: PP ve üretilen malzemelere ait DSC analiz verileri: elastomer/uyumlaştırıcı tipi etkisi.

Malzeme	T _m (°C)	T _c (°C)	Kristalizasyon (%)
PP	164.92	111,04	48,08
PP-9PEO	165.50	117.04	49.03
PP-9SMA	165.44	117.87	47.91
PP-3M	164,94	116,42	50,61
3M-3PEO	165,14	116,68	50,36
3M-6PEO	165,44	117,43	49,57
3M-9PEO	165,55	117,34	48,90
3M-9MA	165,57	117,99	48,84

Saf PP ve nanokompozitlerin izotermal koşullardaki kristallenme kabiliyetleri DSC analizleri ile incelendi ve bu analize ait 125°C'deki izotermal kristalizasyon eğrileri Şekil-4.58'de ve analize ait veriler Çizelge-4.13'te verilmiştir. Şekil 4.58 den görüldüğü gibi, bütün kompozitler, saf PP'ye göre daha yüksek kristalizasyon hızına sahiptir. Kristalizasyon yarılanma süresi ($t_{1/2}$), malzemenin toplam

kristalizasyonunun yarısının tamamlanması için gerekli süre olarak tanımlanmaktadır ve malzemelerin genel kristalizasyon hızları hakkında bilgi verir [112]. Bütün nanokompozitler, PP'e göre daha düşük kristalizasyon yarılanma süresine sahiptirler. PP üçlü nanokompozitler arasında, en yüksek kristalizasyon hızı, en düşük $t_{1/2}$ değeri (1.21 dk.) ile daha homojen MMT kil tabakaları dağılımına sahip 3M-9PEO nanokompozitinde elde edilmiştir. Hazırlanan nanokompozitler, PP'e kıyasla kristalizasyonu çok daha kısa sürelerde (2,95-4,05 dk.) tamamlamışlardır. Bu süre saf PP için yaklaşık 8,06 dk. gibidir. Bu sonuç, MMT kilinin ve elastomerlerin nükleant etkilerinin bir göstergesidir ve yukarıda bahsedilen izotermal olmayan kristalizasyon sonuçları ile uyum içindedir.



Şekil 4. 58: Saf PP ve nanokompozitlere ait izotermal DSC termogramları.

Çizelge 4. 13: Nanokompozitlere ait izotermal DSC analiz verileri.

Malzeme	İzotermal Kristallenme	Kristalizasyon
	Yarılanma Süresi $t_{1/2}$ (dk)	Tamamlanma Süresi (dk)
PP	3,20	8,06
3M-PP	1,24	4,05
3M-9PEO	1,21	2,95
3M-9MA	1,26	3,39

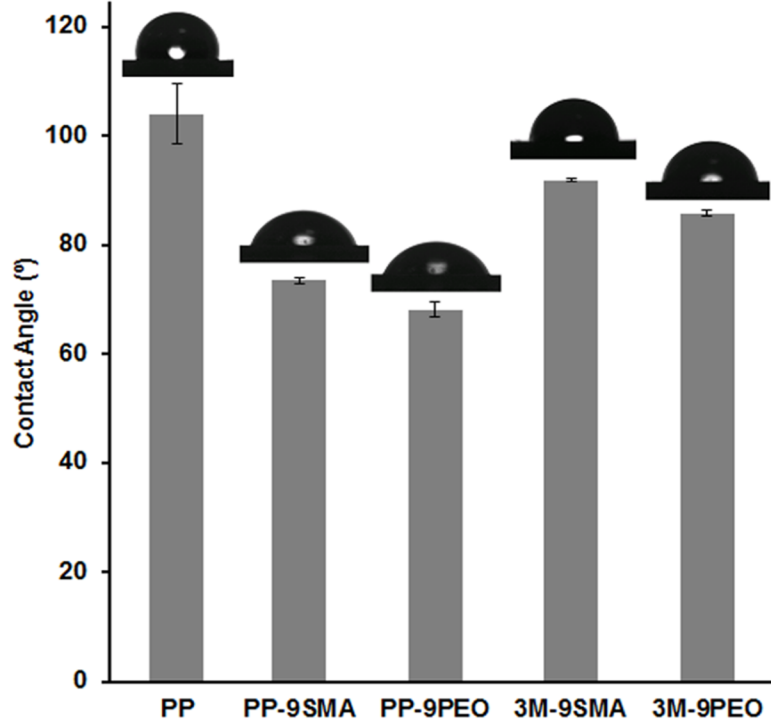
4.4.9 Farklı elastomer/uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin temas açısı ölçümleri

Polipropilenin boyanabilirlik problemi olan bir termoplastik polimer olduğu bilinmektedir. Yüksek kristal oranı ve apolar yapısı, polipropilenin boyama işlemlerinde boyanın yüzeyden difüzyonunu ve yüzeyin kaplanmasını engellemektedir. Bu olumsuz durum polipropilenin halı, otomotiv ve tekstil gibi uygulamalardaki kullanımını kısıtlamaktadır [171, 172]. Boyanabilir PP yüzeyler elde etmek için; polar grup içeren polimerlerle blend oluşturmak [173-176], kopolimerizasyon [177], plazma yüzey işlemleri [178], pigment-masterbatch kullanımı [179] gibi yöntemler literatürde raporlanmıştır. Bunların dışında diğer bir yöntem ise PP matris içerisinde nano-tanecik kullanılmasıdır [180, 181].

Bu çalışmada, saf polipropilen ve üretilen nanokompozitlerin yüzey ıslanabilirliği hakkında bilgi edinebilmek için su temas açısı ölçümleri yapıldı [182]. Polipropilen içeren malzemelerin boyama uygulamalarında boyanabilirliğini belirleyen temel etken hidrofobiklik ve hidrofiliklik kavramlarıdır [179].

Saf PP, PP blendleri ve nanokompozitlere ait su temas açısı değerleri ve analize ait görüntüler Şekil 4.59'da verilmiştir. Saf PP yaklaşık 104°'lik temas açısına sahipken üretilen bütün blend ve nanokompozitler saf PP'ye göre daha küçük temas açısı değerleri sergilemiştir. Saf PP'ye göre temas açısındaki bu azalmalar, elastomer uyumlaştırıcıların üzerinde bulunan polar MA ve PEO gruplarının ve nanokompozitlerin içerdiği MMT kil tabakalarının varlığından kaynaklanmaktadır. SEBS-g-PEO hem blendlerde hem de nanokompozitlerde yüzey hidrofilikliğini artırma açısından SEBS-g-MA'ye göre daha verimli olmuştur. En düşük temas açısı değeri PP-9PEO blendinde elde edilmiştir. Bu durum, PEO molekülü üzerinde bulunan oksijen atomları [183] ve PEO molekülünün aşılmasında oluşan karboksilik asit gruplarıyla su üzerinde bulunan hidrojen atomları arasında hidrojen bağı kurulması ve böylelikle yüzeyin hidrofilik karakterinin gelişmesiyle açıklanabilir. Kendi blendleriyle karşılaştırıldığında nanokompozitlere ait temas açısı değerlerindeki yükselme (saf PP ile karşılaştırıldığında daha düşük değerler) elastomerik uyumlaştırıcılar üzerinde bulunan polar MA ve PEO moleküllerinin polar yapıdaki MMT tabakalarıyla meşgul durumda olması ve su molekülleriyle hidrojen bağı yapabileceği olasılıklarının azalmasından kaynaklanabilir. Nanokompozitler karşılaştırıldığında ise 3M-9PEO kompozitinin temas açısı

değerinin 3M-9MA kompozitine göre daha düşük olması, su moleküllerinin uzun PEO molekülleriyle küçük MA gruplarından daha fazla etkileşime girebilmesi ve PEO varlığında MMT tabakalarının matris içerisinde daha iyi bir dağılım sergilemesiyle açıklanabilir. Sonuç olarak PP'in boyanabilirlik kabiliyetinin SEBS-g-PEO ve MMT kullanımı ile geliştirilebileceği söylenebilir.



