

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI YAPIYA SAHİP KİL MİNERALLERİ
İLE TPU (TERMOPLASTİK POLİÜRETAN)
KULLANILARAK POLİMER MATRİSLİ
KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Metehan ATAGÜR

Ocak,2016
İZMİR

**FARKLI YAPIYA SAHİP KİL MİNERALLERİ
İLE TPU (TERMOPLASTİK POLİÜRETAN)
KULLANILARAK POLİMER MATRİSLİ
KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

Metehan ATAGÜR

**Ocak,2016
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

METEHAN ATAGÜR, tarafından DOÇ. DR. UĞUR MALAYOĞLU yönetiminde hazırlanan “FARKLI YAPIYA SAHİP KİL MİNERALLERİ İLE TPU (TERMOPLASTİK POLİÜRETAN) KULLANILARAK POLİMER MATRİSLİ KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Uğur MALAYOĞLU

Yönetici

Yrd. Doç. Dr. Aylin Zeylan

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Melih Belevi

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Öncelikle Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden yüksek lisans danışmanım Doç. Dr. Uğur MALAYOĞLU'na göstermiş olduğu sabır, iyi niyet ve doğru yönlendirmelerinden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım. İzmir Katip Çelebi Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Özgür SEYDİBEYOĞLU'na tez çalışmaların süresince verimli katkılarından ve desteklerinden ötürü sonsuz teşekkür ederim.

Kil katkılı kompozitlerin çift vidalı ekstrüderde üretilmesi konusundaki yardımlarından dolayı Budin Kimyevi Maddeler Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi'nde Ar-Ge sorumlusu Mert YÜCETÜRK'e ve laboratuvar görevlisi Vahap EMEKTAR'a teşekkürü bir borç bilirim. KASTAŞ Sızdırmazlık Teknolojileri A.Ş.'de Arge müdürü Ozan DEVLEN ve Ar-Ge mühendisi Seçkin SEMİZ'e tezimde kullanılan TPU hammadde temini için teşekkür ederim.

Çalışma arkadaşım Hilal KARA'ya manevi desteklerinden ve laboratuvar çalışmalarına olan etkin katkısından dolayı ve Ece YAKKAN'a laboratuvar çalışmalarındaki desteğinden ötürü teşekkür ederim.

Kız arkadaşım ve çalışma arkadaşım Tuğçe UYSALMAN'a tez sürecimin tamamında göstermiş olduğu iyi niyetli tutumun yanında her aşamada vermiş olduğu sonsuz destek ve her türlü sorunun çözümünde göstermiş olduğu özveriden dolayı teşekkür ederim.

Çalışma boyunca desteklerini bir an olsun esirgemeyen, her daim yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Metehan ATAGÜR

FARKLI YAPIYA SAHİP KİL MİNERALLERİ İLE TPU (TERMOPLASTİK POLİÜRETAN) KULLANILARAK POLİMER MATRİSLİ KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZ

Bu çalışmada, Türkiye'nin üç farklı doğal kil minerali olan sepiyolit, haloysit ve montmorilonit termoplastik poliüretan matris içinde kullanılmış ve karakterize edilmiştir. Termoplastik poliüretan ve kil kompozitleri çift vidalı ekstrüder kullanılarak üretilmiştir. Killerin ve üretilen kompozitlerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi analizi yapılmış, spektrumlarındaki farklılıklar gözlemlenmiştir. Çekme testi ile kompozitlerin kopma uzaması, akma ve çekme mukavemeti değerleri belirlenmiştir. Genel itibariyle kil katkılarının yüzde 3 ve üzeri konsantrasyonlarında hem kopma uzaması hem de çekme mukavemeti değerlerinde azalma meydana getirdiği saptanmıştır. Haloysit ve sepiyolit killerinin katkı oranlarına bağlı olarak kompozitlerin akma mukavemeti değerlerini çok fazla değiştirmedeği, buna karşın montmorilonit kilinin akma mukavemetini arttırdığı gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Polimer-kil nanokompozitleri, doğal killer, sepiyolit, haloysit, montmorilonit, çift vidalı ekstrüder, termoplastik poliüretan (TPU)

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF POLYMER MATRIX
COMPOSITES WITH USING TPU (THERMOPLASTIC POLYURETHANE)
AND CLAY MINERALS WHICH HAVE DIFFERENT STRUCTURES**

ABSTRACT

In this study, three different Turkish natural clays were namely sepiolite, halloysite and montmorillonite were characterized and utilized in thermoplastic polyurethane matrix. Thermoplastic polyurethane composites have been produced by using twin-screw extruder. Fourier Transform Infrared Spectroscopy analysis was performed, differences in the spectra were observed. Elongation at break, tensile and yield strength values of the composite were determined. Generally, 3 percent or higher concentration of clay additive makes reduction in both tensile strength and elongation values. Depending on the clay concentrations, sepiolite and halloysite does not change yield strength values of the composite too much, whereas it was observed that montmorillonite clay increases the yield strength of the composites prepared.

Keywords: Polymer-clay nanocomposites, natural clays, sepiolite, halloysite, montmorillonite, twin-screw extruder, thermoplastic polyurethane (TPU)

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x

BÖLÜM BİR - GİRİŞ..... 1

1.1 Kuramsal Temeller	2
1.1.1 Kompozit Malzemeler	2
1.1.2 Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması	3
1.1.2.1 Taneciklerle Güçlendirilmiş Kompozitler.....	3
1.1.2.2 Liflerle Donatılı Kompozitler	4
1.1.2.3 Tabakalı Kompozitler.....	4
1.1.3 Kiler	4
1.1.3.1 Sepiyolit	6
1.1.3.2 Montmorilonit	7
1.1.3.3 Halosit	8
1.1.4 Polimerler.....	9
1.1.4.1 Termoplastik Poliüretan	10
1.1.5 Polimer/Kil Kompozitler	12
1.1.6 Polimer/Kil Kompozit Üretim Yöntemleri	13
1.1.6.1 Çözeltide Harmanlama Yöntemi	13
1.1.6.2 Yerinde (In-situ) Polimerizasyon Yöntemi	14
1.1.6.3 Eritilmiş Polimere Organokil İlavesi (Eriyik Harmanlama)	15
1.2 Literatür Araştırması.....	17

BÖLÜM İKİ - MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Malzemeler	26
2.2 Yöntem	26
2.2.1 Ekstrüzyon İşlemi	26
2.2.2 Üretilen Kompozitlerin Kurutulması	27
2.2.3 Kompozit Plaka Üretimi	27
2.2.4 Karakterizasyon	28
2.2.4.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR)	28
2.2.4.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)	29
2.2.4.3 Çekme Testi	29
2.2.4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)	30
BÖLÜM ÜÇ - DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	31
3.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR)	31
3.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)	35
3.3 Çekme Testi	40
3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)	47
BÖLÜM DÖRT - SONUÇLAR VE ÖNERİLER	52
KAYNAKLAR	54

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Güçlendiriciye göre kompozit malzemeler	3
Şekil 1.2 Tetrahedron, oktahedron tabakları; 1:1 ve 2:1 tabakalı kil minerallerinin yapısı.....	5
Şekil 1.3 Sepiyolit yapısı	7
Şekil 1.4 Montmorilonit yapısı	7
Şekil 1.5 Haloysit yapısı	8
Şekil 1.6 Termoplastik poliüretanın yapısı	11
Şekil 1.7 Çözeltide harmanlama yönteminin şematik gösterimi.....	14
Şekil 1.8 Yerinde (In-situ) polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi.	15
Şekil 1.9 Eriyik halde harmanlama yönteminin şematik gösterimi.	15
Şekil 1.10 Çift vidalı ekstrüzyon makinesi.	16
Şekil 1.11 a) zıt yönde dönen (temaslı), b) aynı yönde dönen (temaslı), c) zıt yönde dönen (temassız) ve d) aynı yönde dönen (temassız) ekstrüder vida tipleri	17
Şekil 2.1 Çift vidalı ekstrüder cihazı.....	26
Şekil 2.2 Ekstrüder kovan sıcaklıkları	27
Şekil 2.3 Sıcak pres	27
Şekil 2.4 Pres çalışma şartları ve uygulama basıncı	28
Şekil 2.5 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) cihazı	28
Şekil 2.6 Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı	29
Şekil 2.7 Çekme test cihazı	29
Şekil 2.8 Taramalı elektron mikroskobu(SEM).....	30
Şekil 3.1 Haloysit katkı TPU kompozitlerinin FTIR grafikleri	32
Şekil 3.2 Montmorilonit katkı TPU kompozitlerinin FTIR grafikleri	33
Şekil 3.3 Sepiyolit katkı TPU kompozitlerinin FTIR grafikleri	35
Şekil 3.4 Haloysit kilinin TGA/DTA grafiği	37
Şekil 3.5 Montmorilonit kilinin TGA/DTA grafiği	38
Şekil 3.6 Sepiyolit kilinin TGA/DTA grafiği	38
Şekil 3.7 Saf TPU ve haloysit katkı kompozitlerin akma mukavemeti değerleri....	40

Şekil 3.8 Saf TPU ve haloysit katkılı kompozitlerin çekme mukavemeti değerleri ..	41
Şekil 3.9 Saf TPU ve haloysit katkılı kompozitlerin kopma uzaması değerleri	41
Şekil 3.10 Saf TPU ve haloysit katkılı kompozitlerin gerilme - şekil değişimi grafikleri.....	42
Şekil 3.11 Saf TPU ve montmorilonit Katkılı Kompozitlerin çekme mukavemeti değerleri.....	42
Şekil 3.12 Saf TPU ve montmorilonit katkılı kompozitlerin çekme mukavemeti değerleri.....	43
Şekil 3.13 Saf TPU ve montmorilonit katkılı kompozitlerin kopma uzaması değerleri	44
Şekil 3.14 Saf TPU ve montmorilonit katkılı kompozitlerin gerilme - şekil değişimi grafikleri.....	44
Şekil 3.15 Saf TPU ve sepiyolit katkılı kompozitlerin akma mukavemeti değerleri .	45
Şekil 3.16 Saf TPU ve sepiyolit katkılı kompozitlerin çekme mukavemeti değerleri	46
Şekil 3.17 Saf TPU ve sepiyolit katkılı kompozitlerin kopma uzaması değerleri	46
Şekil 3.18 Saf TPU ve sepiyolit katkılı kompozitlerin gerilme - şekil değişimi grafikleri.....	47
Şekil 3.19 a)Haloysit, b) Montmorilonit c) Sepiyolit killerinin ve d) Saf TPU'nun SEM görüntüleri	47
Şekil 3.20 a) %1, b) %3, c) %5, d)%7 ve e)%10 Haloysit katkılı kompozitlerin SEM görüntüleri	48
Şekil 3.21 a) %1, b) %3, c) %5, d)%7 ve e)%10 Montmorilonit katkılı kompozitlerin SEM görüntüleri.....	50
Şekil 3.22 a) %1, b) %3, c) %5, d)%7 ve e)%10 Sepiyolit katkılı kompozitlerin SEM görüntüleri	51

TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1 Kil minerallerinin sınıflandırılması	6
Tablo 2.1 Polikaprolaktan kopolyester bazlı TPU	26
Tablo 3.1 Halloysit, montmorilonit ve sepiyolit killlerinin TGA değerleri	36
Tablo 3.2 Halloysit katkıli kompozitlerin TGA verileri.	39
Tablo 3.3 Montmorilonit katkıli kompozitlerin TGA verileri	39
Tablo 3.4 Sepiyolit ve Sepiyolit katkıli kompozitlerin TGA verileri	40



BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Sürekli gelişen teknoloji sayesinde geleneksel malzemeler ve üretim yöntemlerinin yerine yenilikçi yöntemlerin ve malzemelerin kullanılmaya başlanması ile modern mühendislik sorunlarına farklı yaklaşımlar getirilmiştir. Geliştirilen çözümler tam anlamıyla yeni ihtiyaçların karşılanmasına yöneliktir. Malzemelerin kullanıldıkları yere uygun olarak seçilmesi gerektiği düşüncesinin yanında kullanılan üretim yöntemlerinin de geliştirilerek yeni malzemelerin üretimine uygun olması gerektiği anlaşılmıştır. Bu durum üretim koşullarının yeniden tanımlanmasına, eksiklerin tespit edilmesine ve malzeme özelliklerinin kendi içinde geliştirilmesine yönelik çalışmaların yapılmasına sebep olmuştur. Bu konuda hali hazırda birçok araştırma ve geliştirme çalışması yapılmasına rağmen ürün yelpazesi sürekli olarak gelişen bu malzemelere yönelik çalışmaların gelecekte de artarak devam edeceği düşünülmektedir (Morawiec ve ark., 2005; Stadtmueller, Ratinac ve Ringer, 2005).

Polimer kil kompozitlerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri incelendiğinde katkısız polimerlere oranla çok daha üstün özelliklere sahip olduğu anlaşılmış ve bu sebeple günümüz teknolojisindeki en önemli çalışma alanlarında biri olarak gösterilmişlerdir (Park ve Jana, 2003; Powell ve Beall, 2006).

Polimer kil kompozitleri, en basit ve genel anlamda matris malzemesi olarak polimerin kullanıldığı ve bu matris içine takviye edici malzeme olarak kil tabakalarının dağıtılması sonucu oluşan yapılar olarak tanımlanabilir. Kil sahip olduğu tabakalı yapısı ve uygun işlemlerle bu tabakaların ayrılmasının kolay olması sebebiyle kompozit malzeme üretiminde en yaygın olarak kullanılan mineraldir (Utracki ve ark., 2007). Bu zamana kadar yapılan çalışmaların sonucu olarak kil kullanılarak çok farklı endüstriyel ürünler elde edilmiştir. Aynı şekilde polimer malzeme teknolojilerinin sürekli gelişiyor olması yeni ve farklı özelliklere sahip malzemelerin üretilmesine sebep olmuştur.

Bunların içinde özellikle Termoplastik poliüretan (TPU), yüksek aşınma direnci ve kolay işlenme özellikleri sayesinde spor giyimden otomotive kadar birçok sektörde kullanımı hızla artmaya başlayan ve yeni araştırmalara açık bir elastomerdir (Markarian, 2008).

Bu tez kapsamında TPU matris içerisine ülkemizde çıkartılan doğal kil kaynaklarından olan sepiyolit, haloysit ve montmorilonit takviye edilerek kil katkı polimer kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozitler karakterize edilerek farklı mikro yapıya sahip killerin kullanılmasının matris/takviye ara yüzey etkileşimlerine etkisi mekanik, ısı ve içyapı özellikleri kullanılarak incelenmiştir.

1.1 Kuramsal Temeller

1.1.1 Kompozit Malzemeler

Birden fazla sayıda aynı ya da farklı malzeme grubundan malzemenin, en üstün özelliklerini tek bir malzemede toplamak veya yeni bir özellik elde etmek amacıyla birbirleri ile birleştirilmesi ile oluşan malzemelere kompozit malzeme denir. Kompozit malzemeleri oluşturan elementler en geniş anlamda matris malzemesi ve takviye malzemesi olarak iki ana gruba ayrılır. Fiziksel özellikleri farklı bu iki tip malzemenin bir araya gelmesi ile özellikleri her ikisinde de farklı yeni bir malzeme elde edilmiş olur. Bazı uygulamalar da ise katkı maddeleri üçüncü eleman olarak kullanılmaktadır (Callister ve Rethwisch, 2010).

Matris Malzemesi: Matris malzemesinin, üzerine gelen yükü elyaflara iletme, elyafların bir arada tutulmasını sağlamak ve elyafları dışarıdan gelen etkilerden korumak gibi üç ana işlevi bulunmaktadır. İdeal bir matris malzemesinden beklenen özellikler başlangıçta düşük viskoziteye sahip olması ve sonrasında ise elyafları sağlam ve uygun şekilde çevreleyebilmesi için kolaylıkla katı forma geçebilmesidir.

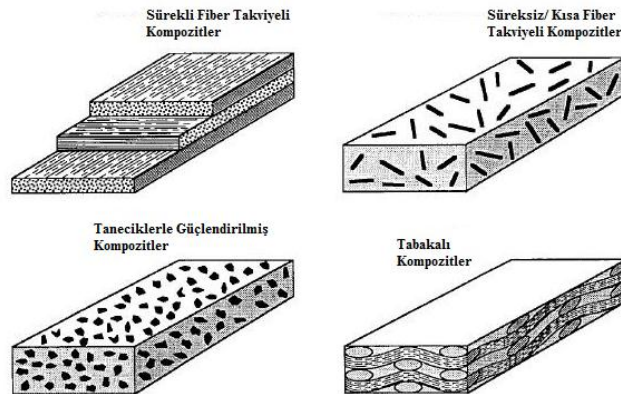
Takviye Malzemesi: Kompozit malzemenin sahip olduğu temel mukavemet özelliklerini oluşturan kısımdır. Takviye malzemesinin genel özellikleri alçak

yoğunluk, yüksek elastisite modülü ve sertliktir. Bu özelliklerin yanında çoğu takviye malzemesi korozyona karşı da dirençli malzemelerdir.

Katkı Maddeleri: Matris malzemesinin özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yapısına eklenen dolgu, kimyasal ve diğer katkı maddeleridir.

1.1.2 Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Çok farklı malzemelerin bir araya getirilmesi ile elde edilen kompozit malzemelerin sınıflandırılmasının çok kesin sınırlar belirlenme olasılığı düşüktür, fakat takviye edicinin matris malzemesi içerisindeki formuna göre sınıflandırılması mümkündür (Şekil 1.1) (Callister ve Rethwisch, 2010).



Şekil 1.1 Güçlendiriciye göre kompozit malzemeler.

1.1.2.1 Taneciklerle Güçlendirilmiş Kompozitler

Takviye malzemesinin tanecikler halinde matris malzemesi içerisine dağıtıldığı kompozitlerdir. Tanecik halindeki takviye malzemesi matris malzemesi içerisine homojen olarak ilave edildiğinde bütün yönlerde eşit iyileştirme sağlanmış olur. Tanecik şeklinde takviye malzemesi olarak çoğunlukla plastikler, seramik-metal tanecikler ve metaller kullanılır.

1.1.2.2 Liflerle Donatılı Kompozitler

Bu tür kompozitlerde takviye matris malzemesinin içerisine lifler şeklinde ilave edilir. Bu lifler fiziksel özelliklerine göre sürekli, süreksiz ve kesikli lifler halinde matris malzemesi içerisine eklenir. Lif katkısının eklenme şekline göre kompozit malzemelerde farklı özellikler gözlemlenir. Lifler tek boyutlu olarak matris malzemesi içerisine eklendiğinde tek yönde, 2 boyutlu olarak eklendiğinde iki yönde 3 boyutlu olarak eklendiklerinde ise her yönde kompozit malzeme özelliklerini geliştirmektedir. Lif ilave edilmiş kompozit malzemelerde araştırılan en önemli özellikler, lif uzunluğu, lif dayanımı, lif şekli, liflerin bağlanma özellikleri, boşluklar ve nemdir.

1.1.2.3 Tabakalı Kompozitler

Bu tür kompozitlerde cam, mika ve metal malzemeler çoğunlukla alüminyum katkıları ile birlikte güçlendirici tabaka olarak kullanılır ve kompozit malzemenin özelliklerinde iki boyutlu bir iyileşme sağlar. Neredeyse bütün tabakalı kompozitlerde dağıtıcı faz olarak polimer kullanılmaktadır (Callister ve Rethwisch, 2010).

1.1.3 Killer

Tarihin ilk çağlarından itibaren kullanıldığı düşünülen killer en eski hammadde kaynaklarından birisi olarak görülmektedir. Kayaçların hava akımının etkisi ile birlikte aşınması sonucu oluşan killer, genellikle doğal olarak meydana geldikleri yerde ya da rüzgâr, su vb. doğal faktörlerin etkisiyle sürüklendikleri yerlerde büyük miktarlarda depolanmıştır.

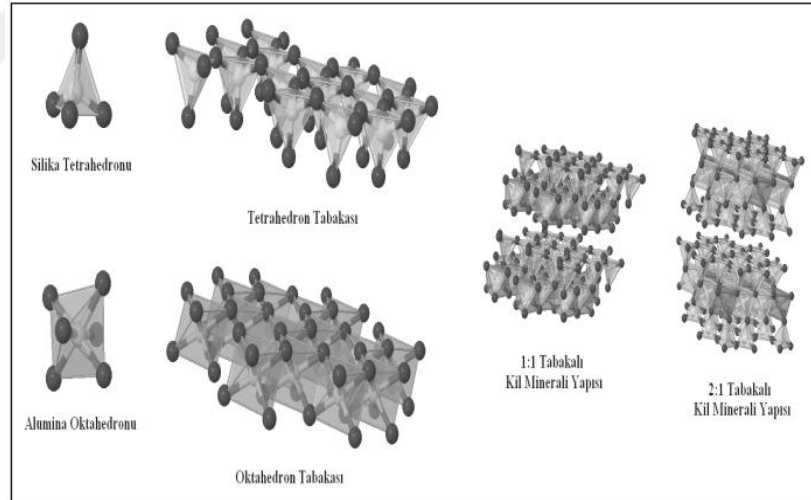
Kil mineralleri doğaları gereği heterojen bir yapıya sahip maddelerdir. Yapılarında çoğunlukla feldspat, kuvars, pirit, kalsit vb. birçok mineral yer almaktadır. Killer bu mineral içeriklerinin oranına ve kimyasal bileşimine bağlı olarak doğada çok farklı renklerde bulunmaktadır (Zengin, 2010). Genel kil formülü aşağıda verildiği gibidir.

$$\text{KİL} = \text{Ana Kil Minerali} + \text{Diğer Kil Mineralleri} + \text{Eser Organik Maddeler}$$

Killerin tek bir boyutta dahi olsa çok küçük boyuta ve geniş yüzey alanına sahip olması killeri kayalardan ayıran en önemli özelliktir. Bu özelliklerinin yanı sıra fiziksel adsorpsiyon özellikleri oldukça yüksektir (İşçi, 2007). Tabakalı bir yapıya sahip olan kil mineralleri tetrahedral birim ve oktahedral birim olmak üzere farklı iki yapının birleşiminden oluşmaktadır (Öncü, 2006; Erkan, 2008).

