

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİAMİT 6/TERMOPLASTİK ELASTOMER
KARIŞIMLARINDA ESAS KIRILMA İŞİ: FONKSİYONEL
HİBRİT NANOTANECİKLERİN ETKİSİ**

VİLDAN PALAZ

KOCAELİ 2023

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİAMİT 6/TERMOPLASTİK ELASTOMER
KARIŞIMLARINDA ESAS KIRILMA İŞİ: FONKSİYONEL
HİBRİT NANOTANECİKLERİN ETKİSİ

VİLDAN PALAZ

Doç.Dr. Mehmet KODAL

Danışman, Kocaeli Üniversitesi

.....

Prof.Dr. Olcay MERT

Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

.....

Prof.Dr. Güralp ÖZKOÇ

Jüri Üyesi, İstinye Üniversitesi

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 24.01.2023

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmada,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğim ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

Bu tez çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

Bu tez çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 120M718 no'lu proje kapsamında maddi desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Vildan PALAZ

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLAR

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki makale, kitap, tebliğ, lisans, patent gibi çalışmalarda kullanımı, danışmanımın isim hakkı saklı kalmak koşuluyla ve her iki tarafın bilgisi dâhilinde bana ait olacaktır.

Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayımlanan **“Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

Vildan PALAZ

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Poliamit 6 (PA6), üstün mekanik ve ısıl özellikleri oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olsa da boyutsal kararlılığının düşük olması, nem absorbe etmesi, nispeten düşük olan darbe dayanımı ve çentik hassasiyeti nedeniyle uygulama alanı kısıtlanmaktadır. PA6'nın darbe dayanımını arttırmak amacıyla, genellikle elastomerler ile birlikte harmanları hazırlanmaktadır. Son yıllarda termoplastik elastomerler (TPE), düşük kalıcı deformasyon, yüksek elastikiyet, yorulma direncinin yüksek olması gibi kauçuğumsu özellikler ve kolay işlenebilme ve geri dönüştürülebilirlik gibi termoplastik özellikler göstermelerinden dolayı sıklıkla kullanılan malzemelerden birisi olmuştur. Termodinamik olarak karışamaz karakterdeki bu iki bileşenin ara yüzey etkileşimini arttırmak amacı ile son dönemde nanoparçacıklar kullanılmaktadır.

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında, termodinamik olarak karışmayan davranış sergileyen PA6/TPE harmanlarının uyumlaştırılmasına epoksi-POSS temelli uyumlaştırıcıların etkinliği araştırılmıştır. Ayrıca POSS'ların reaktif gruplarının karışımların uyumlaştırılmasına etkisini anlamak için reaktif olmayan bir POSS türü de kullanılmıştır. POSS nanotaneçikleri varlığında PA6 / TPE karışımlarının esas ve esas olmayan kırılma davranışına olan etkileri incelenmiştir.

İlk olarak yüksek lisans eğitimime başlamamda ön ayak olan, tanıştığımız ilk günden bu yana bilgi birikimi, bitmek tükenmek bilmeyen sabrı, her daim pozitif enerjisi ve güler yüzü ile desteğini esirgemeyen, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum çok kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Mehmet KODAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince tüm imkanları kullanmama olanak sağlayan, hiçbir sorunun yanıtsız kalmaması için ellerinden gelenin fazlasını yapan başta değerli arkadaşlarım Gizem URTEKİN, Rumeysa YILDIRIM ve Hürol KOÇOĞLU olmak üzere Kocaeli Üniversitesi Polimer Laboratuvarında bulunan tüm arkadaşlarıma, testlerimin yapılmasında beni destekleyen arkadaşım Yaprak GÜZEL'e, yüksek lisans eğitimim süresince tüm sorunlara çözüm ortağı olan, her daim yanımda olduğunu bildiğim değerli arkadaşım Mustafa Ogan KARABAŞ'a ve her konuda beni destekleyen Positrone Test ailesine çok teşekkür ederim.

Motivasyonumu hep yüksek tutmamı sağlayan, benimle olduklarını bilmekten mutluluk duyduğum çok kıymetli arkadaşlarım Onur KARAKOYUN, Şahin ŞENTÜRK'e ve bir yerlerden bizi izlemeye devam ettiğine inandığım, hayatıma dokunmuş olduğu için minnettar olduğum canım arkadaşım Fatih GÜL'e çok teşekkür ederim.

Her zaman olduğu gibi bu süreçte de her daim yanımda ve her kararımın arkasında olan, çok değerli sevgisiyle ayakta kalmamı sağlayan Burak KILIÇ'a sabrı ve tüm destekleri için çok teşekkür ederim.

Son olarak hayatımda aldığım her kararda, attığım her adımda desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, sevgilerini ve güvenlerini hep yanımda hissettiğim sevgili aileme yapmış oldukları tüm fedakarlıklar için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu yüksek lisans çalışmasını, 120M718 no'lu araştırma projesi kapsamında finansal olarak destekleyen TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Aralık – 2022

Vildan PALAZ



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ.....	i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLAR	ii
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Poliamit (PA).....	4
2.1.1. Poliamit 6 (PA6).....	6
2.2. Termoplastik Elastomerler (TPE).....	8
2.3. Polimer Harmanları ve Uyumlaştırma.....	11
2.3.1. Kopolimer İlavesi İle Uyumlaştırma	13
2.3.2. Reaktif Uyumlaştırma.....	14
2.3.3. Nanoparçacık İlavesi ile Uyumlaştırma.....	15
2.4. Polihedral Oligomerik Silseskuioksan (POSS)	16
2.5. Kırılma Mekanığı ve Esas Kırılma İşi	17
3. LİTERATÜR TARAMASI	23
4. MALZEMELER, YÖNTEM VE DENEYSEL TASARIM.....	27
4.1. Malzemeler	27
4.2. Yöntem	28
4.2.1. Harmanların Hazırlanması	28
4.2.2. Karakterizasyon Yöntemleri	31
4.2.2.1. Dikey Kuvvet Ölçümleri.....	31
4.2.2.2. Çekme Testi ile Esas Kırılma İşinin Belirlenmesi	31
4.2.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	32
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
5.1. Dikey Kuvvet Ölçümleri ile Akış Özelliklerinin Belirlenmesi	33
5.2. Esas Kırılma İşi.....	36
5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları	53
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	57
KAYNAKLAR.....	61
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Poliamit 6'nın polimerizasyon tepkimesi	6
Şekil 2.2.	Termoplastik, elastomer ve TPE faz yapısı	9
Şekil 2.3.	Termoplastik elastomerlerin sınıflandırılması	10
Şekil 2.4.	Elastomerler ve termoplastiklere kıyasla TPE'lerin sertlik skalasındaki yeri	10
Şekil 2.5.	A/B arayüzeyinde A-B kopolimerinin olası lokalizasyonu a) Diblok kopolimerler, b) Aşılmalı zincirler, c) Triblok kopolimerler, d) Çoklu aşılmalı zincirler, e) Rastgele kopolimer	13
Şekil 2.6.	Reaktif kopolimer ve işleme sırasında oluşan kopolimer çeşidi.....	14
Şekil 2.7.	POSS moleküllerinin üç boyutlu kimyasal yapısı	17
Şekil 2.8.	Çift kenarda çentikli çekme numunesi için iç kırılma proses bölgesi (İKP) ve dış plastik deformasyon bölgesi (DPDB)	19
Şekil 2.9.	Esas kırılma yönteminde kullanılan deney numuneleri a) Tek kenardan çentikli çekme numunesi (SENT) b) Çift kenardan çentikli çekme numunesi (DENT)	20
Şekil 2.10.	Esas kırılma işi metodu ile kırılma tokluğunun saptanması a) Toplam kırılma işi (wf), b) Esas kırılma işi grafiği	21
Şekil 2.11.	DENT numune için yük -uzama eğrisi üzerinde esas kırılma işi parametreleri	22
Şekil 4.1.	Tez çalışması kapsamında kullanılan Xplore model mikro-harmanlayıcı ve mikro-enjeksiyon kalıplama cihazı	29
Şekil 4.2.	Deney numunesinin üretildiği kalıp geometrisi	30
Şekil 4.3.	Harmanların numune üretim süreci şeması	31
Şekil 5.1.	60/40 PA6/TPE ve kütlece %0,5 oranında POSS içeren karışımlarının dikey kuvvet değerlerinde meydana gelen değişimler.....	33
Şekil 5.2.	60/40 PA6/TPE ve kütlece %1 oranında POSS içeren karışımlarının dikey kuvvet değerlerinde meydana gelen değişimler.....	34
Şekil 5.3.	70/30 PA6/TPE ve kütlece %0,5 oranında POSS içeren karışımlarının dikey kuvvet değerlerinde meydana gelen değişimler.....	35
Şekil 5.4.	70/30 PA6/TPE ve kütlece %1 oranında POSS içeren karışımlarının dikey kuvvet değerlerinde meydana gelen değişimler.....	36
Şekil 5.5.	PA6, TPE ve POSS içermeyen harmanlara ait yük – uzama eğrileri a) PA6, b)TPE, c) %70 PA6 - %30 TPE, d) %60 PA6 - %40 TPE	37
Şekil 5.6.	%70 PA6-%30 TPE – %0,5 POSS içeren harmanlara ait yük – uzama eğrileri a) OPOSS, b) MoEpPOSS, c) TriEpPOSS	38
Şekil 5.7.	%70 PA6 - %30 TPE – %1 POSS içeren harmanlara ait yük – uzama eğrileri a) OPOSS, b) MoEpPOSS, c) TriEpPOSS	39
Şekil 5.8.	%60 PA6 - %40 TPE – %0,5 POSS içeren harmanlara ait yük – uzama eğrileri a) OPOSS, b)MoEpPOSS, c) TriEpPOSS	40

Şekil 5.9.	%60 PA6 - %40 TPE – %1 POSS içeren harmanlara ait yük – uzama eğrileri a) OPOSS, b) MoEpPOSS, c) TriEpPOSS	41
Şekil 5.10.	Kütlece %0,5 ve %1 oranında TriEpPOSS içeren ve içermeyen 70PA6-30TPE karışımlarının çekme testi sonrası elde edilen numune görselleri; a) 70PA6-30TPE-0,5TriEpPOSS b)70PA6-30TPE c) 70PA6-30TPE-1TriEpPOSS	42
Şekil 5.11.	Polimer harmanlarına ait toplam kırılma işi değerinin, çentikler arası uzunluk ile değişimi; sırasıyla POSS içermeyen (a), 60PA6-40TPE kütlece %0,5 POSS içeren (b), 60PA6-40TPE kütlece 1 POSS içeren (c), 70PA6-30TPE kütlece %0,5 POSS içeren (d), 70PA6-30TPE kütlece %1 POSS içeren (e) karışımlarına ait grafikler.....	44
Şekil 5.12.	Akma için spesifik kırılma işinin çentikler arası uzunluk ile değişimi; sırasıyla POSS içermeyen (a), 60PA6-40TPE kütlece %0,5 POSS içeren (b), 60PA6-40TPE kütlece 1 POSS içeren (c), 70PA6-30TPE kütlece %0,5 POSS içeren (d), 70PA6-30TPE kütlece %1 POSS içeren (e) karışımlarına ait grafikler.....	47
Şekil 5.13.	Boyun verme-yırılma için spesifik kırılma işinin çentikler arası uzunluk ile değişimi; sırasıyla POSS içermeyen (a), 60PA6-40TPE kütlece %0,5 POSS içeren (b), 60PA6-40TPE kütlece 1 POSS içeren (c), 70PA6-30TPE kütlece %0,5 POSS içeren (d), 70PA6-30TPE kütlece %1 POSS içeren (e) karışımlarına ait grafikler.....	49
Şekil 5.14.	Örneklerin spesifik esas kırılma işi parametreleri	51
Şekil 5.15.	Örneklerin spesifik esas olmayan kırılma işi parametreleri.....	52
Şekil 5.16.	SAF PA6, SAF TPE, 70PA6-30TPE ve 60PA-40 TPE harmanlarının SEM görüntüleri	53
Şekil 5.17.	70PA6-30TPE ve 0,5 oranında POSS ilave edilen harmanların kırılma bölgelerinden alınan SEM görüntüleri	54
Şekil 5.18.	60PA6-40TPE ve 0,5 oranında POSS ilave edilen harmanların kırılma bölgelerinden alınan SEM görüntüleri	55

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1.	Poliamit türlerinin erime sıcaklığı ve kimyasal yapıları.....	5
Tablo 2.2.	Poliamit 6 genel özellikleri	7
Tablo 4.1.	Çalışmada kullanılan kimyasallar ve özellikleri	27
Tablo 4.2.	Karışım değişken içerikleri ve seviyeleri.....	28
Tablo 5.1.	Tüm harmanlara ait esas kırılma işi parametreleri.....	45
Tablo 5.2.	Tüm harmanlara ait akma için esas kırılma işi parametreleri.....	48
Tablo 5.3.	Tüm harmanlara ait boyun verme-yırtılma için esas kırılma işi parametreleri	49



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

β	: Plastik deformasyon oranı sabiti
F	: Kuvvet, (N)
L	: Çentikler arası mesafe (mm)
R	: Reaktif olmayan grup
t	: Kalınlık
T_m	: Erime sıcaklığı
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
w	: Birim hacimde harcanan genleme enerjisi yoğunluğu, (kJ/m ³)
W	: Numune genişliği, (mm)
w_e	: Spesifik esas kırılma işi, (kJ/m ²)
$w_{e,nt}$: Boyun verme-yırtılma için spesifik esas kırılma işi, (kJ/m ²)
$w_{e,y}$: Akma için spesifik esas kırılma işi, (kJ/m ²)
W_e	: Esas kırılma işi, (kJ)
w_f	: Spesifik toplam kırılma işi, (kJ/m ²)
W_f	: Toplam kırılma işi, (kJ)
w_p	: Spesifik esas olmayan kırılma işi, (kJ/m ²)
$w_{p,nt}$: Boyun verme-yırtılma için spesifik esas olmayan kırılma işi, (kJ/m ²)
$w_{p,y}$: Akma için spesifik esas olmayan kırılma işi, (kJ/m ²)
W_p	: Esas olmayan kırılma işi/plastik deformasyon işi, (kJ)
X	: Reaktif grup

Kısaltmalar

ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerika Test Materyalleri Topluluğu)
DENT	: Double Edge Notched Tension (Çift Kenardan Çentikli Çekme) Numunesi
DPDB	: Dış Plastik Deformasyon Bölgesi
EKİ	: Esas Kırılma İşİ
EPR	: Etilen/Propilen Kopolimeri
EOR	: Etilen/a-Olefin Kopolimeri
ESIS	: Test Protocol for Essential Work of Fracture (Esas Kırılma İşİ Test Protokolü)
EWf	: Essential Work of Fracture (Esas Kırılma İşİ)
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Teşkilatı)
İKPB	: İç Kırılma Proses Bölgesi
MA	: Maleik Anhidrit
MoEpPOSS	: Glisidil İzobütil-POSS
OMMT	: Organik Nano-Montmorillonite
OPOSS	: Oktaizobütil-POSS
PA	: Poliamit
PA6	: Poliamit 6
PBAT	: Poli (Bütülen Adipat-ko-Tereftalat)
PLA	: Poli (Laktik Asit)
POSS	: Polihedral Oligomerik Silseskuioksan

PS	: Polistren
PTPE	: Poliester Termoplastik Elastomer
SEBS	: Stiren-(Etilen-ko-Bütülen)-Stiren
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elekton Mikroskobu)
SENT	: Single Edge Notched (Tek Kenardan Çentikli Çekme) numunesi
TPE	: Termoplastik Elastomer
TPO	: Termoplastik Olefin
TPU	: Termoplastik Poliüretan Elastomer
TPV	: Termoplastik Vulkanizat
TriEpPOSS	: Triglisidilizobütil-POSS



POLİAMİT 6/TERMOPLASTİK ELASTOMER KARIŞIMLARINDA ESAS KIRILMA İŞİ: FONKSİYONEL HİBRİT NANOTANECİKLERİN ETKİSİ

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında ilk defa termoplastik elastomer (TPE) ile toklaştırılmış ve hibrit nanoparçacıklar ile uyumlaştırılmış poliamit 6 (PA6) harmanlarının esas kırılma işi incelenmiştir. PA6, üstün mekanik ve ısı özelliklere sahip olsa da boyutsal kararlılığının düşük olması, nem absorbe etmesi, nispeten düşük olan darbe dayanımı ve çentik hassasiyeti gibi nedenlerden dolayı uygulama alanı kısıtlanmaktadır. Polimerlerin dezavantaj oluşturan özelliklerini iyileştirmek için ikinci bir polimerle harmanlarını hazırlamak en yaygın kullanılan yöntemlerdendir. PA6'nın darbe dayanımını arttırmak amacıyla, genellikle elastomerlerle harmanları hazırlanmaktadır. Son yıllarda TPE, düşük kalıcı deformasyon, yüksek elastikiyet, yorulma direncinin yüksek olması gibi kauçuğumsu özellikler ve kolay işlenebilme, geri dönüştürülebilirlik gibi termoplastik özellikler göstermelerinden dolayı sıklıkla kullanılmaktadır. Bununla birlikte, birçok polimer birbirleriyle termodinamik olarak karışamaz karakterdedir. Polimer karışımlarından istenilen mekanik özelliklerin elde edilebilmesi için düzgün dağılımlı bir faz morfolojisi ve güçlü bir arayüzey etkileşimi sağlanmalıdır. Son dönemde hibrit nanoparçacıklar nispeten düşük olan fiyatları, esnek fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde geleneksel nanotaniclere alternatif olarak ön plana çıkmaktadırlar. Bu çalışma kapsamında hibrit nanotanic olan polihedral oligomerik silseskuiokzan (POSS) ile uyumlaştırılmış PA6/TPE karışımları hazırlanmıştır. Bu amaçla, farklı yükleme oranlarında ve farklı POSS türleri kullanılmıştır. Eriyik harmanlama yöntemi ile laboratuvar ölçekli ekstrüderde karışımlar hazırlanmış ve enjeksiyonlu kalıplama yöntemiyle şekillendirilerek standart test numuneleri hazırlanmıştır. Test numunelerine farklı uzunluklarda çentikler açılarak çekme testine tabii tutulmuş ve yük-uzama eğrileri altında kalan alan kullanılarak esas kırılma işi yöntemiyle karışımların kırılma tokluğu incelenmiştir. Ayrıca kırılma yüzeyleri taramalı elektron mikroskopuyla faz morfolojisi açısından incelenmiştir. POSS varlığında PA6/TPE ara yüzey gerilimi azaltılmış ve kırılma tokluğunda artış gözlemlenmiştir. En yüksek kırılma tokluğu değerleri üç epoksi grubu içeren POSS molekülü varlığında elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Esas Kırılma İş (EKİ), Poliamit 6 (PA6), Polimer Karışımı Uyumlaştırma, POSS, Termoplastik Elastomer (TPE).

ESSENTIAL WORK OF FRACTURE OF POLYAMIDE 6/THERMOPLASTIC ELASTOMER BLENDS: EFFECT OF FUNCTIONAL HYBRID NANOPARTICLES

ABSTRACT

Within the scope of this thesis, for the first time in the literature, the essential work of fracture of thermoplastic elastomer (TPE) toughened polyamide 6 (PA6) blends compatibilized with hybrid nanoparticles was investigated. Although PA6 has superior mechanical and thermal properties, its application area is limited due to its low dimensional stability, moisture absorption, relatively low impact resistance, and notch sensitivity. To improve the disadvantageous properties of polymers, preparing their blends with a second polymer is one of the most commonly used methods. Its blends are usually prepared with elastomers to increase the impact resistance of PA6. In recent years, TPE has been used frequently due to its rubber-like properties, such as low permanent set, high elasticity, high fatigue resistance, and thermoplastic properties, such as ease of processing and recyclability. However, many polymers are thermodynamically immiscible with each other. A uniform phase morphology and a strong interfacial interaction must be provided to obtain the desired mechanical properties from polymer blends. Recently, hybrid nanoparticles have emerged as an alternative to conventional nanoparticles thanks to their relatively low prices and flexible physical and chemical properties. In this study, PA6/TPE blends compatibilized with hybrid polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanoparticles were prepared. For this purpose, different loading rates and different types of POSS were used. Blends were prepared in the laboratory scale extruder with the melt blending method, and standard test samples were prepared by shaping them with the injection molding method. The specimens were subjected to a tensile test by making notches of different lengths. The fracture toughness of the blends was investigated by the essential work of fracture method using the area under the load-elongation curves. In addition, the fracture surfaces were examined in terms of phase morphology by scanning electron microscopy. In the presence of POSS, PA6/TPE interfacial tension was reduced, and fracture toughness increased. The highest fracture toughness values were obtained in the presence of a POSS molecule containing three epoxy groups.