Şekil 4. 59: PP, PP blendler ve üçlü nanokompozitlere ait temas açısı verileri.



5. SONUÇLAR

Çalışmanın ilk bölümünde, Org-HNT içeren yüksek darbe dayanımına sahip üçlü nanokompozitler, iki basamaklı masterbatch yöntemi kullanılarak başarıyla üretildi ve sonuçlar geleneksel eşzamanlı yöntemle üretilen kompozitlerle karşılaştırılmalı olarak tartışıldı. SEM analizleri, masterbatch yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerde HNT'lerin iyi bir dağılım gösterdiğini, buna karşılık eş-zamanlı yöntemle hazırlanan kompozitlerde büyük HNT agregatlarının bulunması nedeniyle mikro-kompozit yapısı olduğu ve bunun sonucu olarak tokluk ve darbe dayanım değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. Çekme testi sonuçları, PP nanokompozitlerde masterbatch tekniği kullanılarak akma dayanımı, modül ve tokluk değerleri arasındaki dengenin optimum kompozisyonla (%3 Org-HNT ve %9 SEBS-g-MA) sağlanabileceğini göstermiştir. Bu optimum kompozisyona sahip nanokompozitle, saf PP'ye göre yaklaşık %200 daha yüksek darbe direnci elde edilmiştir. Bununla birlikte aynı kompozisyona ait çekme ve darbe testi sonrası SEM görüntülerinde, aynı nanokompozitin sünek kırılmayla birlikte nanotüp-çıkma ve çatlak köprüleme gibi enerji absorplayici mekanizmaları göstermesi tokluk ve darbe dayanımındaki gelişmenin kanıtlayıcısı olmuştur. Isıl kararlılıklar açısından da masterbatch tekniği ile üretilen kompozitler, HNT'lerin daha iyi dağılımı nedeniyle daha iyi sonuçlar göstermiştir. Sonuç olarak, PP üçlü nanokompozitlerin üretiminde HNT/SEBS-g-MA masterbatchinin kullanımının mekanik özelliklerin geliştirilmesi için geleneksel eş-zamanlı yöntemle göre daha etkili olduğu söylenebilir.

Çalışmanın ikinci bölümünde, farklı HNT/SEBS-g-MA oranlarına sahip (1:1, 1:2 ve 1:3) masterbatchler kullanılarak farklı oranlarda HNT (%1, %3 ve %5) içeren PP üçlü nanokompozitleri hazırlandı. HNT/SEBS-g-MA oranının ve HNT yükleme derecesinin nanokompozitlerin morfolojisi üzerine önemli etkileri olduğu ve buna bağlı olarak dinamik/statik mekanik özellikler ve viskoelastik sünme performansları üzerinde belirleyici olduğu bulundu. Morfolojik analizler, HNT/SEBS-g-MA oranının 1/1 ve 1/2 olduğu durumlarda HNT'lerin büyük oranda SEBS fazın içinde/yakınında bulunduğunu ve PP matris içerisinde çok zayıf dağılıma sahip

olduğunu gösterdi. Bununla birlikte, oran 1/3 olduğunda %3 ve %5 yüklemelerde HNT'ler hem SEBS hem de PP fazında dağılım gösterdi. Bu kompozisyonlarda SEBS fazı ile PP fazı arasındaki etkileşimin daha iyi olması nedeniyle “birlikte-süreklili” (“co-continuous”) benzeri morfoloji gözlemlendi ve bu morfoloji bu kompozisyonların sönümleme kabiliyetlerini geliştirdi. Düşük sıcaklıklarda bütün nanokompozitlere ait depolama modülü ve sönümleme değerleri saf PP ile karşılaştırıldığında önemli derece gelişme göstermiştir. Nanokompozitler arasında HNT/SEBS-g-MA oranı 1/3 olan kompozisyonlar, göreceli olarak daha yüksek sönümleme sergilemiştir. %1 ve %3 Org-HNT yüklenmiş ve düşük miktarda SEBS-g-MA (< %9) içeren nanokompozitler saf PP'e göre daha düşük sünme gerinimi ve kalıcı deformasyon göstererek daha iyi boyutsal kararlılık göstermiştir. Böylelikle, HNT/SEBS-g-MA oranı HNT yükleme derecesi kullanılarak blend morfolojisinin değiştirilmesiyle dinamik modül/sönümleme ve sünme arasında denge oluşturulabileceği söylenebilir. 3M9SMA nanokompoziti bütün kompozisyonlar arasında dinamik modül/sönümleme ve sünme gerinimi/kalıcı deformasyon özellikleri göz önünde bulundurulduğunda optimum kompozisyon olarak değerlendirilmiştir. DSC analizlerinde kristallik oranları ve erime sıcaklıklarında büyük değişiklikler görülmesi de, üretilen bütün nanokompozitlerin kristalizasyon sıcaklıkları, nanotüplerin nükleasyon etkisi göstermesi nedeniyle daha yüksek değerlere kaymıştır. Bu sonuçlar, istenilen mekanik, ısıl ve morfolojik özelliklerin PP üçlü nanokompozit hazırlamada kullanılan HNT/SEBS-g-MA oranı ile optimize edilebileceğini göstermiştir.

Çalışmanın son bölümünde, SEBS-g- MA elastomeri üzerine PEO molekülleri başarılı bir şekilde aşılacaktır. Elde edilen yeni elastomerik uyumlaştırıcı ile PP/SEBS-g-PEO/MMT nanokompozitleri hazırlanmış ve nanokompozitlerin özellikleri PP/SEBS-g-MA/MMT kompozitleriyle karşılaştırılmalı olarak irdelenmiştir. XRD ve TEM analizleri, MMT kil tabakalarının interkasyonu PEO varlığında arttığını doğrulamıştır. Dinamik mekanik analizlerde, SEBS-g-PEO ile hazırlanan nanokompozit, diğer malzemelere kıyasla, aynı sıcaklık aralığında daha yüksek sönümleme gerçekleştirirken, sünme testinde daha düşük kalıcı deformasyon sergilemiştir. 3M-9PEO nanokompozitin, statik çekme tokluğu ve darbe direnci saf PP'e göre sırasıyla yaklaşık %61 ve %188 artış göstermiştir. İzotermal olmayan DSC analizinde saf PP'e ait kristalizasyon sıcaklığı MMT kilinin nükleasyon etkisi ve

SEBS elastomerinin varlığı ile daha yüksek sıcaklık değerlerine kaymıştır. Nükleasyon etkisi, izotermal DSC analizinde, saf PP'in sabit sıcaklıktaki kristalizasyon tamamlanma süresinin, 3M-9PEO nanokompozitinde önemli ölçüde azalması ile kanıtlanmıştır. Polar ve hidrofilik PEO molekülünün, SEBS üzerine aşılması sayesinde oldukça hidrofobik olan PP'in su temas açısında azalma dolayısıyla yüzey ıslanabilirliğinde/hidrofilik karakterinde artış sağlanmıştır. Bu sonuç, PEO içeren elastomerik uyumlaştırıcı ile hazırlanan blend ve nanokompoziti, saf PP'in aksine, boyama prosesinde avantajlı kılan PP esaslı yeni malzemelerin hazırlanabileceğini göstermiştir.