Tetrahedral yapı; Merkezinde silisyum atomu bulunan ve merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksil iyonlarının köşelerde bulunduğu birimdir. Geometrik şekli düzgün dörtyüzlüdür.

Oktahedral yapı; Merkezinde alüminyum iyonları, köşelerinde oksijen veya hidroksil iyonları bulunan yapı birimidir. Geometrik şekli düzgün sekiz yüzlüdür (Erkan, 2008; Eriman, 2008; Toprakezer, 2009; Caenn ve ark., 2011).



Şekil 1.2 Tetrahedron, oktahedron tabakaları; 1:1 ve 2:1 tabakalı kil minerallerinin yapısı.

Bir tetrahedron tabakası ile bir oktahedron tabakasının oluşturduğu 1:1 (TO) tabakalı kil mineralleri kaolin ve serpentin grubunu oluşturur. İki tetrahedron tabakasının arasında bir oktahedron tabakası bulunan 2:1 (TOT) tabakalı kil mineralleri simektit, vermikulit, klorit, talk-pirofilit ve mika grubunu içerir (Şekil 1.2) (Noyan, 2007a). Tablo 1.1’de kil minerallerinin sınıflandırılması gösterilmektedir.

Tablo 1.1 Kil minerallerinin sınıflandırılması.

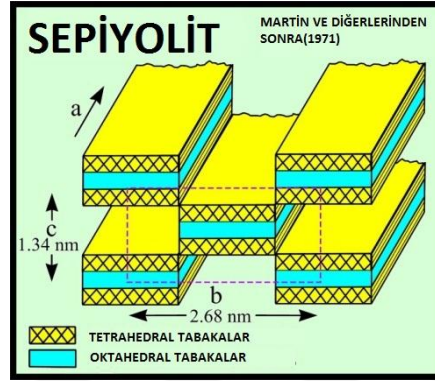
Tabaka Türü	Grup (x: yük)	Alt Grup	Türler
1:1	Serpentin-Kaolin ($x \approx 0$)	Serpentin	Krisotil, Antigorit, lizardit, amesit
		Kaolin	Kaolinit, Dikit, Nakrit, Halloysit
2:1	Talk-Pirofilit ($x \approx 0$)	Talk	Talk, Willemseit
		Pirofilit	Pirofilit
	Simektit ($x \approx 0,25-0,6$)	Saponit	Saponit, Hektorit, Saukonit
		Montmorilonit	Montmorilonit, Beidelit, Nontronit
	Vermikulit ($x \approx 0,6-0,9$)	Trioktahedral	Trioktahedral Vermikulit
		Dioktahedral	Dioktahedral Vermikulit
	Mika ($x \approx 1,0$)	Trioktahedral	Flogopit, Biotit, Lepidolit
		Dioktahedral	Muskovit, Paragonit, İllit
	Kırılgan Mika ($x \approx 2,0$)	Trioktahedral	Klintonit, Anandit
		Dioktahedral	Margarit
Karışık Tabakalı	Klorit (x değişken)	Trioktahedral	Klinoklar, Kamosit, Nimit, Penanit
		Dioktahedral	Donbasit
		Di-Trioktahedral	Kookeit, Sudoit
2:1 Zincir Yapılı	Sepiyolit-Paligorskit (x değişken)	Sepiyolit	Sepiyolit, Louglinit
		Paligorskit	Paligorskit

Kil minerallerinin özelliklerinin belirlenmesinde tetrahedral ve oktahedral tabakaların bileşimi ve düzeni çok büyük önem arz etmektedir. Bu bileşim ve düzen killerin uygulama alanlarının belirlenmesinde etkili olabilmektedir. Kil minerallerinin özelliklerinin değişiminde ve uygulama alanlarının belirlenmesinde kil mineralinin şekli, partikül boyutu, yüzey karakteristiği, yüzey alanı ve yüzey yükleri gibi özellikleri en önemli parametrelerdir (Tekin, 2007).

1.1.3.1 Sepiyolit

Sepiyolit - Paligorskit ailesine ait olan sepiyolit, doğal magnezyum hidrasilikat içeriğine ve $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ yapısına sahip kil mineralidir (İşçi, 2007). Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir (Erkan, 2008, Zengin, 2010). Dünya genelinde ki sedimenter sepiyolit üretiminin çoğu İspanya tarafından karşılanmaktadır. Bunun yanında Maden Tetkik Arama Enstitüsü (MTA)'nın yapmış olduğu araştırmalarda, sepiyolit rezervleri açısından dünya genelinde Türkiye'nin İspanyadan sonra geldiği ve kalite olarak 3 farklı sepiyolit varlığı tespit edilmiştir. Ülke çapında ise sepiyolit açısından en zengin kaynaklara sahip olan ilimiz Eskişehir'dir (Sabah ve Çelik, 1998).

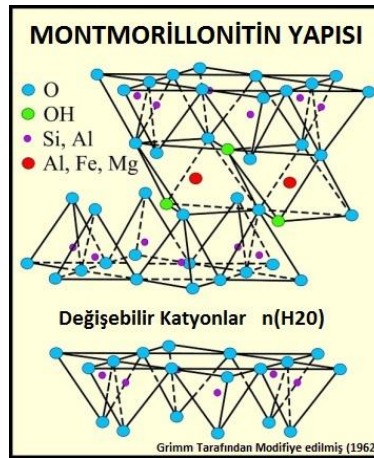
Sepiyolit sahip olduğu lifsi ve gözenekli yapısının yanı sıra yüksek yüzey alanı ve fizikokimyasal aktivite özellikleri nedeniyle adsorban killere içerisinde en geniş kullanım alanına sahip kil mineralidir. Özellikle son yıllarda çevre ile ilgili birçok uygulamada sepiyolit kullanımının arttığı görülmüştür.



Şekil 1.3 Sepiyolit yapısı.

1.1.3.2 Montmorilonit

Kimyasal yapısı alüminyum hidrosilikatlardan oluşan montmorilonit, alüminyum tabakasının iki silisyum tabakasının arasına girmesi ile meydana gelen ve 3üç tabakadan oluşan bir kil mineralidir. Kimyasal formülü $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})\cdot(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Ortada yer alan alüminyum oktahedreleri, her iki yanda bulunan silisyum tetrahedreleri tarafından sandviçlenmiş durumda bulunur. Hücrelerinin birbirlerine zayıf Van der Waals bağlarıyla tutunmasından dolayı tabakaların ayrılması diğer kil minerallerine kıyasla daha kolaydır.

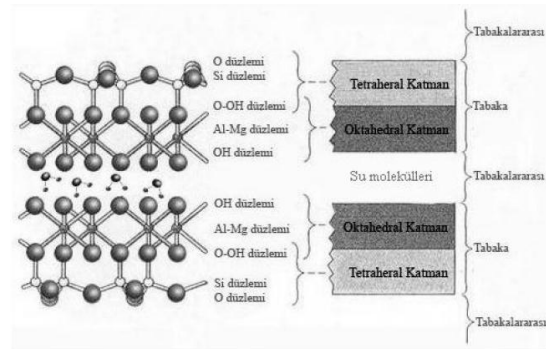


Şekil 1.4 Montmorilonitin yapısı.

Tabakalı bir yapıya sahip olan MMT'yi diğer kil gruplarında ayıran en önemli özelliklerden birisi su ile şişmesidir. Bunun sebebi ise suyun tabakalar arasında adsorplanmasıdır. Bu özelliğinden dolayı özellikle endüstri, madencilik, tarım ve mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca sahip oldukları yüksek plastiklik özelliği, bulunabilirliğinin kolay olması ve düşük maliyeti sebebiyle yoğun olarak çalışılan bir mineraldir. MMT grubunda bulunan kil minerallerinin tane boyutları genellikle 0,05 µm'den daha küçüktür. (Morawiec ve ark., 2005; Stadtmueller ve ark., 2005; Russo ve ark., 2007; Malucelli ve ark., 2007; Golebiewski ve ark., 2008; Turhan, 2010; Barbas ve ark., 2013).

1.1.3.3 Halosit

Çift katmanlı tabakalardan oluşan ve serpentin-kaolin grubunda bulunan bir kil mineralidir. Kaolinit mineralinin TO şeklindeki katmanı, Alüminyum oktahedronların herhangi bir yüzeyinde yer alan köşelerdeki oksijenin silika tetrahedronunun tepesi ile bağlanması ile oluşur. Kalınlıkları 0,7nm civarındadır (Durmus ve ark., 2007). Bu şekildeki birçok katmanın üst üste gelmesi ile kaolinit partikülleri, partiküllerinde rastgele dizilmesi ve toplanmasıyla da kaolinit minerali oluşmuştur. Kimyasal formülü $\text{Si}_4\text{Al}_4(\text{OH})_8$ olan kaolinit minerali katmanlarının arasına su moleküllerinin yayılmasıyla $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formüle sahip ve katman kalınlığı 1,0 nm olan halosit minerali oluşur (Şekil 1.5) (Churchman ve Carr, 1975). Katmanlar arasına yayılan su molekülleri ile kaolinit molekülleri arasındaki bağ kuvveti zayıf olduğundan su kolayca uzaklaştırılarak katman kalınlığı 0,7nm'ye kadar düşmüş sudan arındırılmış halosit elde edilir (Joussein ve ark., 2006).



Şekil 1.5 Halositin yapısı.

1.1.4 Polimerler

Staudinger ilk olarak 1920 yılında bazı madde moleküllerinin diğer madde moleküllerine kıyasla çok daha büyük olduğu görüşünü ortaya atmıştır. Bu görüşün ortaya atıldığı tarihten ancak 10 yıl sonra 1930 yılında tüm bilim camiası tarafından kabul edilerek polimer sözcüğü bilim dünyasındaki yerini almıştır. Bu tarih polimer biliminin gelişimi açısından milat olarak kabul edilmektedir. Bu tarihten sonra birçok farklı özelliğe sahip polimerler sentezlenmiş ve bu malzemeler seramik ve metal malzemelerin yerini almaya başlamıştır. 1980'li yıllara gelindiğinde ise dünya genelindeki toplam polimer üretimi çelik üretimini geride bırakmıştır.

Polimerler Karbonunun oksijen, hidrojen, organik ve inorganik elementler ile farklı kombinasyonlar yapması ile oluşan ve monomer gruplarının uzun zincirler şeklinde birbirlerine bağlanması sonucunda ortaya çıkan yüksek molekül ağırlığına sahip yapılardır (Kılıçkalkan, 2012). Polimerlerin meydana gelmesi sırasında bir araya gelen monomerlerin sayısı polimer malzemenin molekül ağırlığını belirler. Polimer malzemeler elde edilirken aynı tür monomerlerin kullanılması ile homopolimer, en az farklı iki monomer türünün bir araya gelerek polimeri oluşturmasıyla da kopolimer ve termopolimer elde edilir (Kaya, 2005).

Polimerler, seramik ve metal malzemelerle karşılaştırıldıklarında birçok üstün özelliğe sahiptir. Bu özellikler genel olarak şu şekilde sıralanabilir; hafif, ucuz, spesifik mekanik özellikleri yüksek, kolay şekil alabilir, kimyasal açıdan inert olduklarından korozyona uğramazlar, elektriksel iletkenlikleri düşüktür. Bu üstün özelliklerinin yanında en büyük dezavantajları düşük ısı direnci ve bazı polimer cinslerinin UV ışık altında bozunmalarıdır (Sabancı, 2005). Fakat sahip oldukları üstün özelliklerin ağır basmasında dolayı makine, tekstil, endüstri, kimya, biyokimya, biyofizik vb. birçok alanda çok geniş kullanıma sahip malzemelerdir.

Polimer malzemelere katılan katkı maddeleri ile elde edilen madde ise plastik olarak tanımlanmıştır (Kılıçkalkan, 2012; Kaya, 2005). Plastik malzemeler yapılarını oluşturan monomerin ismi ile belirtilirler. Polimer malzemeler direk olarak plastik

malzeme üretiminde kullanılabilirler. Fakat bazı durumlar da plastik malzemeden istenen özelliklere bağlı olarak polimer malzeme ile birlikte farklı katkı malzemeleri de yapıya ilave edilebilir. Bu anlamda en yaygın kullanılan katkılar; antioksidanlar, birleştirici ajanlar, kaydırıcılar, renklendiriciler, antistatik ajanlar, dolgu maddeleri, plastikleştiriciler ve dayanıklılığı arttırıcılarıdır. Bu maddelerin yapı içerisinde katılma oranları ve çeşitleri ise nihai ürünün kullanılacağı uygulamaya göre değişmektedir. Plastik malzemeler ısıya maruz bırakıldıklarına göstermiş oldukları davranışa göre termosetler ve termoplastikler olarak 2 ana gruba ayrılır (Kılıçkalkan, 2012).

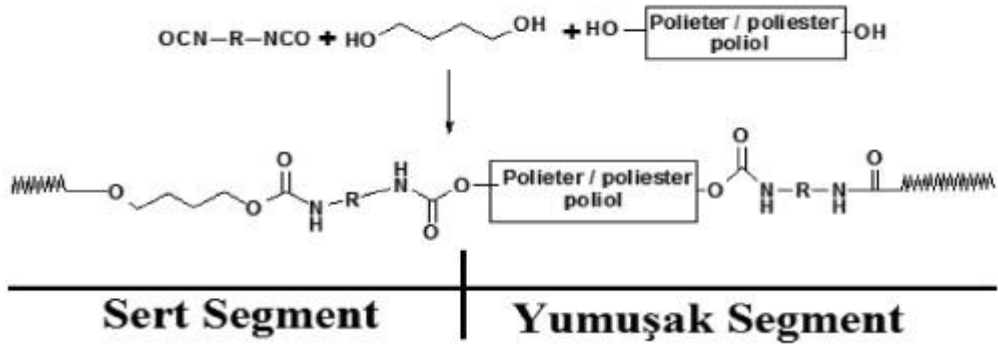
Termosetler, sıcaklık yardımıyla şekil alabilen ve tekrar sıcaklık yardımıyla şekillendirilemeyen plastiklerdir. Çapraz bağ yapısına sahiptirler. Üretimleri reaktörde polimerizasyon ile başlar ve kalıplama sonrasında çıkan şekli ile ürün elde edilmiş olur (Kaya, 2005; Bitirgiç, 2010).

Termoplastikler ise sıcaklık ve basınç ile yumuşayan ve kalıplar yardımıyla şekillendirilirler. Nihai ürünün eldesi içinde kalıp sonlarına koyulan soğutucular yardımıyla katılaştırılırlar Termoplastikleri termosetlerden ayıran en önemli özellik ısıtılarak tekrar tekrar kullanılabilmesidir.

Sürekli gelişen teknoloji ile birlikte önemli polimerler sentezlenerek çok farklı özellikli plastik malzemelerin ve bu malzemelerin kullanıldığı polimer kompozitlerin üretilmeleri endüstriyel anlamda polimerlerin kullanım alanlarını genişletmiştir.

1.1.4.1 Termoplastik Poliüretan

Termoplastik poliüretanların (TPU) yapısı sert segment ve yumuşak segment olarak adlandırılan ve termodinamik açıdan uyumsuz iki fazdan oluşmaktadır (Şekil 1.6). Genel özelliklerine bakıldığında kauçuğa alternatif olarak gösterilen ve tekrar işlenebilen çoklu-blok kopolimer yapısındadır.



Şekil 1.6 Termoplastik poliüretanın yapısı.

Yumuşak segmentlerin içine sert segmentlerin yayılması yapıya ısıl-tersinir çapraz bağlar kazandırır. Bu özelliklerinden dolayı TPU'lar sıcaklığın kullanıldığı üretim yöntemleri olan Enjeksiyon kalıplama ve ekstrüzyon gibi yöntemler yardımıyla üretilebilir ve aynı zamanda geri dönüştürülebilir. TPU'lar sahip oldukları yüksek aşınma ve sürtünme direnci, belli oranda yüksek sıcaklığa direnç, darbe emme ve yüksek uzama kapasiteleri gibi özellikleri sayesinde özellikle hortum, ayakkabı tabanı, spor malzemeleri ve kablolar başta olmak üzere çok geniş bir kullanım alanına sahiptir (Bourbigot ve ark., 2009; Quan ve ark., 2009; Rama ve Rai, 2010).

Termoplastik poliüretan yapısı gereği kolay işlenebilmesi için iyi kurutulma gerektirir. Bu kurutma işlemi, 100-110 °C sıcaklık aralığında 1-2 saat süreyle hava dolaşımli fırınlar kullanılarak granüllerin nem miktarları ağırlıkça %0,1'den düşük olacak şekilde kurutulur. Kurutulma işlemi tamamlandıktan sonra ekstrüzyon, enjeksiyon, kalıp üzerine kalıplama ve film üretimi gibi birçok termoplastik üretim yönteminde üretilebilecek hale gelir(Koo ve ark., 2009; Bourbigot ve ark., 2010).

TPU ile alakalı mevcut çalışmalar incelendiğinde genel olarak iki ana farklı çalışma grubu öne çıkmaktadır. Bunlardan ilki yeni sert ve yumuşak segmentlerin sentezlenip poliüretan yapısına katılmasıyla TPU'nun özelliklerini geliştirilmesi, İkincisi ise günümüz trendine de uygun olan TPU matrisli kompozit malzemelerin hazırlanmasıdır.

1.1.5 Polimer/Kil Kompozitler

Günümüz teknolojisinde adından sıkça söz ettiren polimer kompozitler sahip oldukları hafiflik, yüksek spesifik mukavemet, kimyasal açıdan inertlik, kolay işlenebilme ve geri dönüşüm imkânı gibi üstün özellikleri sayesinde gerek endüstriyel gerekse de akademik anlamda giderek artan bir öneme sahip olmuştur. Özellikle dünyanın önde gelen şirketleri ve akademisyenleri tarafından yoğun olarak polimer kompozitler üzerine çalışmaları ile birlikte gelişimleri ve özellikleri gün geçtikçe artmaktadır (Morawiec ve ark., 2005; Stadtmueller ve ark., 2005; Turhan, 2010).

Toyota araştırma grubunun 1960'lı yıllarda yapmış oldukları naylon6/montmorilonit kompozitinin sentezlenmesi çalışması literatürde polimer kompozitler alanında yapılan ilk çalışma olarak tarihe geçmiştir. Yapılan çalışmaların sonucunda Nylon6'ya %4 oranında montmorilonit ilave edilmesiyle elde edilen kompozitlerin mekaniksel, bariyer ve termal özelliklerinde önemli oranda iyileşme elde etmişlerdir (Golebiewski ve ark., 2008; Morawiec ve ark., 2005; Stadtmueller ve ark., 2005; Turhan, 2010). Bu çalışma bu alanda yapılacak olan yeni çalışmalarında yapılabilmesi için itici güç olmuştur.

İnorganik ya da organik katkıların termoplastik veya termoset matris içerisine dağıtılmasıyla üretilen polimer matrisli kompozitler, orijinal polimere göre daha yüksek camsı geçiş ve erime sıcaklıklarına, termal stabiliteye ve ateşe dayanım özelliklerine sahip olurlar. Polimer içine konulan kil parçacıkları gaz uçuculuğunu azalttıkları için termal stabiliteyi arttırmırlar. Polimer içerisine kil ilavesi ile polimerlerin iletkenliği de artar. Polimer içine kil konulduğunda polimerlerin kristalize olmalarını engeller. Polimer kristalleri yalıtkan olduğundan kristalize olamamaları iletkenliği arttırmaktadır. Kil tanecikleri yüklü ise yükleriyle iletkenliğe katkıda bulunabilirler.

Nanokompozit malzemelere her geçen gün artan talebin sebepleri; iyi görünüme sahip olmaları, diğer malzemelerle uyumlulukları, kolay imal edilebilirlikleri, yüksek

üretim miktarları, düşük maliyetleri, kaliteleri, uzun kullanım süreleri, iyi performans göstermeleri, korozyon olmayan ham malzeme temin kolaylıkları ve çok iyi fiziksel/kimyasal özellik göstermeleridir. Bu özellikler sayesinde ticari olarak üretilme potansiyeline sahip bir malzeme grubu olarak tanımlanmaktadır (Turhan, 2010).

Polimer/kil kompozitlerine yönelik araştırmaların artması ile birlikte polimer kompozitlerin yakın gelecekte daha ucuz ve geniş çaplı kullanım alanına sahip olacakları düşünülmektedir.

Polimer/kil kompozitlerinin başlıca kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir;

- Otomotiv endüstrisi (mekanik dayanım nedeniyle; yakıt tanklarında, iç ve dış panellerde, tamponlarda vs.).
- Ambalaj Sektörü (düşük gaz geçirgenlikleri, termal ve mekanik dayanım nedeniyle; kutu, şişe vs. kaplarda, filmlerde).
- Elektronik ve elektrik (iletkenlik, termal özellikleri ve ateşe dayanım nedeniyle; devrelerde, elektrik bileşenlerde).
- İnşaat sektörü (mekanik ve termal dayanım nedeniyle; panellerde, dış cephede, borularda) (İşçi, 2007; Durmus ve ark., 2007; Paiva ve ark., 2007; Golebiewski ve ark., 2008; Domenech ve ark., 2013,).