Keywords: Essential Work of Fracture (EWF), Polyamide 6 (PA6), Polymer Blend, Compatibilization, POSS, Thermoplastic Elastomer (TPE).

1. GİRİŞ

Poliamid 6 (PA6) üstün ısı ve mekanik özellikleri sayesinde tekstiller, filmler, fiberler gibi geniş uygulama alanına sahip bir mühendislik termoplastiğidir. Fakat zayıf boyutsal kararlılığı, yüksek nem absorbe etme yeteneği, düşük çentik hassasiyeti ve darbe dayanımı uygulama alanlarını oldukça kısıtlamaktadır. Bu sebeple fiziksel özelliklerini iyileştirerek, bu tür dezavantajlarını ortadan kaldırmak için poliamidin modifikasyonu ile ilgili çalışmalar hem akademi hem de endüstri tarafından sıklıkla çalışılan konular arasına girmiştir (Erdmann ve diğ., 2007; Taghizadeh ve diğ., 2011; Liu ve diğ., 2012; Hou ve diğ., 2006)

Mühendislik plastiklerinin performans özelliklerini iyileştirmek için polimer karışımları oluşturularak yeni polimerik malzemelerin üretilmesi sıklıkla kullanılan bir yöntemdir (Wu ve diğ., 1993). İki polimerin karıştırılması, yeni polimer malzemelerin sentezlenmesi ile kıyaslandığında her iki polimerin özelliklerinde de kayda değer değişimler olmaksızın daha ucuz malzemeler elde edilmesi bakımından oldukça yaygın kullanılan bir yöntemdir. Bununla birlikte, bir polimerin diğer bir polimerle karıştırılarak dezavantaj oluşturan özelliklerinin bertaraf edilmesi veya minimize edilmesi bakımından da polimer karışımları önemli bir rol oynamaktadırlar (Kodal, 2016).

PA6'nın dezavantaj oluşturan özelliklerinin iyileştirilmesi, polimer işleme ve modifikasyonu için oldukça önemli bir konudur. PA6 veya poliamid 6,6 (PA66) gibi yarı kristalin polimerlerin elastomerlerle veya poliolefinlerle karıştırılarak polimer harmanları oluşturulması yoluyla toklaştırılması ve diğer olumsuz özelliklerinin giderilmeye çalışılması literatürde sıklıkla çalışılan konulardandır (Yu ve diğ., 2011; Oshinski ve diğ., 1992). Aynı zamanda, polimer harmanlarının çoğunluğu, bileşenlerinin birbirine karışamaz karakterde olmalarından dolayı çoklu faz davranışı sergilerler. Çok fazlı polimer harmanlarından beklenen performansın alınması, kararlı bir morfolojinin yanı sıra fazlar arası etkileşimin veya bir diğer ifadeyle arayüzey yapışmasının yüksek olması ile elde edilebilir ve bu ancak uyumlaştırıcılar kullanılarak sağlanabilir (Lu ve diğ., 2007; Özkoc ve diğ., 2007). Polimer harmanları faz davranışlarına göre karışabilir (miscible), karışamaz (immiscible) veya kısmen karışabilir (partially miscible) özellik sergileyebilirler. Literatürde yayınlanmış çalışmalarda, PA temelli polimer karışımlarının büyük bir çoğunluğunun karışamaz ya da kısmen karışabilir özellikte olduğu

görülmektedir. Her iki durum sonucunda da polimer karışımlarında faz ayrımı meydana geldiği ve eğer arayüzey özellikleri iyileştirilmezse zayıf fiziksel özelliklerin ortaya çıkacağı belirtilmiştir. Bu nedenle söz konusu karışımların uyumlaştırılması gerekmektedir.

Termodinamik olarak karışmayan polimer harmanlarının oluşturulmasındaki temel motivasyon, karışımı oluşturan bileşenlerin üstün özelliklerinin kombinasyonunu içeren yeni malzemeler üretmektir (Utracki 1989; Hara ve Sauer, 1998). Bu tür harmanların nihai özellikleri sistemin morfolojisine ve fazlar arasındaki arayüzey yapışmasına bağlıdır (Hou ve diğ., 2006). Termodinamik dengesizlik nedeniyle, karışmayan polimer karışımları zayıf dağılım ve zayıf arayüzey etkileşimine sahip oldukları için tatmin edici olmayan fiziksel özellikler sergilerler. Bu nedenle, termodinamik olarak karışmayan polimer karışımlarının uyumluluklarını artırmak için son yıllarda nano-dolguların, özellikle nanokillerin ve karbon nanotüplerin, ilave edilmesiyle ilgili literatürde çeşitli çalışmalar yer almaktadır. Nanoparçacıklarla uyumlaştırma mekanizmasının termodinamik temelinde polimer karışımını oluşturan fazlardan birinin nanoparçacık yüzeyinde adsorplanması ve bunun bir sonucu olarak da serbest yüzey enerjisinin düşmesidir. Ayrıca, bu durum faz ayrılmasını ve faz birleşmesini (koalesansı) de yavaşlattığından önem arz etmektedir (Hemmati ve diğ., 2014; Iyer ve diğ., 2013).

Sağladıkları esnek kimyasal ve fiziksel özellikler, büyük ölçekte kullanıldıklarında nispeten ekonomik oluşları sebebiyle son yıllarda polihedral oligomerik silseskuiookzan (POSS) nanoparçacıklar öne çıkmaktadır.

Kauçuklarla toklaştırılmış poliamit karışımlarında, kauçuk ilavesinin toklaştırmaya olan etkisi genellikle çentik açılmış örneklere Izod ve Charpy testi uygulanarak belirlenmektedir (Pegoretti ve Ricco, 2006; Gaymans, 1994). Her ne kadar bu testler pratik olsa da bu testlerden elde edilen kırılma enerjileri bir malzeme özelliği değildir ve kırılma enerjisi; malzeme boyutları, çatlak geometrisi ve deformasyon hızına bağlıdır. Bununla birlikte bu testler, çatlak varlığında sünek malzemelerin gerilme altında kırılma davranışı hakkında çok az bilgi sağlamaktadır (Kayano ve diğ., 1998). Diğer taraftan, poliamitlerin kırılma davranışına kauçuk ilavesinin etkisinin belirlenmesi amacıyla kırılma mekaniği metodolojisinin uygulanması da önem arz etmektedir. Bu amaçla, elastik-plastik kırılma mekaniğinin belirlenmesi için daha az zaman alıcı bir yöntem olan

ve hem saf (Mai ve Cotterell, 1986; Chan ve Williams, 1994) hem de kauçuklarla toklaştırılmış poliamitlerin (Lievana ve diğ., 2004) iki eksenli gerilme modunda kırılma tokluğunun değerlendirilebildiği esas kırılma işi (EKİ) yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde bir malzemeyi kırmak için gerekli olan enerji iki kısma ayrılmıştır. İlki, esas kırılma işi olan ve iç kırılma proses bölgesinde yeni yüzeyler yaratmak için gerekli olan enerjidir. Diğeri ise, dış plastik deformasyon bölgesinde meydana gelen esas olmayan kırılma işidir.

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında esas kırılma işi ve esas olmayan kırılma işi hesaplanarak POSS nanotaneçikleri ile uyumlaştırılmış ve uyumlaştırılmamış PA6/TPE karışımlarının toplam kırılma enerjisi belirlenecektir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Poliamit (PA)

Bir amin ve bir asit gruplarından oluşan monomerlerin, kondenzasyon tepkimesi yoluyla birbirlerine amit bağları ile bağlanması yöntemi ile oluşan polimerler genel olarak poliamit (PA) olarak adlandırılmaktadır (Page, 2020). Termoplastik grubunun üyesi olan poliamitler, ticari olarak kullanılan ilk mühendislik polimerleri arasında yer almakta ve birçok mühendislik uygulamasında kullanılmaktadır. İlk poliamit olarak bilinen poliamit 6,6; 1930'lu yılların başında DuPont firmasında çalışan Wallace Carothers tarafından sentezlenmiştir. Fakat ürünün ticari olarak sentezlenmesi ve iplik haline getirilmesi ilk kez 1938 yılında, DuPont Company tarafından gerçekleştirilmiştir. İkinci Dünya Savaşı sırasında ipek kaynaklarının Japonya'nın elinde olması sebebi ile paraşüt yapımını gerçekleştiremeyen ABD tarafından ipek kullanımına alternatif olarak sunulmuştur. Bu sebeple ABD tarafından daha sonra NYLON (Now You Lose Old Nippon) olarak adlandırılmış ve günümüzde de hala nylon ismi ile de anılmaktadır (Melton ve diğ., 2011).

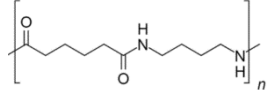
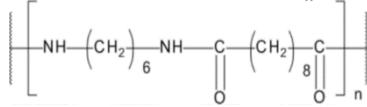
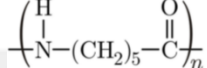
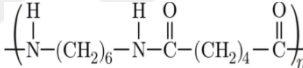
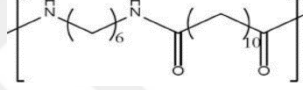
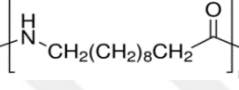
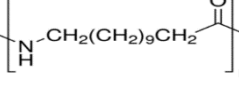
Poliamitlerin karakterize edilmesi yapılarındaki amit (-NH-CO-) bağı ile gerçekleştirilmektedir. Polimerizasyonları için temelde beş yöntem kullanılmaktadır (Yılmaz, 2015);

- 1) Bir diamin ile bir dikarboksilik asitin kimyasal tepkimesi,
- 2) Uygun bir aminoasitin kondenzasyonu,
- 3) Laktamların halka açılması,
- 4) Diasitlerin diaminler ile amidasyonu,
- 5) Bir diizosiyanatın bir dikarboksilik asit ile tepkimesi

Poliamitler, monomerlerinde karbon atomunun sayısına bağlı olarak isimlendirilmektedirler. Yalnızca bir monomer bulunduğu poliamit sonrası tek bir sayı ile ifade edilmektedir (PA6, PA11 vs.). İki farklı monomer kullanılması durumunda ise poliamit sonrası iki sayı ile ifade edilmektedir (PA 6,6, PA 6,12 gibi). İlk sayı diamin içerisindeki karbon atomu sayısını ifade ederken, ikinci sayı diasitte bulunan karbon

atomu sayısını ifade etmektedir (Baker ve diğ., 2000). Tablo 2.1.'de poliamit türlerinin erime sıcaklıkları ve kimyasal yapıları paylaşılmıştır.

Tablo 2.1. Poliamit türlerinin erime sıcaklığı ve kimyasal yapıları (Karabacak, 2018)

Poliamit	Erime Sıcaklığı (°C)	Kimyasal Yapı
Poliamit 4,6	295	
Poliamit 6,10	220	
Poliamit 6	210-220	
Poliamit 6,6	225-265	
Poliamit 6,12	195-210	
Poliamit 11	180-190	
Poliamit 12	160-209	

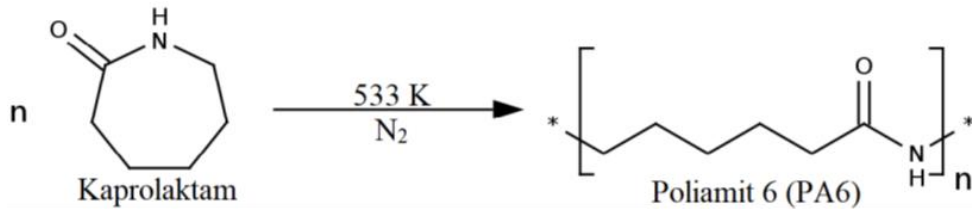
Yüksek mekanik, ısı ve kimyasal dayanımları, esnek ve rijit olmaları poliamitlerin en belirgin özellikleri arasındadır. Poliamitler zincirleri arasındaki kuvvetli birincil kovalent bağlar, ikincil hidrojen bağları ve zayıf Van der Waals, London dispersiyon kuvveti etkileşimlerini barındırmaları sebebi ile iyi mekanik özellikler sergilemektedirler (Deopura ve diğ., 2008). Ayrıca alev geciktirici özellikleri, kolay işlenebilirlikleri ve yüksek sıcaklıklarda gösterdikleri kararlı yapıları sebebi ile sıklıkla tercih edilmektedirler (Vinken, 2008). Poliamitlerin kuvvetli özelliklerinin yanında yapılarındaki amit gruplarının yoğunluğu nedeniyle nem absorbe etme eğilimleri yüksektir. Nem genellikle polimerin amorf bölgesinde yoğunlaşır ve bu durum plastikleştirici etki oluşturarak malzemenin düşük çekme mukaveti, daha yüksek darbe mukaveti sergilemesine ve camsı geçiş sıcaklığının (T_g) düşmesine neden olmaktadır. Kristinitite derecesi ve amit gruplarının yoğunluğu nem emilimi özelliğini belirlemektedir. Erime noktasının ve

alifatik grupların uzunluğunun artması ile nem emilimi özelliği azalmaktadır. Ayrıca aromatik monomerlerin varlığı da nem emilimini azaltmaktadır. Metilen grubu fazla olan poliamitler, daha yüksek nem dayanımı ve boyutsal kararlılığa sahiptir. Fakat yüksek metilen grubuna sahip poliamit gruplarının mekanik özellikleri daha düşüktür (Karabacak, 2018). Tablo 2.1’de bazı poliamit çeşitlerinin kimyasal yapısı ve erime sıcaklıkları ile alakalı bilgi verilmiştir.

Poliamitler, günlük hayatımızda birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Spor malzemelerinde, tenis racketlerinde, gözlük çerçevelerinde, ambalajlarda, mutfak malzemelerinde, spor ayakkabı tabanlarında ve birçok farklı yerde poliamitlere rastlamamız mümkündür (Palmer, 2005). Poliamitlerin en büyük endüstriyel uygulama alanı ise otomotiv sektörüdür. Hafif olmaları sebebi ile araçlarda metal parçaların yerini almıştır ve bu yönüyle hem yakıt tasarrufunu sağlamış hem de yüksek performanslı araç üretilmesine katkı sağlamıştır. Kaput altı uygulamaları, koltuk sistemleri, motor ve jant kapakları gibi aracın farklı alanlarında poliamit kullanımları mevcuttur. Poliamitlerin yüksek elektriksel yalıtım özellikleri, yüksek sıcaklıklarda göstermiş oldukları kararlılıkları, düşük yanma özellikleri ve yüksek toklukları sebebi ile elektrik – elektronik sektöründe de oldukça fazla kullanılmaktadır.

2.1.1. Poliamit 6 (PA6)

Poliamit 6, yarı kristalin yapıda ve yarı saydam görünüme sahip bir mühendislik termoplastiğidir. Ticari olarak Nylon 6 olarak da bilinen poliamit 6, kaprolaktam monomerinin halka açılma polimerizasyonu (Şekil 2.1) ile sentezlenmektedir (Ozkoc, 2007).



Şekil 2.1. Poliamit 6'nın polimerizasyon tepkimesi

Poliamit 6 sentezi su varlığında, atmosferik basınç altında ve 240 – 280°C sıcaklık aralığında gerçekleşir (Vinken, 2008). Aminokaproik asitin hidrolitik halka açılması ile başlatılan reaksiyon, amin sonu gruplarına sahip ε–kaprolaktam reaksiyonu ile devam

eder ve polimerizasyon reaksiyonu esnasında su açığa çıkar (Uzuner, 2020). Poliamit sentezi sırasında hem polikondenzasyon hem de hidrolitik halka açılma polimerizasyonu aynı anda gerçekleşmektedir (Uzuner, 2020).

Poliamit 6; yüksek mekanik, aşınma ve kimyasal mukavemeti, yorulma dayanımı, yüksek darbe dayanımı, sert fakat esnek oluşu, kolay işlenebilirliği, geniş sıcaklık aralıklarında çalışılabilme özellikleri sebebi ile mühendislik uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedir. PA6 teknik özellikleri Tablo 2.2’de paylaşılmıştır.

Tablo 2.2. Poliamit 6 genel özellikleri (Kaştan, 2005)

Özellik	Test Metodu	Değer	Birim
Yoğunluk		1,14	
Basma Dayanımı	DIN 53453	1100	kg/cm ²
Sertlik	DIN 53505	85	Shore
Darbe Dayanımı	DIN 53453	Kırılmaz	kJ/cm ²
Kopma Uzaması	DIN 53455	40	%
Çekme Dayanımı	DIN 53455	800	kg/cm ²
Ergime Noktası	DIN 53736	221	°C
Maksimum Kullanım Sıcaklığı <i>Sürekli</i>		120	°C
Maksimum Kullanım Sıcaklığı <i>Kısa Süreli</i>		160	°C
Sürtünme Katsayısı	DIN 53479	0,15	μ
Asitlere Dayanım			Zayıf
Bazlara Dayanım			İyi

Kısmen kristal yapıları ve yapılarında bulunan hidrojen bağları arasındaki güçlü kohezif kuvvetler sebebi ile yüksek sıcaklıklara dayanımı yüksektir (Özkoç, 2007). Ayrıca diğer poliamitler gibi PA6'nın da yağ, yakıt, hidrolik sıvı, soğutucu akışkan ve alifatik/aromatik hidrokarbonlar gibi kimyasallara karşı direnci yüksektir (Uzuner, 2020). PA6 yapısındaki amit grupları sebebi ile nem absorbe etme yeteneği oldukça yüksektir (Artykbaeva, 2022). Nem ve sıcaklık ortam koşulları PA6 polimerinin mekanik özelliklerini oldukça etkilemektedir. Nem barındıran ortamda PA6 zincirleri arasında bulunan hidrojen bağlarının bir kısmı koparak, yerine su molekülleri bağlanır (Reuvers vd., 2013). PA6 polimerinin amorf bölgelerine difüze olan su miktarına bağlı olarak zincir hareketliliği artar, T_g değeri düşer ve bu plastifyan etki ile mekanik özelliklerde olumsuz sonuçlar, malzeme morfolojisinde farklılıklar gözlemlenir (Uzuner, 2020). Proses öncesi kurutulmuş PA6 çekme dayanıma kıyasla, nem ihtiva eden PA6 çekme/kopma dayanımı ve sertliği azalırken, darbe dayanımında ise artış gözlemlenmektedir (Deopura vd., 2008). Su emme özelliği sebebi ile PA6 polimeri kullanılarak yapılan üretimlerde, darbe dayanımı ve titreşimin artmasından dolayı üretim esnasında boyutsal kararlılık yakalamak zordur.