KAYNAKLAR

- [1] **Maier, C., Calafut, T.**, 1998: Polypropylene: the definitive user's guide and databook. Maier, C., Calafut, T. (Ed.), William Andrew. New York, NY.
- [2] **Karian, H.**, 2003: Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded. CRC press. New York NY.
- [3] **Palantöken, S., Tekay, E., Şen, S., Nugay, T., Nugay, N.**, 2016: A novel nonchemical approach to the expansion of halloysite nanotubes and their uses in chitosan composite hydrogels for broad spectrum dye adsorption capacity. Polym. Compos. Vol. 37, pp. 2770-2781.
- [4] **Spaleck, W.**, 1997: Polypropylene Handbook. Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications. EP Moore, Jr. Hanser □ Gardner, Cincinnati, Angew. Chem. Vol. 109, pp. 1175-1175.
- [5] **De Rosa, C., Auriemma, F.**, 2006: Structure and physical properties of syndiotactic polypropylene: A highly crystalline thermoplastic elastomer. Prog. Polym. Sci., Vol. 31, pp. 145-237.
- [6] **Karger-Kocsis, J.**, 1999: Amorphous or atactic polypropylene, in Polypropylene, Springer. pp. 7-12.
- [7] **Holden, G.**, 1986: Elastomers, thermoplastic. Wiley-Interscience, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. 5, pp. 416-430.
- [8] **Holden, G., Bishop, E.T., Legge, N.R.**, 1969: J. Polymer Sci. C., Vol. 26, pp. 37.
- [9] **Drobny, J.G.**, 2014: Handbook of thermoplastic elastomers, Second edition, New York NY, William Andrew.
- [10] **Lim, S., Lee, C., Kwon, Y., Choi, H.**, 2004: Polystyrene-b-poly (Ethylene-r-butylene)-b-polystyrene triblock copolymer/organoclay nanocomposites and their phase characteristics. J. Macromol. Sci. B., Vol. 43, pp. 577-589.
- [11] **Chang, Y.W., Shin, J.Y., Ryu, S.H.**, 2004: Preparation and properties of styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) clay hybrids. Polym. Int., Vol. 53, pp. 1047-1051.
- [12] **Lutz, R.G., Gelles, R., Gergen, W.P.**, 1989: Impact resistant blends of thermoplastic polyamides, functionalized polyolefins and functionalized elastomers, US Patents, No: US4795782A dated 25.09.1986.
- [13] **Modic, M., Pottick, L.**, 1993: Modification and compatibilization of nylon 6 with functionalized styrenic block copolymers. Polym. Eng. Sci., Vol. 33, pp. 819-826.
- [14] **Rzayev, Z.M.**, 2011: Graft copolymers of maleic anhydride and its isostructural analogues: high performance engineering materials. Int. Rev. Chem. Eng., Vol. 3, pp. 151-215.
- [15] **Ishak, Z.M., Chow, W., Takeichi, T.**, 2008: Compatibilizing effect of SEBS-g-MA on the mechanical properties of different types of OMMT filled

- polyamide 6/polypropylene nanocomposites. *Composites Part A*, Vol. 39, pp. 1802-1814.
- [16] **Du, M., Guo, B., Liu, M., Jia, D.**, 2006: Preparation and characterization of polypropylene grafted halloysite and their compatibility effect to polypropylene/halloysite composite. *Polym. J.* Vol., 38, pp. 1198.
- [17] **Rajagopalan, R., Hiemenz, P.C.**, 1997: Principles of colloid and surface chemistry, 3rd edition. Vol. 8247, pp. 8. Marcel Dekker, New-York
- [18] **Chandra, A., Turng, L.-S., Gopalan, P., Rowell, R.M., Gong, S.**, 2008: Study of utilizing thin polymer surface coating on the nanoparticles for melt compounding of polycarbonate/alumina nanocomposites and their optical properties. *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 68, pp. 768-776.
- [19] **Chang, J.-H., An, Y.U., Cho, D., Giannelis, E.P.**, 2003: Poly (lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II). *Polymer*, Vol. 44, pp. 3715-3720.
- [20] **Wu, T., Ke, Y.**, 2007: Melting, crystallization and optical behaviors of poly (ethylene terephthalate) silica/polystyrene nanocomposite films. *Thin Solid Films*, Vol. 515, pp. 5220-5226.
- [21] **Shenhar, R., Norsten, T.B., Rotello, V.M.**, 2005: Polymer mediated nanoparticle assembly: structural control and applications. *Adv. Mater.*, Vol. 17, pp. 657-669.
- [22] **Han, K., Yu, M.**, 2006: Study of the preparation and properties of UV blocking fabrics of a PET/TiO₂ nanocomposite prepared by in situ polycondensation. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 100, pp. 1588-1593.
- [23] **Guo, Z., Pereira, T., Choi, O., Wang, Y., Hahn, H.T.**, 2006: Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties. *J. Mater. Chem.*, Vol. 16, pp. 2800-2808.
- [24] **Koo, J.H.**, 2006: Polymer nanocomposites. McGraw-Hill Professional Pub. New York, NY.
- [25] **Rawtani, D., Agrawal, Y.**, 2012: Multifarious applications of halloysite nanotubes: a review. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, Vol. 30, pp. 282-295.
- [26] **Kamble, R., Ghag, M., Gaikwad, S., Panda, B.K.**, 2012: Halloysite Nanotubes and Applications: A Review. *JASR*, Vol. 3, pp. 25-29.
- [27] **Chen, H., Zhao, J., Wu, J., Yan, H.**, 2014: Selective desorption characteristics of halloysite nanotubes for anionic azo dyes. *RSC Advances*, Vol. 4, pp. 15389-15393.
- [28] **Szczygielska, A., Kijęński, J.**, 2011: Studies of properties of polypropylene/halloysite composites. *PJCT*, Vol. 13, pp. 61-65.
- [29] **Lecouvet, B., Sclavons, M., Bourbigot, S., Devaux, J., Bailly, C.**, 2011: Water-assisted extrusion as a novel processing route to prepare polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites: structure and properties. *Polymer*, Vol. 52, pp. 4284-4295.
- [30] **Du, M., Guo, B., Jia, D.**, 2010: Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. *Polym. Int.*, Vol. 59, pp. 574-582.
- [31] **Ray, S.S., Okamoto, M.**, 2003: Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 28, pp. 1539-1641.
- [32] **Jeon, I.-Y., Baek, J.-B.**, 2010: Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles. *Materials*, Vol. 3, pp. 3654-3674.