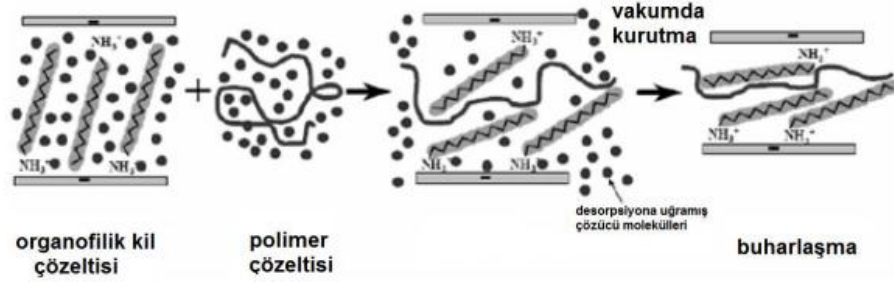
1.1.6 Polimer/Kil Kompozit Üretim Yöntemleri

Polimer/kil kompozitler genellikle çözeltide harmanlama, yerinde (in-situ) polimerizasyon ve eriyik halde harmanlama gibi üretim yöntemleri ile üretilirler (Zengin, 2010).

1.1.6.1 Çözeltide Harmanlama Yöntemi

Çözeltide harmanlama yöntemi ile polimer/kil kompozit üretiminde kil, polimerin çözünebileceği bir çözücü içerisinde dağıtılır (Şekil 1.7). Kil tabakaları arasındaki etkileşimler zayıf olduğu için dağılım kolay gerçekleşir. Daha sonra polimerin bu

tabakalar arasına adsorplanması sağlanır ve çözücünün buharlaştırılması ile polimer nanokompozit elde edilmiş olur. Bu yöntem çoğunlukla epoksi bazlı kompozitlerin sentezlenmesi için kullanılmaktadır. Bu yöntemin en önemli dezavantajı ise üretim sırasında çok miktarda çözücünün kullanılmasıdır (Zengin, 2010).



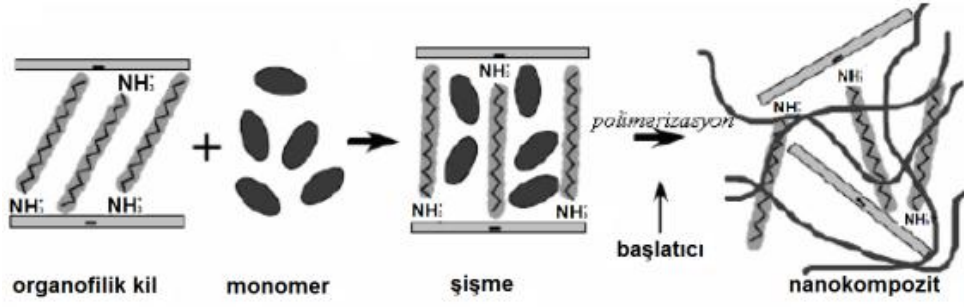
Şekil 1.7 Çözeltide harmanlama yönteminin şematik gösterimi.

Şekil 1.7’de görüldüğü üzere polimerin çözülmüş halde bulunduğu çözücü sistemlerinde silikat tabakaları da şişmiş durumdadır. Polimer çözeltisi ve tabakalı silikat çözeltileri bir araya getirildiği zaman polimer zincirleri kil tabakaları arasına girerek çözücü molekülleri ile yer değiştirirler (Zengin, 2010).

1.1.6.2 Yerinde (In-situ) Polimerizasyon Yöntemi

Bu yöntem ilk olarak Toyota araştırma ekibi tarafından tarafından ϵ -kaprolaktam monomeri ile kilden naylon-6 kompoziti üretilirken kullanılmıştır. Bu üretim tekniği termoset polimer matris kullanılarak kil katkılı kompozit üretiminde en etkin yöntem olarak bilinmektedir.

Bu yöntem çözeltide harmanlama yöntemine benzemekle beraber ondan ayrılan yanı çözücünün rolünün polar haldeki monomere geçmesidir. Kısacası partiküller, monomer içerisinde dağılırlar ve sonuçta oluşan karışım standart polimerleşme yöntemleriyle polimerleştirilir. Polimerizasyon reaksiyonları kil tabakaları arasında gerçekleşir ve kil tabakalarının birbirlerinden ayrılma olasılığı artar (Şekil 1.8).

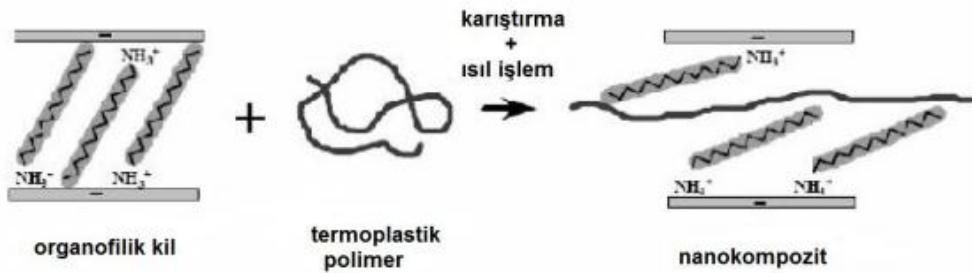


Şekil 1.8 Yerinde (In-situ) polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi.

Şekil 1.8’de görüleceği üzere yerinde polimerizasyon yönteminde tabakalı silikat, monomer içerisinde şişmiş hale gelir ve monomer, tabakalar arasında polimerleşmeye başlar, böylece nanokompozit oluşmuş olur. Polimerleşme ısı ya da radyasyon ile uygun bir başlatıcı yardımıyla başlar (Zengin, 2010).

1.1.6.3 Eritilmiş Polimere Organokil İlavesi (Eriyik Harmanlama)

Eriyik harmanlama yöntemi, geleneksel polimer üretim yöntemini kullanarak polimer/kil nanokompozitlerini üretmek için ümit verici bir yöntemdir (Vaia ve ark., 1996). Bu yöntemde, yumuşama noktasının (softing point) üzerinde olan polimerlerle organokiller karıştırılır (Şekil 1.9). Bu yöntemin büyük avantajları vardır. Çözünmeyen ya da polimerizasyonla nanokompozit hazırlanamayan polimerlerle de nanokompozit hazırlanmasını sağlar.

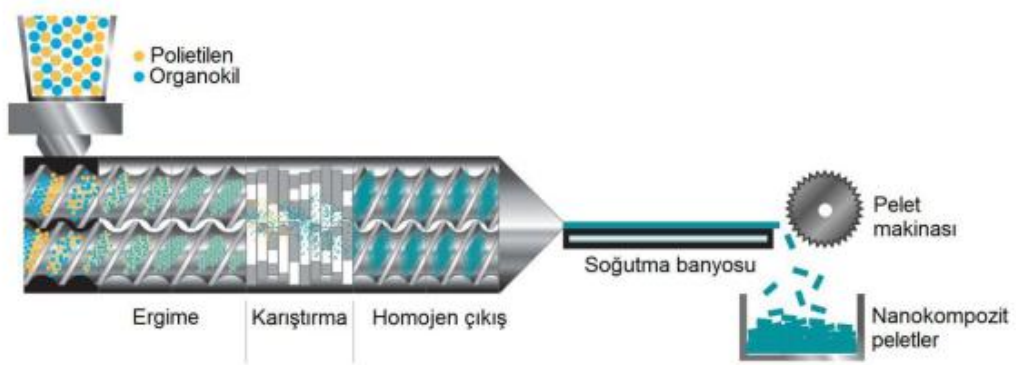


Şekil 1.9 Eriyik halde harmanlama yönteminin şematik gösterimi.

Son zamanlarda kil-polimer nanokompozit hazırlanırken kullanılan standart yoldur. Sistem çözücü içindeyken killer çözücüyü çok fazla adsorbladıkları için polimerler kil tabakaları arasına çok rahat giremez. Kil tabakaları arasına giren

polimerler çözücü moleküllerinin ortamdaki çıkmasına neden olurlar. Çıkan çözücü molekülleri sistem içinde gezerek sistemin entropisinin değişmesine neden olur. Bu yüzden çözücü hazırlamadan nanokompozit hazırlamak daha kullanışlı bir yöntemdir. Yalnız bu metot da iki zorunluluk söz konusudur (a) nanokompozit formasyonu için optimum tabaka aralığı ve yüzeyaktif zinciri kullanılmalıdır, (b) polimer dağılımı için polimer ile organokil arasında polar etkileşme olmalıdır (İşçi, 2007).

Ergimiş polimere kil ilavesi polimer/kil nanokompozitlerinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, polimer matris içerisine organokil karışımı ekstrüder ile sağlanır (Şekil 1.10) (Zhao ve ark., 2005; Lertwimolnun ve Vergnes, 2006).



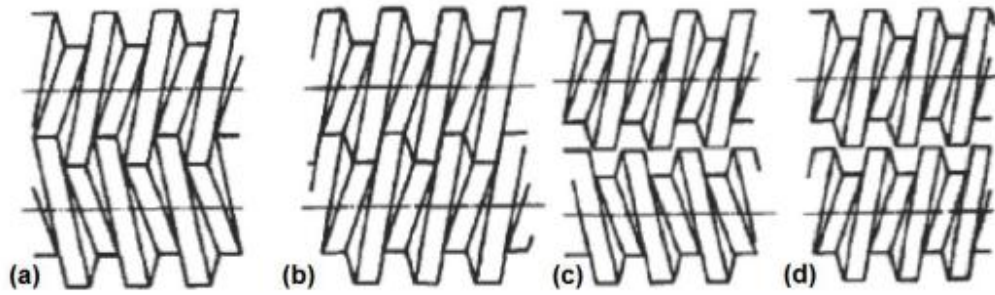
Şekil 1.10 Çift vidalı ekstrüzyon makinesi.

Ekstrüderler, granül plastiğin koyulduğu bir besleme hunisi, üzerinde elektrikli ısıtma düzeni bulunan helezon (sonsuz vida) haznesi, hatvesi ve dış yüksekliği değişen bir helezon bazen de birden fazla uç kısma bağlı bir kalıp ile kontrol sistemi ve diğer yardımcı kısımlardan ibarettir. Devamlı çalışmada yükselen sıcaklık, hazne kanallarında dolaşan su veya soğutucu fanlar ile giderilir.

Ekstrüzyon işleminde helezonun dönmesi ve gövdenin ısıtılması ile eriyen plastik maddenin öne doğru hareket etmesi ile ileri doğru bir basınç birikimi oluşur. Bu basınç besleme hunisi boğazında sıfır iken cihazın çıkış bölgesinde en yüksek değere ulaşır. Plastik erimiş halde helezon kanallarından geçerken homojenize olur. Kalıptan çıkan plastik soğuk hava jeti veya sıvı banyolarla soğutularak deforme

olması önlenebilir. Helezonun en önemli özelliği boyunun çapına oranıdır (L/D). Yüksek sıcaklıklarda çalışılıyorsa bu oran yüksektir. Genelde 24/1 olarak alınır. Helezon diş üstü ile hazne arasındaki mesafe ortalama olarak 0,075 mm kadardır. Bu boşluk 0,125 mm'yi aştığında uygun bir ekstrüzyon yapmak üzere helezon değiştirilmelidir (Durademir, 2011).

Ekstrüderlerin çoğu tek vidalı olarak tasarlanıp kullanılırlar. Fakat daha iyi karışım elde etmek istenildiği zaman çift vidalı ekstrüderler de mevcuttur. Çift vidalı ekstrüderler farklı vida tasarımlarına sahip olabilirler. Şekil 1.11'de farklı konfigürasyonlara sahip vida çeşitleri görülmektedir (Yılmaz, 2011).



Şekil 1. 11 a) zıt yönde dönen (temaslı), b) aynı yönde dönen (temaslı), c) zıt yönde dönen (temassız) ve d) aynı yönde dönen (temassız) ekstrüder vida tipleri..

1.2 Literatür Araştırması

Carli ve ark., (2011) yaptıkları çalışmada, organik olarak modifiye edilmiş montmorilonit (MMT) ve haloysit (HNT) katkısının, poli (hidroksibütirat-ko-hidroksivalerat) (PHBV) nanokompozitlerinin morfolojisine, ısı ve mekanik özelliklerine olan etkisini değerlendirmişlerdir. TEM ve WAXD sonuçlarında, HNT'nin PHBV matrisi içinde iyi bir dağılım gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca DSC analizi ile polimere nanoparçacık eklenmesinin çekirdeklenme yoğunluğunun az olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışma, Carli ve ark., (2014) tarafından hem doğal, hem de farklı organosilanlar ile işlevselleştirilmiş Haloysit nanotüp dolgulu (HNT) poli (hidroksibütirat-ko-hidroksivalerat) (PHBV) nanokompozitlerini karakterize etmek

için yapılmıştır. Kütlece yüzde 3 oranında HNT katkılı nanokompozitler, eş yönlü çift vidalı ekstrüderde eriyik harmanlama metodu ile üretilmiştir. Matrise modifiye edilmiş HNT eklenmesi, polimer ile etkileşimden sorumlu olan işlevselleştirilmiş silan fonksiyonel grubuna bağlı olarak malzemenin mekanik özelliklerini değiştirdiği görülmüştür. Aminosilanlarla modifiye edilmiş HNT'nin beklenen güçlendirici etkiyi ortaya koymadığı görülmüştür. Bunun muhtemel sebebi olarak amino grubunun PHBV'nin karbonil grubuyla reaksiyona girmesi ve bunun sonucu olarak da PHBV'nin kimyasal yapısını ve nihai özelliklerini değiştirmesi olabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Bu bulgular ısıl-mekanik çalışma ve TGA analizi ile desteklenerek, daha düşük bir viskoziteye ve aminosilan ile modifiye edilmiş HNT varlığında polimerin bozunma sıcaklıklarında bir azalmaya işaret ettiği sonucuna varılmıştır.

Du ve ark., (2006) yaptıkları çalışmada yeni tipte bir dolgu malzemesi olan HNT'leri polipropilen (PP) matris içerisinde kullanmışlar, nanokompozitleri eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlamışlardır. SEM sonuçları basit bir modifikasyon sonrasında nano-ölçekte HNT'lerin PP matris içerisinde dağıldığını göstermiştir. Ayrıca nanokompozitlerin ısıl kararlılığı HNT'lerin eklenmesiyle oldukça geliştirilmiştir. Aynı zamanda, koni kalorimetrik verileri nanokompozitlerin tutuşabilirliğinde azalma olduğunu göstermiştir. HNT'lerin bileşenlerine ayrışma ürünlerinin bir sonucu olan tuzak mekanizmasının nanokompozitlerin ısıl kararlılığının iyileştirilmesini açıklamak için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Bunun dışında, bu mekanizmanın ısı ve kütle transferi için engel oluşturması ve HNT'lerdeki demir varlığının tutuşabilirliği azaltması ve ısıl kararlılığın iyileştirilmesinden sorumlu olduğu rapor edilmiştir. Bu sonuçlar PP içerisinde HNT'lerin kullanılmasını umut verici kılmakta ve alev geciktirici uygulamalarında potansiyel teşkil ettiğini belirtmiştir.

Bu çalışmada Ling Jiang ve ark., (2014), poliüretan (PU) elastomerleri asit ile işlem görmüş çok duvarlı karbon nanotüpleri ile güçlendirilmiş ve silan ile işlem görmüş haloysit nanotüpleri çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi kullanılarak üretilmiştir. PU kompozitleri FTIR, TEM, TGA ve çekme testleri ile karakterize edilmiştir. Çalışmanın çekme testi sonuçları, tek boyutlu CNT'lerin ve HNT'lerin

sinerjik güçlendirici etkisinin PU kompozitinin tokluk ve mukavemet değerlerini geliştirdiği rapor edilmiştir. Bu yüzden, hibrit HNT/CNT'nin PU elastomerlerinin toklaşmaları ve mukavemet kazanabilmeleri için ideal ajan olarak gösterilebileceği sonucuna varmışlardır.

Lecouvet ve ark., (2012) yaptıkları çalışmada haloysit nanotüpleri kullanarak PP/HNT kompozitlerini eriyik harmanlama yoluyla hazırlamışlardır. PP ve yüzde 8 HNT içeren PP/HNT nanokompozitlerinin ısı davranışları incelendiğinde HNT katkısıyla PP'nin ısıl kararklılığının arttırıldığı sonucuna varmışlardır.

Lecouvet ve ark., (2013) yaptıkları çalışmada polietersülfon (PES)/HNT'den oluşan nanokompozitleri hem eriyik harmanlama yöntemiyle hem de su destekli eriyik harmanlama yöntemini kullanarak üretmişlerdir. Reolojik çalışmalarla birlikte polimer son gruplarının (eCl veya eOH) ve su enjeksiyonunun HNT'lerin dağılma durumuna etkisini değerlendirmek için SEM ve TEM analizleri yapılmıştır. DMA analizi verileri incelendiğinde, dolgunsuz matrise kıyasla haloysit bazlı nanokompozitlerin depolama modulünde önemli bir artış gözlenmiştir.

Bu çalışma ile basit ve düşük maliyetli eriyik harmanlama rotası, gelişmiş ısıl özellik ve mükemmel alev geciktirici davranışı birleştiren yüksek performanslı nanopolimerik malzemelerin gelişiminin önünü açabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Bu çalışmada Lecouvet ve ark., (2011) doğada var olan haloysit nanotüpleri (HNTler) kullanılarak hazırlanan polipropilen (PP)/Haloysit nanokompozitleri birleştirici ajan olarak PP-graft-maleik anhidrid (PP-g-MS) kullanılarak ve kullanılmadan yeni bir "tek aşamalı" su destekli ekstrüzyon işlemi yöntemi ile üretilmişlerdir. PP-g-MA ve/veya su enjeksiyonunun HNT'lerin dağılması ve bu dağılıma bağlı olarak nanokompozitlerin özelliklerine etkisini yapısal olarak incelemek için SEM ve TEM analizlerinin yanı sıra reolojik ve ısıl-mekanik testler de yapılmıştır. En iyi kil dağılımı, birleştirici ajan ve su desteğinin beraber kullanımıyla elde edilmiştir. Isıl kararklılık ve alev geciktiricilik özelliği de ayrıca test edilmiştir. Son olarak, koni kolorimetri sonuçları nanokompozitlerin düşük

tutuşabilirliği sadece su desteği ve PP-g-MA'nın sinerjik etkisiyle sağlandığını göstermiştir. Bu sonuçlar ışığında, bu yeni işlem rotası kullanılarak hazırlanan PP/HNT nanokompozitleri alev geciktirici uygulamaları için ümit verici aday olarak gösterilebileceği sonucuna varmışlardır.

Bu çalışmada Liu ve ark., (2014) ilk olarak polimer nanokompozitlerin oluşturulmasına göre HNTs özellikleri özetlenmiştir. HNTs-polimer nanokompozit özelliklerini özetlemek ve uçak / otomobil sanayi, çevre koruma ve biyomalzeme gibi yüksek performans beklenen potansiyel kompozit uygulamaların geliştirilmesi yönünde tahminlerde bulunulmuştur.

Bu çalışmada Ning ve ark., (2007), Halloysit nanotüpü (HNT) Polipropilen'in(PP) modifikasyonu için kullanmışlardır. HNT nanotüplerinin önce metil, mum yağı, bis-2-hidroksietil, kuaterner amonyum ile yüzey modifikasyonu yapılmış sonrasında PP ile karıştırılmıştır. SEM analizi, PP matrisindeki HNT'lerin dağılımını incelemek için kullanılmıştır. Hazırlanan PP/HNT kompozitlerinin kristalizasyon davranışını incelemek için DSC, polarize ışık mikroskobu (PLM), dinamik erime reometresi ve geniş aç X-ışını kırınımı (WAXD) kullanılmıştır.

Mekanik özellikler Instron ve darbe testleri ile değerlendirilmiştir. SEM sonuçları %10 gibi yüksek kütlece oran ile bile, HNT'lerin PP matris içerisinde iyi dağılım gösterdiğini ve PP ile arayüzey uyumuna sahip olduğunu göstermiştir. DSC verileri incelendiğinde HNT'lerin iyi birer çekirdekleştirme ajanı olduklarını, PP'nin genel kristallendirme hızında ve izotermal kristallenme sıcaklığında artış gözlemlenmiştir. PLM çekirdekleşme ve sferoid'in büyümesinin iki bağımsız süreç olduğunu gösteren sabit bir sferoid büyüme hızı ve verilen izotermal kristallenme sıcaklığında azalan bir sferoid boyutu göstermiştir.

Dinamik erime reometrisinden elde edilen sonuçlar, HNT'lerin çekirdekleşmeyi başlattığı ve PP kristalizasyonunun artmasında çok da fazla etkisinin olmadığını göstermektedir. Ancak, örnekleri hızlıca soğutarak, HNT'lerin PP'nin kristalleşmesi üzerindeki çekirdekleştirici etkisinin kısıtlanmasından dolayı hem saf PP hem de

PP/HNT kompozitleri için nerdeyse sabit sferoid boyutu elde edilebileceği sonucuna varmışlardır. WAXD analizi, HNT'lerin PP'nin kristal formunu verdiğini göstermiştir. HNT'lerin PP matris içerisinde iyi dağılımı ile gözlemlenmiş fakat beklenenin dışında, PP/HNT kompozitlerinin mekanik özelliklerinde herhangi bir artış elde edilememiş ve bunun sabit kristallenme ve PP'nin sferoid boyutunun yanı sıra HNT'lerin uzunluk/çap oranının küçük olmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

Bu makalede Yuan ve ark., (2015) haloysitin özellikleri ve anahtar yapısal karakteristikleri ve onların ilgili uygulamaları derinlemesine gözden geçirilmiştir. Haloysit üzerine araştırmalar, yapı ve morfoloji ve onların değişimleri, tüp yapının oluşumu, fizikokimyasal özellikler ve kimyasal yüzey modifikasyonları ve de haloysit bazlı gelişmiş malzemeler ve bazı ilgili uygulamalarına yer verilmiştir.