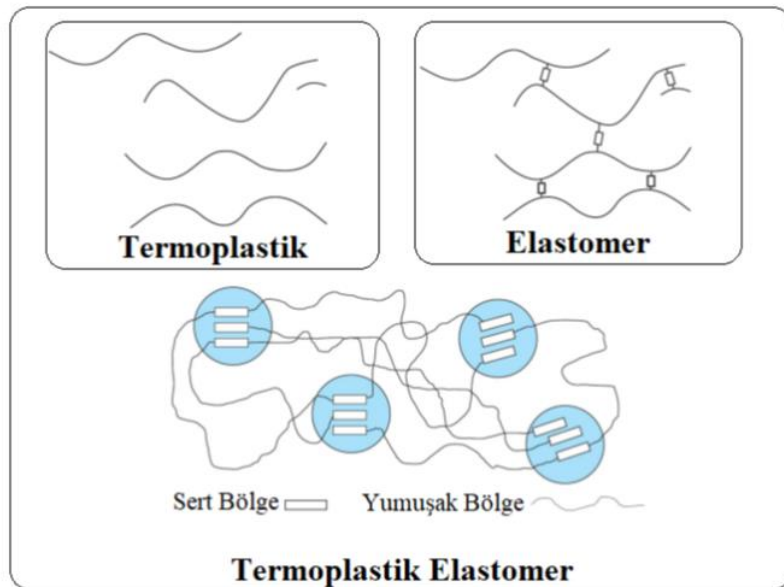
Poliamit 6, geleneksel polimerler ile kıyaslandığında yüksek mekanik özellikleri sebebi ile havacılık, elektrik/elektronik, ambalaj, tekstil ve otomotiv gibi geniş uygulama alanına sahiptir (Ünal, 2012). Kıyafet, ip, ağ, spor ekipmanları, emniyet kemerleri gibi günlük hayatta birçok yerde PA6 kullanılmaktadır. Yüksek mukavemeti, kolay işlenebilirliği yanında kimyasal ve sıcaklık direnci sebebi ile otomotiv sektöründe kaput altı uygulamalarda sıklıkla tercih edilirler. Araçlarda metal parçaların yerine kullanılabilirlikleri için ağırlık düşüşüne sebep olur ve dolayısıyla CO₂ emisyonunun azaltılması konusunda da çevreye olumlu yönde katkı sağlamaktadır (Uzuner, 2020). Yüksek mekanik özelliklerine karşın nem hassasiyeti, zayıf boyutsal kararlılığı, düşük darbe dayanımı ve çentik hassasiyeti PA6 kullanım alanlarını kısıtlamaktadır (Kuş, 2019).

2.2. Termoplastik Elastomerler (TPE)

1960'lı yıllarda keşfedilen termoplastik elastomerler (TPE), ASTM D1566 normunda "vulkanize edilmiş geleneksel kauçuk malzemelerin tersine termoplastik malzemeler gibi işlenebilir ve geri dönüştürülebilir bir grup kauçuk benzeri malzeme" şeklinde tanımlanmaktadır (ASTM D1566, 2008). Temelinde iki fazlı sistemler olup; fiziksel

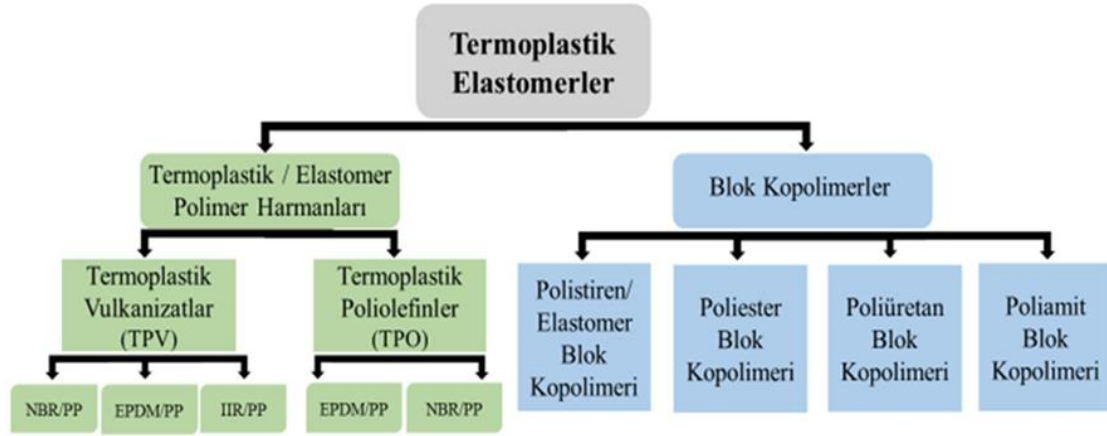
özellikleri bakımından elastomerlere, işleme özellikleri bakımından ise termoplastiklere benzeyen genellikle blok polimerlerdir (Alanalp, 2016). TPE, elastomerlerin neredeyse tüm fiziksel özelliklerini taşıırken, yapısında kimyasal çapraz bağlar yerine fiziksel çapraz bağlar bulunur. Bu fiziksel çapraz bağlar ile TPE'ler elastomerlerden farklı olarak tersinir ısı davranış sergileyebilir ve termoplastik polimer işleme yöntemleri (ekstrüzyon, enjeksiyonla kalıplama vs.) ile şekillendirilebilirler. (Aydemir, 2018).

Termoplastik elastomerler; düşük T_g 'ye sahip, amorf, yapının sürekli fazını oluşturan "yumuşak" bloklar ve yüksek T_g 'ye sahip, kristalin ya da amorf yapıdaki ve yapı içerisinde dağınık halde bulunan "sert" iki farklı bölgeden oluşmaktadır. Termoplastik elastomerlerin faz yapısı Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Sert bölgelerin artması ile kauçuğumsu özellikler giderek azalırken, deri benzeri özellik ve akabinde sert / esnek yapıdaki termoplastik özellikler ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla sert bölgeler termoplastik fazı, yüksek hareket etme kabiliyeti olan yumuşak bölgeler ise elastomerik fazı oluşturmaktadırlar. Zincir hareketi sırasında sert bölgelere yumuşak blokların takılarak zincir hareketi önlenir. Bu zincir hareketinin önlenme durumu ise elastomerlerde kimyasal çapraz bağ ile benzerlik gösteren "fiziksel çapraz bağlanmayı" oluşturmaktadır. Fiziksel çapraz bağlanma sebebiyle TPE'ler kauçuğumsu özellik gösterebilir de sıcaklık altında sert bölgenin T_m ve T_g değerlerine ulaştığında termoplastik özellikler sergilerler. (Uzuner, 2020)



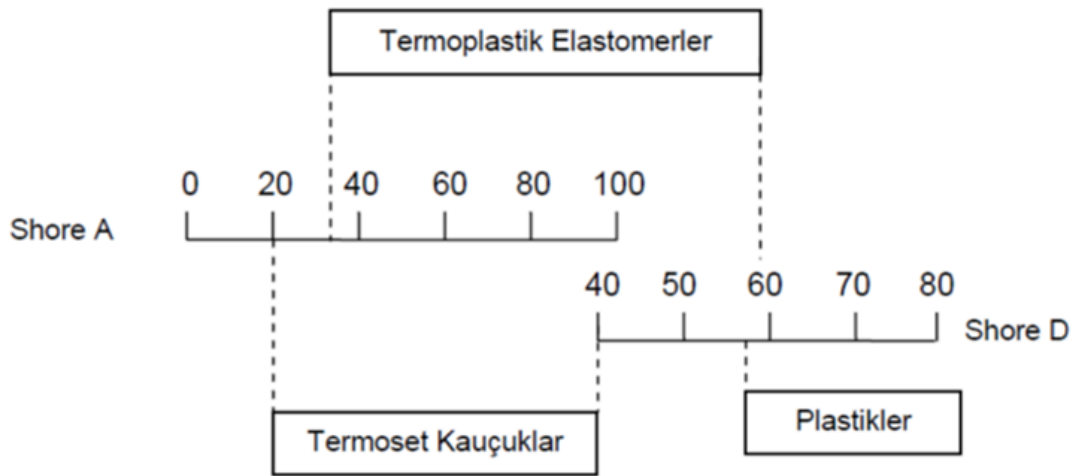
Şekil 2.2. Termoplastik, elastomer ve TPE faz yapısı

Termoplastik elastomerler morfolojilerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırlar. Şekil 2.3'te TPE sınıfları şematik olarak gösterilmiştir. Termoplastik elastomerler blok kopolimerler ve termoplastik/elastomer harmanları olarak iki gruptan oluşmaktadır. Termoplastik elastomer türlerinin tamamı, biri sert biri yumuşak olmak üzere en az iki fazdan oluşmaktadır (Öner, 2019).



Şekil 2.3. Termoplastik elastomerlerin sınıflandırılması (Günindi, 2022)

Termoplastik elastomerlerin fiziksel olarak en karakteristik özellikleri esnek ve yumuşak bir yapıya sahip olmalarıdır. Ayrıca çekme, yorulma, aşınma ve darbe dayanımları ve boyutsal kararlılığı yüksek, nem emme eğilimleri ise düşüktür. Isıl ve kimyasal kararlılıklarının yanı sıra bazı uygulamalarda özellikle tercih edilmesine sebep olan yağ ve yapışma dayanımı da öne çıkmaktadır (Alanalp, 2016).



Şekil 2.4. Elastomerler ve termoplastiklere kıyasla TPE'lerin sertlik skalasındaki yeri (Karakaya, 2007).

Termoplastik elastomerler sertlik özelliği bakımından elastomerler ile termoplastikler arasında yer almaktadır. Şekil 2.4'te hem Shore A hem de Shore D skalasında TPE'nin elastomerler ve termoplastiklere göre sertlik özelliği kıyaslanmıştır. Sert TPE'lerin termoplastiklere daha yumuşak olan TPE'lerin ise skalada elastomerlere daha yakın olacağı yorumunu yapmak mümkündür.

Termoplastik elastomerler kolay ve hızlı üretilebilmeleri, esnek ve hafif yapıları sebebi ile birçok uygulama alanına sahiptir. Geleneksel kauçuk malzemelerin yerine sıklıkla kullanılmakla birlikte, hafiflikleri sebebi ile farklı polimer malzemeler ile beraber metallerin de yerini alabilmektedir. Geri dönüştürülebilir olmaları sebebi ile de çevre dostu malzemelerdir. Bu üstün özellikleri sebebi ile başta beyaz eşya ve otomotiv sektörü olmak üzere inşaat, ambalaj, yapı malzemeleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Otomotivde genel olarak sızdırmazlık elamanı, yakıt/hidrolik hortumu, titreşim önleyici gibi alanlarda kullanılmaktadır.

2.3. Polimer Harmanları ve Uyumlaştırma

İki veya daha fazla polimerin birbirleri ile kimyasal reaksiyona girmeden, mekanik ya da fiziksel olarak karıştırılması ile polimer harmanları elde edilmektedir. Yeni bir polimer üretmenin oldukça zor ve meşakkatli olduğu düşünülürse, farklı üstün özelliklerdeki polimerlerin karıştırılarak istenilen özelliklerde bir polimer elde edilmesi hem zaman hem maliyet açısından oldukça avantajlıdır (Uzuner, 2020). Tek bir polimer ile sağlanamayan iyi mekanik dayanım, boyutsal kararlılık, ısı, kimyasal, nem direnci, kolay işlenebilirlik vb. özellikler hem hızlı hem de daha ekonomik olarak iki veya daha çok polimerin harmanlanması ile sağlanabilmektedir (Utracki, 1998). Bu sebeplerle polimer harmanları ticari birçok uygulamada da tercih sebebi olmaktadır.

Polimer harmanları ile daha ekonomik ve daha hızlı olarak istenilen polimer özellikleri elde edilebilir. Bununla birlikte birçok polimer karışımı termodinamik bakımdan karışamaz karakterdedir. Polimer harmanlarını karışamayan, kısmen karışabilen ve karışabilen olarak sınıflandırabiliriz (Uzuner, 2020).

Harmanların karışabilirliğini camsı geçiş sıcaklıklarına (T_g) ve homojon / heterojen olarak morfolojik özelliklerine göre açıklayabiliriz. Tamamen karışabilen harmanlarda tek camsı geçiş sıcaklık (T_g) değerı vardır ve bu değer iki polimerin T_g değerlerinin

arasında bir değer iken kısmen karışabilen harmanlarda iki fazın da T_g değeri gözlemlenir ve bu değerler saf hallerindeki orana birbirlerine doğru kaymaktadır (Li ve diğ., 2007). Ayrıca tamamen karışan harmanlar termodinamik bakımdan kararlı haldedir ve moleküler düzeyde olmasa da homojen bir yapıya sahiptir ve istenilen özellikler elde edilebilir. Kısmen karışabilen harmanlarda ise bir polimer diğeri içerisinde kısmen çözünür. İyi ara yüzey morfolojisi ve istenilen özelliklerin elde edilmesi durumunda harmanın uyumlu yapıda olduğu kabul edilir (Koning ve diğ., 1998).

Karışmayan polimer harmanlarında fazlar arasındaki etkileşim oldukça düşüktür. Karışmaz harmanlarda kaba bir ara yüzey, zayıf ara faz yapışması gözlemlenir. Uyumsuz fazların kullanıldığı harmanlarda düzensiz bir görünümün yanında amaçlanan özellikler elde edilemez. İstenilen özelliklerin elde edilmesi için harmana uyumlaştırıcı ilave edilebilmektedir. Uyumlaştırıcıların eklenmesi ile dağılan fazın tanecik boyutu azaltılarak ara yüzey gerilimi düşürülür ve sürekli fazın içerisinde daha kolay dağılmasını sağlanır (Niaounakis, 2015). Uyumlaştırıcı kullanılmasıyla birlikte polimer karışımlarında faz morfolojisi daha kararlı bir halde getirilmekte ve böylece istenilen fiziksel ve mekanik özellikler elde edilebilmektedir (Kılıç, 2019). Harmanlara ve kullanılan polimerlere göre uyumlaştırıcı miktarı da önem arz etmektedir. Uygun miktarda uyumlaştırıcı kullanılmaması durumunda karışmayan haldeki harmanlarda olumlu sonuçlar alınamamaktadır (Heckmann ve diğ., 2002).

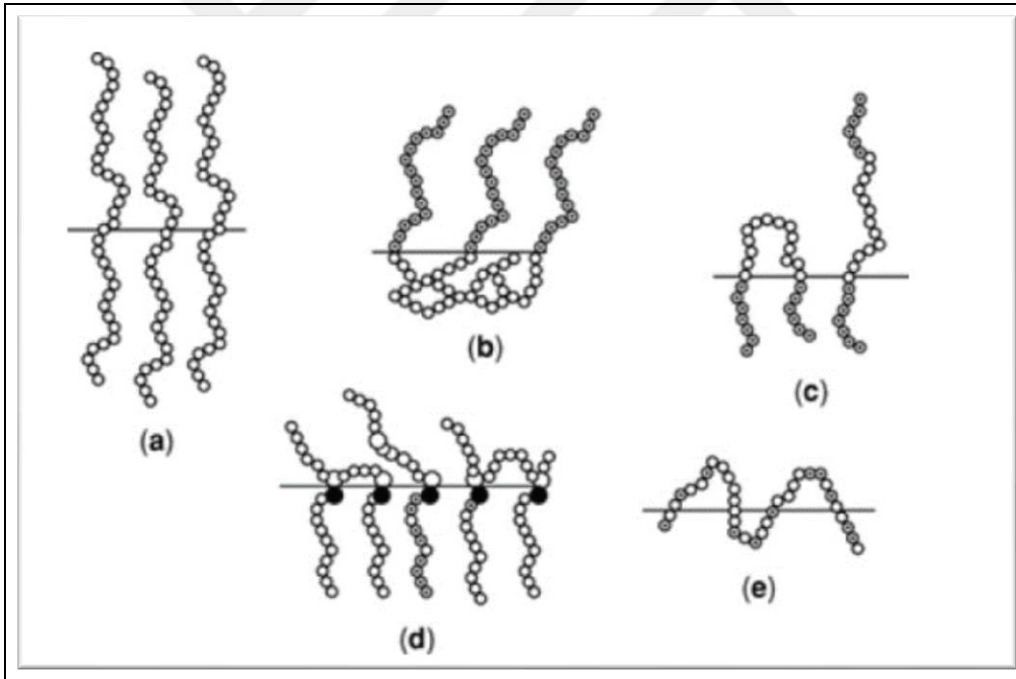
Kimyasal ya da fiziksel bağlar oluşturarak ara yüzey modifikasyonunu sağlayarak heterojen olan uyumsuz polimer harmanların uyumlaştırılması sağlanmakta ve bu uyumlaştırıcı sağlayan bileşen de uyumlaştırıcı ismini almaktadır. Karışmayan polimerlerin uyumlaştırılması için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemleri aşağıdaki üç başlık altında toplayabiliriz (Uzuner, 2020).

- 1) Kopolimer ilavesi ile uyumlaştırma
- 2) Reaktif uyumlaştırma
- 3) Nanoparçacık ilavesi ile uyumlaştırma

2.3.1. Kopolimer İlavesi İle Uyumlaştırma

Polimer harmanlarını uyumlaştırmak amacı ile blok, aşı ya da rastgele kopolimerler kullanılabilir. Blok ve aşı kopolimerlerin segmentleri, polimerlerin yüzeyine tutunarak birleşmeye karşı dispersiyonu stabilize eder ve arayüzey geriliminde düşüş yaşanmasını sağlar. Rastgele polimerler ise arayüzey gerilimini azaltırken faz yapısını stabilize etme konusunda sınırlı yeteneğe sahiptir (Utracki, 1998).

Ara yüzey gerilimindeki düşüş, eriyik harmanlama esnasında dağılan fazın boyutunun küçülmesini sağlamaktadır. Genellikle, ana matriste dağılan faz mikrometre mertebesi altında ortalama parçacık boyutunda büyüklüğe sahip olur. Ayrıca, arayüzeyde kopolimerlerin varlığı dağılan faz parçacıklarının devam eden işleme süresince birleşmesini önlemektedir (Koning ve diğ., 1998). Şekil 2.5'te arayüzeyde konumlanan farklı blok, aşı veya rastgele kopolimerlerin uyumlaştırma mekanizmaları paylaşılmıştır.



Şekil 2.5. A/B arayüzeyinde A-B kopolimerinin olası lokalizasyonu a) Diblok kopolimerler, b) Aşılmalı zincirler, c) Triblok kopolimerler, d) Çoklu aşılmalı zincirler, e) Rastgele kopolimer (Utracki, 2002)

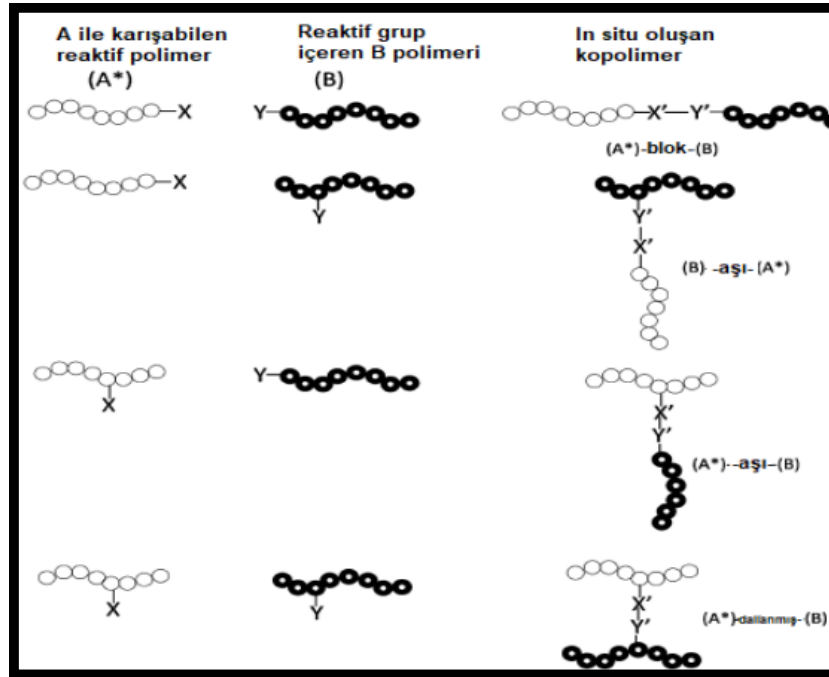
Mekanik özellikler genellikle arayüzey yapışmasını dolaylı olarak karakterize etmeleri sebebi ile polimer harmanlarının uyumu için etkin parametreler olarak kabul edilmektedirler. Bir fazdan diğerine stresin aktarılması için ara yüzey yapışması

gereklidir. İyi bir faz morfolojisi ve ara yüzey yapışmasının artması ile birlikte karışamaz nitelikteki polimer harmanlarının özellikleri istenilen seviyelere getirilmektedir (Koning ve diğ., 1998). Bu doğrultuda polimer harmanlarının uyumlaştırılması için bir blok ya da aşılı kopolimer gereklidir.

Poliamid 6/TPE karışımını uyumlaştırmak için kopolimer ilavesi teorik olarak uygulanabilecek bir yöntemdir. Fakat her polimer sistemi özelinde uygun kopolimerlerin seçimi ve bu kopolimerlerin sentezlenmesi gerekmektedir. Karışıma özgü spesifik kopolimer sentezinin yapılması oldukça meşakkatli ve yüksek maliyetlidir. Bu sebeple endüstride uygulanabilirliği kısıtlı ve zor bir yöntemdir.