- [33] **Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P., Popall, M.**, 2005: Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, Vol. 15, pp. 3559-3592.
- [34] **Aranda, P., Mosqueda, Y., Pérez Cappe, E., Ruiz Hitzky, E.**, 2003: Electrical characterization of poly (ethylene oxide) clay nanocomposites prepared by microwave irradiation. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* Vol. 41, pp. 3249-3263.
- [35] **Armentano, I., Dottori, M., Fortunati, E., Mattioli, S., Kenny, J.**, 2010: Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: a review. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 95, pp. 2126-2146.
- [36] **Cosoli, P., Scocchi, G., Pricl, S., Fermeglia, M.**, 2008: Many-scale molecular simulation for ABS–MMT nanocomposites: Upgrading of industrial scraps. *Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 107, pp. 169-179.
- [37] **Ma, H., Xu, Z., Tong, L., Gu, A., Fang, Z.**, 2006: Studies of ABS-graft-maleic anhydride/clay nanocomposites: Morphologies, thermal stability and flammability properties. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 91, pp. 2951-2959.
- [38] **Pandey, J.K., Reddy, K.R., Kumar, A.P., Singh, R.**, 2005: An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 88, pp. 234-250.
- [39] **Wu, J., Lerner, M.M.**, 1993: Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from sodium-montmorillonite and polyethers. *Chem. Mater.*, Vol. 5, pp. 835-838.
- [40] **Alexandre, M., Dubois, P.**, 2000: Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mat. Sci. Eng. R.*, Vol. 28, pp. 1-63.
- [41] **Olad, A.**, 2011: Polymer/clay nanocomposites, in *Advances in diverse industrial applications of nanocomposites*, Reddy, B. pp. 113-138, InTech., Rijeka.
- [42] **Pavlidou, S., Papaspyrides, C.**, 2008: A review on polymer–layered silicate nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 33, pp. 1119-1198.
- [43] **Gurses, A.**, 2015: *Introduction to polymer–clay nanocomposites*, CRC Press. Florida, FL.
- [44] **Bacakova, L., Grausova, L., Vacik, J., Kromka, A., Biederman, H., Choukourov, A.**, 2011: Nanocomposite and Nanostructured Carbon-based Films as Growth Substrates for Bone Cells, In *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*. Reddy, B., (Ed.), pp. 371-408. Rijeka.
- [45] **Tjong, S.C.**, 2006: Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Mat. Sci. Eng. R.* Vol. 53, pp. 73-197.
- [46] **Ray, S.S., Bousmina, M.**, 2005: Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Prog. Mater Sci.*, Vol. 50, pp. 962-1079.
- [47] **Fornes, T., Yoon, P., Keskkula, H., Paul, D.**, 2001: Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. *Polymer*, Vol. 42, pp. 09929-09940.
- [48] **Manias, E., Touny, A., Wu, L., Strawhecker, K., Lu, B., Chung, T.**, 2001: Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties. *Chem. Mater.*, Vol. 13, pp. 3516-3523.

- [49] **Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A., Okada, A.,** 1997: Preparation and mechanical properties of polypropylene clay hybrids. *Macromolecules*, Vol. 30, pp. 6333-6338.
- [50] **Hasegawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Usuki, A., Okada, A.,** 1998: Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride modified polypropylene oligomer. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 67, pp. 87-92.
- [51] **Bao, Z., Lee, E., Tao, J., Sun, X.,** 2015: Effect of halloysite and maleic anhydride grafted polypropylene on the isothermal crystallization kinetics of polypropylene based composites. *Polym. Sci. Ser. A.*, Vol. 57, pp. 889-897.
- [52] **Farahani, R.D., SA, A.R.,** 2008: Melt preparation and investigation of properties of toughened Polyamide 66 with SEBS-g-MA and their nanocomposites. *Mater. Des.*, Vol. 29, pp. 105-111.
- [53] **Walker, I., Collyer, A.,** 1994: Rubber toughening mechanisms in polymeric materials, in *Rubber toughened engineering plastics*, Springer. pp. 29-56.
- [54] **Merz, E., Claver, G., Baer, M.,** 1956: Studies on heterogeneous polymeric systems. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, Vol. 22, pp. 325-341.
- [55] **Kunz-Douglass, S., Beaumont, P.W., Ashby, M.,** 1980: A model for the toughness of epoxy-rubber particulate composites. *J. Mater. Sci.*, Vol. 15, pp. 1109-1123.
- [56] **Kunz, S., Beaumont, P.W.,** 1981: Low-temperature behaviour of epoxy-rubber particulate composites. *J. Mater. Sci.*, Vol. 16, pp. 3141-3152.
- [57] **Bucknall, C.B.,** 1978: Fracture and failure of multiphase polymers and polymer composites, in *Failure in Polymers*, Springer. pp. 121-148.
- [58] **Donald, A.M., Kramer, E.J.,** 1981: The mechanism for craze-tip advance in glassy polymers. *Philos. Mag. A.*, Vol. 43, pp. 857-870.
- [59] **Beahan, P., Bevis, M., Hull, D.,** 1973: A comparison of the morphology of crazes formed in thin films and in bulk specimens of polystyrene. *J. Mater. Sci.*, Vol. 8, pp. 162-168.
- [60] **Donald, A.M., Kramer, E.J.,** 1982: Craze initiation and growth in high-impact polystyrene. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 27, pp. 3729-3741.
- [61] **Newman, S., Strella, S.,** 1965: Stress-strain behavior of rubber-reinforced glassy polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 9, pp. 2297-2310.
- [62] **Pearson, R.A.,** 2000: Introduction to the Toughening of Polymers, In *Toughening of Plastics*, ACS Publications, Vol. 759, pp. 1-12.
- [63] **Pearson, R.A., Yee, A.F.,** 1991: Influence of particle size and particle size distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxies. *J. Mater. Sci.*, Vol. 26, pp. 3828-3844.
- [64] **Azimi, H., Pearson, R., Hertzberg, R.,** 1996: Fatigue of rubber-modified epoxies: effect of particle size and volume fraction. *J. Mater. Sci.*, Vol. 31, pp. 3777-3789.
- [65] **Borggreve, R., Gaymans, R., Schuijjer, J., Housz, J.I.,** 1987: Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: effect of rubber concentration and particle size. *Polymer*, Vol. 28, pp. 1489-1496.
- [66] **Hobbs, S., Bopp, R., Watkins, V.,** 1983: Toughened nylon resins. *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 23, pp. 380-389.
- [67] **Margolina, A., Wu, S.,** 1988: Percolation model for brittle-tough transition in nylon/rubber blends. *Polymer*, Vol. 29, pp. 2170-2173.