Bu çalışmada Choi ve ark., (2012) Nanoparçacıkların kümelenmesi ile özellikle kümelenme sayısının ve boyutlarının polipropilen (PP) ve termoplastik olefin (TPO) nanokompozitlerinin kopma davranışına etkisi incelenmiştir. Dolgu morfolojisi ve bunun çekme kopma tokluğuna etkisine bakılarak enjeksiyon kalıplama akış profillerinin etkisi tartışılmıştır. Nano parçacık dağılımının morfolojik analizleri kırılımsal analiz ile incelenmiş olup, nano parçacık kümelenmesinin kopmanın mikro mekanizmasına olan etkisi de tartışılmıştır.

Zhan ve ark., (2015) yaptıkları çalışmada poliamid 6,6 (PA66) / alüminyum, dietilfosfinat (AlPi) kompozitlerinin ısıl bozunma davranışları ve alev geciktiricilik özellikleri için sinerjik ajan olarak sepiyolitinin etkisini limitli oksijen indeksi (LOI), dikey yakma (UL-94), ısıl bozunma analizi/kızılötesi spektrometri (TG-IR) ve koni kolorimetri kullanarak incelemişlerdir. Morfolojik özellikler ve kalan külün kimyasal kompozisyonu ise SEM, XPS ve FTIR spektraları alınarak incelenmiştir. Sepiyolit miktarının ve örneğin kalınlığının kompozitin tutuşabilirlik ve LOI değerlerinde farklılıklar yarattığını gözlemlemişlerdir. Sepiyolitinin AlPi ile birleşiminin sinerjik etki oluşturarak PA66 malzemesinin alev geciktiricilik verimini arttırdığı sonucuna ulaşmışlardır.

Kömürsü kalıntıların TG-IR ve FTIR testleri, sepiyolit katkısının PA66/AlPi'nin bozunma sürecini değiştirdiğini saptamışlardır. Koni kalorimetre testinin sonuçları, sepiyolit ile birleştirilen AlPi, Isı salım hızı (HRR), toplam ısı bırakma (THR) gibi alev davranışı değişkenlerinin etkisini azaltmış olduğunu göstermiştir. Dijital fotoğraflar ve kömür kalıntılarının morfolojik yapıları sepiyolit yanma sırasında malzeme yüzeyinde yeterli seviyede kompakt ve homojen karakter tabakanın oluşumuna fayda sağladığını göstermiştir. XPS analizi sepiyolit polimerik PA66 malzemelerin alev geciktiriciliğini arttıran ve kömürsü tabakayı güçlendiren malzeme yüzeyindeki alev geciktirici elementlerce zengin kömür tabakasının oluşumunu arttırdığı ve oluşumunu teşvik ettiğini göstermiştir.

Bilotti ve ark., (2009) çalışmalarında mini çift vidalı ekstrüderde eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen poliamid6/sepiyolit kil nanokompozitlerinin morfolojik ve mekanik özelliklerinin yanısıra yarı-kristal matrisin kristal yapısı ve kompozitlerin kristalinitesi açısından karakterize edilmiştir.

Sepiyolit yüzeyindeki Silanol grupları arasındaki güçlü hidrojen bağları ve PA6'nın amid gruplarından dolayı sepiyolit, PA6 da MMT'den çok daha fazla güçlendirici verimine (yüksek etkili en boy oranına) sahip olduğunu ve iyi bir matris dolgusu olduğunu göstermiştir.

Tartaglione ve ark., (2008) sepiyolit esaslı kompozitlerin yapısı ve termal özelliklerini ilişkilendirmek amacıyla sunulmuş ilk makaledir. Kompozitler kütlece yüzde 3'lük kompozisyonlarda saf ve organik olarak modifiye edilmiş sepiyolit kullanılarak iki farklı polimer matris içerisinde, polipropilen (PP) ve poli (bütilen tereftalat) (PBT) Brabender marka iç karıştırıcı içinde hazırlanmıştır. Her iki polimerik matris içinde de çekirdekletirici davranış gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca sepiyolit katalitik etkisine rağmen sepiyolite yüzey modifikasyonu uygulanarak PP'nin ısıl bozulma özellikleri geliştirilmiş ve ısıl oksidasyona karşı yüksek stabilite elde edilmiştir. Diğer taraftan, PBT ısıl davranışları sepiyolit varlığından etkilenmemiştir.

Yu ve ark., (2011) yaptıkları çalışmada Poliimit/sepiyolit nanokompozit filmlerini yerinde polimerizasyon metodu ile hazırlamışlardır. Birçok sepiyolit bileşiminde nanokompozit filmlerin morfolojik, ısı ve mekanik performans ve de su emme kapasitesi sistematik olarak incelenmiştir. Sonuçlar sepiyolit poliiimit matris içerisinde nanometre ölçeğinde homojen olarak dağıldığını göstermiştir. Sepiyolit bu nano dağılımına bağlı olarak, poliamit/sepiyolit nanokompozit filmlerin mekanik özellikleri dramatik artış gösterdiği, zayıf ısı kararlılık gözlenirken ısı genleşme katsayısı ve düşük su emme kapasitesi elde edilmiştir.

Chen ve ark., (2007) Bu çalışmada yerinde polimerizasyon yöntemi kullanılarak sepiyolit/poliüretan nanokompozitleri hazırlanmışlardır. Sepiyolit poliiüretan içerisinde dağılımı ve morfolojik özellikleri XRD, SEM, TEM ve FTIR yardımıyla karakterize edilmiştir. Sonuçlar sepiyolit poliiüretan matris içerisinde nanometre ölçeğinde homojen olarak dağıldığını göstermiştir. Çekme testleri, nanokompozitlerin çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde saf poliüretana nazaran sepiyolit katkısı ile artış olduğunu göstermiştir. TGA analizi nano dolgu eklenmesinin daha fazla ısı kararlılık sağladığını ortaya koymuştur.

Chen ve ark., (2011) yaptıkları çalışmada poliüretan nanokompozitlerini organik olarak modifiye edilmiş sepiyolit (organo-Sp) kullanarak yerinde polimerizasyon yöntemiyle hazırlamışlardır. Kilitler üç farklı organik modifikasyon kimyasalı ile modifiye edilmiştir. Morfolojik özellikler ve kilin poliüretan matris içerisindeki dağılımı SEM, TEM ve FTIR ile karakterize edilirken, organo-Sp'nin çekme özelliklerine, su direncine ve poliüretan'ın şişme özelliklerine etkisi de çalışılmıştır. Sonuçlar organik modifikasyona göre kompozitlerin farklı özellikler gösterdiğini kanıtlamıştır.

Bu makale Zahedi ve ark., (2013) ceviz kabuğu / PP Kompozit ve ahşap unu / PP kompozitlerinin hazırlanmasını ve karakterizasyonunu, ayrıca birbirleriyle kıyaslanmalarını içerir. Kütlece yüzde 0, 3 ve 5 olarak takviye edilen Organo-montmorilonit (OMMT) ve birleştirici ajan olarak kütlece yüzde 4 ve 6 oranlarında kullanılan MAPP'ın mekanik ve fiziksel özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Kompozitler eriyik harmanlama ve sonrasında sıcak pres ile üretilmiştir. Elde edilen kompozitler odun unu özelliklerine kıyasla kabul edilebilir ve benzer özelliklere sahip olmakla beraber, en yüksek mekanik özellikler yüzde 3 oranında organo-kil ve yüzde 6 oranında MAPP eklenmesiyle elde edilmiştir. SEM çalışması ceviz kabuğu ile polimerin iyi etkileşiminin yanı sıra organo-kilin etkileşimi iyileştirdiğini desteklemiştir. TEM çalışması yüzde 3 kil eklenen polimer matris kompozit (PMC) içerisinde silikat katmanlarının daha iyi dağıldığını göstermiştir.

Huang ve ark., (2004) yaptıkları çalışmada montmorilonit ile güçlendirilmiş termoplastik nişasta kompozitleri (MTPSC) eriyik harmanlama yoluyla Montmorilonit (MMT) ve gliserol-plastikleştirilmiş termoplastik nişasta (GTPS) kullanılarak üretilmişlerdir. SEM sonuçlarıyla, MMT'nin GTPS içerisinde homojen şekilde dağıldığını onaylamışlardır.

FT-IR spektraları MMT'nin reaktif hidroksil gruplarının daha düşük dalga sayısına kaydığını gösterirken, MTPSC'de nişasta moleküllerinin C = O grubunun daha yüksek dalga sayısına kaydığını göstermiştir. Bunun, MMT'nin reaktif hidroksil grupları ve nişasta moleküllerinin hidroksil gruplarının arasında oluşturulan hidrojen bağlarından ve MMT ile nişasta molekülleri arasındaki güçlü emilebilirlik işbirliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. MTPSC'nin mekanik özellikleri oldukça arttırılmıştır. XRD analizi ile MMT'nin GTPS'in kristallenmesini kısıtladığı da onaylanmıştır. Diferansiyel ısı analiz (DTA) ve su emme testi MTPSC'nin GTPS'den daha iyi ısı kararlılığına ve su emme kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir.

Long Jiang ve ark., (2007) yaptıkları çalışmada PLA nanokompozitleri nano boyutta çekilmiş kalsiyum karbonat (NPCC) ve organik olarak işlem görmüş montmorilonit (MMT) kili ile eriyik harmanlama yoluyla hazırlanmıştır. PLA/NPCC ve PLA/MMT nanokompozitlerinin Morfolojik, çekme mekanik özellikleri, dinamik mekanik ve reolojik özellikleri, polimer-nanoparçacık etkileşimleri, sertlik mekanizmaları kıyaslanmıştır.

MMT ve NPCC mukavemet, PLA kompozitlerinin modul ve uzamalarında oldukça farklı etkiler göstermiştir. Nanokompozitlerin farklı sertleştirme mekanizmaları ilk önce hem makroskobik hem de mikroskobik gözlemler ile iki tür olarak kanıtlara dayalı şekilde aydınlatılmıştır. Tek eksenli gerilme altında, her iki PLA nanokompozitinde mikro-gözenekler büyük miktarlarda oluşturulmuştur. Özellikle kütlece yüzde 2,5 katkılı MMT içeren PLA/MMT nanokompozitlerdeki mikro boşluklar kayma akması sonucunda oluşurken, PLA/NPCC içerisindeki mikro boşluklar büyük ölçüde yüzey çatlağına sebep olmuştur.



BÖLÜM İKİ

MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Malzemeler

Takviye malzemesi olarak kullanılan doğal killeri; sepiyolit, haloysit ve montmorilonit Eczacıbaşı Esan şirketinden temin edilmiştir. Matris malzemesi olarak ürün kodu D11H95S olan polikaprolakton kopolyester bazlı TPU kullanılmıştır. Şekil 2.1’de kullanılan TPU’nun fiziksel özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Polikaprolaktan kopolyester bazlı TPU.

Ürün	Sertlik	Yoğunluk	Çekme Mukavemeti	Kopma Uzaması	Melting Range
Birimler	-	g/cm ³	MPa	%	°C
D11H95S	94A	1,19	47	478	215-225

2.2 Yöntem

2.2.1 Ekstrüzyon İşlemi

Homojen bir karışım elde edilene kadar uygun miktarlarda karıştırılan kil mineralleri ve TPU çift vidalı ekstrüder cihazı (Şekil 2.1) kullanılarak işlenmiştir.



Şekil 2.1 Çift vidalı ekstrüder cihazı.

Kil mineralleri TPU matris içerisine %1, %3, %5, %7 ve %10'luk konsantrasyonlarda eklenerek kompozit peletlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Ekstrüder kovan sıcaklıkları Şekil 2.2'de gösterildiği gibidir. Vida motoru hızı 190 rpm olarak seçilmiştir.

210 °C	210 °C	225 °C	225 °C	225 °C	225 °C	225 °C	210 °C	160 °C	120 °C	80 °C
Kafa	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1

Şekil 2.2 Ekstrüder kovan sıcaklıkları.

2.2.2 Üretilen Kompozitlerin Kurutulması

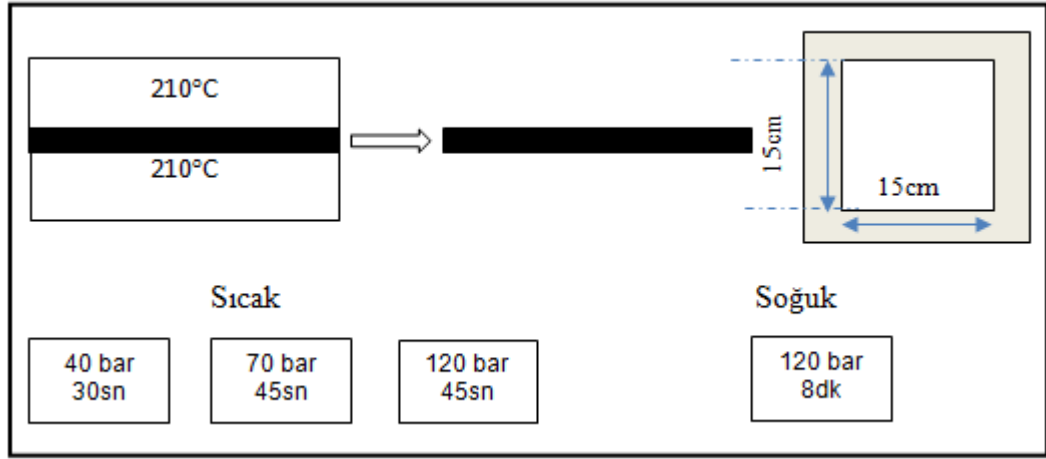
Üretilen kompozitler granül haline getirildikten sonra vakum fırınında 110°C'de iki saat süreyle kurutulmuştur.

2.2.3 Kompozit Plaka Üretimi

Kurutma işleminin ardından sıcak pres kullanılarak kompozit plaka üretimi aşamasına geçilmiştir. Üretilen kompozit peletler sıcak pres (Şekil 2.3) kullanılarak plaka haline getirilecektir. Pres çalışma şartları ve uygulama basıncı Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2. 3 Sıcak pres.



Şekil 2.4 Pres çalışma şartları ve uygulama basıncı.

2.2.4 Karakterizasyon

2.2.4.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR)

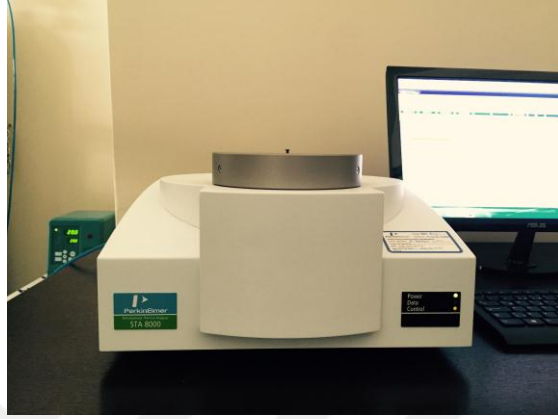
Kil, TPU ve kil katkılı TPU kompozitlerinin FTIR spektroskopisi, zayıflatılmış toplam yansıtma modunda (ATR-IR) Thermo Scientific™ marka FTIR cihazı (Şekil 2.5) kullanılarak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında spektrum taraması yapılmıştır. Spektrumlar, örnek başına 16 taramada ve 4 cm^{-1} çözünürlükte elde edilmiştir.



Şekil 2.5 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR) cihazı.

2.2.4.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)

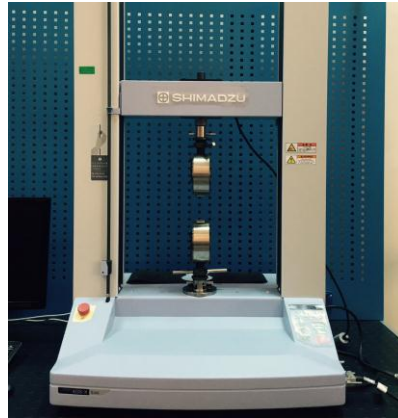
Isıl kütle kaybı analizi (TGA) Perkin Elmer STA 8000 TG/DTA cihazı (Şekil 2.6) kullanılarak oda sıcaklığından 900°C'e kadar 10°C/dakika ile nitrojen atmosferinde yapılmıştır.



Şekil 2.6 Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı.

2.2.4.3 Çekme Testi

Çekme testi numuneleri ISO 527/5A standardına uygun bıçağa sahip kalıp yardımıyla üretilen plakalardan kesilerek elde edilmiştir. TPU ve kil katkılı TPU kompozitlerinin çekme testi SCHIMADZU AGS-X 5kN çekme test cihazı kullanılarak (Şekil 2.7) 200 mm/dakika çekme hızı ile oda sıcaklığında analiz edilmiştir. Çekme testinden daha güvenilir ortalama sonuç ve standart sapma elde etmek adına her kompozit için altı adet numune test edilmiştir. Numunelerin akma mukavemeti, çekme mukavemeti ve kopma uzaması belirlenmiştir.



Şekil 2.7 Çekme test cihazı.

2.2.4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)

Kil minerallerinin ve üretilen polimer kompozitlerin mikroyapısını gözlemek amacıyla JEOL-JJM 6060 SEM cihazı (Şekil 2.8) kullanılmıştır. Numuneler altın ile kaplanmış ve farklı büyütmelerde SEM görüntüleri alınmıştır.



Şekil 2.8 Taramalı elektron mikroskobu(SEM).

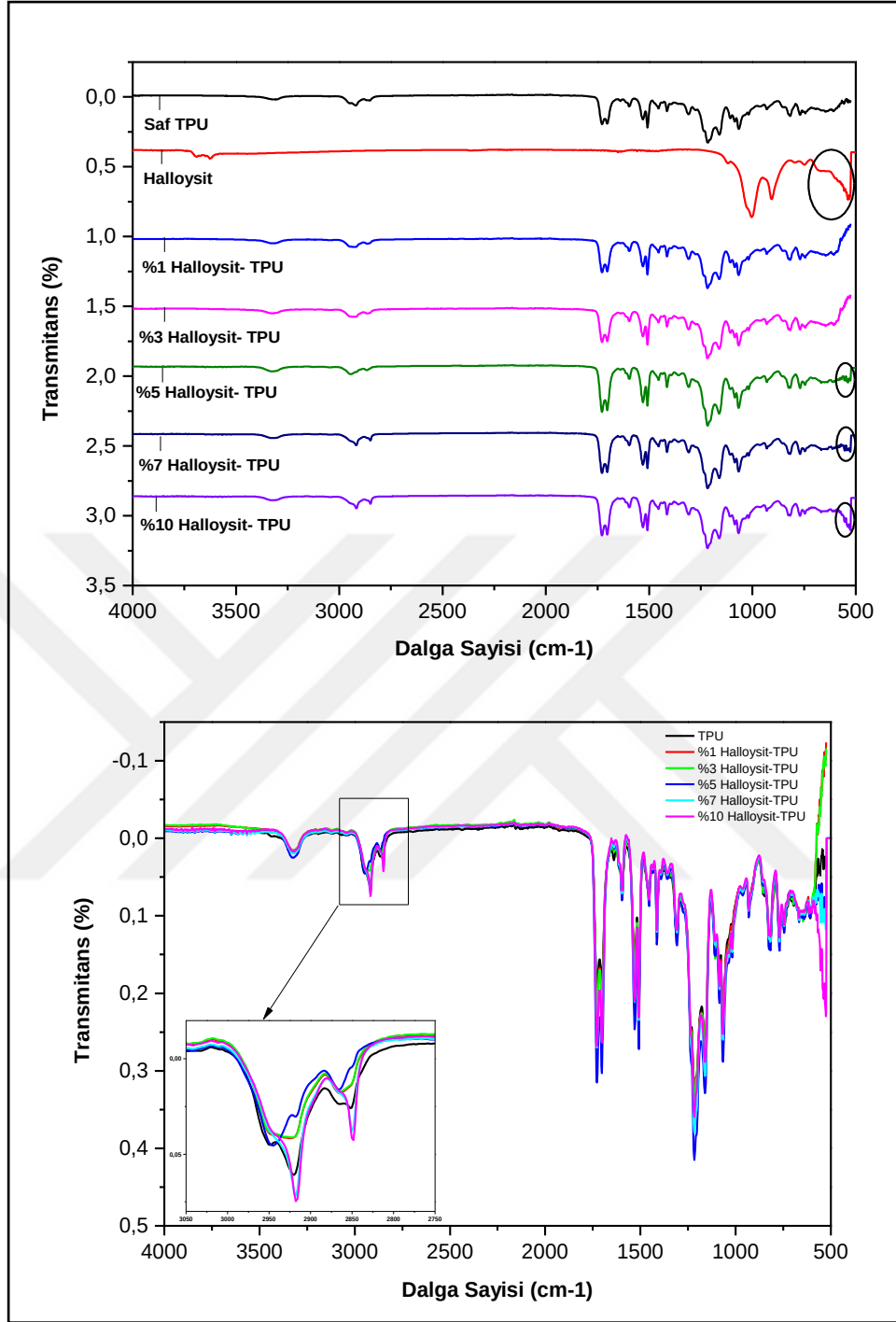
BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