2.3.2. Reaktif Uyumlaştırma

Reaktif uyumlaştırma yönteminde, eriyik polimer harmanlama işlemi sırasında yerinde (in-situ) aşılı ya da blok kopolimer üretilmesi ile karışamaz nitelikte olan polimer harmanını uyumlaştırıcı bir reaktif üretilmektedir (Baker Ve diğ., 2001). Üretilen reaktif polimerin, karışamaz nitelikteki polimer harmanını oluşturan bir bileşen ile karışabilir olması ve diğer bileşenin fonksiyonel gruplarına karşı ise reaktif özellik göstermesi ile polimer harmanı uyumlaştırılabilmektedir.



Şekil 2.6. Reaktif kopolimer ve işleme sırasında oluşan kopolimer çeşidi (Zeng ve diğ.,2015)

Reaktif polimer, karışımı oluşturan bileşenlerin arayüzeylerindeki reaksiyonlarla oluşturulmaktadır ve karışamayan fazları iyonik ve kovalent bağlarla birbirine bağlamaktadır. Bu durumda reaktif polimer, harmanını oluşturan bileşenlerin arayüzeyinde oluşarak yapışmayı geliştirir ve dağılan fazın boyutunu küçültür (Utracki, 2002). Şekil 2.6'da örnek olarak reaktif kopolimer ve işleme sırasında oluşan kopolimer çeşitleri verilmiştir.

Reaktif polimerler ile karışamaz özellikteki polimer harmanlarını uyumlaştırmak için karışımın bileşenlerinin fonksiyonel grupları ile reaktif polimerlerin uygun bir reaktivitesi olması gerekir. Uygun reaktivite elde edildiğinde kısa karıştırma süresinde blok ya da aş kopolimerleri oluşur. Reaktif uyumlaştırma yönteminin kullanılabilmesi için de oluşan kovalent bağların sonraki işlem koşullarında bozulmadan kalabilecek kadar sağlam olması gereklidir (Zeng ve diğ.,2015).

Harmanlama esnasında kopolimer üretilmesi, blok ya da aş kopolimer ilavesine kıyasla daha kolay ve uygulanabilir bir yöntemdir. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında birbiri ile karışamayan yapıda olan PA6/TPE bileşenlerinden oluşan harmanlara reaktif grup içeren POSS nanoparçacıkları ilave edilerek harmanın uyumlaştırması incelenmiştir. Tez çalışması kapsamında sırasıyla tek ve üç reaktif epoksi fonksiyonel grubu içeren glisidil izobütil polihedral oligomerik silseskuioksan (MoEpPOSS) ve triglisidilizobütil polihedral oligomerik silseskuioksan (TriEpPOSS) yükleme oranı etkisi gözlemlenmiştir.

2.3.3. Nanoparçacık İlavesi ile Uyumlaştırma

Karışamaz haldeki polimer harmanlarının uyumluluğunu arttırmak amacı ile nanoparçacık ilavesi uyumlaştırma yöntemlerinden bir tanesidir. Nanoparçacıklar, polimer harmanlarını oluşturan bileşen ara fazına adsorplanıp, ara yüzey yapışmasını arttırmaları ve buna bağlı olarak karışamayan yapıdaki iki bileşenin daha uyumlu bir harman oluşmasına neden olurlar. Ayrıca harmanlarda dağılan fazın birbirine yapışmasını engelleyerek iyi bir faz morfolojisi elde edilmesini sağlarlar (Kılıç, 2019).

Nanoparçacık boyutu genel olarak 1-100 nm aralığındadır (Uzuner, 2020). Genel olarak iki ya da üç boyutlu yapıda olan nanoparçacıklar, avantajlı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Kimyasal yapıları ve boyutsal karakterleri spesifik özelliklerini

etkilemektedir. Kimyasal yapılarına, boyutlarına, şekillerine vb. göre sınıflara ayrılabilirler ve organik/inorganik yapıya sahip olabilirler. Nanoparçacıklara karbon nanotüp, nanokil, grafen, nanosilika vb. örnek olarak verilebilir (Fink, 2013).

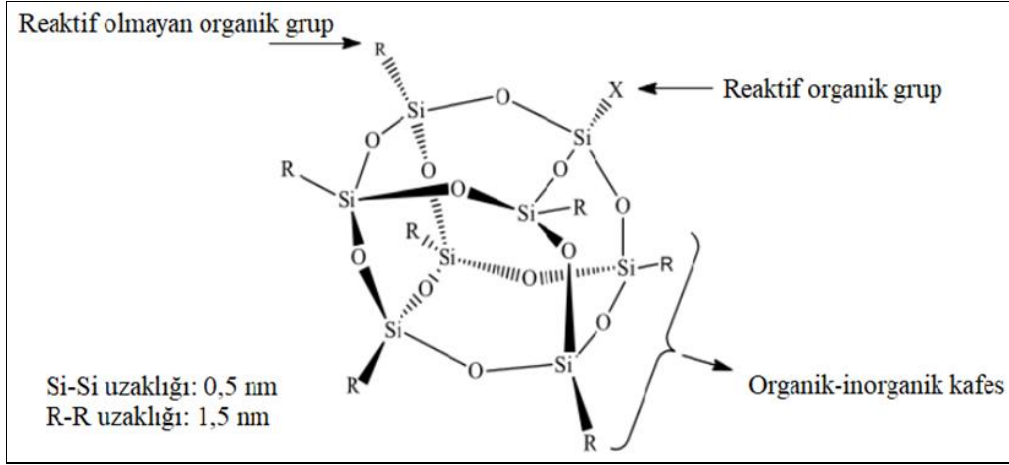
Esnek kimyasal ve fiziksel yapıları, büyük ölçekli üretimleri baz alındığında nispeten ekonomik olması sebebi ile polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS) nanoparçacıklar son yıllarda önce çıkmaktadır. Tez çalışması kapsamında fonksiyonel grubun etkisini inceleyebilmek adına hiç reaktif grup içermeyen oktaizobütil polihedral oligomerik silseskuioksan (OPOSS) ve yükleme oranlarının uyumlaştırma etkisi de incelenmiştir.

2.4. Polihedral Oligomerik Silseskuioksan (POSS)

Polihedral oligomerik silseskuioksan nanoparçacıklar sahip oldukları esnek kimyasal/fiziksel özellikleri ve ilave dildiği polimer harmanlarının ısı ve mekanik özelliklerini arttırabilme potansiyelleri nedeniyle son yıllarda sıklıkla tercih edilmeye başlamıştır. $(RSiO_{1.5})_n$ kapalı formülüne sahiptirler (Uzuner, 2020). Kapalı formülde bulunan “R” grubunda hidrojenler, esterler, anhidritler aminler, asitler, imidler, olefinler, alkoller, siloksitler sülfonatlar, tioller, epoksiler gibi birçok farklı yapıda fonksiyonel gruplardan oluşabilirler ve bu sebepten ötürü oldukça fazla POSS türü bulunmaktadır (Li ve diğ., 2001). Ayrıca yapısındaki silisyum ve oksijenin oluşturduğu üç boyutlu kafes yapıya sahiptirler. Şekil 2.7’de POSS moleküllerinin kimyasal yapısı verilmiştir.

POSS nanoparçacıklarının yapısında bulunan reaktif olmayan gruplar (R) polimer harmanlarında malzemenin çözünürlük ve uyumluluğu belirlerken, reaktif gruplar (X) ise malzemenin reaktivitesini belirlemektedir.

POSS’lar silika (SiO_2) ve silikon (R_2SiO) arasında molekül yapıya sahip, hibrit nanoparçacıklardır. Çapları 1-3 nm arasında olan, en küçük silika taneciği gibi düşünülebilir (Li ve diğ., 2001). Bu özelliklerinin yanı sıra silikonlar, silikalar ve diğer dolgu malzemelerine kıyasla POSS’lar dış yüzeylerinin nano yapısını biyolojik sistemler, polimerler gibi yüzeylerle uyumlu hale getiren organik gruplar barındırır (Li vd., 2001). Bu durum da POSS ile ortak solvente sahip polimer harmanlarında POSS nanoparçacıkları moleküler boyutta dağılma özelliği sergileyebilmektedir.



Şekil 2.7. POSS moleküllerinin üç boyutlu kimyasal yapısı

POSS nanoparçacıkları polimer harmanlarına ilave edildiklerinde takviye edici özellikler sağlarlar. Aynı zamanda yapısal olarak hem kimyasal açıdan hem de ısıl özellikler bakımından silikonlara oranla daha dayanıklı malzemelerdir. Ayrıca boyutları ve farklı şekilleri sebebi ile polimer zincir hareketini moleküler seviyede kontrol edebilmektedir. Sıcaklık artışlarında akış özelliklerine olumlu etki sağlarken, bazı durumlarda fiziksel olarak çapraz bağlanarak ısıl hareketliliği azaltabilmektedir (Kılıç, 2019). Bunların yanı sıra gaz bariyer, dinamik/mekanik özellikleri iyileştirmesi, oksidasyon direncinin yüksek olması gibi özelliklere sahip olması yanı sıra kolay proses edilmesi de sağladığı avantajlar arasındadır (Li ve diğ., 2001). Ek olarak nanotüp veya nanokile nazaran da daha kolay polimer matrisi içerisine dağılabilmesi ve çok çeşitli reaktif fonksiyonel grup taşıyabilmesi hibrit nanoparçacık olan POSS'u polimer harmanları için iyi bir nano uyumlaştırıcı tercihi haline getirmektedir. Esnek fiziksel/kimyasal özelliklerinin yanında kokusuz, hafif ve uçucu olmayan yapılarıyla endüstride kullanıma uygun olmalarına ek olarak çevre dostu olmaları sebebi ile bu tez çalışması kapsamında PA6/TPE harmanını uyumlaştırmak amacı ile POSS kullanılmıştır

2.5. Kırılma Mekanîği ve Esas Kırılma İşi

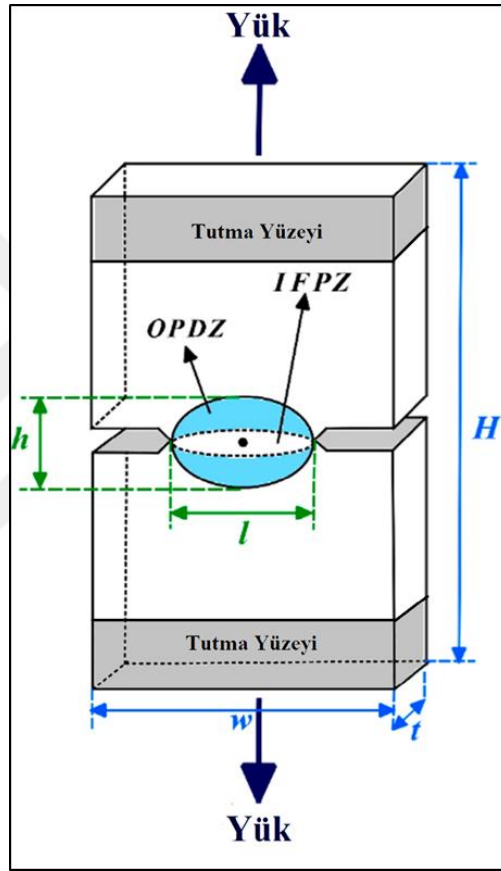
Kırılma, malzemenin yük/gerilme altında birden çok parçaya ayrılması veya maksimum yük taşıma kapasitesinin sınıra eşit olması olarak tanımlanmaktadır. Kırılma mekanîği ise mevcut yapıda bulunan çatlak veya kusurun, kırılma tokluğu bilinen malzeme içerisinde, uygulanan yük değeri ile birlikte kırılmanın ilerleyip-ilerlemeyeceğini analiz etmeye

yarayan bir mühendislik metodudur. Malzemelerin üretilmesi aşamasında, çeşitli nedenlerden kaynaklı kılcal çatlaklar meydana gelebilir. Kılcal çatlaklar etrafında gerilme yoğunluğunun artması kırılma olayının gerçekleşmesini neden olmaktadır (Turan, 2012). Bu çatlakların ne şekilde oluştuğu ne kadar ve nasıl ilerleyeceği gibi soruları kırılma mekaniği yardımı ile cevaplanabilmektedir. (Armağan, 2011).

Kırılma, malzemedeki deformasyon miktarına göre sünek ve gevrek olmak üzere iki sınıfta incelenmektedir. Kırılma boyunca meydana gelen çatlak/çentik ucu gevrek malzemelerde, plastik deformasyon bölgesine kıyasla oldukça küçüktür. Plastik kırılma bölgesi ise kırılma mekanizması ile doğrudan ilişkilidir. Bu malzemeler, akma gerilmeleri altındaki herhangi bir gerilme noktasında, gözle görülür bir akma davranışı göstermeden, hasara uğrarlar (Arkhireyeva ve diğ., 1999). Sünek malzemelerde ise kırılma mekanizması gevrek malzemelerden farklıdır. Çatlak ucunda kırılma prosesi boyunca belirgin plastik deformasyon bölgesi oluşmaktadır. Fakat bu plastik deformasyon bölgesi yükleme konfigürasyonu ve numunelerin geometrisine göre değişebilmektedir. Bu sebeple de buradaki plastik deformasyonun tamamı kırılma süreci ile doğrudan bağlantılı değildir.

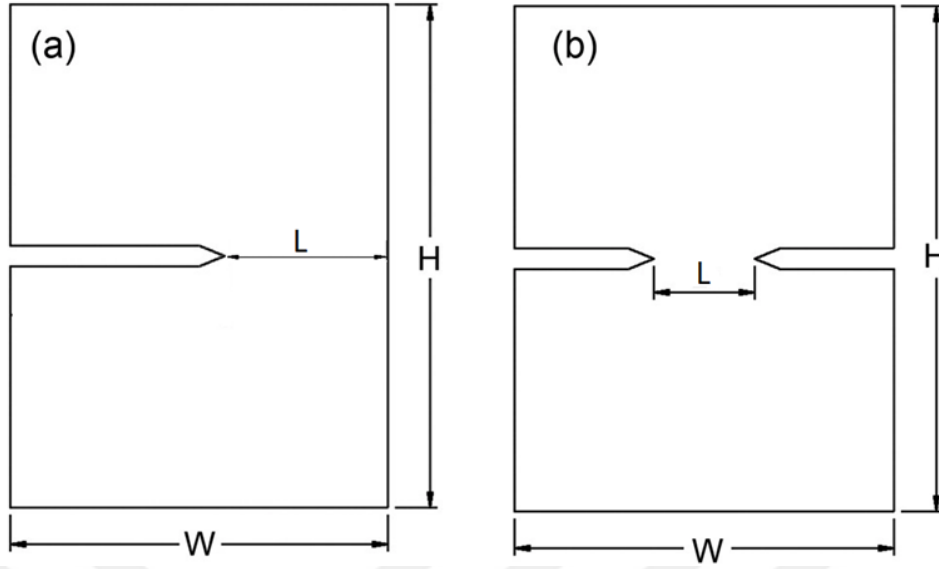
Esas kırılma işi (EWF – Essential work of fracture) ilk olarak 1968 yılında Broberg ve 1977 yılında ise Cottorell ve Reddel çalışmalarında kullanılmıştır. Polimer malzemedeki ilk kullanımı ise Mai ve Cottorell tarafından 1979 yılında gerçekleştirilmiştir (Yılmaz, 2010). Esas kırılma işi günümüzde düzlem gerilme ve kırılma tokluğunun karakterizasyonu için kullanılan bir yöntemdir. Esas kırılma işi yöntemi ile malzemenin çatlak ucunda meydana gelen elastik olmayan bölge iç ve dış olarak iki farklı bölgeden oluşmaktadır. İç bölgede kırılma süreci gerçekleşirken, dış bölgede ise plastik deformasyon meydana gelmektedir. Buradan yola çıkarak iç bölge; iç kırılma proses bölgesi (İKPB) ve dış bölge ise dış plastik deformasyon bölgesi (DPDB) olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.8’de çift kenardan çentikli bir çekme numunesi için İKPB ve DPDB bölgeleri tanımlanmıştır. Bir malzemenin kırılması için gerekli toplam enerji, iç plastik deformasyon bölgesinde yeni kırılma yüzeyleri yaratmak için harcanan iş ile dış plastik deformasyon bölgesindeki mekanizmaları çalıştırmak için gerekli işin toplamına eşittir. İç kırılma plastik bölgede harcanan iş Esas Kırılma İşisi olarak tanımlanır. Bu iş malzemenin kırılma tokluğunu ifade etmektedir.

Esas kırılma işi metodunda tek kenardan çentikli çekme (SENT-single edge notched tension) ve çift kenardan çentikli çekme (DENT-double edge notched tension) numuneleri kullanılabilir. SENT numunelerin geometrik yapısından ötürü çarpılma meydana gelebilmektedir. Ayrıca SENT numunelerin yük – uzama eğrilerinde akmanın meydana geldiği yük düşüşü net olarak gözlenmemektedir. Bu sebeplerden ötürü DENT numunelerinin simetrik yapılarından ötürü esas kırılma yöntemi için daha uygun olduğu ve daha sıklıkla tercih edildiği söylenebilir.



Şekil 2.8. Çift kenarda çentikli çekme numunesi için iç kırılma proses bölgesi (İKPZ) ve dış plastik deformasyon bölgesi (DPDB)

Şekil 2.9’da SENT ve DENT numune görselleri paylaşılmıştır. L (Ligament length) ile ifade edilen uzunluk, kırılmanın meydana geldiği bölgedeki çentiksiz uzunluğa tekabül eder. DENT numunesini kırmak için gerekli olan toplam enerji iç kırılma proses bölgesi (İKPZ) ve dış bölge ise dış plastik deformasyon bölgesi (DPDB) bölgelerinde harcanan enerjilerin toplamı olduğu Şekil 2.8’de belirtilmiştir. EWF yöntemine göre toplam kırılma işi (W_f) bu iki enerjinin toplamına eşittir.



Şekil 2.9. Esas kırılma yönteminde kullanılan deney numuneleri a) Tek kenardan çentikli çekme numunesi (SENT) b) Çift kenardan çentikli çekme numunesi (DENT)

Şekil 2.10a'da verilen yük – uzama eğrisinin altında kalan alan toplam kırılma işi için gerekli enerjiye eşittir. Bu doğrultuda Denklem (2.1) oluşmaktadır.

$$W_f = W_e + W_p \quad (2.1)$$

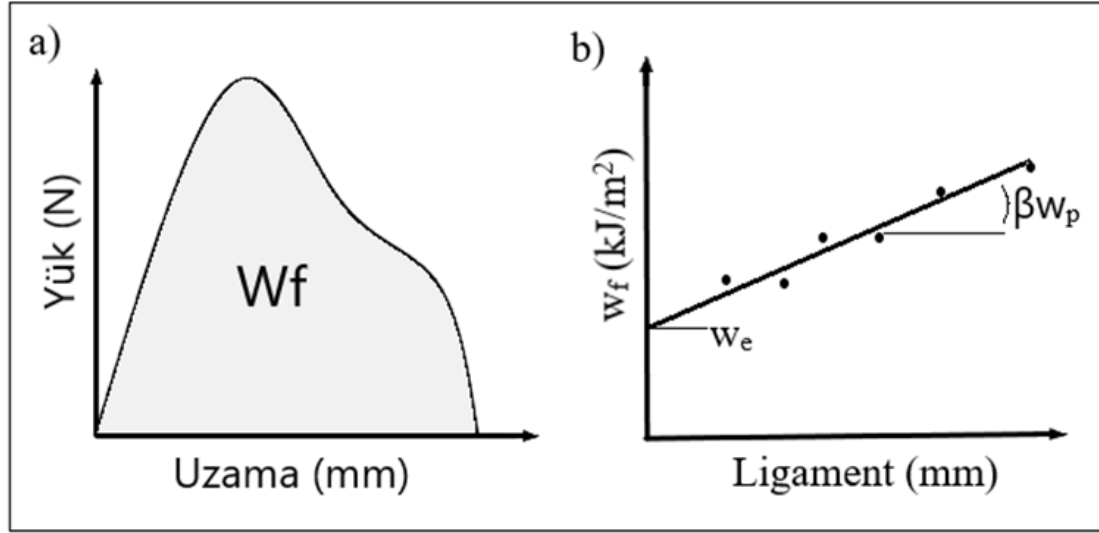
Burada W_e terimi iç kırılma proses bölgesinde harcanan enerjiyi ifade etmekte ve Esas Kırılma İşisi olarak isimlendirilirken diğer terim olan W_p ise dış plastik deformasyon bölgesindeki işi ifade etmekte ve Esas Olmayan Kırılma İşisi olarak isimlendirilmektedir (Arkhireyeva ve diğ., 1999). Esas kırılma işisi (W_e), kırılma yüzey alanında yanı sıra iki boyutlu bir bölgede harcanan enerjiyi ifade ederken, esas olmayan kırılma işisi (W_p) ise hacimsel yani üç boyutlu bölgede harcanan işi ifade etmektedir (Mai ve diğ., 1986). Bu bilgiler ışığında Denklem (2.1)'de toplam işi oluşturan tüm terimler kırılma kesit alanına bölündüğünde Denklem (2.2) elde edilir.

$$W_e = W_e t L \text{ ve } W_p = \beta w_p t L^2 \quad (2.2)$$

Denklem (2.1) ve Denklem (2.2) birlikte değerlendirildiğinde birim alanda harcanan kırılma işisi Denklem (2.3) elde edilir.

$$w_f = w_e + \beta w_p L \quad (2.3)$$

w_e terimi spesifik esas kırılma işini (specific essential work of fracture) ifade ederken w_p ise spesifik esas olmayan kırılma işini (specific non-essential work of fracture) ya da farklı bir söyle ile spesifik plastik deformasyon işini ifade eder. Ayrıca L ligament uzunluğunu yani numunenin çentikler arasındaki mesafesini belirtirken β terimi ise plastik deformasyon bölgesi hacmi ile ilgili bir orantı sabitidir. Buradaki orantı sabitinin değeri çentikler arası mesafeden bağımsız olsa de çatlakın ve numunenin şekline bağlıdır.