- [68] **Borggreve, R., Gaymans, R., Schuijjer, J.**, 1989: Impact behaviour of nylon-rubber blends: 5. Influence of the mechanical properties of the elastomer. *Polymer*, Vol. 30, pp. 71-77.
- [69] **Dompas, D., Groeninckx, G.**, 1994: Toughening behaviour of rubber-modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles: 1. A criterion for internal rubber cavitation. *Polymer*, Vol. 35, pp. 4743-4749.
- [70] **Huang, Y., Kinloch, A., Bertsch, R., Sibert, A.**, 1993: *Advances in Chemistry Series*, Edited by C. KJ. Riew and AJ Kinloch, ACS: Washington, DC. Vol. 233, pp. 189.
- [71] **Chen, T.K., Jan, Y.H.**, 1991: Effect of rubber/matrix interfacial modifications on the properties of a rubber toughened epoxy resin. *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 31, pp. 577-585.
- [72] **Qian, J.Y., Pearson, R.A., Dimonie, V.L., Shaffer, O.L., El-Aasser, M.S.**, 1997: The role of dispersed phase morphology on toughening of epoxies. *Polymer*, Vol. 38, pp. 21-30.
- [73] **Liang, J., Li, R.**, 2000: Rubber toughening in polypropylene: A review. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 77, pp. 409-417.
- [74] **Yang, D., Zhang, B., Yang, Y., Fang, Z., Sun, G., Feng, Z.**, 1984: Morphology and properties of blends of polypropylene with ethylene propylene rubber. *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 24, pp. 612-617.
- [75] **Jang, B., Uhlmann, D., Vander Sande, J.**, 1984: Crystalline morphology of polypropylene and rubber modified polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 29, pp. 4377-4393.
- [76] **Van der Wal, A., Mulder, J., Oderkerk, J., Gaymans, R.**, 1998: Polypropylene-rubber blends: 1. The effect of the matrix properties on the impact behaviour. *Polymer*, Vol. 39, pp. 6781-6787.
- [77] **Jang, B., Uhlmann, D., Vander Sande, J.**, 1985: The rubber particle size dependence of crazing in polypropylene. *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 25, pp. 643-651.
- [78] **Pukanszky, B., Fortelny, I., Kovar, J., Tuedos, F.**, 1991: Particle break-up and coalescence in heterogeneous PP/EPDM blends; effect of particle size on some mechanical properties. *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.*, Vol. 15, pp. 31-38.
- [79] **Van der Wal, A., Nijhof, R., Gaymans, R.**, 1999: Polypropylene-rubber blends: 2. The effect of the rubber content on the deformation and impact behaviour. *Polymer*, Vol. 40, pp. 6031-6044.
- [80] **Wong, S., Mai, Y.-W.**, 1999: Effect of rubber functionality on microstructures and fracture toughness of impact-modified nylon 6, 6/polypropylene blends: 1. Structure-property relationships. *Polymer*, Vol. 40, pp. 1553-1566.
- [81] **Jang, B., Uhlmann, D., Vander Sande, J.**, 1984: Ductile-brittle transition in polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 29, pp. 3409-3420.
- [82] **Jang, B., Uhlmann, D., Vander Sande, J.**, 1985: Rubber toughening in polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 30, pp. 2485-2504.
- [83] **Quaresimin, M., Schulte, K., Zappalorto, M., Chandrasekaran, S.**, 2016: Toughening mechanisms in polymer nanocomposites: From experiments to modelling. *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 123, pp. 187-204.

- [84] **Fiedler, B., Gojny, F.H., Wichmann, M.H., Nolte, M.C., Schulte, K.,** 2006: Fundamental aspects of nano-reinforced composites. *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 66, pp. 3115-3125.
- [85] **Wichmann, M., Cascione, M., Fiedler, B., Quaresimin, M., Schulte, K.,** 2006: Influence of surface treatment on mechanical behaviour of fumed silica/epoxy resin nanocomposites. *Compos. Interfaces.*, Vol. 13, pp. 699-715.
- [86] **Arakawa, K., Takahashi, K.,** 1991: Relationships between fracture parameters and fracture surface roughness of brittle polymers. *Int. J. Fract.*, Vol. 48, pp. 103-114.
- [87] **Lange, F.,** 1970: The interaction of a crack front with a second-phase dispersion. *Philos. Mag.*, Vol. 22, pp. 0983-0992.
- [88] **Zhang, H., Zhang, Z., Friedrich, K., Eger, C.,** 2006: Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content. *Acta Mater.*, Vol. 54, pp. 1833-1842.
- [89] **Hsieh, T., Kinloch, A., Masania, K., Taylor, A., Sprenger, S.,** 2010: The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with silica nanoparticles. *Polymer*, Vol. 51, pp. 6284-6294.
- [90] **Sun, L., Gibson, R.F., Gordaninejad, F., Suhr, J.,** 2009: Energy absorption capability of nanocomposites: a review. *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 69, pp. 2392-2409.
- [91] **Zhao, S., Schadler, L.S., Duncan, R., Hillborg, H., Auletta, T.,** 2008: Mechanisms leading to improved mechanical performance in nanoscale alumina filled epoxy. *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 68, pp. 2965-2975.
- [92] **Miyagawa, H., Drzal, L.T.,** 2004: The effect of chemical modification on the fracture toughness of montmorillonite clay/epoxy nanocomposites. *J. Adhes. Sci. Technol.*, Vol. 18, pp. 1571-1588.
- [93] **Presting, H., König, U.,** 2003: Future nanotechnology developments for automotive applications. *Mater. Sci. Eng. C.*, Vol. 23, pp. 737-741.
- [94] **Baur, J., Silverman, E.,** 2007: Challenges and opportunities in multifunctional nanocomposite structures for aerospace applications. *MRS Bull.*, Vol. 32, pp. 328-334.
- [95] **Ishikawa, T.,** 2006: Overview of trends in advanced composite research and applications in Japan. *Adv. Compos. Mater.*, Vol. 15, pp. 3-37.
- [96] **Lee, L.J., Zeng, C., Cao, X., Han, X., Shen, J., Xu, G.,** 2005: Polymer nanocomposite foams. *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 65, pp. 2344-2363.
- [97] **Maharsia, R., Gupta, N., Jerro, H.D.,** 2006: Investigation of flexural strength properties of rubber and nanoclay reinforced hybrid syntactic foams. *Mater. Sci. Eng. A.*, Vol. 417, pp. 249-258.
- [98] **Koratkar, N.A., Suhr, J., Joshi, A., Kane, R.S., Schadler, L.S., Ajayan, P.M., Bartolucci, S.,** 2005: Characterizing energy dissipation in single-walled carbon nanotube polycarbonate composites. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 87, pp. 063102.
- [99] **Suhr, J., Koratkar, N., Keblinski, P., Ajayan, P.,** 2005: Viscoelasticity in carbon nanotube composites. *Nat. Mater.*, Vol. 4, pp. 134.
- [100] **Tekay, E., Şen, S., Aydınoglu, D., Nugay, N.,** 2016: Biosorbent immobilized nanotube reinforced hydrogel carriers for heavy metal removal processes. *e-Polymers*, Vol. 16, pp. 15-24.