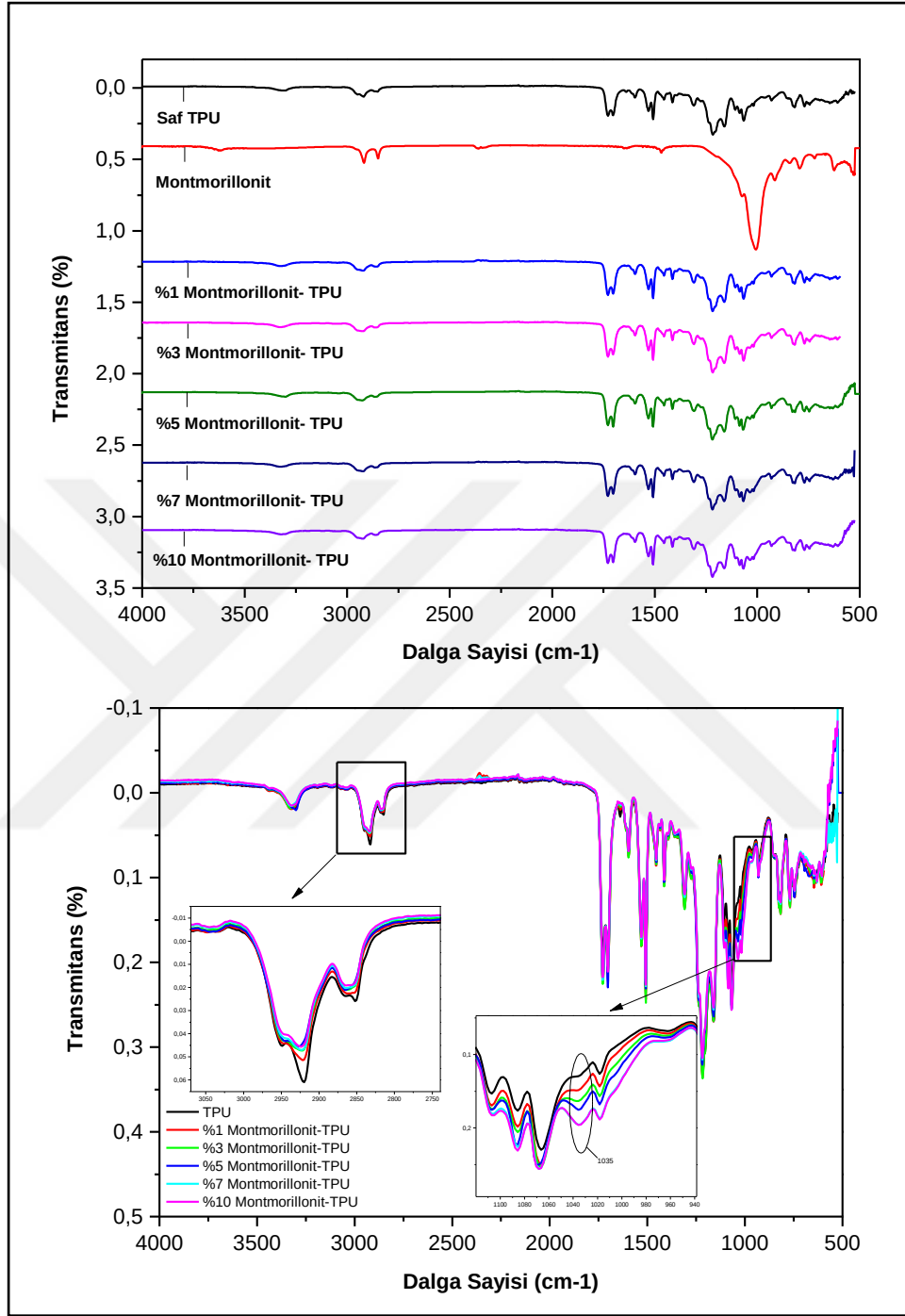
3.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR)

Şekil 3.1’de Kil, TPU ve haloysit katkılı TPU kompozitlerinin FTIR spektrumları gösterilmiştir. Haloysit kilinin FTIR spektrumu ile ilgili olarak; 3626 cm^{-1} civarında görülen bant Haloysit’in iç yüzeyindeki O-H gruplarından kaynaklanan gerilme titreşimini temsil eder. Katmanlar arası su 1652 cm^{-1} pikindeki titreşim ile belirtilmektedir. 1003 cm^{-1} piki Si-O’nun gerilme modunu temsil etmektedir. 912 cm^{-1} de iç yüzeydeki titreşimler OH gruplarından meydana gelmektedir. Literatürde yapılan bir çalışmada HNT tozunun 3621 ve 3694 cm^{-1} dalga numaralarında güçlü 2 pik verdiğini ve bu piklerin OH gruplarının titreşimlerin temsil ettikleri söylenmiştir. Ayrıca 1005 ve 910 cm^{-1} piklerinin sırasıyla Si-O ve Al-OH gruplarındaki gerilmelerden kaynaklandığını belirtilmiştir (Dong ve ark., 2015). 748 cm^{-1} piki ise yüzeydeki hidroksiller ile ilgilidir.

Şekil 3.2’de görüldüğü gibi Montmorilonit kili FTIR spektrumu; 3629 cm^{-1} piki, oktahedral katyonlar tarafından düzenlenmiş hidroksil gruplarının gerilmeleri ile ilgilidir. Literatürde yapılan bir çalışmada (Natkański ve ark., 2012) 3430 cm^{-1} ’de (tabakalı malzeme üzerinde adsorbe edilmiş suyun titreşimleri) görülen OH gerdirme bölgesi 3630 cm^{-1} (oktahedral taraflara dahil edilen Al^{3+} ile smektitler için tipik absorpsiyon) merkezli geniş bir omuz ile gözlenmiştir. Montmorilonit, C-H bükülmesini ifade eden 1475 cm^{-1} pikine de sahiptir. Si-O düzlem içi gerilme modu 1007 cm^{-1} piki verir. Daha düşük frekanslarda, metal-metal hidroksil gruplarının bükülme titreşimi modu ve Mg ve Fe gibi 914 cm^{-1} (AlAlOH) piki gibi az miktardaki metal varlığı hakkında da bilgi veren birçok pik bulunur. 797 cm^{-1} piki numunedeki kuvars varlığından kaynaklanabilir (Tyagi ve ark., 2006).



Şekil 3.1 Halloysit katkılı TPU kompozitlerinin FTIR grafikleri.



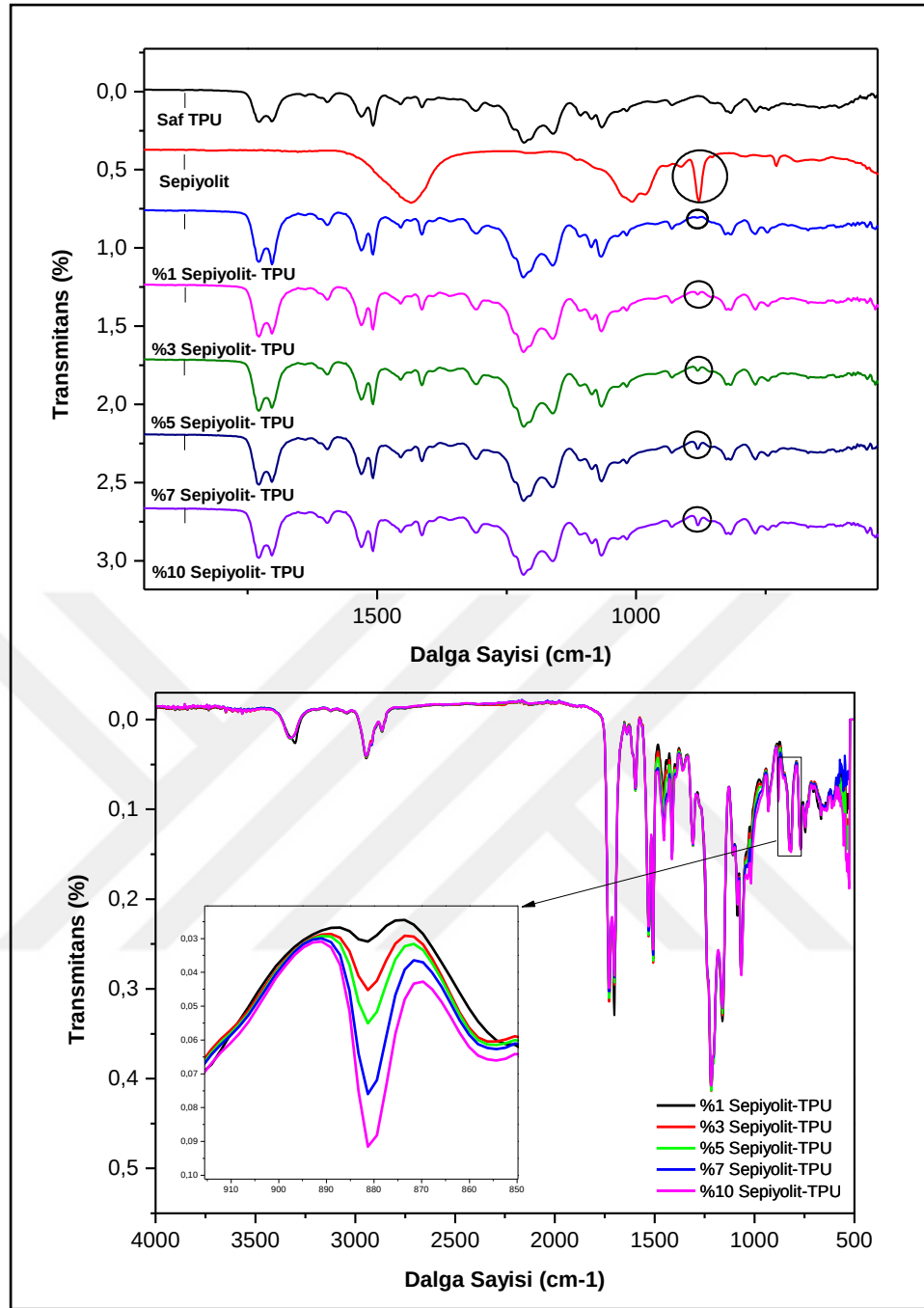
Şekil 3.2 Montmorillonit katkı TPU kompozitlerinin FTIR grafikleri.

Şekil 3.3’de görüldüğü gibi Sepiyolit kili FTIR spektrumunda görülen 3687 cm⁻¹ ve 3818 cm⁻¹, farklı tipteki hidroksil gruplarının titreşimini ifade eden piklerdir. (Vargas ve ark., 2010) yaptıkları çalışmada 3430 cm⁻¹’den 3765 cm⁻¹’e kadar görülen bantlar Mg₃OH ve zeolitik suyun OH gruplarına tekabül ettiğini, 1664 cm⁻¹’de

görülen bant ise zeolitik suyu ve bağlanmış suyu ifade ettiğini belirtmişlerdir. Bunun dışında spektrumda Si-O bantları, 1213 ve 1018 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Alınan FTIR spektrumunda, 1434 cm^{-1} piki OH deformasyon bandını göstermektedir. 1400 cm^{-1} ve 400 cm^{-1} arasındaki bölge silikat minerallerinin karakteristiği ve tipik Si-O gerilme titreşimlerini ve O-H bağlarındaki deformasyon titreşimini ifade etmektedir (Mora ve ark., 2010). Sepiyolit kili ve oluşturulan kompozitler incelendiğinde, Sepiyolit'in Si-O-Si temsilen 878 pikinin %1 katkılı kompozit numunede görünmezken, diğer kompozit numunelerde bantta biraz kaymış olarak 881'de görüldüğü düşünülmektedir. Montmorilonit katkılı kompozitlerin FTIR spektrumlarına bakıldığında, sadece %5 katkılı kompozitin 3300 piki (-OH) verdiği görülmektedir. Ayrıca, Montmorilonit FTIR spektrumunda gözlemlenen Si-O-Si 1035 piki üretilen kompozitlerin spektrumlarında görünür hale gelmiştir.

TPU matris malzemesinin FTIR spektrumuna bakıldığında, literatürde açıklandığı gibi TPU'nun sert katmanlarının içerdiği NH ve C=O grupları birbiriyle etkileşebilir ve bu yapılar moleküller arası hidrojen bağı oluşturabilirler (Jaisankar ve Radhakrishnan, 2000; Wang ve Luo, 2004). Bu yüzden, NH (3500–3000 cm^{-1}) ve C=O (1800–1640 cm^{-1}) gerilme titreşimleri pik değerleri oldukça büyük önem arz eder. NH ve C=O piklerinin ikisi de sırasıyla hidrojen bağlı ve serbest gruplarının üst üste binen piklerine katkıda bulunurlar.

Karbonil absorpsiyonunun iki piki serbest karbonil gerilme titreşimlerini ifade eden 1710 cm^{-1} piki ile hidrojen bağlı olan ise 1730 cm^{-1} piki ile de tanımlanabilir. Kompozit numunelerin FTIR spektrumları incelendiğinde ise C-H gerilme 2849 cm^{-1} piki %7 ve %10 Halloysit katkılı kompozitlerde görünür iken diğer kompozitlerde görülmemektedir.



Şekil 3.3 Sepiyolit katkı TPU kompozitlerinin FTIR grafikleri.

3.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)

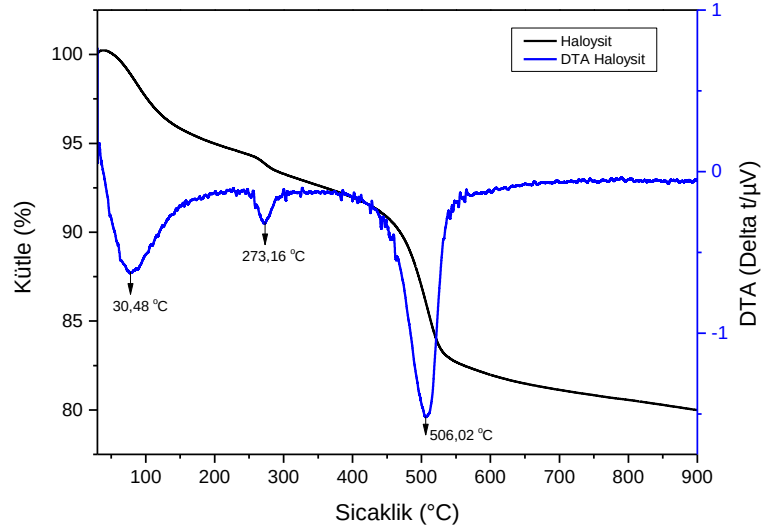
Tablo 3.1’de Haloysit, Montmorilonit ve Sepiyolit killerin TGA analizi sonuçları verilmiştir. Haloysit kilinin diğer killere nazaran 900°C’e kadar toplam kütle kaybı oranı yaklaşık %10 iken, Montmorilonit ve Sepiyolit killerin kütle kayıpları ise yaklaşık %33 olarak bulunmuş olup, kütle kaybı sıcaklıklarında

farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan TGA analizi literatürle benzerlik göstermekte olup, yapılan bir çalışmada (Ling Jiang ve ark., 2014), 800°C'e kadar Halloysit'in %15,1'lik kütle kaybına uğradığı görülmüştür. Halloysit kilinin ısı kararlılığına ilişkin olarak yapılan bir çalışmada (Ismail ve ark., 2008) halloysitin iyi ısı kararlılık ve alev geciktiricilik özelliğinin nanokompozitlerde bozunma ürünlerinin HNT tüplerinin lümen yapısı içinde hapsedilmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Tablo 3.1 Halloysit, montmorilonit ve sepiyolit killerin TGA değerleri.

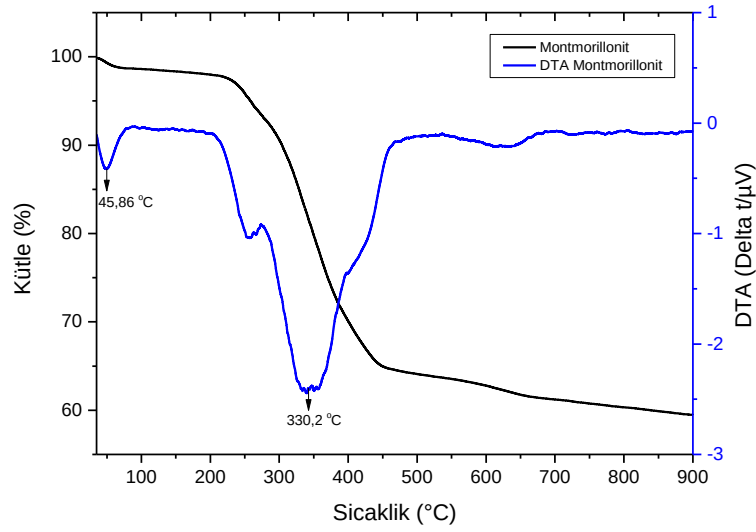
Killer	Bozunma Sıcaklık Aralığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Bozunan Kütle (%)	Kalıntı (%)
Halloysit	30,48-185	30,48	1,9	98,1
	257,6- 284,49	273,16	0,6	97,5
	474,43-506,02	506,02	7,6	89,9
Montmorilonit	42,28-55,47	45,86	1	99
	292,52- 386,54	330,2	30,54	68,46
Sepiyolit	29,30-103,23	29,3	2	98
	648,56-755,7	746,24	30,57	67,43

Şekil 3.4.'te TGA/DTA grafiği verilen Halloysit kilinin 900°C'ye kadar ısı özellikleri incelendiğinde üç basamaklı kütle kaybı davranışı gösterdiği gözlemlenmiştir. Halloysit kilinin kütle kaybı sıcaklık aralıkları incelendiğinde, ilk %1,9'luk kütle kaybının yaklaşık 31°C ve 185°C arasında olduğu, 258°C ve 285°C arasında ikinci kütle kaybının gerçekleştiği, üçüncü ve diğer iki kütle kaybına nazaran çok daha yüksek miktardaki yaklaşık %8'lik kütle kaybının ise 475°C ve 506°C arasında gerçekleştiği bulunmuştur. Literatürde yapılan bir çalışmada HNT'lerin TGA analizi gerçekleştirilmiş, ilk basamaktaki kütle kaybının halloysit taneciklerinin dış yüzeyinde adsorbe olmuş su moleküllerinin ortadan kalkmasından kaynaklandığını, ikinci kütle kaybının halloysitin yapısal tabakasında gerçekleşen ısı su kaybı olduğu ve yaklaşık 426°C'de gözlemlenen bozunmanın ise halloysitin dehidroksilasyonu olduğu belirtilmiştir (Cheng ve ark., 2010). Literatürde yapılan bir başka çalışmada ise (Sánchez-fernández ve ark., 2014) halloysit kilinin 200°C ve 320°C arasındaki kütle kaybı %1,86 olarak kaydedilmiş olup, bu sonucun bulunan TGA verileri ile benzerlik gösterdiği görülmüştür.

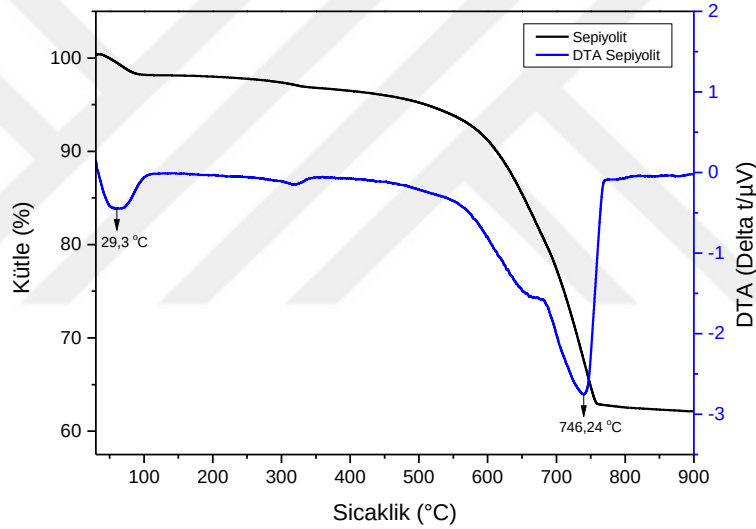


Şekil 3.4 Halloysit kilinin TGA/DTA grafiğı.

Şekil 3.5'te Montmorilonit kilinin TGA/DTA grafiğı verilmiştir. Montmorilonit kili iki basamaklı kütle kaybına sahiptir. Montmorilonit kili yaklaşık 43°C ile 56°C arasında fiziksel suyun uzaklaşmasıyla %1'lik kütle kaybı yaşarken, ikincil kütle kaybı 293°C'den 387°C 'e kadar gerçekleşmektedir. Buna nazaran, Şekil 3.6'da TGA/DTA grafiğı verilen Sepiyolit kili de iki basamaklı kütle kaybına sahip olup, 30°C ile 103°C arasında %2'lik fiziksel su ayrılmakta olup, montmorilonit ve halloysite kıyasla 649°C gibi yüksek bir sıcaklıkla 756°C arasında ikinci kütle kaybı gerçekleştirmektedir. Literatürde yapılan bir çalışmada (Basurto ve ark., 2012) saf sepiyolitın dehidrasyonuna ilişkin sonuçlara ulaşılmış; yapılan çalışmaya benzer şekilde zeolitik suyun buharlaşmasının 25°C ve 125°C arasında gerçekleştiğı, 650°C ve 850°C arasında ise Sepiyolitın dehidroksilasyona uğradığı bulunmuştur.



Şekil 3.5 Montmorillonit kilinin TGA/DTA grafiği



Şekil 3.6 Sepiyolit kilinin TGA/DTA grafiği

Saf TPU'nun TGA verileri incelendiğinde, TPU'nun 336°C'de kütle kaybı yaşamaya başladığı, bozunmanın yaklaşık 384°C'de maksimuma ulaştıktan sonra 421°C civarında sona erdiği ve toplam kütleinin %95'e yakınının kaybedildiği sonucuna varılmıştır.