Şekil 2.10. Esas kırılma işi metodu ile kırılma tokluğunun saptanması a) Toplam kırılma işi (w_f), b) Esas kırılma işi grafiği

Denklem (2.3)'de paylaşılan denklik bir doğru denklemini ifade etmektedir. Bu bilgiler ışığında farklı ligament uzunluklarındaki numuneler için yük – uzama eğrileri altında kalan alan hesaplanarak w_f verileri elde edilir. Şekil 2.10b'de görüleceği üzere w_f – ligament grafiği çizildiğinde ise kayımı w_e ve eğimi βw_p eşit olan bir doğru grafiği elde edilir.

DENT numunelerde meydana gelen yük – uzama eğrilerindeki ani yük düşüşü temel alınarak akma ve boyun verme – yırtılma için esas kırılma işi iki bölüme ayrılabilir. Şekil 2.11'de yük – uzama eğrisinde maksimum yüke kadar olan eğri altında kalan alan akma için spesifik kırılma işini (w_y) ve maksimum yükten sonra eğri altında kalan alan ise boyun verme – yırtılma için spesifik kırılma işini (w_{nt}) vermektedir. Buradan yola çıkarak Denklem (2.3) aşağıdaki şekilde yazılabilir.

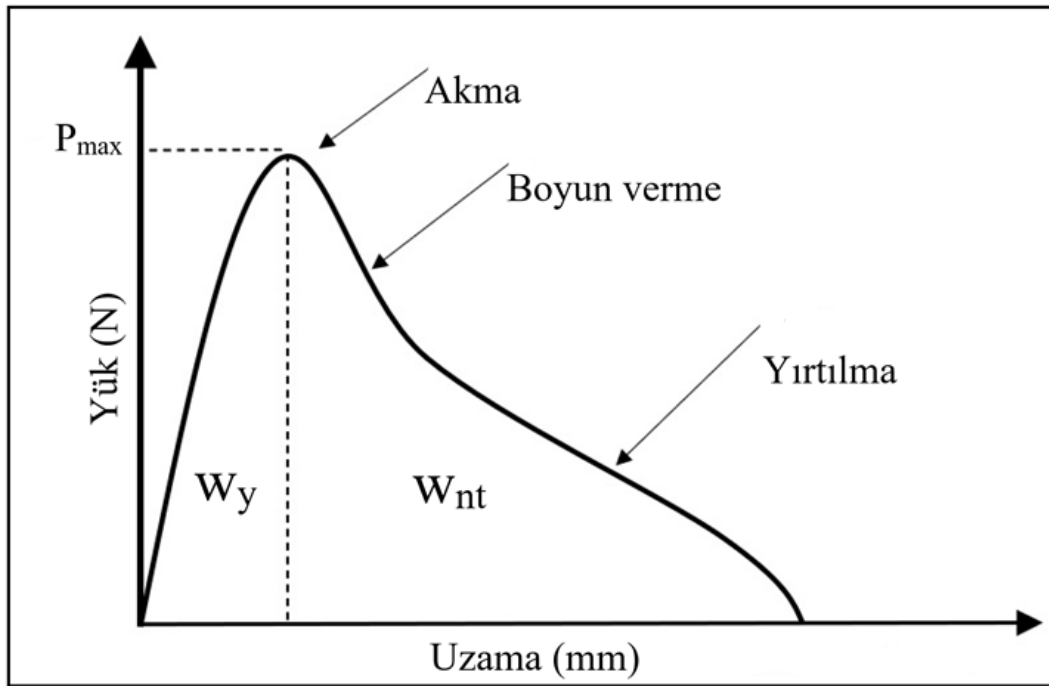
$$w_f = w_e + \beta w_p L = w_y + w_{nt} \quad (2.4)$$

Denklem (2.4)'ten yola çıkılarak aşağıda daha detaylı şekilde yazılmıştır.

$$w_y = w_{e,y} + \beta_y w_{p,y} L \quad (2.5)$$

$$w_{nt} = w_{e,nt} + \beta_{nt} w_{p,nt} L \quad (2.6)$$

Denklem (2.5) ve Denklem (2.6)'da yer alan $w_{e,nt}$ ve $w_{e,y}$ sırası ile boyun verme – yırtılma için spesifik esas kırılma işi ve akma için esas kırılma işi olarak adlandırılmaktadır. Aynı şekilde sırasıyla $\beta_{nt} w_{p,nt}$ boyun verme – yırtılma için, $\beta_y w_{p,y}$ ise akma için spesifik plastik deformasyon işini ifade etmektedir.



Şekil 2.11. DENT numune için yük -uzama eğrisi üzerinde esas kırılma işi parametreleri

Esas kırılma işi metoda göre kırılma tokluğu belirleyebilmek adına malzemede tam akmanın çatlak başlamadan önce gerçekleşmesi ve farklı ligament uzunluğundaki yük-uzama eğrilerinin geometrilerinin birbiri ile benzer olması gerekmektedir (Yılmaz, 2015). Tam akmanın çatlak başlamadan gerçekleşmesi her ne kadar esas kırılma işi için gerekli ön koşullardan biri olsa da birçok malzemede yük-uzama eğrisinde ani düşüş olmadan deformasyon gerçekleşmektedir. Bu sebeple esas kırılma işi için en önemli ön koşul yük-uzama eğrilerindeki geometrik benzerliktir.

3. LİTERATÜR TARAMASI

Zayıf çentik hassasiyeti ve darbe dayanımı sebebi ile poliamit 6 kullanım alanı kısıtlanmaktadır. PA6 gibi yarı kristalin polimerlerin toklaştırılması ve olumsuz özelliklerinin giderilmesi adına elastomerler veya poliolefinler ile karıştırılarak polimer harmanları hazırlanmaktadır (Yu ve diğ., 2011; Oshinski ve diğ., 1992). Darbe dayanımı ve çentik hassasiyeti yüksek olan yeni malzemeler elde etmek için poliamitin elastomerlerle harmanlanmasına yönelik literatürde birçok çalışma bulunmaktadır (Carone ve diğ., 2000; Borggreve ve diğ., 1989, 1987; Borggreve ve Gaymans, 1989; Wu, 1993; Oshinki ve diğ., 1992; Cimmino ve diğ., 1984; Modic, 1993; Lu ve diğ., 1995; Huang ve diğ., 2006). Huang ve arkadaşları 2006 yılında iki tür elastomerin, maleatlı (MA) etilen/propilen kopolimeri (EPR) ve etilen/a-olefin kopolimeri (EOR), iki poliamid sınıfı, yarı kristalli naylon 6 ve bir amorf poliamit (Zytel 330) üzerinde sahip olduğu toklaştırma etkisi ve iki poliamidin her birinin EPR ile üçlü karışımlarının oluşturulması yoluyla g-MA/EPR ve EOR-g-MA/EOR karışımlarını incelemişler. Izod darbe testleri ile EPR-g-MA/EPR, EOR-g-MA/EOR, SEBS g-MA/SEBS dahil olmak üzere üç tip elastomer sisteminin darbe davranışları hakkında çalışma yapılmış olup, kauçuk içeriğinin izod darbe dayanımını önemli ölçüde etkilediği gözlemlenmiştir. Amorf poliamidin, poliamit 6 için gözlemlenenden daha düşük EPR-g-MA içeriği ile toklaştırıldığı sonucu elde edilmiştir.

Literatürde yayınlanmış poliamit bazlı polimer harmanlarının birçoğu karışamaz ya da kısmen karışabilir yapıdadır. Termodinamik olarak karışamaz bu tür yapılarda üstün özelliklerin ortaya çıkması faz morfolojisi ve ara yüzey yapışmasına bağlıdır (Hou vd., 2006). Poliamit ve elastomer arasında iyi bir arayüzey etkileşimi elde etmek için karışım işleminden önce elastomerler fiziksel ve/veya kimyasal olarak modifiye edilmektedirler. Karışamayan ya da kısmen karışabilir yapıdaki polimer harmanlarını uyumlaştırmada kopolimer ilavesi, reaktif ile uyumlaştırma ve nanoparçacık ilavesi ile uyumlaştırma yöntemleri kullanılmaktadır. Kopolimer ilavesi ile uyumlaştırmada genellikle aşırı ya da blok kopolimerler kullanılmaktadır (Utracki, 1998; Koning ve diğ., 1998; Oshinski ve diğ., 1992). Oshinski ve arkadaşları çalışmalarında stiren-(etilen-ko-bütülen)-stiren (SEBS) tipi triblok kopolimerler ve fonksiyonel bir maleik anhidrit (MA) versiyonu (SEBS-g-MA) kullanılarak nylon-6'nin toklaştırılmasını incelenmiş ve konvensiyonel bir

maleatlanmış etilen/propilen elastomer ile karşılaştırmışlardır. Çalışma sonucunda Nylon 6 tokluğu, uygun SEBS ve SEBS-g-MA kombinasyonları sonucunda oldukça iyi bir yükseliş göstermiştir. Buradan yola çıkarak SEBS-g-MA iyi bir uyumlaştırıcı özellik gösterdiğini ve harmanı oluşturan bileşenlerin arayüzey etkileşimini arttırdığını sonucuna varılmıştır. Bileşen arayüzeylerinde oluşan aşırı kopolimer zincirleri parçacıkları birleşmeye karşı stabilize etmiş ve bu da daha küçük parçacıkların oluşmasına katkıda bulunduğu düşünülmüştür.

Son yıllarda polimer harmanlarının uyumlaştırılmasında nanotanicikler kullanılmış ve literatürde yer almıştır. (Hemmati vd., 2014; Iyer vd., 2013; Wang ve diğ., 2020; Kelnar ve diğ., 2006; Guo ve diğ., 2018). Guo ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları çalışmada birbiri ile karışamaz yapıdaki poliamit 6 ve polistren (PS) karışımlarının nanokompozitler ile uyumlaştırılmasına odaklanmışlardır. Çalışmada organik nano-montmorillonite (OMMT) kullanılmış olup, farklı işleme yöntemleri ile nanokompozitlerin polimer harmanının yapısı, faz morfolojisi ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. İşleme yönteminden bağımsız olarak uyumsuz yapıdaki harmana Nano-OMMT'nin eklenmesiyle, dağılmış PS faz boyutunda ciddi bir azalma ve çok homojen bir boyut dağılımı gözlenmiştir. PA6/PS/OMMT nanokompozitlerinin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, nano-OMMT kullanılarak karışmayan PA6/PS karışımlarının geliştirilmiş uyumluluğuna bağlanmıştır.

Gerek sağladıkları kimyasal ve fiziksel avantajlar gerekse büyük ölçekte nispeten ekonomik olması sebebi ile polihedral oligomerik silseskuioxzan (POSS) nanoparçacıklar son yıllarda öne çıkmaktadır. POSS'lar eğer kullanılacakları matrise uyumlu (çözünebilir) ve matris ile etkileşebilir (kimyasal veya fiziksel) seçilir ise polimer matriste moleküler seviyede dağılıbilir ki bu durumda kelimenin tam anlamıyla bir nanokompozit elde edilmiş olur. Böylesi bir durum ideal olmakla birlikte literatürde de polimer harmanlarının uyumlaştırılması amacı ile tercih edilir konuma ulaşmıştır. Hem fonksiyonel grup taşıma özellikleri ile reaktif uyumlaştırma yapılabilir ya da fonksiyonel grup taşımayan türleri ise nanotanicik olarak eklenerek polimer harmanını uyumlaştırabilir (Kılıç ve diğ.; Kodal, 2016). Kılıç ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptığı çalışmada poli (laktik asit) (PLA)/poli(bütülen adipat-ko-tereftalat) (PBAT) karışımları, epoksitlenmiş polihedral oligomerik silseskuioxsanlar (Epoxy-POSS) kullanılarak

karışamaz yapıdaki polimer harmanını uyumlu hale getirilmesi üzerine çalışmışlardır. POSS kafesi başına mono-, tri- ve çoklu epoksitlere sahip üç farklı Epoxy-POSS tipi kullanılmıştır. SEM, SEM-EDX ve TEM sonuçlarına göre, Epoxy-POSS'ların genellikle fazların arayüzünde yer aldığı ve PLA'daki PBAT'ın dağılmış faz boyutunun neden olduğu görülmüştür. Epoksi fonksiyonel grupları, FTIR analizi ile izlenen PLA veya PBAT'ın uç gruplarıyla etkileşime girmiş ve bu arayüzey reaksiyonları reolojik ölçümlerle de desteklenmiştir. Bu etkileşimlerin bir sonucu olarak daha yüksek moleküler ağırlıklı, dallı kopolimerler veya uzamış zincirler meydana gelmiştir. PLA ve PBAT'ın artan uyumluluğu sayesinde, tüm Epoksi POSS tiplerinin varlığında PLA/PBAT'ın gerilme mukavemeti, kopmada uzama ve darbe mukavemeti gelişmiştir. DMA ve DSC analizi, Epoxy-POSS'ların eklenmesinin PLA fazının camsı geçişlerinde kaymalara yol açtığı uyumunun varlığını desteklenmiştir. 2016 yılında yapılan çalışmada ise POSS nanoparçacıklarının PP/PA6 karışımlarının mekanik, morfolojik ve termal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Morfolojik olarak yaptıkları çalışmalar, POSS nanopartiküllerinin PP/PA-6 karışımına dahil edilmesinin, dağılmış fazın alan boyutunda azalmaya yol açtığını göstermiştir. DSC analizi, PA-6'nın POSS ile uyumlu hale getirilmiş karışımlardaki erime sıcaklığının, saf PA-6 ve uyumsuz yapıdaki PP/PA-6 karışımından daha düşük olduğunu ortaya çıkarmış olup bu durumun PP/PA-6 karışımının karışabilirliğinin POSS nanoparçacıklarının eklenmesi ile sağlandığını destekler niteliktedir. PP/PA-6 karışımının tokluğu, kopmada uzaması ve akma dayanımı, POSS nanoparçacıklarının dahil edilmesiyle iyileştiği gözlemlenmiştir (Kodal, 2016).

Kauçuklarla toklaştırılmış poliamit karışımlarında, kauçuk ilavesinin toklaştırmaya olan etkisi genellikle çentik açılmış örneklerle Izod ve Charpy testi uygulanarak belirlenmektedir (Pegoretti ve Ricco, 2006; Gaymans, 1994). Her ne kadar bu testler pratik, endüstriyel uygulanabilir ve komplike deneysel sistemler gerektirmese de bu testlerden elde edilen kırılma enerjileri bir malzeme özelliği değildir ve kırılma enerjisi; malzeme boyutları, çatlak geometrisi ve deformasyon hızına bağlıdır. Bununla birlikte bu testler, çatlak varlığında sünek malzemelerin gerilme altında kırılma davranışı hakkında çok az bilgi sağlamaktadır (Kayano vd., 1998). Diğer taraftan, poliamitlerin kırılma davranışına kauçuk ilavesinin etkisinin belirlenmesi amacıyla kırılma mekaniği metodolojisinin uygulanması da önem arz etmektedir. Bu amaçla, elastik-plastik kırılma

mekaniğinin belirlenmesi için daha az zaman alıcı bir yöntem olan ve hem saf (Mai ve Cotterell, 1986; Chan ve Williams, 1994) hem de kauçuklarla toklaştırılmış poliamitlerin (Lievana vd., 2004) iki eksenli gerilme modunda kırılma tokluğunun değerlendirilebildiği esas kırılma işi (EKİ) yöntemi kullanılmaktadır. Yılmaz ve arkadaşları tarafından 2014 yılında yapılan çalışmada iki eksenli gerilme modunda kırılma tokluğunun değerlendirilebildiği esas kırılma işi (EKİ) yöntemini kullanmışlardır. Bu yöntemde bir malzemeyi kırmak için gerekli olan enerji iki kısma ayrılmıştır. İlki, esas kırılma işi olan ve iç kırılma proses bölgesinde yeni yüzeyler yaratmak için gerekli olan enerjidir. Diğeri ise, dış plastik deformasyon bölgesinde meydana gelen esas olmayan kırılma işidir. Yapılan bir çalışmada, POSS nanotaniciklerinin esas kırılma işine olan pozitif etkisi gözlemlenmiştir (Yılmaz ve diğ., 2014). Tian ve arkadaşlarının 2020 yılında yaptığı diğeri bir çalışmada farklı arayüzey adezyonuna sahip polipropilen/karbon fiber kompozitlerin kırılma davranışı, esas kırılma işi yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. PP'nin spesifik esas kırılma işinin (we), karbon fiberin dahil edilmesiyle önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmiş ve bu durum polimer matrisi için bozulan süneklik ve tokluğun göstergesi olduğu yorumu yapılmıştır. Matris ve elyaf arasında zayıf ara yüzey yapışmasına sahip kompozitler için, elyaf matris arayüzünün neden olduğu çatlaklar, dış kuvvet altında her bir karbon fiber çevresinde büyük boyutlu bir çatlak oluşturmuş, böylece elyaflar ve ilgili kusurlar, kompozitlerin kırılma davranışını etkilemiştir. Karbon fiber ve PP arasındaki arayüzey adezyonunun iyileştirilmesi, çatlak ilerlemesine karşı direnç kabiliyetini arttırmış ve kırılma tokluğu, esas olarak, akma öncesi çatlak ilerleme direnci kabiliyetine bağlı olduğu gözlemlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, literatürdeki çalışmalardan farklı olarak karışamayan yapıdaki poliamit / termoplastik elastomer karışımlarının uyumlaştırılması amacıyla reaktif epoksi fonksiyonel gruplara sahip olan ve fonksiyonel grup içermeyen POSS türlerinin ve farklı yükleme oranlarının esas kırılma işine olan etkisi incelenmiştir. Karışımda poliamit türü olarak poliamit 6 (PA6), termoplastik elastomer olarak ise diğeri termoplastik elastomer türlerine kıyasla daha geniş sıcaklık aralığına, tokluğa ve esnekliğe sahip olan poliester termoplastik elastomer kullanılmıştır. Literatürde POSS nanotanicikleri kullanılarak PA6/TPE uyumlaştırılmış harmanların esas kırılma işi kullanılarak kırılma tokluğu için herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu bakımdan ele alındığında yapılan tez çalışması özgünlük içermektedir

4. MALZEMELER, YÖNTEM VE DENEYSSEL TASARIM

4.1. Malzemeler

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılacak poliamit 6 Eurotec (Türkiye) firmasından, poliester termoplastik elastomer DSM (Hollanda) firmasından, POSS'lar ise Hybrid Plastics Inc. (ABD) firmasından satın alınmıştır. Bu tez kapsamında kullanılan ana malzemelerin özellikleri Tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Malzeme	Ticari İsim ve Üretici Firma	Kimyasal Yapı	Fiziksel Özellikler
Poliamit 6 <i>PA6</i>	Tecomid® NB40 NLE, Eurotec Türkiye		Yoğunluk (23°C): 1,13g/cm ³ Çentikli Izod darbe dayanımı: 6 kJ/m ² Erime sıcaklığı: 223°C Isıl eğilme sıcaklığı (0,45MPa): 180°C Enjeksiyonla kalıplamaya uygun, RV: 2-2,5
Poliester Termoplastik Elastomer <i>TPE</i>	Arnitel® UM552 TPC-ES, DSM Hollanda		Erime sıcaklığı: 220°C Shore D sertliği (3s): 55 Isıl eğilme sıcaklığı (0,45MPa): 80°C
Oktaizobütill POSS <i>OPOSS</i>			Çözündüğü Solventler: THF, Kloroform, Hekzan Görünüm: Beyaz toz
Mono Epoksi POSS (Tekli Epoksi) <i>MoEpPOSS</i>	Hybrid Plastics, Inc./USA		Çözündüğü Solventler: THF, Kloroform ve Toluen Görünüm: Beyaz toz
Tri Epoksi POSS (Üç Fonksiyonlu Epoksi) <i>TriEpPOSS</i>			Çözündüğü Solventler: THF, Kloroform ve Toluen Görünüm: Renksiz sıvı

4.2. Yöntem

Yüksek lisans tez çalışmasının bu bölümünde uyumlaştırıcı içeren ve içermeyen polimer harmanlarının hazırlanma yöntemleri, karışım oranları ve deneysel parametreler detaylı bir şekilde ele alındı.