- [101] **Zanetti, M., Lomakin, S., Camino, G.,** 2000: Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 279, pp. 1-9.
- [102] **Ke, Y., Stroeve, P.,** 2005: Polymer-layered silicate and silica nanocomposites. Elsevier. California, CA.
- [103] **Sperling, L.H.,** 2005: Introduction to physical polymer science. John Wiley & Sons. New Jersey, NJ.
- [104] **Saleh, T.A., Gupta, V.K.,** 2016: Nanomaterial and polymer membranes: synthesis, characterization, and applications. Elsevier. Amsterdam.
- [105] **Isa, M., Rafiq, M.,** 2014. Processing and characterisation of aramid/carbon hybrid fibre reinforced polypropylene composites/Muhammad Rafiq bin Mohd Isa, MSc Thesis, University of Malaya, Kuala Lumpur.
- [106] **Lei, S.,** 2003. Formulation and mechanical properties of polypropylene nanocomposites, MSc Thesis, Concordia University,
- [107] **Pannirselvam, M.,** 2008: Design, development and characterization of polypropylene clay nanocomposites. PhD Thesis, RMIT University.
- [108] **Menard, K.P.,** 2008: Dynamic mechanical analysis: a practical introduction, 2nd edition, CRC press. New York, NY.
- [109] **Lobo, H., Bonilla, J.V.,** 2003: Handbook of plastics analysis. Vol. 68. Crc Press. New York, NY.
- [110] **Swallowe, G.M.,** 2013: Mechanical Properties and Testing of Polymers: an A–Z reference. Vol. 3. Springer Science & Business Media. Berlin.
- [111] **Monsiváis-Barrón, A.J., Bonilla-Rios, J., Sánchez-Fernández, A.,** 2014: Property Relationship in Organosilanes and Nanotubes Filled Polypropylene Hybrid Composites. *Materials*, Vol. 7, pp. 7073-7092.
- [112] **Ning, N.-y., Yin, Q.-j., Luo, F., Zhang, Q., Du, R., Fu, Q.,** 2007: Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites. *Polymer*, Vol. 48, pp. 7374-7384.
- [113] **Valek, R., Hell, J.,** 2011: Impact properties of polymeric nanocomposites with different shape of nanoparticles. *Nanocon*, Vol. 9, pp. 21-23.
- [114] **Lecouvet, B., Bourbigot, S., Sclavons, M., Bailly, C.,** 2012: Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polypropylene/halloysite nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 97, pp. 1745-1754.
- [115] **Kim, J.H., Koo, C.M., Choi, Y.S., Wang, K.H., Chung, I.J.,** 2004: Preparation and characterization of polypropylene/layered silicate nanocomposites using an antioxidant. *Polymer*, Vol. 45, pp. 7719-7727.
- [116] **Lee, J.W., Kim, M.H., Choi, W.M., Park, O.O.,** 2006: Effects of organoclay modification on microstructure and properties of polypropylene–organoclay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 99, pp. 1752-1759.
- [117] **Bao, S., Tjong, S.,** 2007: Impact essential work of fracture of polypropylene/montmorillonite nanocomposites toughened with SEBS-g-MA elastomer. *Composites Part A*, Vol. 38, pp. 378-387.
- [118] **Sanporean, C.-G., Donescu, D., Vuluga, Z., de Claville Christiansen, J., Jensen, E.A., Paven, H.,** 2013: Compatibilizing agents influence on mechanical properties of PP/clay nanocomposites. *Sci. Bull. B Chem. Mater. Sci.*, Vol. 75, pp. 3-16.

- [119] **Perez, M.A., Rivas, B.L., Rodriguez, S.M., Maldonado, A., Venegas, C.,** 2010: Polypropylene/clay nanocomposites: Synthesis and characterization. *J. Chil. Chem. Soc.*, Vol. 55, pp. 440-444.
- [120] **Denac, M., Musil, V., Šmit, I.,** 2005: Polypropylene/talc/SEBS (SEBS-g-MA) composites. Part 2. Mechanical properties. *Composites Part A*, Vol. 36, pp. 1282-1290.
- [121] **Bagcioglu, C., Altuntas, E., Şen, S., Bora İsliler, M., Ersoy, O.G., Ersoy, N., Nugay, T., Nugay, N.,** 2008: Exfoliation targeted toughness enhancement in polypropylene-blend-montmorillonite nanocomposites. *Polym. Int.*, Vol. 57, pp. 1395-1403.
- [122] **Jazani, O.M., Arefazar, A., Jafari, S., Beheshty, M., Ghaemi, A.,** 2011: A study on the effects of SEBS-g-MAH on the phase morphology and mechanical properties of polypropylene/polycarbonate/SEBS ternary polymer blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 121, pp. 2680-2687.
- [123] **Tekay, E., Nugay, N., Nugay, T., Şen, S.,** Revolution/rotation-type mixing-assisted masterbatch process for polypropylene-based high impact ternary nanocomposites. *Polym. Compos.*, DOI: 10.1002/pc.24592.
- [124] **Başkır, S.,** 2017. Synthesis of 3-in-1 type Co-corshell Reinforcer-Toughener-Compatibilizer for rigid Matrices Via Grafting Approach, MSc Thesis, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul.
- [125] **Ismail, H., Pاسبakhsh, P., Fauzi, M.A., Bakar, A.A.,** 2008: Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites. *Polym. Test.*, Vol. 27, pp. 841-850.
- [126] **Martins, C., Larocca, N., Paul, D., Pessan, L.,** 2009: Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends. *Polymer*, Vol. 50, pp. 1743-1754.
- [127] **Kontopoulou, M., Liu, Y., Austin, J.R., Parent, J.S.,** 2007: The dynamics of montmorillonite clay dispersion and morphology development in immiscible ethylene-propylene rubber/polypropylene blends. *Polymer*, Vol. 48, pp. 4520-4528.
- [128] **Si, M., Araki, T., Ade, H., Kilcoyne, A., Fisher, R., Sokolov, J.C., Rafailovich, M.H.,** 2006: Compatibilizing bulk polymer blends by using organoclays. *Macromolecules*, Vol. 39, pp. 4793-4801.
- [129] **Gahleitner, M., Kretschmar, B., Van Vliet, G., Devaux, J., Pospiech, D., Bernreitner, K., Ingolic, E.,** 2006: Rheology/morphology interactions in polypropylene/polyamide-6 nanocomposites. *Rheol. Acta.*, Vol. 45, pp. 322-330.
- [130] **Gahleitner, M., Kretschmar, B., Pospiech, D., Ingolic, E., Reichelt, N., Bernreitner, K.,** 2006: Morphology and mechanical properties of polypropylene/polyamide 6 nanocomposites prepared by a two-step melt compounding process. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 100, pp. 283-291.
- [131] **Hong, J.S., Namkung, H., Ahn, K.H., Lee, S.J., Kim, C.,** 2006: The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends. *Polymer*, Vol. 47, pp. 3967-3975.
- [132] **Kelnar, I., Kotek, J., Kaprálková, L., Hromádková, J., Kratochvíl, J.,** 2006: Effect of elastomer type and functionality on the behavior of toughened polyamide nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 100, pp. 1571-1576.