Haloysit katkıli kompozitlerinin TGA değerleri saf TPU ile birlikte Tablo 3.2'de verilmiştir. Saf TPU'ya Haloysit kili ilavesinin bozunma başlangıç sıcaklığını %1, %3 ve %7'lik kompozitlerde belirli derecede arttırdığı görülürken, %5 ve %10 haloysit katkıli kompozitlerde belirgin farklılık gözlenmemiştir. Bozunan kütle

yüzdelikleri incelendiğinde yaklaşık %95 bozunma kütesine sahip saf TPU'ya Haloysit eklenmesi ile artan Haloysit miktarına bağlı olarak kompozitlerin bozunma kütlelerinde azalma meydana geldiği görülmüştür. Buna bağlı olarak %10 Haloysit katkılı kompozit ısı kararlılığı en yüksek örnek olduğundan saf TPU'ya kıyasla neredeyse 2 katı kalıntı miktarı göstererek kütesinin %11'e varan kısmını koruduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 3.2 Haloysit katkılı kompozitlerin TGA verileri.

Numuneler	Bozunma Sıcaklık Aralığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Bozunma Kütle (%)	Kalıntı (%)
Saf TPU	336,41-421,42	383,96	94,12	5,88
%1 Haloysit-TPU	360,45-437,18	407,92	93,31	6,69
%3 Haloysit-TPU	347,13-432,15	399,8	93,04	9,96
%5 Haloysit-TPU	340,89-422,57	380,77	89,8	10,20
%7 Haloysit-TPU	352,87-408,48	377,06	89,46	10,54
%10 Haloysit-TPU	339-410,94	376,64	88,06	11,94

Montmorilonit katkılı kompozitlerin TGA verileri Tablo 3.2'de verilmiştir. Montmorilonit katkılı kompozitlerin bozunma sıcaklık aralıkları incelendiğinde saf TPU'ya nazaran kompozitlerin bozunmaya başladıkları sıcaklıklarda artma gözlemlenmiştir. Literatürde yapılan bir çalışmada Montmorilonit katkısı ile üretilen PP kompozitlerin, saf matris malzemesine kıyasla ısı kararlılığının daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır (Fitaroni ve ark., 2015).

Tablo 3.3 Montmorilonit katkılı kompozitlerin TGA verileri.

Numuneler	Bozunma Sıcaklık Aralığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Bozunma Kütle (%)	Kalıntı (%)
Saf TPU	336,41-421,42	383,96	94,12	5,88
%1Montmorilonit -TPU	348,16-420,6	389,54	93,99	6,01
%3Montmorilonit -TPU	339,64-430,88	385,18	91,63	8,37
%5Montmorilonit -TPU	347,96-438,36	386,60	90,69	9,31
%7Montmorilonit -TPU	349,77- 427,05	386,03	88,11	11,89
%10Montmorilonit -TPU	345,9-436,97	398,32	88,9	12,01

Sepiyolit katkılı kompozitlerin TGA verileri Tablo 3.3'de verilmiştir. Polimer matris içerisine sepiyolit katkısı eklendiğinde kompozitlerin kütle kaybı değerleri, bozunmaya başlama sıcaklıkları ve maksimum bozunma sıcaklıklarında azalma meydana geldiği görülmüştür. Bu azalma %5 sepiyolit katkılı kompozit dışında

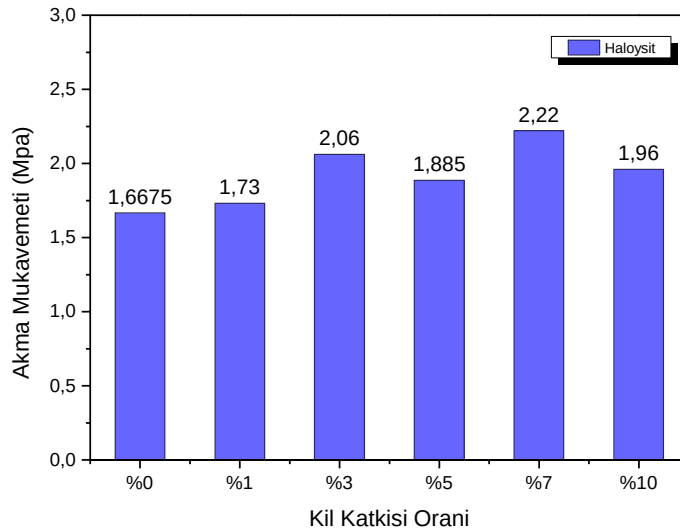
belirli bir düzen göstermiştir. %5 sepiyolit katkıli kompozitteki sapmanın TGA analizi için mg mertebesinde numune kullanıldığından analiz grubundan alınan örneklerin bütünü temsil etmeme olasılığından kaynaklandığı düşünülmüş ve analizin tekrarlanarak sonuçların doğrulanması gerektiğine karar verilmiştir.

Tablo 3.4 Sepiyolit ve Sepiyolit katkıli kompozitlerin TGA verileri.

Numuneler	Bozunma Sıcaklık Aralığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Bozunan Kütle (%)	Kalıntı (%)
Saf TPU	336,41-421,42	383,96	94,12	5,88
%1Sepiyolit -TPU	367,71-432,15	406,23	93,27	6,73
%3Sepiyolit -TPU	356,34-413,37	388,82	92,2	7,8
%5Sepiyolit -TPU	368,83-410,27	395,88	91,73	8,27
%7Sepiyolit -TPU	348,98-395,93	376,3	90,88	9,12
%10Sepiyolit -TPU	350,75-402,35	380,9	90,84	9,16

3.3 Çekme Testi

Saf TPU ve Haloysit katkıli kompozitlerin Akma Mukavemeti Değerleri Şekil 3.7’de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, Haloysit katkısının saf TPU’nun akma mukavemeti değerini az da olsa arttırmış olduğu görülse de, genel itibariyle akma mukavemeti değerleri aynı seviyededir.

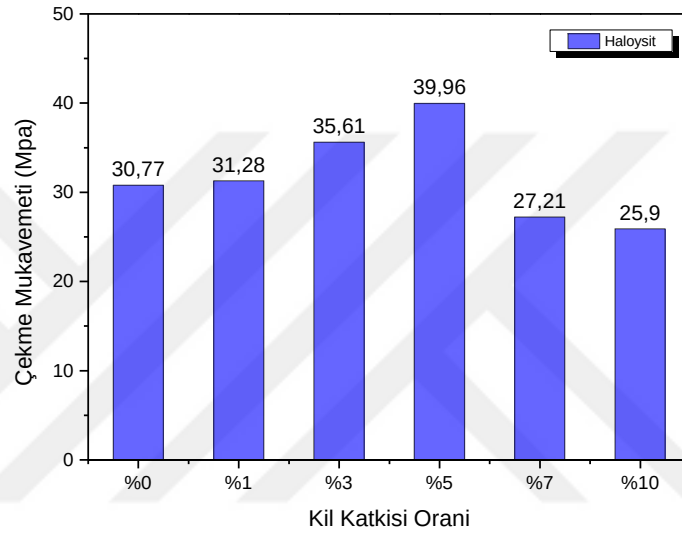


Şekil 3.7 Saf TPU ve haloysit katkıli kompozitlerin akma mukavemeti değerleri.

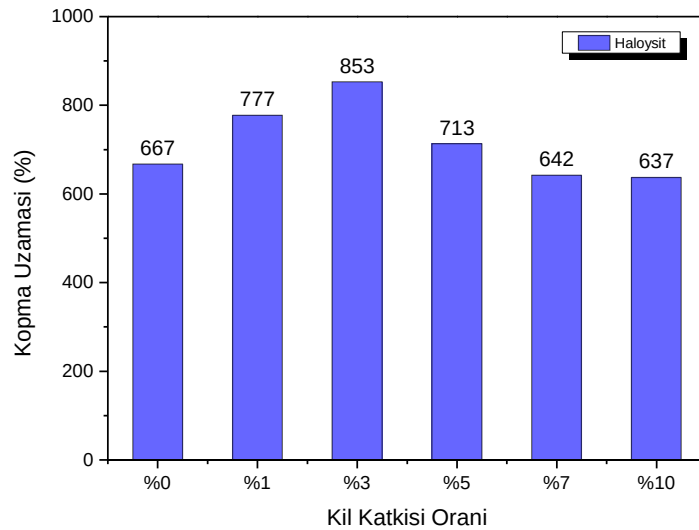
Saf TPU ve Haloysit katkıli kompozitlerin çekme mukavemeti ve kopma uzama değerleri sırasıyla Şekil 3.8 ve Şekil 3.9’da gösterilmiştir. Çekme mukavemeti ve

kopma uzaması değerleri incelendiğinde, %1 ve %3 Halloysit katkılı kompozitlerin Halloysit konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir.

Literatür incelendiğinde yapılan bir çalışmada (Ismail ve ark., 2008) EPDM matrisi içerisine HNT eklenmesiyle çekme dayanımında artış olduğunu ve bu artışı çoğunlukla HNT’lerin matris içerisinde gösterdiği iyi dağılıma ve HNT ve EPDM arasındaki intertübüler etkileşimlere bağlamıştır.



şekil 3 8 Saf TPU ve halloysit katkılı kompozitlerin çekme mukavemeti değerleri.

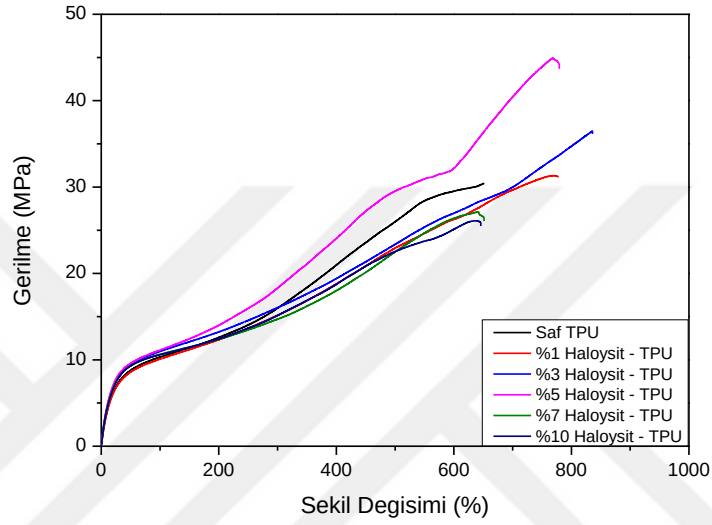


şekil 3.9 Saf TPU ve halloysit katkılı kompozitlerin kopma uzaması değerleri.

%3’ten daha yüksek Halloysit konsantrasyonlarında %5 Halloysit konsantrasyonu dışında ise hem kopma uzaması hem de çekme mukavemeti değerlerinde azalma

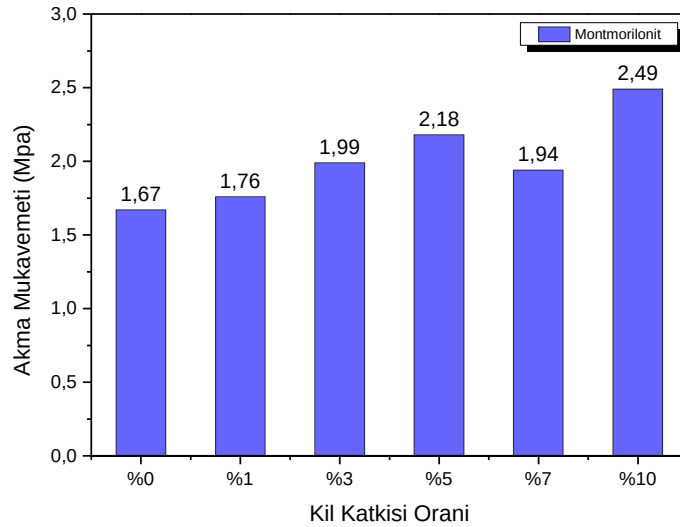
meydana gelmiştir. Bu düşüşün sebebi olduğu düşünülen topaklanma ve matris içerisinde kötü dağılım, SEM görüntüleri incelendiğinde öngörölmüş olup mekanik test sonucu ile doğrulanmıştır.

Saf TPU ve haloysit katkılı kompozitlerin gerilme - şekil değişimi grafikleri Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10 Saf TPU ve haloysit katkılı kompozitlerin gerilme - şekil değişimi grafikleri

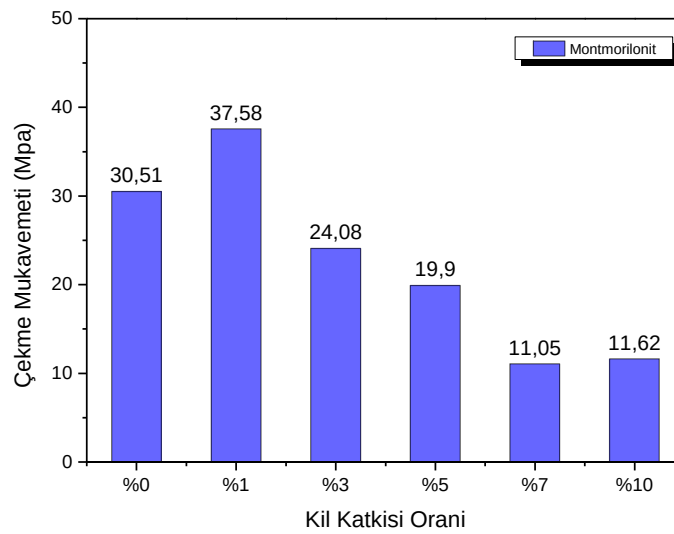
Saf TPU ve montmorilonit katkılı kompozitlerin Akma Mukavemeti Değerleri Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Montmorilonit katkılı kompozitlerin akma mukavemeti değerleri saf TPU'nun akma mukavemetine göre göreceli olarak arttığı görölmüştür.



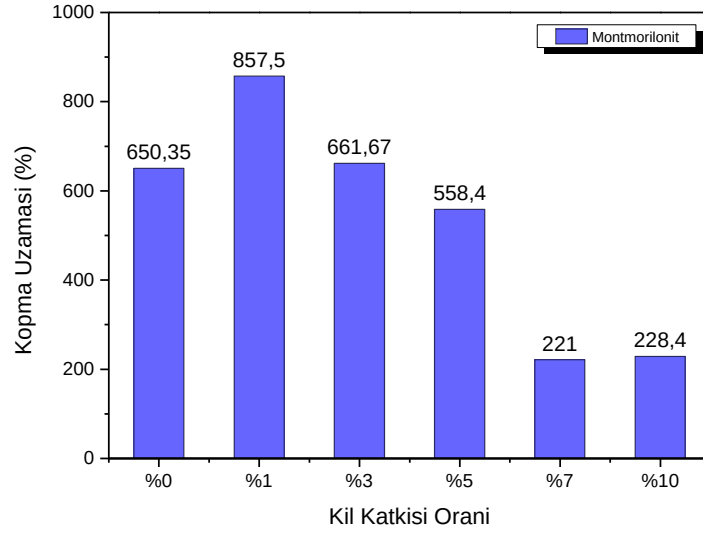
Şekil 3.11 Saf TPU ve montmorilonit Katkılı Kompozitlerin çekme mukavemeti değerleri.

Saf TPU ve montmorilonit katkılı kompozitlerin çekme mukavemeti ve kopma uzama değerleri sırasıyla Şekil 3.12 ve Şekil 3.13’de gösterilmiştir. Test sonuçları incelendiğinde %1 Montmorilonit katkısı ile saf TPU’nun çekme mukavemeti ve kopma uzaması değerlerinde belirgin bir artış meydana geldiği görülmüştür. Literatürde yapılan bir çalışmada MMT’nin düşük miktarda eklenmesinin PVA matrisinin sünekliğini arttırdığı sonucuna varılmıştır (Ali ve ark., 2013). %3 ve üzeri Montmorilonit konsantrasyonlarında ise artan katkı miktarına bağlı olarak kopma uzaması ve çekme mukavemeti değerlerinde düşüş yaşandığı gözlemlenmiştir. Literatürdeki bir başka çalışmaya göre ise PMMA içerisine %3 ve %5 yüzdeliklerden fazla MMT ilavesiyle nanokompozitlerin çekme dayanımında azalma olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonucun ise MMT’nin PMMA içerisinde iyi dağılım göstermemesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Chang ve Lee, 2015).

Ayrıca literatürde, MMT’nin 1,5 phr’dan düşük konsantrasyonlarda eklenmesinin kompozitlerin çekme dayanımını arttırdığı görülmüş, bu sonucun MMT’nin hidrofilik yüzeyinde bulunan hidrojen bağları ile polimer matrisin güçlü bağlanmasından kaynaklanabileceği öngörülmüştür. Ancak MMT’nin 2,5’ten yüksek konsantrasyonlarında polimer matris içerisinde MMT’nin kötü dağılım göstermesiyle ve bunun bir sonucu olarak kümelenmenin (topaklanmanın) yarattığı stres konsantrasyona sebep olduğu düşünülmüştür (Bee ve ark., 2014).

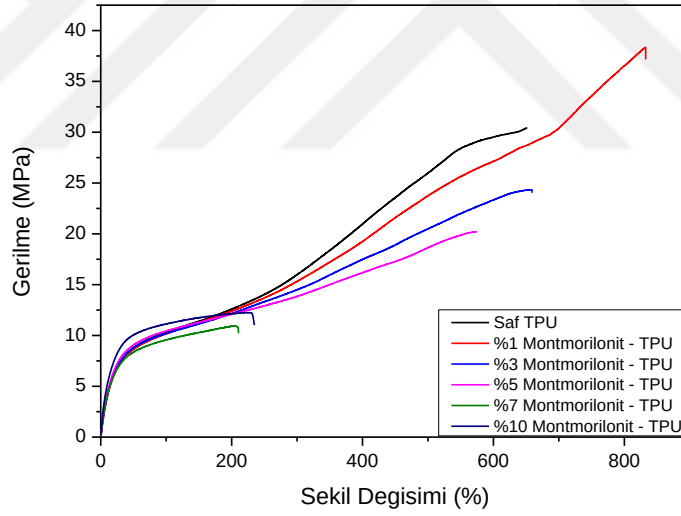


Şekil 3.12 Saf TPU ve montmorilonit katkılı kompozitlerin çekme mukavemeti değerleri.



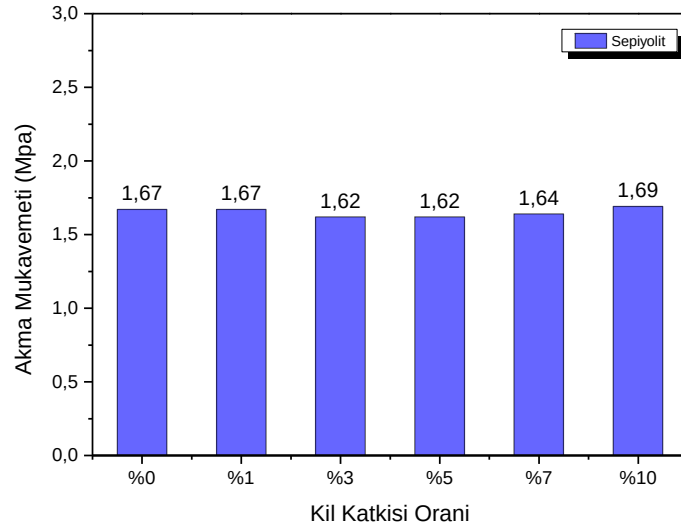
Şekil 3.13 Saf TPU ve montmorilonit katkıli kompozitlerin kopma uzaması değerleri.

Saf TPU ve montmorilonit katkıli kompozitlerin gerilme - şekil değişimi grafikleri Şekil 3.14'te gösterilmiştir.



Şekil 3.14 Saf TPU ve montmorilonit katkıli kompozitlerin gerilme - şekil değişimi grafikleri

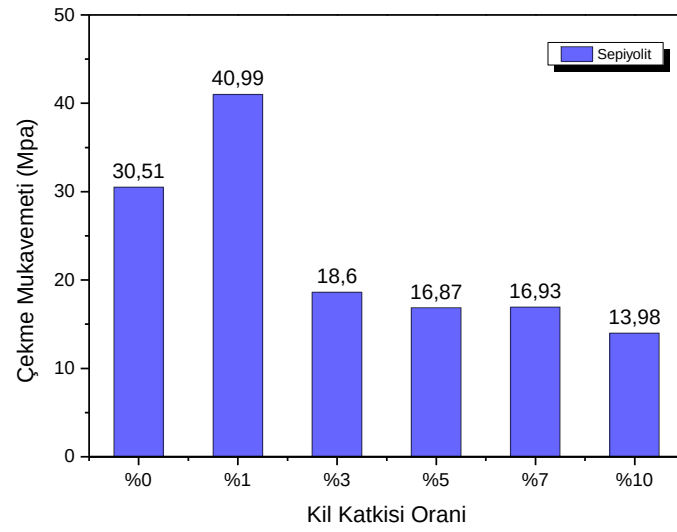
Saf TPU ve sepiyolit katkıli kompozitlerin Akma Mukavemeti Değerleri Şekil 3.15'de gösterilmiştir. Sepiyolit katkıli kompozitlerin akma mukavemeti değerlerinde kayda değer bir farklılık olmadığı görülmüştür.



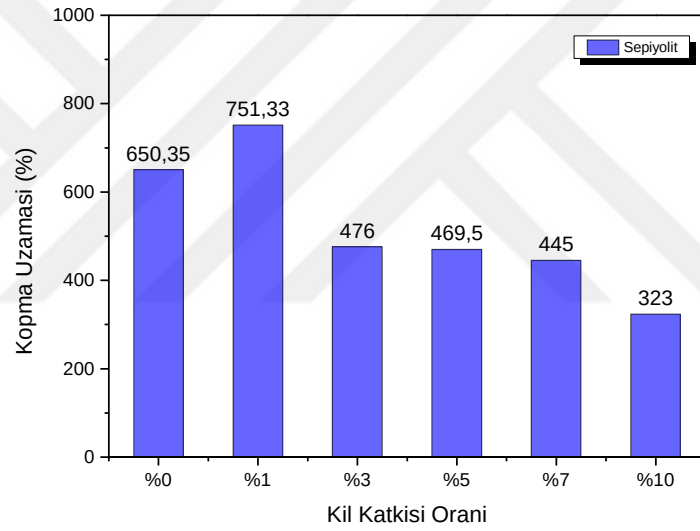
Şekil 3.15 Saf TPU ve sepiyolit katkılı kompozitlerin akma mukavemeti değerleri.