4.2.1. Harmanların Hazırlanması

Polimer eriyik harmanları Tablo 4.2’de belirtilen karışım oranları doğrultusunda hazırlandı. PA6 sürekli fazı içerisinde dağılan faz olarak kullanılan TPE, karışımlara kütlece %30 ve %40 yükleme oranında eklendi. Her POSS türü ise PA6 / TPE karışımında kütlece %0,5 ve %1 konsantrasyonunda kullanılarak toplam 16 karışım hazırlandı.

Tablo 4.2. Karışım değişken içerikleri ve seviyeleri

Polimer Karışım Oranı	Kütlece PA6 Oranı (%)	Kütlece TPE Oranı (%)	Kütlece POSS Yükleme Oranı (%)
SAF PA6	100	0	0
SAF TPE	0	100	0
70PA6-30TPE	70	30	0
70PA6-30TPE-0,5OPOSS	70	30	0,5
70PA6-30TPE-0,5MoEpPOSS	70	30	0,5
70PA6-30TPE-0,5TriEpPOSS	70	30	0,5
70PA6-30TPE-1OPOSS	70	30	1
70PA6-30TPE-1MoEpPOSS	70	30	1
70PA6-30TPE-1TriEpPOSS	70	30	1
60PA6-40TPE	60	40	0
60PA6-40TPE-0,5OPOSS	60	40	0,5
60PA6-40TPE-0,5MoEpPOSS	60	40	0,5
60PA6-40TPE-0,5TriEpPOSS	60	40	0,5
60PA6-40TPE-1OPOSS	60	40	1
60PA6-40TPE-1MoEpPOSS	60	40	1
60PA6-40TPE-1TriEpPOSS	60	40	1

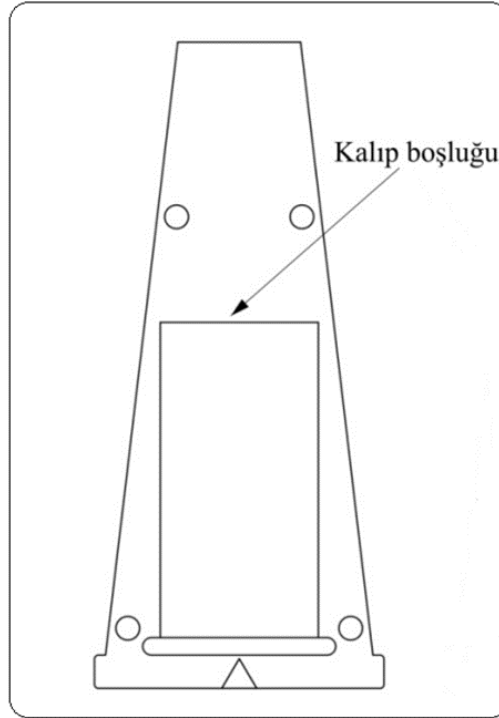
Harmanlama işlemi dikey konumlandırılmış, çift burgulu, konik, Xplore marka bir ekstrüderde gerçekleştirildi. Ekstrüderin toplam kovan hacmi 15 cm^3 'tür. Ekstrüder hem kesikli, hem de sürekli olarak işletilebilmektedir. Kesikli olarak işletildiğinde 15 cm^3 hacminde eriyik, geri döngü kanalı yardımıyla sürekli olarak vidalar üzerinde devrettirilir. Karışım, istenilen süre sonunda bir vana yardımıyla kafa (die)'a yönlendirebilir. Harmanların hazırlanması sırasında mikro-harmanlayıcıya beslenen polimer/dolgu maddesi, karışımları belirlenen alıkonma süresi boyunca belirlenen vida hızında (rpm) ve belirlenen kovan sıcaklığında karıştırılır. Mikro-harmanlayıcı inert gazlar ile süpürme gerçekleştirilmesine uygun tasarıma / donanıma sahiptir. Harmanlama süreci sonunda eriyik halindeki karışım, enjeksiyon makinesinin transfer silindiri yardımıyla alınarak hemen kalıplanmaktadır. Mikro harmanlayıcı ve mikro enjeksiyon kalıplama cihazlarının çalışma prensibi Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



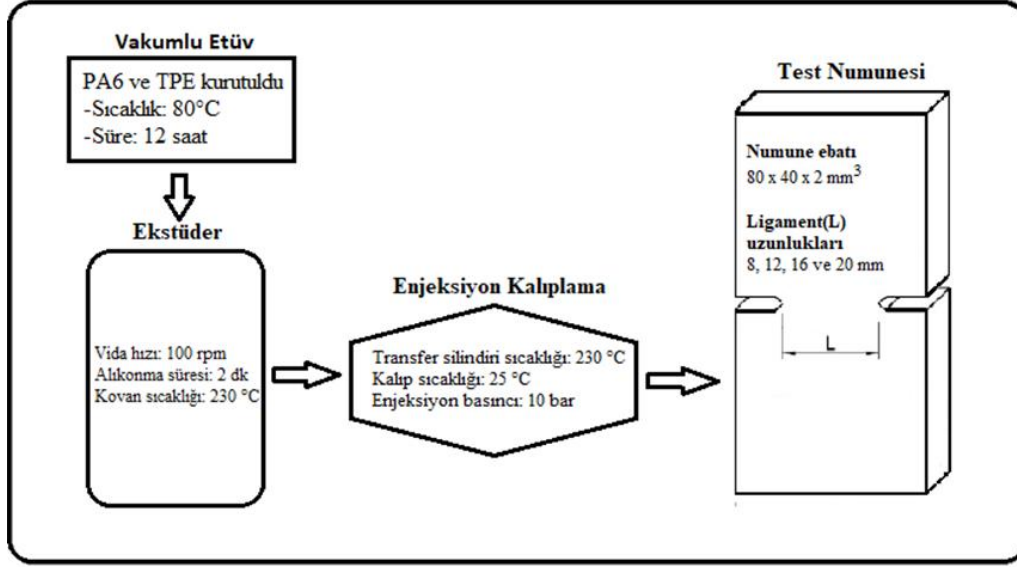
Şekil 4.1. Tez çalışması kapsamında kullanılan Xplore model mikro-harmanlayıcı ve mikro-enjeksiyon kalıplama cihazı

Çalışma kapsamında harmanlama işleminden önce PA6 ve TPE 12 saat boyunca 80°C’de vakumlu etüvde kurutuldu. Mikro-harmanlayıcıya beslenen PA6, TPE ve POSS’lar 2 dakika boyunca, kovan hacmine dahil olan geri döngü sistemi ile sürekli vidalar arasına devredildi. 2 dakikalık alıkonma süresi sonrasında bir vana yardımı ile karışım kafa kısmına iletildi. Harmanlama işlemi sırasında termo-oksidatif bozunmanın önlenmesi amacı ile argon gazı ile kovan süpürüldü. Harmanlama işlemi sonucunda eriyik haldeki karışım, enjeksiyon transfer silindiri yardımı ile alınıp, enjeksiyon cihazında kalıplandı. Harmanlama işlemi proses koşulları; 100 rpm vida hızı, 230 °C kovan sıcaklığı ve 2 dakika alıkonma süresi şeklindedir. Transfer silindiri ve mikro-enjeksiyon cihazının kalıp sıcaklıkları sırası ile 230°C ve 25°C şeklinde ayarlanmış olup, enjeksiyon basıncı ise 10 bar olarak sabitlendi. Harmanlama prosesi esnasında torkta meydana gelen değişimler de zamana karşı kayıt altına alındı. Böylelikle eriyik karışım viskozitesi harmanlama işlemi sırasında takip edildi. Bu sayede PA6 / TPE ve POSS arasındaki etkileşimler gözlemlenebildi.

Enjeksiyon kalıplama işlemi sonrasında 80 mm x 40 mm x 2 mm ebadında numuneler üretildi. Test numunelerini elde etmek için Şekil 4.2’de geometrisi belirtilen kalıp kullanıldı.



Şekil 4.2. Deney numunesinin üretildiği kalıp geometrisi



Şekil 4.3. Harmanların numune üretim süreci şeması

Esas kırılma işinde kullanılacak olan numunelere, masaüstü freze tezgahında, hassas bir şekilde, iki yandan çentikler açıldı. Ligament boylarına göre açılan çentik uzunlukları değiştirildi. Açılan çentikler optik mikroskop kullanılarak kontrol edildi. Şekil 4.3'te karışımların numune üretim prosesi şematik olarak belirtildi.

4.2.2. Karakterizasyon Yöntemleri

Yüksek lisans tez çalışmasının bu bölümünde TPE/PA6 karışımlarına uygulanan test yöntemlerinin nasıl gerçekleştirildiği anlatılmıştır.

4.2.2.1. Dikey Kuvvet Ölçümleri

Bu çalışmada her polimer harmanının viskozite değerlerini karşılaştırmak amacı ile eriyik viskozitesinin göstergesi olan; harmanlama esnasında elde edilen zamana karşı dikey kuvvet (N) ölçümleri gerçekleştirildi. Dikey kuvvet verileri, besleme yapıldıktan sonra her 30 saniyede bir kaydedildi. Proses koşullarında alıkonma süresi 2 dakika olarak belirlendi.

4.2.2.2. Çekme Testi ile Esas Kırılma İşinin Belirlenmesi

Harmanlar; ISO 527–2 standardına uygun olarak 2 mm/dakika çekme hızında ve oda sıcaklığında çekme testine tabii tutuldu. Çekme testleri, enjeksiyonlu kalıplama ile

kalıplanmış, 80 mm x 40 mm x 2 mm ebadında; 8 mm, 12 mm, 16 mm ve 20 mm çentikler arası uzunluğa (ligament) sahip numuneler ile gerçekleştirildi. Test için Zwick marka universal çekme cihazı kullanıldı. Çekme testi sonucunda elde edilen yük – uzama eğrisinin altında kalan alan esas kırılma işi hesabında kullanıldı. Esas kırılma işi yöntemi ile malzemenin tokluk tayini ve mekanik karakterizasyonu gerçekleştirildi. Sonuçlar her bir ligament uzunluğundan 4 tekrar yapılarak ve bu örneklerin ortalama değerleri alınarak hesaplandı. Esas kırılma işi testleri yapılırken ESIS (Test Protocol for Essential Work of Fracture) protokolü dikkate alındı (ESIS, 1997).

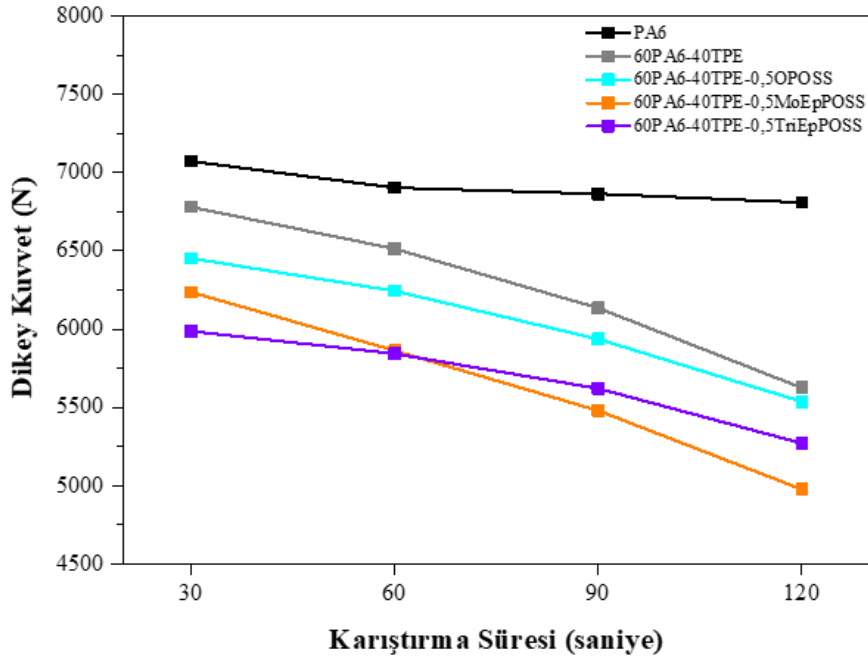
4.2.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Örneklerin çekme testi ile deforme edilmiş olan yüzey morfolojileri QUANTA FEG 450 model markalı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. İnceleme öncesinde örnekler altın ile kaplandı. Taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden yola çıkılarak fazlar arası etkileşimler ve faz boyutları incelendi.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

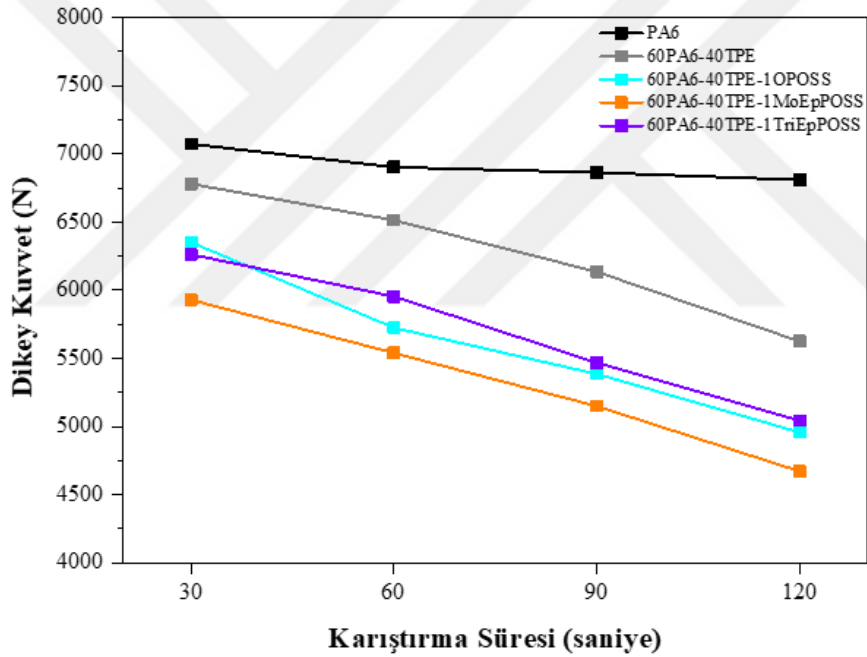
5.1. Dikey Kuvvet Ölçümleri ile Akış Özelliklerinin Belirlenmesi

Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de sırasıyla kütlece %0,5 ve %1 oranında farklı POSS türleri içeren 60 PA6 /40 TPE karışımlarının, harmanlama esnasında zamana karşı elde edilen dikey kuvvet değerleri sunulmuştur. Hem POSS içeren hem de POSS içermeyen polimer harmanlarının dikey kuvvetlerinin zamana bağlı olarak kısmi azaldığı gözlemlenmiştir. Tüm örneklerde gözlemlenen harmanlama süresinin artması ile eriyik viskozite değerlerinin azalması; örneklerin kayma incelmesi (shear thinning) davranışı göstermesi ve molekül ağırlığı kaybindan kaynaklanmıştır. Ayrıca POSS içermeyen harmanların POSS içerenlere oranla dikey kuvvetlerinin daha fazla olduğunu gözlemlendi. Literatürde polimer harmanlarına ilave edilen POSS nanoparçacıkları ile polimer arasında kimyasal reaksiyon olmadığı durumlarda; karışımların viskozitelerinde düşüş gözlemlenmiştir (Şirin ve diğ., 2016). Ayrıca POSS’ların polimer matrisi içerisinde plastifyan olarak nanodispers parçacıklar gibi davranabildiği ve bu sebeple serbest hacmi arttırarak polimer harmanının viskozitesini düşürdüğü ifade edilmiştir (Dorigato ve diğ., 2009). Bu sebeplerle POSS içermeyen harmanların viskozitesinin daha yüksek gözlemlendiği, POSS’ların plastikleştirici özellik gösterdiği düşünülmektedir



Şekil 5.1. 60/40 PA6/TPE ve kütlece %0,5 oranında POSS içeren karışımlarının dikey kuvvet değerlerinde meydana gelen değişimler

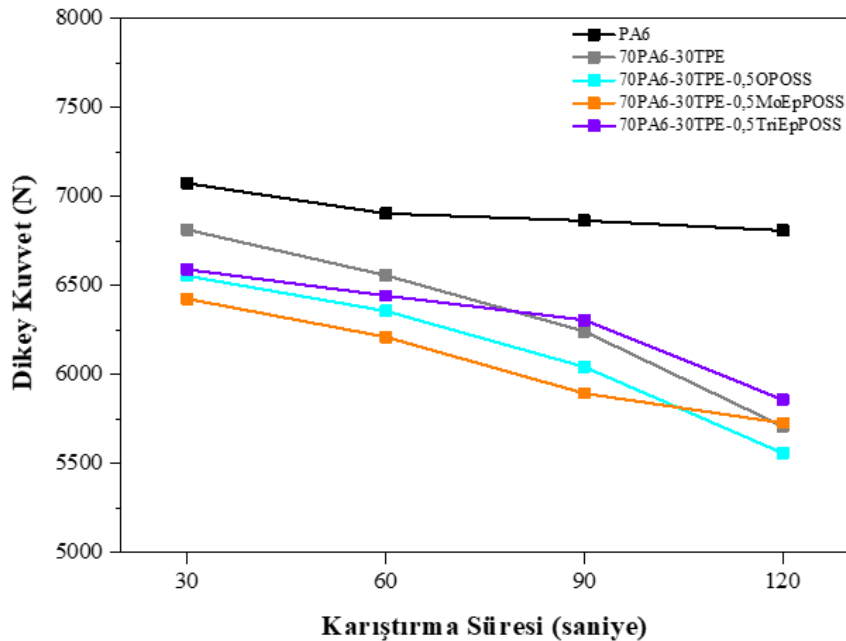
Hem %0,5 POSS oranında hem de %1 POSS oranındaki ilk ölçüm noktasını referans aldığımızda OPOSS içeren harmanların diğer POSS'lu harmanlara oranla dikey kuvvetlerinin fazla olduğu görülmüştür. OPOSS reaktif bir grup içermiyor olsa da yüksek dikey kuvvet sergilemesi, izobütil grupları üzerinden PA6 ve/veya TPE zincir uçlarındaki reaktif gruplar ile Van der Waals etkileşimleri gerçekleştirilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. SEM görüntüleri de bu durumu destekler niteliktedir. Ek olarak MoEpPOSS ve TriEpPOSS yapısında epoksi grupları bulunmasına rağmen düşük viskozite değerleri göstermesinin sebebinin harman içerisinde plastikleştirici gibi davranması dolayısıyla olduğu düşünülmektedir. POSS türünden bağımsız olarak konsantrasyonun %0,5'ten %1'e çıktığında viskozite değerlerinde düşüş meydana gelmesi de bu durumu desteklemektedir.