- [133] **Li, Y., Wei, G.-X., Sue, H.-J.**, 2002: Morphology and toughening mechanisms in clay-modified styrene-butadiene-styrene rubber-toughened polypropylene. *J. Mater. Sci.*, Vol. 37, pp. 2447-2459.
- [134] **Balakrishnan, S., Start, P., Raghavan, D., Hudson, S.D.**, 2005: The influence of clay and elastomer concentration on the morphology and fracture energy of preformed acrylic rubber dispersed clay filled epoxy nanocomposites. *Polymer*, Vol. 46, pp. 11255-11262.
- [135] **Li, X., Park, H.M., Lee, J.O., Ha, C.S.**, 2002: Effect of blending sequence on the microstructure and properties of PBT/EVA-g-MAH/organoclay ternary nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 42, pp. 2156-2164.
- [136] **Kelnar, I., Khunová, V., Kotek, J., Kaprálková, L.**, 2007: Effect of clay treatment on structure and mechanical behavior of elastomer-containing polyamide 6 nanocomposite. *Polymer*, Vol. 48, pp. 5332-5339.
- [137] **Ismail, H., Tan, B., Suharty, N.S., Husseinsyah, S., Supri, A.**, 2016: Effects of halloysite nanotubes on the properties of polypropylene/(recycled natural rubber gloves)/(halloysite nanotubes composites). *J. Vinyl Addit. Technol.*, Vol. 22, pp. 487-491.
- [138] **Hedicke-Höchstötter, K., Lim, G.T., Altstädt, V.**, 2009: Novel polyamide nanocomposites based on silicate nanotubes of the mineral halloysite. *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 69, pp. 330-334.
- [139] **Ye, Y., Chen, H., Wu, J., Ye, L.**, 2007: High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes. *Polymer*, Vol. 48, pp. 6426-6433.
- [140] **Deng, S., Zhang, J., Ye, L.**, 2009: Halloysite-epoxy nanocomposites with improved particle dispersion through ball mill homogenisation and chemical treatments. *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 69, pp. 2497-2505.
- [141] **Ajayan, P.M., Schadler, L.S., Giannaris, C., Rubio, A.**, 2000: Single-walled carbon nanotube-polymer composites: strength and weakness. *Adv. Mater.*, Vol. 12, pp. 750-753.
- [142] **Wang, B., Huang, H.-X.**, 2013: Effects of halloysite nanotube orientation on crystallization and thermal stability of polypropylene nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 98, pp. 1601-1608.
- [143] **Du, M., Guo, B., Jia, D.**, 2006: Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly (propylene). *Eur. Polym. J.*, Vol. 42, pp. 1362-1369.
- [144] **Marcilla, A., Gómez, A., Menargues, S., Ruiz, R.**, 2005: Pyrolysis of polymers in the presence of a commercial clay. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 88, pp. 456-460.
- [145] **Handge, U.A., Hedicke-Höchstötter, K., Altstädt, V.**, 2010: Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties. *Polymer*, Vol. 51, pp. 2690-2699.
- [146] **Pal, P., Kundu, M.K., Malas, A., Das, C.K.**, 2014: Compatibilizing effect of halloysite nanotubes in polar-nonpolar hybrid system. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 131, pp. 39587.
- [147] **Demori, R., Oviedo, M., Mauler, R.S.** Evaluation of surfactants addition as compatibilizers for halloysite nanotubes filled polypropylene nanocomposites. in *AIP Conference Proceedings*. 2014.

- [148] **Lecouvet, B., Gutierrez, J., Slavons, M., Bailly, C.,** 2011: Structure–property relationships in polyamide 12/halloysite nanotube nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 96, pp. 226-235.
- [149] **Dazhu, C., Haiyang, Y., Pingsheng, H., Weian, Z.,** 2005: Rheological and extrusion behavior of intercalated high-impact polystyrene/organomontmorillonite nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 65, pp. 1593-1600.
- [150] **Wang, Y., Chen, F.-B., Li, Y.-C., Wu, K.-C.,** 2004: Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. *Composites Part B*, Vol. 35, pp. 111-124.
- [151] **Lin, T., Zhu, L., Chen, T., Guo, B.,** 2013: 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, pp. 47-56.
- [152] **Liu, L., Wang, Y., Xiang, F., Li, Y., Han, L., Zhou, Z.,** 2009: Effects of functionalized multiwalled carbon nanotubes on the morphologies and mechanical properties of PP/EVA blend. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, Vol. 47, pp. 1481-1491.
- [153] **Hutchings, L.R., Dodds, J.M., Rees, D., Kimani, S.M., Wu, J.J., Smith, E.,** 2009: HyperMacS to hyperblocks: a novel class of branched thermoplastic elastomer. *Macromolecules*, Vol. 42, pp. 8675-8687.
- [154] **Kubade, P., Tambe, P.,** 2017: 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, pp. 469-487.
- [155] **Wu, C.-S., Liao, H.-T.,** 2007: Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *Polymer*, Vol. 48, pp. 4449-4458.
- [156] **Abbas, A., Hussain, M.A., Amin, M., Tahir, M.N., Jantan, I., Hameed, A., Bukhari, S.N.A.,** 2015: Multiple cross-linked hydroxypropylcellulose–succinate–salicylate: prodrug design, characterization, stimuli responsive swelling–deswelling and sustained drug release. *RSC Advances*, Vol. 5, pp. 43440-43448.
- [157] **Mahou, R., Wandrey, C.,** 2012: Versatile route to synthesize heterobifunctional poly (ethylene glycol) of variable functionality for subsequent pegylation. *Polymers*, Vol. 4, pp. 561-589.
- [158] **Sierra, C., Galan, C., Fatou, J., Parellada, M., Barrio, J.,** 1997: Thermal and mechanical properties of poly (styrene-*b*-ethylene-co-butylene-*b*-styrene) triblock copolymers. *Polymer*, Vol. 38, pp. 4325-4335.
- [159] **Kennedy, J.E., Higginbotham, C.L.,** 2011: Synthesis and characterisation of styrene butadiene styrene based grafted copolymers for use in potential biomedical applications, in *Biomedical engineering, Trends in materials science*, pp. 465-488. InTech. Rijeka.
- [160] **Rodgers, B., Waddell, W.,** 2005: The science of rubber compounding, in *Science and Technology of Rubber (Third Edition)*, Elsevier. pp. 401-454.
- [161] **Li, S., Rashkov, I., Espartero, J., Manolova, N., Vert, M.,** 1996: Synthesis, characterization, and hydrolytic degradation of PLA/PEO/PLA