Saf TPU ve sepiyolit katkılı kompozitlerin çekme mukavemeti ve kopma uzama değerleri sırasıyla Şekil 3.16 ve Şekil 3.17’de gösterilmiştir. Test sonuçları incelendiğinde %1 Sepiyolit katkısı ile saf TPU’nun çekme mukavemeti ve kopma uzaması değerlerinde belirgin bir artış meydana geldiği görülmüştür. Literatürde çekme mukavemetinde meydana gelen bu artışın sebebinin sepiyolitın sahip olduğu çok yüksek boy/en oranından kaynaklandığına değinilmiştir (Bidsorkhi ve ark., 2014). %3 ve üzeri Sepiyolit konsantrasyonlarında ise Sepiyolit miktarının artmasına bağlı olarak kopma uzaması ve çekme mukavemeti değerlerinde artan katkı miktarına bağlı olarak keskin bir düşüş yaşandığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşün, iğnesel yapıya sahip olan sepiyolit kilinin TPU matris içerisindeki dağılımının sonucu olarak matris malzemesi içerisinde oluşturduğu yüksek enerjili bölgelerde meydana getirdiği gerilme yığılmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Literatürde bir çalışmada, %8’den az konsantrasyonlarda saf RC filme nazaran çekme dayanımında artış olsa da, %8’lik Sepiyolit eklentisinin RC filminin çekme dayanımını azalttığı ve sebebinin dağılımın kötü olmasından kaynaklandığı söylenmiştir. %8’lik Sepiyolit katkısına kadar üretilmiş kompozitlerde çekme dayanımının artması yalnızca dağılıma değil, aynı zamanda sepiyolitın en/boy oranına, yüksek rijitlik özelliğine ve aynı zamanda polimer matris ile sepiyolit nanoliflerinin arasındaki güçlü etkileşime bağlı olabileceği de öngörülmüştür (Soheilmoghaddam ve ark., 2014).

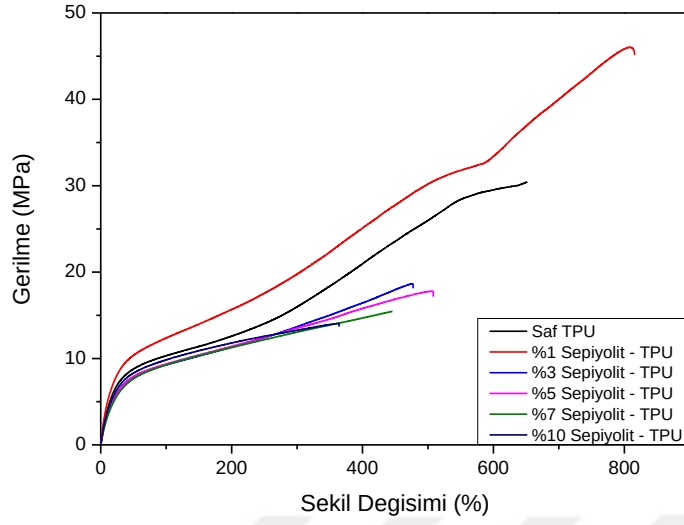


Şekil 3.16 Saf TPU ve sepiyolit katkıli kompozitlerin çekme mukavemeti değerleri.



Şekil 3.17 Saf TPU ve sepiyolit katkıli kompozitlerin kopma uzaması değerleri.

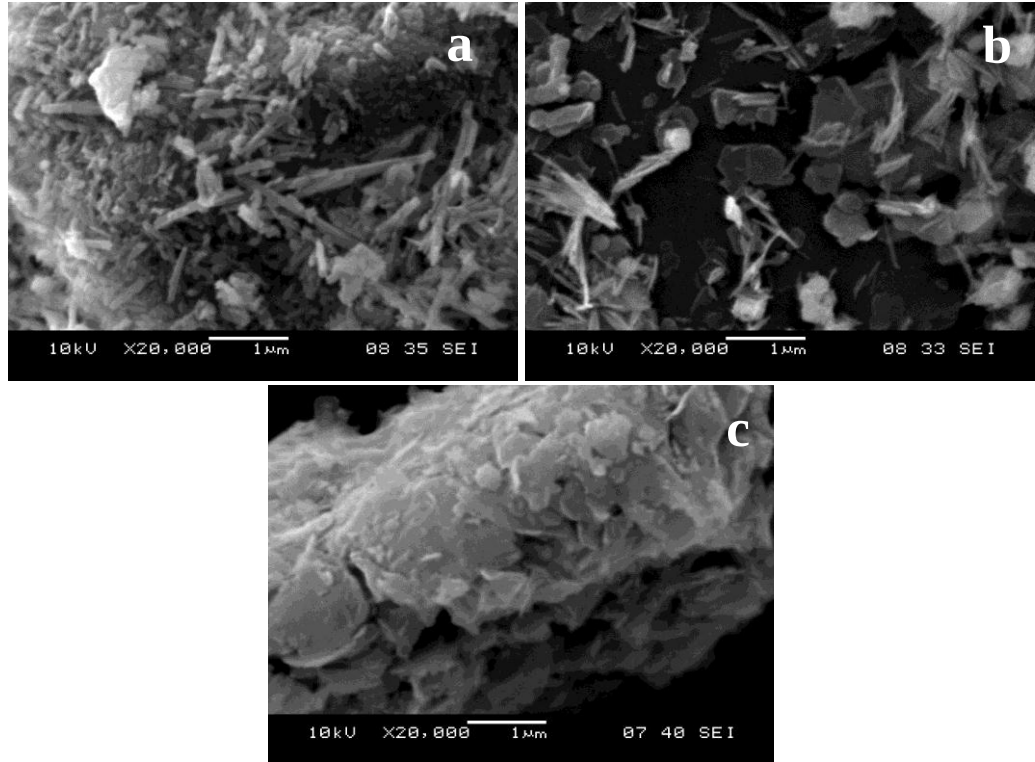
Saf TPU ve montmorilonit katkıli kompozitlerin gerilme - şekil değişimi grafikleri Şekil 3.14'te gösterilmiştir.



Şekil 3.18 Saf TPU ve sepiyolit katkılı kompozitlerin gerilme - şekil değişimi grafikleri

3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)

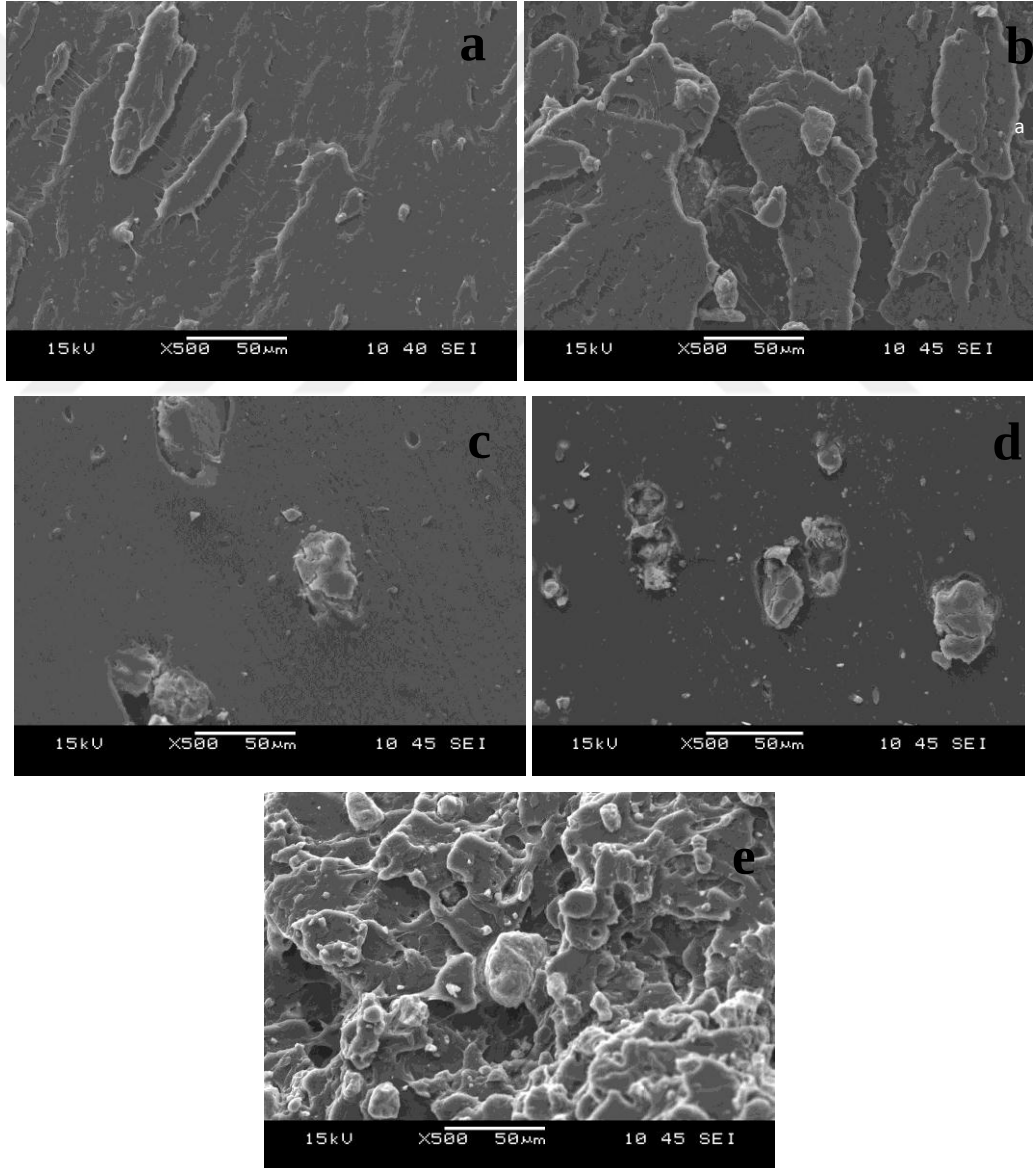
Halloysit, montmorilonit, sepiyolit killерinin SEM görüntüleri Şekil 3.19'da gösterilmiştir.



Şekil 3.19 a) Halloysit, b) Montmorilonit c) Sepiyolit killерinin SEM görüntüleri.

SEM görüntüleri incelendiğinde haloysit kilinin literatüre benzer şekilde tüp formunda bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Sepiyolit kilininin SEM görüntüleri iğnesel bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Motmorillonit kilinin SEM görüntüleri incelendiğinde tabakalı bir yapıya sahip olduğu fakat modifikasyon işlemi olmaksızın kullanıldığı tabakaların ayrılmadığı görülmektedir. Tane boyutu dağılımları göz önüne alındığında montmorillonit kilinin sepiyolit ve haloysit kiline oranla daha homojen olduğu görülmektedir.

Haloysit katkılı kompozitlerin çekme testi sonrasında kopma yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 3.20'de verilmiştir.

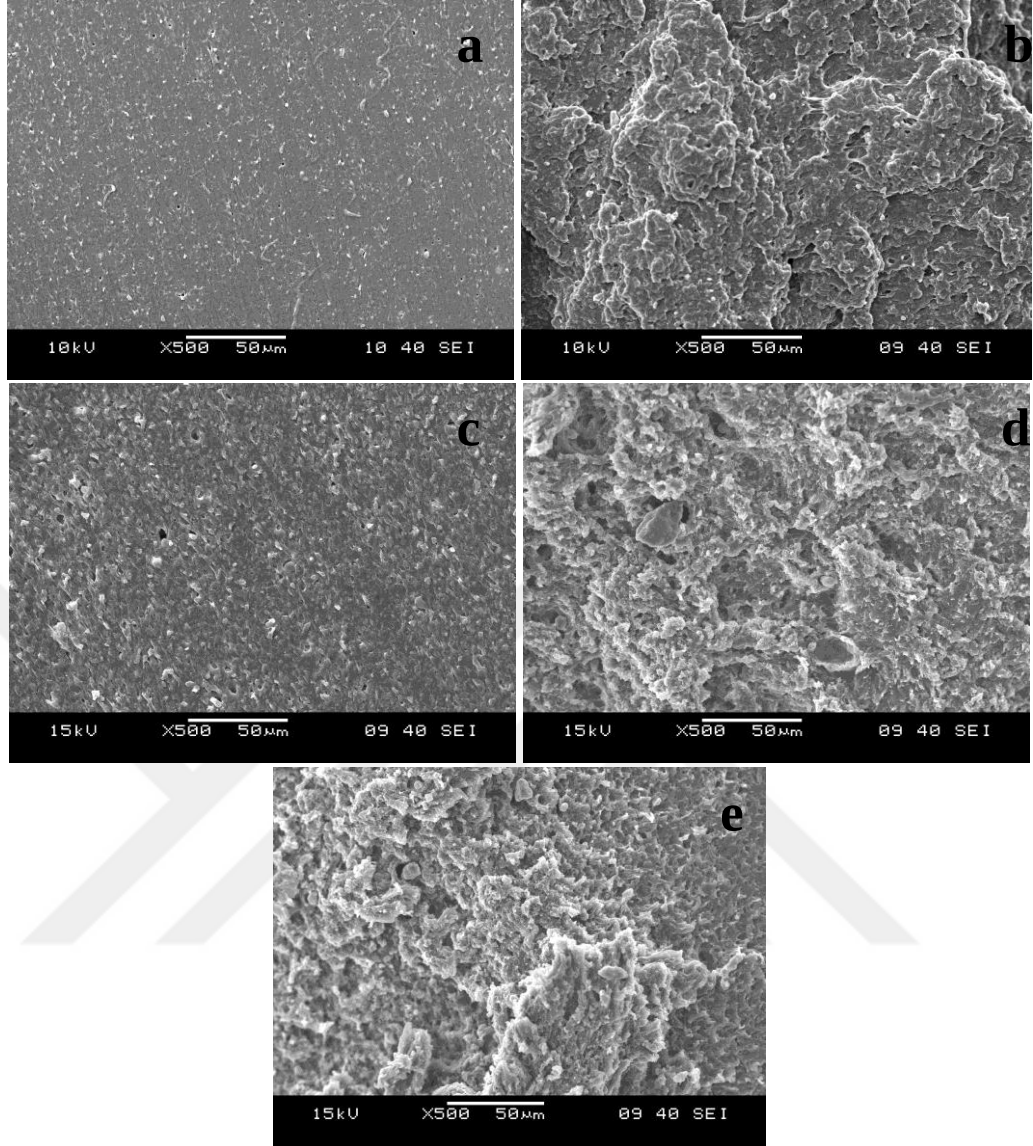


Şekil 3.20 a) %1, b) %3, c) %5, d) %7 ve e) %10 Haloysit katkılı kompozitlerin SEM görüntüleri.

Görüntüler incelendiğinde katkı miktarı arttığında polimer matris içerisindeki kil minerali dağılımının gözle görülür bir şekilde arttığı görülmüştür. Haloysit katkılı kompozitlerin SEM görüntüleri incelendiğinde kil partiküllerinin polimer matris ile uyumlu bir şekilde dağılım gösterdiği görülmüştür. Katkı miktarının %5'i aştığı durumlarda ise kil partiküllerinin topaklandığı ve kil/matris ara yüzey uyumluluğunun azaldığı ve buna bağlı olarak da malzemenin mekanik özelliklerinde azalma meydana geleceği öngörülmüştür.

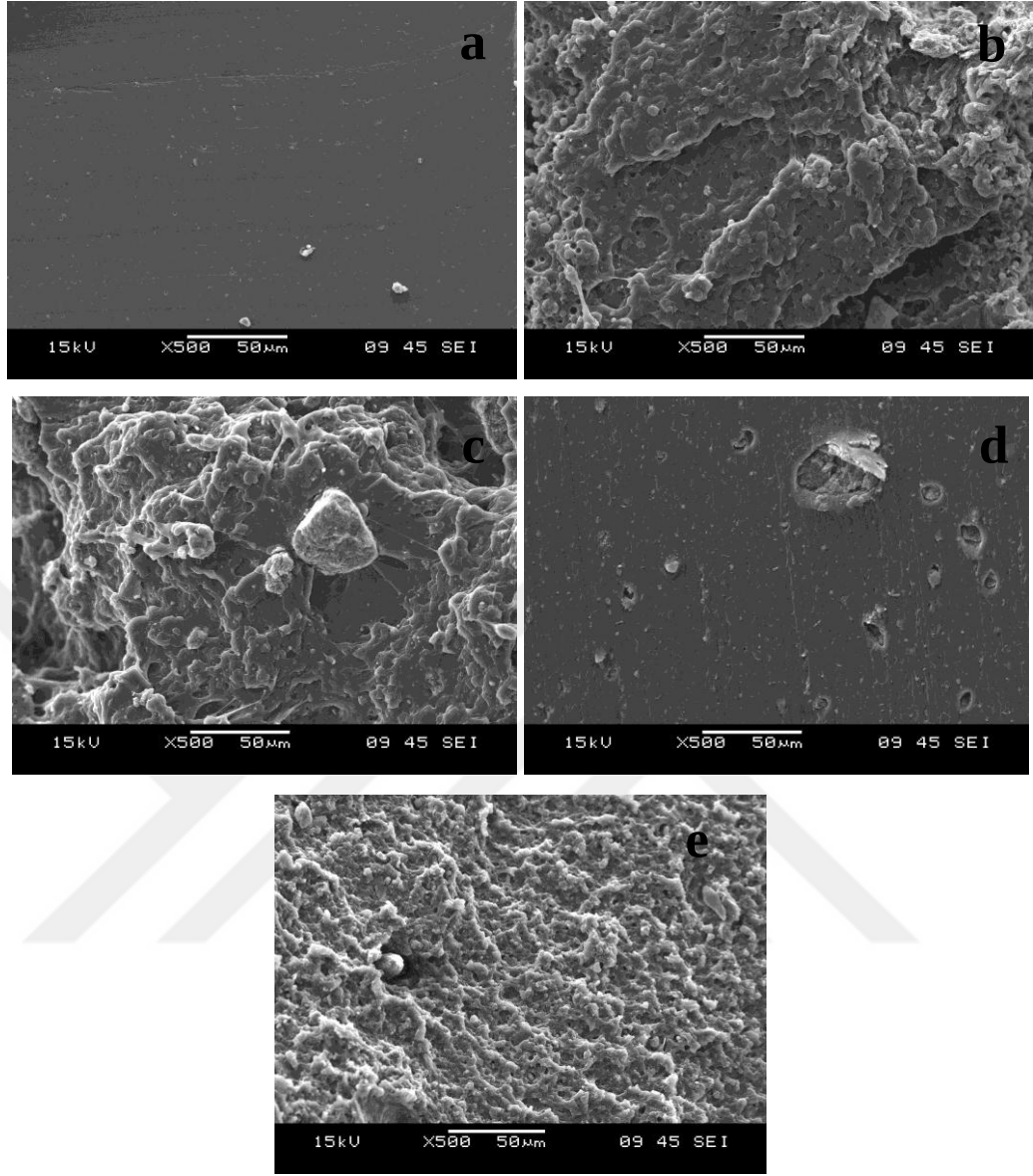
Montmorilonit katkılı kompozitlerin çekme testi sonrasında kopma yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 3.21'de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde katkı miktarı arttığında polimer matris içerisindeki kil minerali dağılımda belirgin bir fark görülememiştir. Fakat %5 ve üzeri katkı oranlarında montmorilonit partikül boyutunun büyüdüğü görülmüştür. Bu büyümeye artan katkı miktarına bağlı olarak kil partiküllerinin topaklanma ihtimalinin sebep olduğu düşünülmüştür. Haloysit kompozitlerine benzer şekilde kil katkısının topaklanması sebebiyle malzemenin mekanik özelliklerinde azalma meydana geleceği öngörülmüştür.

Literatürde, %5 MMT katkısı içeren kompozitlerin polimer matris içerisinde iyi dağılım gösterdiği, ancak bu katkı miktarının üzerindeki MMT konsantrasyonlarında matris içerisinde topaklanma davranışı gösterebileceğini öngörmüştür (Chang ve Lee, 2015). Yüksek oranlarda MMT katkısı ilave edildiğinde MMT partikülleri matris malzemesi içerisinde homojen olmayan bir dağılım gösterdiğinden topaklanma eğilimindedir. Topaklanma etkisi %1'in üzerindeki MMT konsantrasyonlarında net olarak kendini belli etmiş ve çekme mukavemeti değerlerinde azalmaya sebep olmuştur. Literatürde yapılan çalışmada (Bee ve ark., 2014) benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 3.21 a) %1, b) %3, c) %5, d)%7 ve e)%10 Montmorilonit katkılı kompozitlerin SEM görüntüleri.

Sepiyolit katkılı kompozitlerin çekme testi sonrasında kopma yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 3.22'de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde katkı miktarı arttığında polimer matris içerisindeki kil minerali dağılımının gözle görülür bir şekilde arttığı görülmüştür.



Şekil 3.22 a) %1, b) %3, c) %5, d)%7 ve e)%10 Sepiyolit katkıli kompozitlerin SEM görüntüleri.