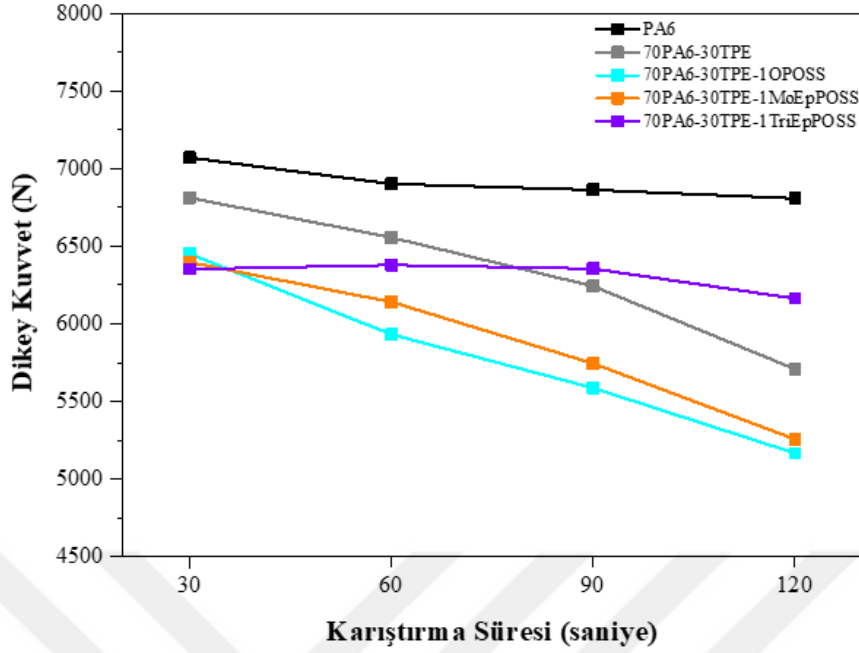
Şekil 5.2. 60/40 PA6/TPE ve kütlece %1 oranında POSS içeren karışımlarının dikey kuvvet değerlerinde meydana gelen değişimler

Şekil 5.3 ve Şekil 5.4 kütlece %0,5 ve %1 oranında farklı POSS türleri içeren karışımların harmanlama esnasında elde edilen, zaman karşı dikey kuvvet değişimleri gösterilmektedir. 60 PA6 / 40 TPE harmanlarının aksine 70 PA6 / 30 TPE harmanlarına OPOSS ilave edildiğinde diğer POSS türlerini içeren 70 PA6 / 30 TPE karışımlarına oranla daha düşük dikey kuvvet saptanmıştır. TriEpPOSS karışımının hem %0,5 hem de %1 oranında POSS içermeyen karışıma göre daha yüksek dikey kuvvet gözlemlenmiştir.

Bu durumun TriEpPOSS yapısında bulunan çoklu epoksi grupları ile PA6'nın amin ve karboksilik asit ve TPE'nin hidroksil zincir uç gruplarının ve ayrıca PA6'nın tekrarlayan birimlerindeki amit grubu ile reaksiyona girme eğiliminin fazla olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla harmanlama esnasında muhtemel aşı ve / veya blok kopolimerlerin (PA6-g-TriEpPOSS-g-TPE) oluşumu yoluyla molekül ağırlığı artmış ve daha yüksek dikey kuvvet değerleri veya başka bir ifade ile eriyik viskozite değerleri tespit edilmiştir. Bununla birlikte, MoEpPOSS ve OPOSS içeren harmanlarda POSS'ların miktarının kütlece %0,5'ten %1'e çıkarılmasıyla dikey kuvvet değerleri, özellikle harmanlamanın sonlarına doğru, oldukça azalmıştır. Bu durumun POSS'ların matris içerisinde nispeten toplanmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde polimer karışımlarının dikey kuvvet değerleri; karışımı oluşturan bileşenlerin uyumu ile ilişkilendirilmektedir (Zhou ve diğ., 2008). Buradan yola çıkarak MoEpPOSS'un her iki yükleme oranında da örneklerin harmanlama esnasında dikey kuvvet değerlerinde kayda değer bir değişime sebep olmaması hem PA6 hem de TPE ile reaksiyona girme potansiyelinin oldukça düşük olduğunu göstermiştir. Tüm POSS türlerini kıyaslandığında ise en çok epoksi grubu içeren ve reaksiyona girme eğilimi daha yüksek olan TriEpPOSS varlığında, en yüksek eriyik viskozite değerine ulaşıldı.



Şekil 5.3. 70/30 PA6/TPE ve kütlece %0,5 oranında POSS içeren karışımlarının dikey kuvvet değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 5.4. 70/30 PA6/TPE ve kütlece %1 oranında POSS içeren karışımlarının dikey kuvvet değerlerinde meydana gelen değişimler

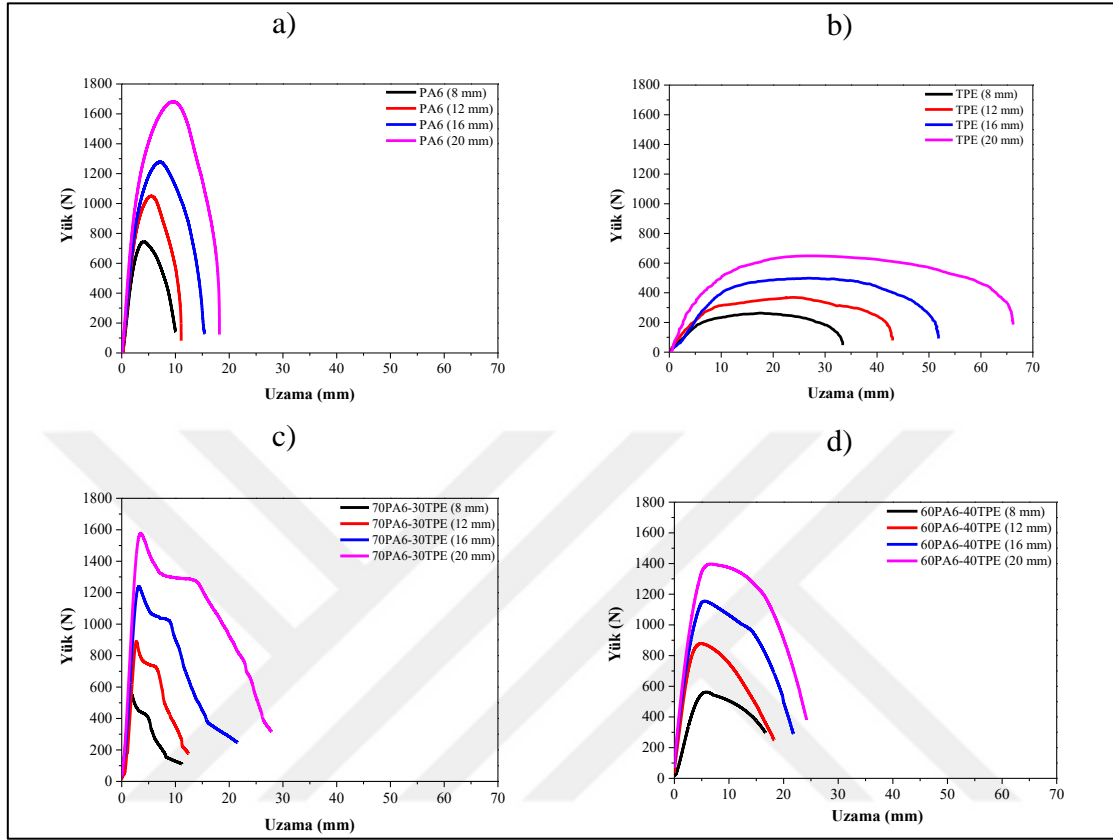
5.2. Esas Kırılma İşi

Esas kırılma işinin incelenmesi amacı ile çift taraflı çentik içeren, 4 farklı ligament boyuna sahip (8 mm, 12 mm, 16 mm ve 20 mm) ve farklı harmanlar için hazırlanan çekme numuneleri 2 mm/dakika çekme hızı ile universal bir çekme cihazında teste tabii tutulmuştur. Test sonucunda Şekil 5.5 – Şekil 5.9 arasında gösterilen yük – uzama eğrileri elde edilmiştir.

Esas kırılma işi yönteminin uygulanabilir olması ve güvenilirliği açısından; farklı ligament boylarındaki numunelerin, yük – uzama eğrilerinin geometrik olarak birbirine benzer olması gerekmektedir. Esas kırılma işi yönteminin uygulanabilmesi için gerekli olan en önemli şart eğrilerin geometrik benzerlikleridir.

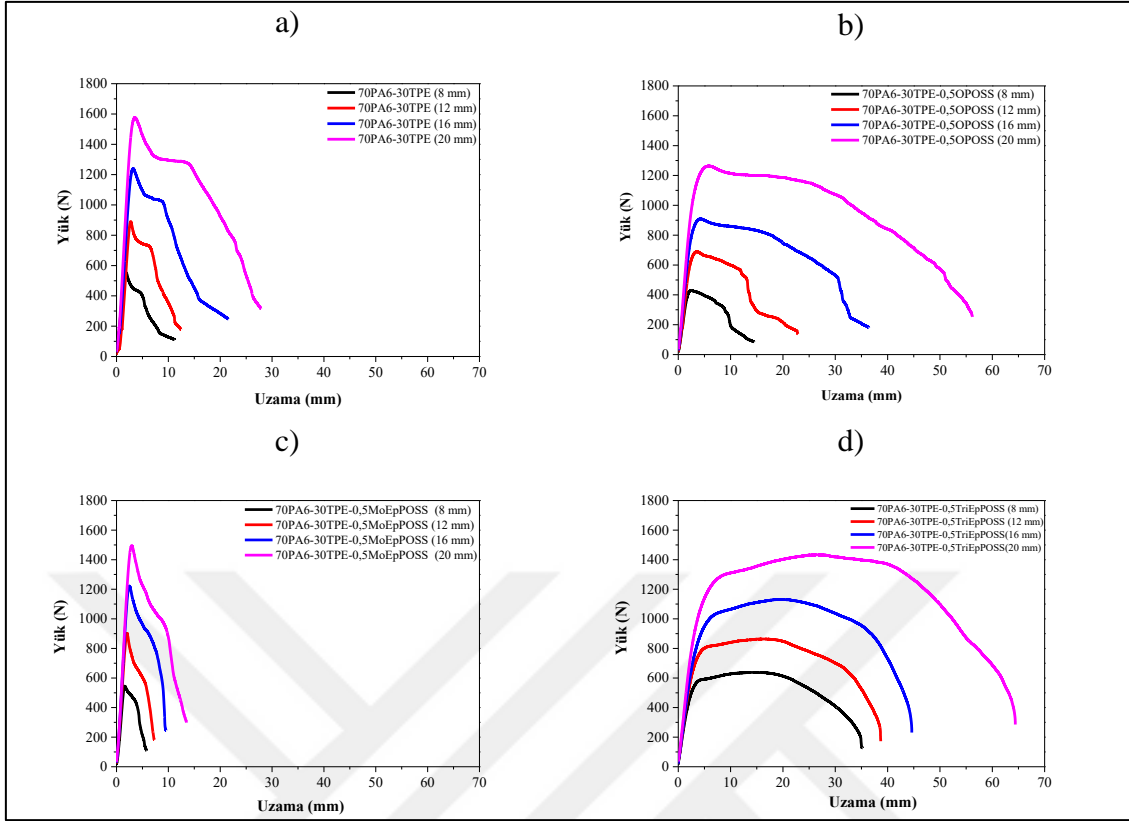
Şekil 5.5 – Şekil 5.9 arasında verilen yük – uzama eğrileri incelendiğinde her oran için farklı ligament uzunluğundaki eğrilerin geometrik olarak birbirine benzer olduğunu gözlemlenmiştir. Bu durum da esas kırılma işinin uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Ayrıca her oranın kendi içerisinde ligament boyları kıyaslandığında ligament uzunluğu

arttıkça yük ve kopmada uzama değerleri artmaktadır. Bu durum da esas kırılma işi metodunun uygulanabilirliğini kanıtlar niteliktedir.



Şekil 5.5. PA6, TPE ve POSS içermeyen harmanlara ait yük – uzama eğrileri a) PA6, b)TPE, c) %70 PA6 - %30 TPE, d) %60 PA6 - %40 TPE

Şekil 5.5’de PA6, TPE ve POSS içermeyen karışımlarına ait yük uzama eğrileri verilmiştir. Şekil 5.5’den görüleceği üzere saf PA6’nın yük değerleri yüksek iken kopmada uzama değerleri oldukça düşüktür. Saf TPE’de ise durum bunun tam aksidir. TPE’de yük değeri düşük iken kopmada uzama değerleri PA6’ya oranla daha yüksektir. %70 PA6-%30 TPE ve %60 PA6-%40 TPE karışımlarında ise saf PA6 ve saf TPE ‘ye nazaran hem yük hem de kopmada uzama değerleri düşüş göstermiştir. PA6 ve TPE yapı özellikleri gereği termodinamik olarak karışamayan (immiscible) karakterde polimerlerdir. Harmanlarında zayıf ara yüzey etkileşimi sergilemeleri sebebi ile saf PA6 ve saf TPE’ye oranla çekme dayanım değerleri daha düşük gözlemlenmiştir. Bu durum fazlar arası etkileşimin zayıf olmasından kaynaklanmaktadır (Li ve diğ., 2009).

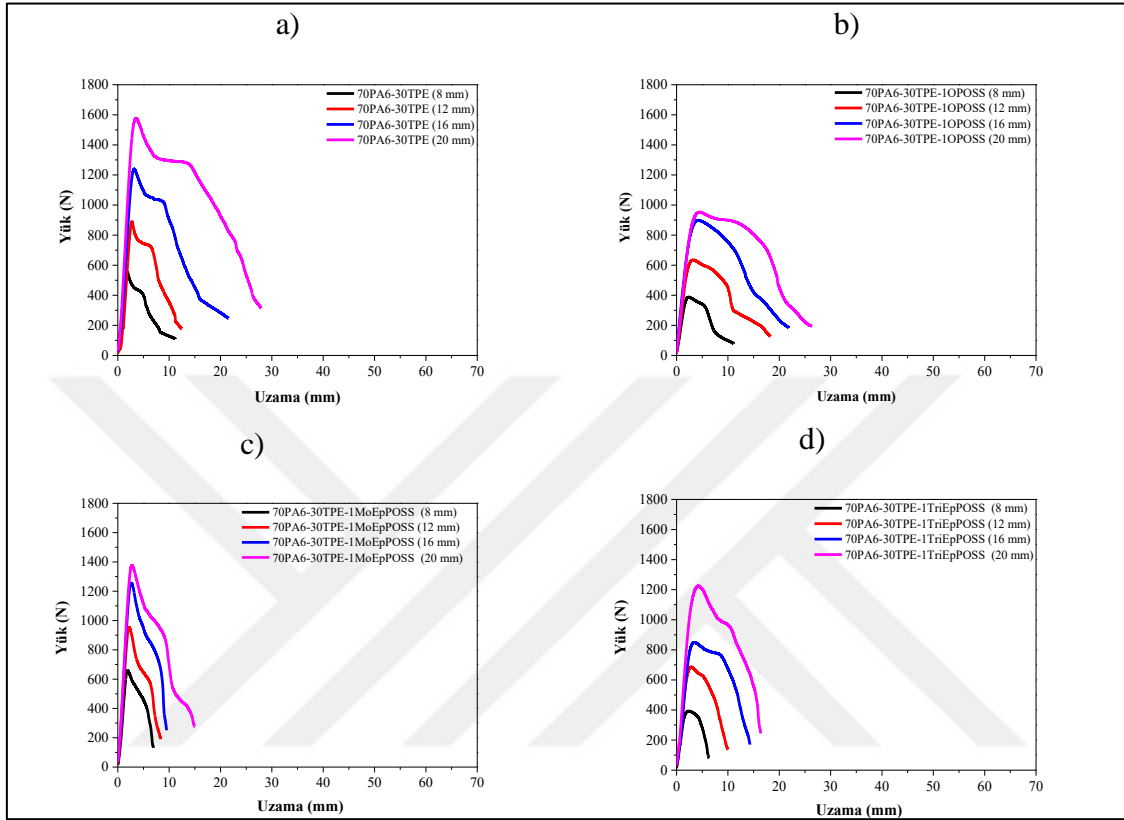


Şekil 5.6. %70 PA6-%30 TPE – %0,5 POSS içeren harmanlara ait yük – uzama eğrileri a) OPOSS, b) MoEPOSS, c) TriEPOSS

Şekil 5.6’da kütlece %70 PA6-%30 TPE ve %0,5 farklı POSS türleri içeren karışımların çekme testi sonucu elde edilen yük – uzama eğrileri verilmiştir. Farklı ligament uzunluklarına ait eğriler, her karışım için, geometrik benzerlik göstermektedir. Bu durumda esas kırılma işi yönteminin tüm karışımlar için uygun olduğu söylenebilir. Diğer POSS türlerine kıyasla OPOSS içeren karışımın yük değerinde daha fazla düşüş gözlemlenmiştir. POSS içermeyen %70 PA6-%30 TPE içeren karışım değerlerini göz önüne aldığımızda MoEPOSS içeren karışımın kopmada uzama değerinde belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir.

Kopmada uzama değerlerindeki değişimler hem karışım morfolojisi hem de ara yüzey yapışması ile alakalı önemli bilgi veren mekanik özelliklerin başında gelmektedir. Daha yüksek kopmada uzama değerleri; polimer bileşenlerinin ara yüzey yapışmasının iyileştiğini ve faz morfolojisinin daha kararlı hale geldiğini göstermektedir (Laoutid ve diğ., 2013). Bu bilgilerden yola çıkarak MoEPOSS eklenmesi ile karışımın hem faz morfolojisinde hem de ara yüzey yapışma özelliklerinde düşüş olduğu söylenebilir. Diğer

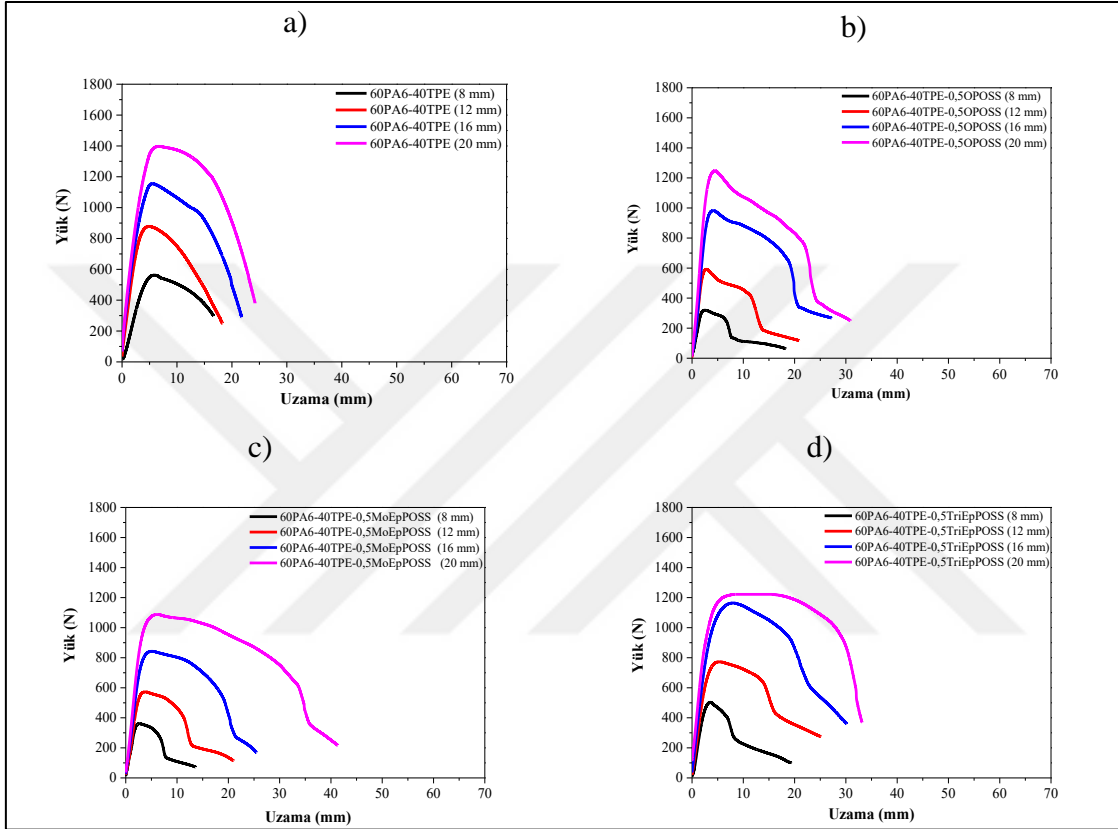
POSS türleri içeren PA6/TPE harmanlarının SEM görüntüleri ile kıyaslandığında MoEpPOSS içeren PA6/TPE karışımlarının daha kırılğan bir yapı sergilemesi bu durumu destekler niteliktedir.