- triblock copolymers with long poly (l-lactic acid) blocks. *Macromolecules*, Vol. 29, pp. 57-62.
- [162] **de Luna, M.S., Filippone, G.**, 2016: Effects of nanoparticles on the morphology of immiscible polymer blends—challenges and opportunities. *Eur. Polym. J.*, Vol. 79, pp. 198-218.
- [163] **Naderi, G., Lafleur, P.G., Dubois, C.**, 2008: The influence of matrix viscosity and composition on the morphology, rheology, and mechanical properties of thermoplastic elastomer nanocomposites based on EPDM/PP. *Polym. Compos.*, Vol. 29, pp. 1301-1309.
- [164] **Zhu, S., Chen, J., Li, H.**, 2009: Influence of poly (ethylene glycol)/montmorillonite hybrids on the rheological behaviors and mechanical properties of polypropylene. *Polym. Bull.*, Vol. 63, pp. 245-257.
- [165] **Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E.**, 1999: Poly (ethylene oxide)/NH₄⁺-smectite nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, Vol. 15, pp. 119-135.
- [166] **Zhu, S., Chen, J., Li, H., Cao, Y., Yang, Y., Feng, Z.**, 2014: Preparation and properties of montmorillonite/poly (ethylene glycol) grafted polypropylene/polypropylene nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, Vol. 87, pp. 303-310.
- [167] **Weibo, H., Fengchang, Z.**, 1993: Studies on the dynamic mechanical and vibration damping properties of polyether urethane and epoxy composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 50, pp. 277-283.
- [168] **Zhang, Y.-Q., Lee, J.-H., Jang, H.-J., Nah, C.-W.**, 2004: Preparing PP/clay nanocomposites using a swelling agent. *Composites Part B*, Vol. 35, pp. 133-138.
- [169] **Liu, S.-P., Ying, J.-R., Zhou, X.-P., Xie, X.-L., Mai, Y.-W.**, 2009: Dispersion, thermal and mechanical properties of polypropylene/magnesium hydroxide nanocomposites compatibilized by SEBS-g-MA. *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 69, pp. 1873-1879.
- [170] **Tang, Y., Hu, Y., Song, L., Zong, R., Gui, Z., Chen, Z., Fan, W.**, 2003: Preparation and thermal stability of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 82, pp. 127-131.
- [171] **Yigit, E.A., Teker, M.**, 2011: Disperse dyeability of polypropylene fibres via microwave and ultrasonic energy. *Polym. Polym. Compos.*, Vol. 19, pp. 711.
- [172] **Zhang, S., Horrocks, A.R., Hull, R., Kandola, B.K.**, 2006: Flammability, degradation and structural characterization of fibre-forming polypropylene containing nanoclay–flame retardant combinations. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 91, pp. 719-725.
- [173] **Teli, M., Adivarekar, R., Ramani, V., Sabale, A.**, 2004: Imparting disperse and cationic dyeability to polypropylene through melt blending. *Fiber. Polym.*, Vol. 5, pp. 264-269.
- [174] **Kotek, R., Afshari, M., Gupta, B.S., Kish, M.H., Jung, D.**, 2004: Polypropylene alloy filaments dyeable with disperse dyes. *Color. Technol.*, Vol. 120, pp. 26-29.
- [175] **Ujhelyiova, A., Bolhova, E., Oravkinova, J., Tiño, R., Marcinčin, A.**, 2007: Kinetics of dyeing process of blend polypropylene/polyester fibres with disperse dye. *Dyes Pigm.*, Vol. 72, pp. 212-216.
- [176] **Seves, A., Testa, G., Marcandalli, B., Bergamasco, L., Munaretto, G., Beltrame, P.**, 1997: Inducing water bath dyeability in polypropylenic

- fibers by their blending with polyamide 6. *Dyes Pigm.*, Vol. 35, pp. 367-373.
- [177] **Gupta, B., Plessier, C.**, 1999: Modified polypropylene fibers with enhanced moisture absorption and disperse dyeability. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 73, pp. 2293-2297.
- [178] **Yaman, N., Özdoğan, E., Seventekin, N., Ayhan, H.**, 2009: Plasma treatment of polypropylene fabric for improved dyeability with soluble textile dyestuff. *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 255, pp. 6764-6770.
- [179] **Mirjalili, F., Moradian, S., Ameri, F.**, 2013: Enhancing the dyeability of polypropylene fibers by melt blending with polyethylene terephthalate. *Sci. World J.*, Vol., 2013, pp. 1-10.
- [180] **Mani, G., Fan, Q., Ugbolue, S.C., Eiff, I.M.**, 2003: Effect of Nanoparticle Size and its Distribution on the Dyeability of Polypropylene. *AATCC review*, Vol. 3, pp. 22-25.
- [181] **Fan, Q., John, J., Ugbolue, S.C., Wilson, A.R., Dar, Y.S., Yang, Y.**, 2003: Nanoclay-Modified Polypropylene Dyeable with Acid and Disperse Dyes. *AATCC review*, Vol. 3, pp. 25-28.
- [182] **Cavusoglu, J., Kusefoğlu, S.H.**, 2011: Oleophilic modification of poly (vinyl alcohol) films by functionalized soybean oil triglycerides. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 119, pp. 2431-2438.
- [183] **Xu, Q., Mi, J., Zhong, C.**, 2010: Structure of poly (ethylene glycol)–water mixture studied by polymer reference interaction site model theory. *J. Chem. Phys.*, Vol. 133, pp. 174104.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Emre Tekay

Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa / 1985

E-Posta : emre.tekay@yaloa.edu.tr

Lisans : Uludağ Üniversitesi, Kimya (2002-2007)

Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi, İşletme (2010-2012)

Yaloa Üniversitesi, Polimer Mühendisliği (2012-2014)

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

- Epsan Plastik, Proses Kalite Sorumlusu (2009-2010)
- B-Plas/Plastic Omnium, Seri Ürün ve Proses Mühendisi (2012-2013)
- Yaloa Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümü (2013-Devam ediyor)

Yayın ve Patent Listesi:

- H. H. Mert, E. Tekay, N. Nugay, T. Nugay, and S. Şen, “Adsorptive polyHIPE composites based on biosorbent immobilized nanoclay Effects of immobilization techniques,” *Polymer Engineering & Science*, Aug. 2017, DOI: 10.1002/pen.24684
- Y. M. Şahin, G. Çaylı, J. Çavuşoğlu, E. Tekay, and S. Şen, “Cross Linkable Epoxidized Maleinated Castor Oil A Renewable Resin Alternative to Unsaturated Polyesters,” *International Journal of Polymer Science*, vol. 2016, pp. 1–7, Jan. 2016.
- E. Tekay, S. Şen, D. Aydınoğlu, and N. Nugay, “Biosorbent immobilized nanotube reinforced hydrogel carriers for heavy metal removal processes,” *e-Polymers*, vol. 16, no. 1, pp. 15–24, Jan. 2016.
- P. Sinem, E. Tekay, S. Şen, T. Nugay, and N. Nugay, “A novel nonchemical approach to the expansion of halloysite nanotubes and their uses in chitosan composite hydrogels for broad spectrum dye adsorption capacity,” *Polymer Composites*, vol. 37, no. 9, pp. 2770–2781, Sep. 2016.

- E. Tekay and S. Şen, “Tuning of Final Performances of Soybean Oil Based Polymer Nanocomposites Effect of Styryl Oil Functionalized Intercalant of Montmorillonite Reinforcer,” *International Polymer Processing*, vol. 30, no. 2, pp. 248–255, May 2015.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- E. Tekay, N. Nugay, T. Nugay, and S. Şen, “Revolution Rotation Type Mixing Assisted Masterbatch Process for Polypropylene Based High Impact Ternary Nanocomposites,” *Polymer Composites*, Sep. 2017. DOI 10.1002/pc.24592