%3 ve üzeri katkı oranlarında kil partiküllerinin topaklandığı ve kil/matris ara yüzey uyumluluğunun azaldığı ve polimer matris içerisinde büyük çukurcuklar meydana getirdiği bu çukurcuklarında malzeme içerisinde gerilimce yoğun kısımlar oluşturduğundan malzemenin mekanik özelliklerinde kayda değer bir azalma meydana geleceği öngörülmüş olup yapılan çekme testi ile bu durum desteklenmiştir. Literatürde yapılan bir çalışmanın SEM analizinde homojen dağılım göstermeyen topaklanmış sepiyolit kil dağılımının oldukça kötü olduğunu göstermiştir. (Tartaglione ve ark., 2008).

BÖLÜM DÖRT

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Üretilen kompozit malzemelerin ve killerin FTIR analizi sonuçları incelendiğinde katkı malzemeleri olan sepiyolit, haloysit ve montmorilonit killerin matris malzemesi olan TPU ile etkileşim içine girdiği sonucuna varılmıştır. Bu durum kompozit malzeme üretimi sonucunda elde edilmesi istenen matris/takviye malzemesi uyumu ve hem matris hem de takviye malzemesinin özelliklerini koruması gibi özellikleri destekler niteliktedir.

Matris malzemesi olan TPU'nun ısı kararlılık özelliklerinin takviye malzemeleri olan sepiyolit, haloysit ve montmorilonit killerin yapıda bulunma oranlarına bağlı olarak değiştiği sonucuna varılmıştır. Haloysit katkılı kompozitlerin ısı analizleri sonucunda TPU'nun ısı özelliklerindeki en yüksek artışın %1 oranında haloysit kili ilavesi ile olduğu sonucuna varılmıştır (Tablo 3.2). Bu durumda TPU'nun bozunma başlangıç sıcaklığında yaklaşık %7'lik bir artış elde edilmiştir. Artan haloysit miktarlarına bağlı olarak TPU'nun ısı özelliklerinde farklı sonuçlar elde edilmiş ve TPU'nun ısı özelliklerinin artan haloysit konsantrasyonlarından bağımsız olduğu sonucuna varılmıştır.

Montmorilonit katkılı kompozitlerin ısı analizleri sonucunda montmorilonit katkısının TPU'nun ısı özelliklerini az da olsa iyileştirdiği fakat kayda değer bir artış meydana getirmediği sonucuna varılmıştır (Tablo 3.3).

TPU'nun ısı özelliklerindeki en yüksek iyileştirmenin sepiyolit katkısı ile elde edildiği sepiyolit katkılı kompozitlerin ısı analizleri sonucunda anlaşılmıştır. Özellikle %1 sepiyolit katkısı ile katkısız TPU'nun bozunma başlangıç sıcaklığında yaklaşık %10'luk bir artış elde edilmiştir (Tablo 3.4).

Üretilen kompozit malzemelerin çekme testi analizleri sonucunda haloysit katkılı kompozitlerin mekanik özelliklerinin %5 haloysit katkısına kadar haloysit konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığı sonucuna varılmış ve %5 haloysit

katkısı ile katkısız TPU'nun çekme mukavemeti değerinde yaklaşık %30'luk bir artış elde edilmiştir.

Montmorilonit katkılı kompozitlerin çekme testi analizleri sonucunda katkısız TPU'nun mekanik özelliklerinin %1 montmorilonit katkısı ile çekme mukavemeti değerinde yaklaşık %23 oranında arttığı, %3 ve üzeri montmorilonit katkılarında ise artan montmorilonit konsantrasyonuna ters orantılı olarak azaldığı görülmüştür.

Sepiyolit katkılı kompozitlerin çekme testi analizleri sonucunda katkısız TPU'nun mekanik özelliklerinin %1 sepiyolit katkısı ile çekme mukavemeti değerinde yaklaşık %35 oranında arttığı, %3 ve üzeri sepiyolit katkılarında ise katkısı TPU'nun mekanik özelliklerinde keskin bir düşüş olduğu görülmüştür.

Elde edilen sonuçların ışığında katkısız TPU'ya düşük konsantrasyonlarda farklı kil takviye malzemeleri ilave edilmesi ile özelliklerinde bir iyileştirme sağlanmıştır. Fakat takviye malzemesi miktarının artmasının TPU'nun özelliklerinde negatif bir etki gösterdiği görülmüştür. Bu durumun temel sebebinin yüksek miktarlarda takviye edici malzeme kullanılması sonucunda matris/takviye arayüzey uyumsuzluğu ve takviye malzemesinin matris malzemesi içerisine homojen olarak dağıtılamamasında kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sorunun giderilebilmesi adına 2 farklı yöntem uygulanması önerilebilir. İlk olarak takviye malzemesine yüzey modifikasyonu yapılarak kil minerallerinin tabakalarının açılması sayesinde matris malzemesi içerisine homojen bir şekilde dağıtılması sağlanılabilir. İkinci olarak ise kompozit malzeme üretimi esnasında cihaza matris malzemesi ve takviye malzemesinin yanında uyumlaştırıcı ajan ilave edilerek, matris/arayüzey uyumunun artırılması sağlanılabilir.

KAYNAKLAR

- Ali, M. H. M., Kahder, M. M., Al-Saad, K. A. ve Al-Meer, S. (2013). Properties of nanoclay PVA composites materials. *QScience Connect*, 1. doi:10.5339/connect.2013.1
- Bitirgiç, Ç. (2010). *Plastik enjeksiyon kalıpcığında pp malzemeye katılan abs ve cam elyafın mekanik özelliklere etkisi*. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze.
- Basurto, F. C., García-López, D., Villarreal-Bastardo, N., Merino, J. C. ve Pastor, J. M. (2012). Nanocomposites of ABS and sepiolite: Study of different clay modification processes. *Composites Part B: Engineering*, 43(5), 2222–2229. doi:10.1016/j.compositesb.2012.02.023
- Bee, S.-T., Ratnam, C. T., Sin, L. T., Tee, T.-T., Hui, D., Kadhum, A. A. H. ve ark., (2014). Effects of electron beam irradiation on mechanical properties and nanostructural–morphology of montmorillonite added polyvinyl alcohol composite. *Composites Part B: Engineering*, 63, 141–153. doi:10.1016/j.compositesb.2014.03.021
- Bidsorkhi, H. C., Soheilmoghaddam, M., Pour, R. H., Adelnia, H. ve Mohamad, Z. (2014). Mechanical, thermal and flammability properties of ethylene-vinyl acetate (EVA)/sepiolite nanocomposites. *Polymer Testing*, 37, 117–122. doi:10.1016/j.polymertesting.2014.05.007
- Bilotti, E., Zhang, R., Deng, H., Quero, F., Fischer, H. R. ve Peijs, T. (2009). Sepiolite needle-like clay for PA6 nanocomposites: An alternative to layered silicates, *Composites Science and Technology*, 69(15-16), 2587–2595. doi:10.1016/j.compscitech.2009.07.016

- Bourbigot, S., Samyn, F., Turf, T. ve Duquesne, S. (2010). Nanomorphology and reaction to fire of polyurethane and polyamide nanocomposites containing flame retardants. *Polymer Degradation and Stability*, 95(3), 320–326. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.011
- Bourbigot, S., Turf, T., Bellayer, S. ve Duquesne, S. (2009). Polyhedral oligomeric silsesquioxane as flame retardant for thermoplastic polyurethane. *Polymer Degradation and Stability*, 94(8), 1230–1237. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.016
- Caenn, R., Darley, H. C. H. ve Gray, G. R. (2011). *Composition and properties of drilling and completion fluids*. Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-383858-2.00004-4
- Callister W. D. ve Rethwisch D. G., (2013). *Materials science and engineering: An introduction*, (9th. Ed.), Wiley. ISBN 978-1118324578
- Carli, L. N., Crespo, J. S. ve Mauler, R. S. (2011). PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(11), 1601–1608. doi:10.1016/j.compositesa.2011.07.007
- Carli, L. N., Daitx, T. S., Soares, G. V., Crespo, J. S. ve Mauler, R. S. (2014). The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 87, 311–319. doi:10.1016/j.clay.2013.11.032
- Chang, M.-K. ve Lee, H.-C. (2015). Effects of montmorillonite and compatibilizer on the mechanical and thermal properties of dispersing intercalated PMMA nanocomposites. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 67, 21–28. doi:10.1016/j.icheatmasstransfer.2015.06.016

- Chen, H., Zeng, D., Xiao, X., Zheng, M., Ke, C. ve Li, Y. (2011). Influence of organic modification on the structure and properties of polyurethane/sepiolite nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, 528(3), 1656–1661. doi:10.1016/j.msea.2010.10.087
- Chen, H., Zheng, M., Sun, H. ve Jia, Q. (2007). Characterization and properties of sepiolite/polyurethane nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, 445-446, 725–730. doi:10.1016/j.msea.2006.10.008
- Cheng, H., Liu, Q., Yang, J., Zhang, J. ve Frost, R. L. (2010). Thermal analysis and infrared emission spectroscopic study of halloysite–potassium acetate intercalation compound. *Thermochimica Acta*, 511(1–2), 124–128. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2010.08.003
- Choi, B. H., Pham, H. T., Zhou, Z., Chudnovsky, A. ve Wu, S. (2012). Investigation of the deformation and failure mechanism of organo-montmorillonite filled PP-TPO nanocomposites under uniaxial tension. *Composites Part B: Engineering*, 43(8), 3182–3191. doi:10.1016/j.compositesb.2012.04.017
- Churchman, G. J. ve Carr, R. M. (1975). The definition and nomenclature of halloysites. *Clays and Clay Minerals*, 23(5), 382–388. doi:10.1346/CCMN.1975.0230510
- Domenech, T., Peuvrel-Disdier, E. ve Vergnes, B. (2013). The importance of specific mechanical energy during twin screw extrusion of organoclay based polypropylene nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 75, 7–14. doi:10.1016/j.compscitech.2012.11.016
- Dong, Y., Marshall, J., Haroosh, H. J., Mohammadzadehmoghadam, S., Liu, D., Qi, X. ve ark., (2015). Polylactic acid (PLA)/halloysite nanotube (HNT) composite mats: Influence of HNT content and modification. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 76(September), 28–36. doi:10.1016/j.compositesa.2015.05.011

- Du, M., Guo, B. ve Jia, D. (2006). Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene). *European Polymer Journal*, 42(6), 1362–1369. doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.12.006
- Durademir, A. (2011). *Öğütülmüş bitki kabukları ile takviyeli polimer matrisli karma malzemelerin mekanik özellikleri*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Durmus, A., Kasgoz, A. ve Macosko, C. W. (2007). Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. *Polymer*, 48(15), 4492–4502. doi:10.1016/j.polymer.2007.05.074
- Eriman, B. (2008). *Polietilen aşırı kopolimerlerinin polietilen/kil nanokompozitlerinin yapısına ve mekanik özelliklerine etkisinin incelenmesi*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Erkan, İ. (2008). *Reşadiye bentonitinin amin ile modifikasyonu ve epoksi bazlı nanokompozit malzeme üretimi*. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon.
- Fitaroni, L. B., de Lima, J. A., Cruz, S. A. ve Waldman, W. R. (2015). Thermal stability of polypropylene–montmorillonite clay nanocomposites: Limitation of the thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 111, 102–108. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.016
- Golebiewski, J., Rozanski, A., Dzwonkowski, J. ve Galeski, A. (2008). Low density polyethylene–montmorillonite nanocomposites for film blowing. *European Polymer Journal*, 44(2), 270–286. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.11.002
- Huang, M. F., Yu, J. G. ve Ma, X. F. (2004). Studies on the properties of Montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*, 45(20), 7017–7023. doi:10.1016/j.polymer.2004.07.068

- Ismail, H., Pasbakhsh, P., Fauzi, M. N. A. ve Abu Bakar, A. (2008). Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites. *Polymer Testing*, 27(7), 841–850. doi:10.1016/j.polymertesting.2008.06.007
- İşçi, S. (2007). *Kil/PVA ve Organokil/PVA nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul.
- Jaisankar, S. N. ve Radhakrishnan, G. (2000). Effect of compatibilizer on morphology and mechanical properties of TPU/SAN blends. *Polymer Engineering & Science*, 40(3), 621–626. doi:10.1002/pen.11192
- Jiang, L., Zhang, C., Liu, M., Yang, Z., Tjiu, W. W. ve Liu, T. (2014). Simultaneous reinforcement and toughening of polyurethane composites with carbon nanotube/halloysite nanotube hybrids. *Composites Science and Technology*, 91, 98–103. doi:10.1016/j.compscitech.2013.11.025
- Jiang, L., Zhang, J. ve Wolcott, M. P. (2007). Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanisms. *Polymer*, 48(26), 7632–7644. doi:10.1016/j.polymer.2007.11.001
- Joussein, E., Petit, S., Fialips, C. I., Vieillard, P. ve Righi, D. (2006). Differences in the dehydration-rehydration behavior of halloysites: New evidence and interpretations. *Clays and Clay Minerals*, 54(4), 473–484. doi:10.1346/CCMN.2006.0540408
- Kaya, F. (2005). *Ana hatlarıyla plastikler ve katkı maddeleri*. İstanbul, Birsen Yayınevi.
- Kılıçkalkan, S., (2012). *Alçak yoğunluklu polietilen plastik atıklar ile ön işlemleri linyitlerin eş-pirolizi*. Ankara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

- Koo, J. H., Nguyen, K. C., Lee, J. C., Ho, W. K., Bruns, M. C. ve Ezekoye, O. A. (2009). Flammability Studies of a Novel Class of Thermoplastic Elastomer Nanocomposites. *Journal of Fire Sciences*, 28(1), 49–85. doi:10.1177/0734904109339616
- Lecouvet, B., Bourbigot, S., Sclavons, M. ve Bailly, C. (2012). Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polypropylene/halloysite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 97(9), 1745–1754. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.022
- Lecouvet, B., Sclavons, M., Bourbigot, S. ve Bailly, C. (2013). Thermal and flammability properties of polyethersulfone/halloysite nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer Degradation and Stability*, 98(10), 1993–2004. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.013
- Lecouvet, B., Sclavons, M., Bourbigot, S., Devaux, J. ve Bailly, C. (2011). Water-assisted extrusion as a novel processing route to prepare polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites: Structure and properties. *Polymer*, 52(19), 4284–4295. doi:10.1016/j.polymer.2011.07.021
- Lertwimolnun, W. ve Vergnes, B. (2006). Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder. *Polymer Engineering & Science*, 46(3), 314–323. doi:10.1002/pen.20458
- Liu, M., Jia, Z., Jia, D. ve Zhou, C. (2014). Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Progress in Polymer Science*, 39(8), 1498–1525. doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004
- Markarian, J. (2008). Thermoplastic elastomer compounds continue upward trend. *Plastics, Additives and Compounding*, 10(5), 38–43. doi:10.1016/S1464-391X(08)70186-7

- Mora, M., Isabel López, M., Ángeles Carmona, M., Jiménez-Sanchidrián, C. ve Rafael Ruiz, J. (2010). Study of the thermal decomposition of a sepiolite by mid- and near-infrared spectroscopies. *Polyhedron*, 29(16), 3046–3051. doi:10.1016/j.poly.2010.08.009
- Morawiec, J., Pawlak, A., Slouf, M., Galeski, A., Piorkowska, E. ve Krasnikowa, N. (2005). Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*, 41(5), 1115–1122. doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.11.011
- Natkański, P., Kuśtrowski, P., Białas, A., Piwowarska, Z. ve Michalik, M. (2012). Controlled swelling and adsorption properties of polyacrylate/montmorillonite composites. *Materials Chemistry and Physics*, 136(2-3), 1109–1115. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.08.061
- Ning, N., Yin, Q., Luo, F., Zhang, Q., Du, R. ve Fu, Q. (2007). Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites. *Polymer*, 48(25), 7374–7384. doi:10.1016/j.polymer.2007.10.005
- Noyan, H. (2007a). *Sütunlanmış killerin hazırlanması ve bazı fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi*, Ankara Üniversitesi, Doktora Tezi, Ankara.
- Öncü, E., (2006). *Killer üzerine çok halkalı organik bileşiklerin adsorpsiyonu*, Anadolu Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- Paiva, L. B. de, Morales, A. R. ve Guimarães, T. R. (2007). Structural and optical properties of polypropylene–montmorillonite nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, 447(1-2), 261–265. doi:10.1016/j.msea.2006.10.066
- Park, J. H. ve Jana, S. C. (2003). The relationship between nano- and micro-structures and mechanical properties in PMMA–epoxy–nanoclay composites. *Polymer*, 44(7), 2091–2100. doi:10.1016/S0032-3861(03)00075-2

- Powell, C. ve Beall, G. (2006). Physical properties of polymer/clay nanocomposites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 10(2), 73–80. doi:10.1016/j.cossms.2006.09.001
- Quan, H., Zhang, B., Zhao, Q., Yuen, R. K. K. ve Li, R. K. Y. (2009). Facile preparation and thermal degradation studies of graphite nanoplatelets (GNPs) filled thermoplastic polyurethane (TPU) nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(9), 1506–1513. doi:10.1016/j.compositesa.2009.06.012
- Sabah, E. ve Çelik, M.S. (1998). *Sepiyolit oluşumu, özellikleri ve kullanım alanları*, Afyonkarahisar, İnci Ofset.
- Sabancı, Ş. (2005). *Fiber takviyeli polimer matrisli kompozitlerin enjeksiyon yöntemi ile üretimi*. Yıldız Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Sánchez-fernández, A., Peña-parás, L. ve Sampedro, R. C.-. (2014). Synthesization , characterization , and in vitro evaluation of cytotoxicity of biomaterials based on halloysite nanotubes, *Materials*, 7, 7770-7780. doi:10.3390/ma7127770
- Shetty, R. R. ve Rai, S. K. (2010). Studies on Physicomechanical properties of Fly Ash-filled Hydroxyl-terminated Polyurethane-toughened Epoxy Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* , 29 (14), 2099–2104. doi:10.1177/0731684409348349
- Soheilmoghaddam, M., Wahit, M. U., Yussuf, A. A., Al-Saleh, M. A. ve Whye, W. T. (2014). Characterization of bio regenerated cellulose/sepiolite nanocomposite films prepared via ionic liquid. *Polymer Testing*, 33, 121–130. doi:10.1016/j.polymertesting.2013.11.011
- Stadtmueller, L. M., Ratinac, K. R. ve Ringer, S. P. (2005). The effects of intragallery polymerization on the structure of PMMA–clay nanocomposites. *Polymer*, 46(23), 9574–9584. doi:10.1016/j.polymer.2005.08.036

- Tartaglione, G., Tabuani, D., Camino, G. ve Moisio, M. (2008). PP and PBT composites filled with sepiolite: Morphology and thermal behaviour. *Composites Science and Technology*, 68(2), 451–460. doi:10.1016/j.compscitech.2007.06.023
- Tekin, V., (2007). *Eş-Anlı polimerizasyon ile kil modifikasyonu*. İstanbul Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Toprakezer, F., (2009). *Nanokompozit sentezinde kullanılacak na- bentonit kilinin saflaştırılması*. Çukurova Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Turhan, Y., (2010). *Kil/Polivinil türevleri nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Balıkesir Üniversitesi, Doktora Tezi, Balıkesir.
- Tyagi, B., Chudasama, C. D. ve Jasra, R. V. (2006). Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(2), 273–8. doi:10.1016/j.saa.2005.07.018
- Utracki, L. a., Sepehr, M. ve Boccaleri, E. (2007). Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs). *Polymers for Advanced Technologies (Vol. 18)*. doi:10.1002/pat.852
- Vaia, R. A., Jandt, K. D., Kramer, E. J. ve Giannelis, E. P. (1996). Microstructural evolution of melt intercalated polymer–organically modified layered silicates nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 8(11), 2628–2635. doi:10.1021/cm960102h
- Vargas, A. F., Orozco, V. H., Rault, F., Giraud, S., Devaux, E. ve López, B. L. (2010). Influence of fiber-like nanofillers on the rheological, mechanical , thermal and fire properties of polypropylene: An application to multifilament yarn, *Composites : Part A*, 41, 1797–1806. doi:10.1016/j.compositesa.2010.08.018
- Wang, X. ve Luo, X. (2004). A polymer network based on thermoplastic polyurethane and ethylene–propylene–diene elastomer via melt blending:

- morphology, mechanical properties, and rheology. *European Polymer Journal*, 40(10), 2391–2399. doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.06.008
- Yılmaz, Ş.S. (2011). *Maleik anhidrit aşılانmış polipropilen uyumlaştırıcısı içeren organokil-polipropilen nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu*. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Yu, Y., Qi, S., Zhan, J., Wu, Z., Yang, X. ve Wu, D. (2011). Polyimide/sepiolite nanocomposite films: Preparation, morphology and properties. *Materials Research Bulletin*, 46(10), 1593–1599. doi:10.1016/j.materresbull.2011.06.009
- Yuan, P., Tan, D. ve Annabi-Bergaya, F. (2015). Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Applied Clay Science*, 112-113, 75–93. doi:10.1016/j.clay.2015.05.001
- Zahedi, M., Pirayesh, H., Khanjanzadeh, H. ve Tabar, M. M. (2013). Organo-modified montmorillonite reinforced walnut shell/polypropylene composites. *Materials and Design*, 51, 803–809. doi:10.1016/j.matdes.2013.05.007
- Zengin, F. (2010). *Polipropilen/Montmorillonit esaslı polimer/kil nanokompozitlerinde dolgu-matriks etkileşiminin iyileştirilmesi*. Hacettepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Zhan, Z., Xu, M. ve Li, B. (2015). Synergistic effects of sepiolite on the flame retardant properties and thermal degradation behaviors of polyamide 66/aluminum diethylphosphinate composites. *Polymer Degradation and Stability*, 117, 66–74. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.03.018
- Zhao, C., Qin, H., Gong, F., Feng, M., Zhang, S. ve Yang, M. (2005). Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 87(1), 183–189. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.08.005