Şekil 5.7. %70 PA6 - %30 TPE – %1 POSS içeren harmanlara ait yük – uzama eğrileri a) OPOSS, b) MoEpPOSS, c) TriEpPOSS

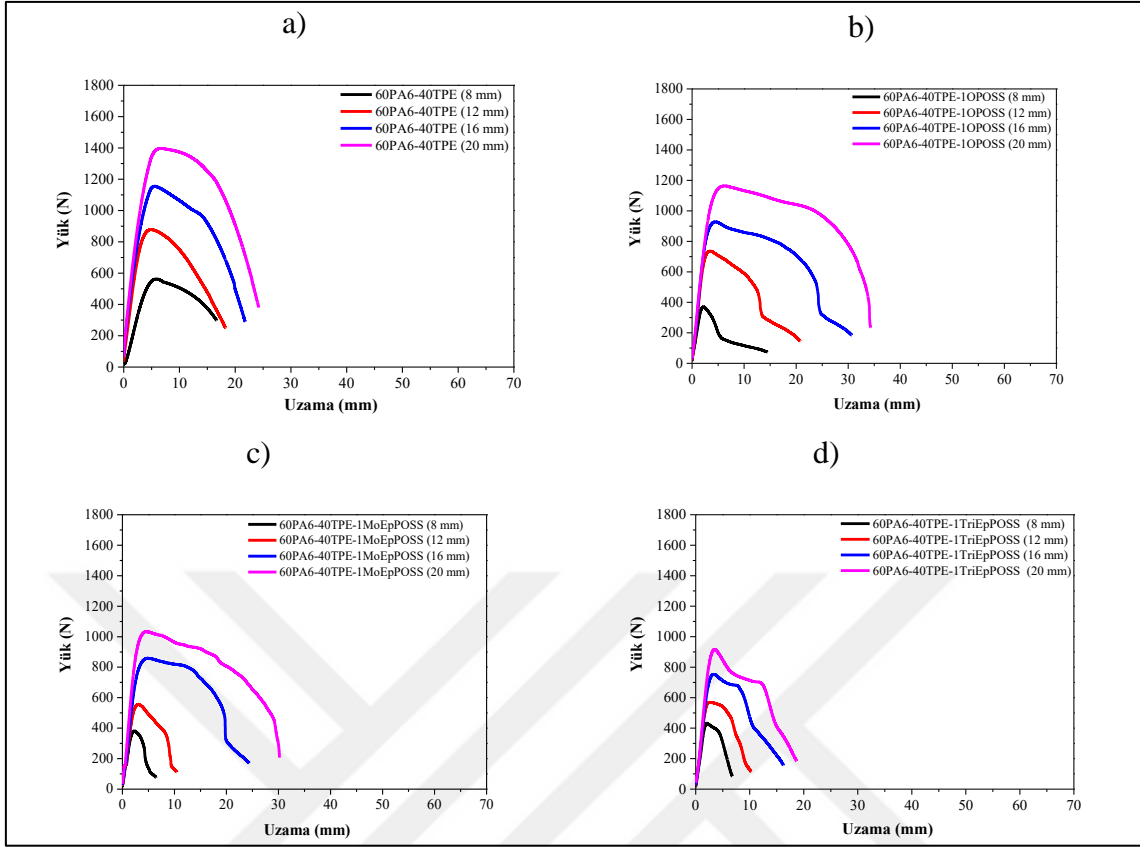
OPOSS ve TriEpPOSS varlığında ise kopmada uzama değerlerinde artış gözlemlenmektedir. SEM görüntülerinde bu POSS türleri için uyumlu yapı gözlemlenmiştir. TriEpPOSS varlığında yük değerlerinde diğer karışımlara oranla düşüş nispeten daha az olmuştur. Fakat TriEpPOSS belirgin şekilde kopmada uzama değerlerinde artışa sebep olmuştur. Bu doğrultuda TriEpPOSS varlığında kararlı bir faz morfolojisi elde edildiği yorumu yapılabilmektedir. Ayrıca Şekil 5.7’de kütlece % 1 POSS yüklenmiş karışımların yük – uzama eğrileri verilmiştir. POSS türünden bağımsız olarak kütlece %0,5 POSS varlığında PA6/TPE harmanlarının kopmada uzama değerlerinde artış görülen, POSS konsantrasyonunun artması ile beraber kopmada uzama değerlerinde gözle görülür bir düşüş tespit edilmiştir. POSS konsantrasyonu arttıkça kopmada uzama değerlerinde gözlemlenen bu azalışların POSS nanotaneçiklerinin olası

topaklanmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Polimer karışımlarının uyumluluğu; gerekli miktarda uyumlaştırıcı bileşen kullanılması ile mümkün olduğu literatürde de belirtilmiştir (Zhang vd., 2019). %70 PA6-%30 TPE karışımlarında POSS konsantrasyonundaki fazla artışın polimer uyumlaştırmasında olumsuz etki gösterdiği yorumu yapılabilir.



Şekil 5.8. %60 PA6 - %40 TPE – %0,5 POSS içeren harmanlara ait yük – uzama eğrileri a) OPOSS, b)MoEpPOSS, c) TriEpPOSS

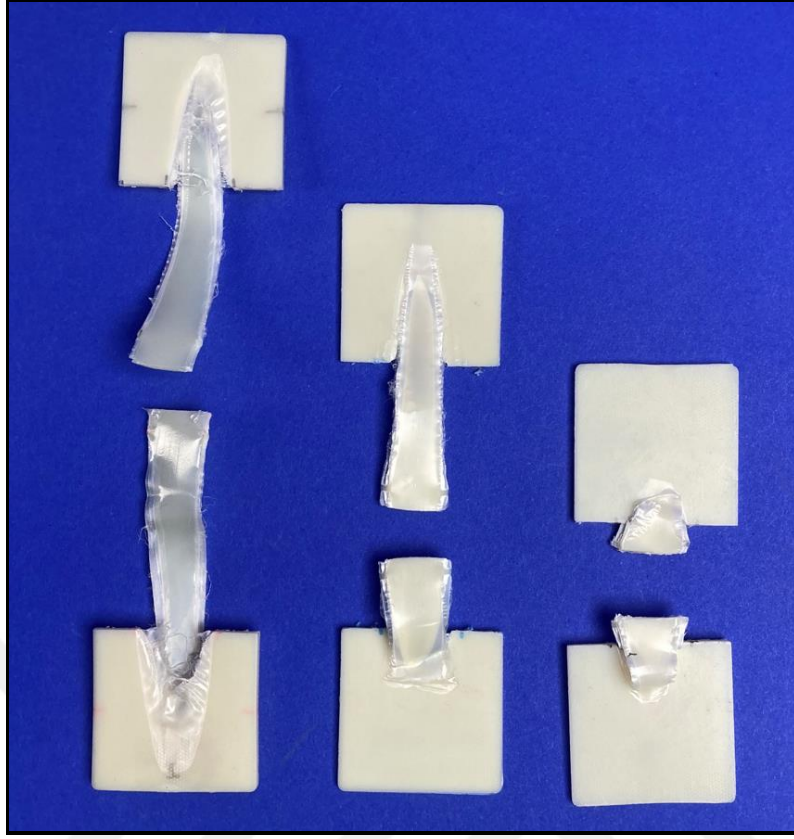
Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da kütlece %60PA6-%40TPE ve farklı oranlarda farklı POSS türleri içeren harmanların yük – uzama eğrileri verilmiştir. %0,5 POSS içeren harmanların tamamında yük değerinde düşüş gözlemlense de TriEpPOSS ve MoEpPOSS içeren harmanların kopmada uzama değerlerinde gözle görülür bir artış meydana gelmiştir. %1 POSS içeren harmanların tamamında da yük değerleri düşerken, kopmada uzama değerleri %0,5 POSS konsantrasyonun tam aksidir. %1 OPOSS içeren harman diğer harmanlara oranla daha iyi sonuçlar sergilemiştir. Fakat %60PA6-%40TPE harmanları arasındaki en iyi sonuç %0,5 TriEpPOSS içeren harmana aittir.



Şekil 5.9. %60 PA6 - %40 TPE – %1 POSS içeren harmanlara ait yük – uzama eğrileri a) OPOSS, b) MoEpPOSS, c) TriEpPOSS

Poliamit 6 ve TPE polimerleri birbirleri ile karışamayan (immiscible) yapıda polimer harmanları oluşturmaktadır. Harmanlardaki ara yüzey etkileşiminin zayıf olmaları sebebiyle saf PA6'ya kıyasla düşük çekme/darbe dayanımı ve saf TPE'ye kıyasla düşük darbe dayanımı gözlemlenmektedir. Polimer harmanlarındaki mekanik özellikler; bileşenler arası ara yüzey etkileşimine, faz morfolojisine, bileşenin tanecik geometrisine ve harman içerisindeki miktarı ile dağılımına bağlıdır (Uzuner, 2020).

Poliamit 6 ve TPE arasındaki ara yüzey gerilimini azaltmak ve kararlı bir morfolojisi elde etmek amacı ile harmanlara farklı oranlarda ve çeşitli POSS nanotancikleri eklenmiştir. Birbiri ile karışmayan polimer harmanlarının mekanik özellikleri faz morfolojisi ile ilişkilidir (Li ve diğ., 2001). Bu doğrultuda POSS nanotancik ilavesi ile harmanların karışabilir yapıya ulaşması ve mekanik özelliklerde artış gözlemlenmek hedeflenmiştir. Harman içerisindeki nanoparçacıkların ara yüzey gerilimini düşürmesi ile beraber mekanik özelliklerde olumlu değişim beklenmektedir.

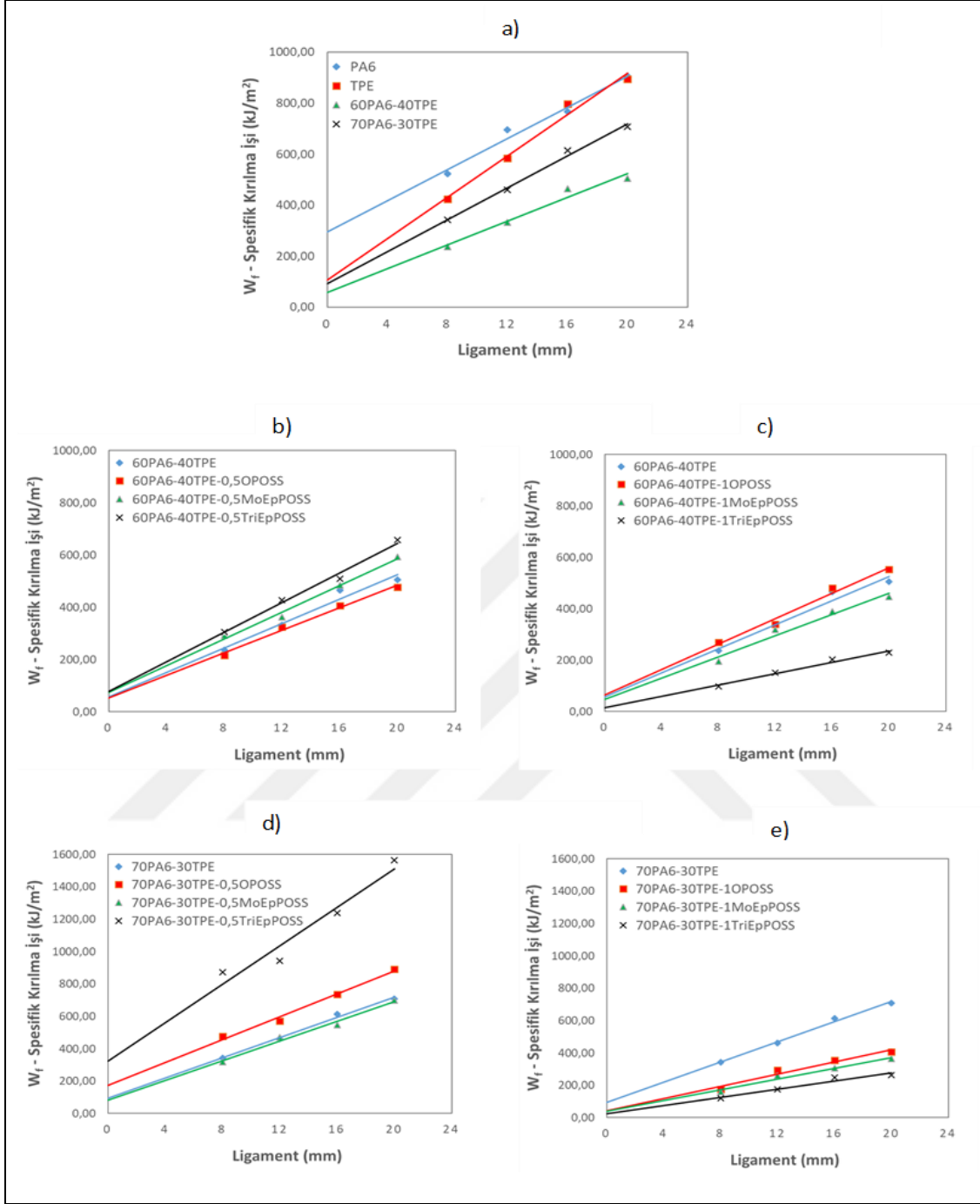


Şekil 5.10. Kütlece %0,5 ve %1 oranında TriEpPOSS içeren ve içermeyen 70PA6-30TPE karışımlarının çekme testi sonrası elde edilen numune görselleri; a) 70PA6-30TPE-0,5TriEpPOSS b)70PA6-30TPE c) 70PA6-30TPE-1TriEpPOSS

Yük-uzama eğrilerinde de gösterildiği gibi çalışma kapsamında üretilen örnekler içerisinde en yüksek kopmada uzama değerine ve aynı zamanda en yüksek çekme tokluğuna kütlece %0,5 oranında TriEpPOSS içeren PA6/TPE karışımında ulaşılmıştır. Aynı zamanda kütlece %0,5 oranında TriEpPOSS içeren PA6/TPE karışımında belirgin bir plastik deformasyon görülmüştür. Şekil 5.10'da kütlece %0,5 ve %1 oranında TriEpPOSS içeren ve içermeyen 70PA6-30TPE karışımlarının çekme testi sonrası elde edilen numune görselleri görülmektedir. Şekil 5.10'dan da görüleceği üzere en fazla kopmada uzama gösteren ürün düşük konsatrasyonda TriEpPOSS içeren karışıma aittir. Tüm örneklerde aynı zamanda gerilme beyazlaması (stress-whitening) davranışı gözlemlenmiştir. Bu durum çekme testi esnasında oluşan mikro çatlaklar etrafında plastik deformasyon oluşmasından ve bu mikro çatlakların görünür ışığı saçmasından kaynaklanmaktadır.

Polimer harmanlarında bileşenler arasındaki ara yüzey yapışmasındaki artış ve kararlı faz morfolojisi sonucu kopmada uzama değerlerinde artış gözlemlenmesi ile sonuçlanır (Laoutid ve diğ., 2013). Genel olarak bakıldığında 70PA6-30TPE-0,5TriEpPOSS içeren harmanlara oranla diğer tüm harmanların yük ve kopmada uzama değerleri daha düşüktür. Bu bağlamda %0,5 TriEpPOSS ilavesi ile karışamayan yapıdaki PA6 ve TPE uyumlaştırılması başarı ile sağlanmış ve çekme/darbe dayanımı ve kopmada uzama değerleri arttırılmıştır. Çalışma kapsamında üretilen ve POSS ile uyumlaştırılmış PA6/TPE harmanlarının mekanik özellikleri ele alındığında %1 POSS oranına kıyasla %0,5 POSS yükleme oranının daha yüksek mekanik özellikler verdiği görülmüştür. Daha önce de değinildiği üzere polimer karışımlarının uyumluluğu; gerekli miktarda uyumlaştırıcı bileşen kullanılması ile mümkün olduğu literatürde de belirtilmiştir (Zhang vd., 2019). POSS oranı arttıkça matris içerisinde topaklanmalar meydana gelerek uyumlu bir yapı sağlanmasını engellemiştir. Ayrıca POSS türleri arasında bir kıyaslama yapıldığında ise TriEpPOSS ve OPOSS ilavesinin PA6/TPE karışımlarının uyumlaşmasına katkı sağladığı tespit edilmiştir. MoEpPOSS'un ise belirgin bir uyumlaştırıcı etkinliği gözlemlenmemiştir. Bu durumun ise MoEpPOSS'un bir uyumlaştırıcıdan ziyade bir plastifiyan gibi davranmasından ve matris içinde muhtemel topaklanması nedeniyle matristen parçacığa olan etkin yük transferini sağlamayarak ve dolayısıyla matriste zayıf noktalar yaratarak matrisin erken deforme olmasına sebep vermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

POSS ilavesi ile uyumlaştırılması hedeflenen PA6 ve TPE polimer harmanlarının kırılma toklukları esas kırılma işi metodu ile incelenmiştir. Şekil 5.11'de tüm harmanların toplam kırılma işine karşı ligament uzunluğu grafiksel olarak verilirken, Tablo 5.1'de bu grafiklerden elde edilen esas kırılma işi parametreleri paylaşılmıştır. Genel olarak elde edilen R^2 değerleri 0,94'ten büyük olduğu için w_f ve L arasında doğrusal bir ilişki olduğu söylenebilir. w_f – ligament grafiğinin eğimi esas kırılma tokluğu (w_e) değerini verirken, aynı grafiğin kayımı ise esas olmayan kırılma tokluğu (β_{wp}) ile alakalı bilgi vermektedir. Malzeme sabiti olan spesifik esas kırılma işine karşın spesifik plastik deformasyon işi bir sabit olmamakla birlikte, malzemenin sünekliği ile alakalı bilgi vermektedir. Spesifik kırılma işi – ligament grafiğinin eğimi (β_{wp}) arttıkça malzemenin sünekliği artmaktadır. Farklı bir ifadeyle malzemenin gevrekliği arttıkça β_{wp} değeri azalmaktadır.



Şekil 5.11. Polimer harmanlarına ait toplam kırılma işi değerinin, çentikler arası uzunluk ile değişimi; sırasıyla POSS içermeyen (a), 60PA6-40TPE kütlece %0,5 POSS içeren (b), 60PA6-40TPE kütlece 1 POSS içeren (c), 70PA6-30TPE kütlece %0,5 POSS içeren (d), 70PA6-30TPE kütlece %1 POSS içeren (e) karışımlarına ait grafikler

Tablo 5.1 incelendiğinde en yüksek kırılma tokluğu (w_e) değerinin 70PA6-30TPE-0,5TriEpPOSS harmanına ait olduğu görülmektedir. Kırılma tokluğu değerlerinden elde edilen bulgular TriEpPOSS varlığında mekanik özelliklerdeki artışı destekler niteliktedir.

Hatırlanacağı üzere, yük – uzama eğrilerinden elde edilen sonuçlarda da 70PA6-30TPE-0,5TriEpPOSS karışımının yüksek mekanik özellikler sergilediği gözlemlenmiştir. Polimer harmanlarında tanecik boyutu ve tanecikler arası mesafe azaldıkça tokluğun artması beklenmektedir (Borggreve ve diğ., 1989).

Tablo 5.1. PA6, TPE, PA6/TPE ve PA6/TPE/POSS karışımlarına ait esas kırılma işi parametreleri

Numune ismi	w_e (kJ/m ²)	βw_p (MJ/m ³)	R^2
PA6	296,17	30,49	0,98
TPE	106,63	40,61	0,98
70PA6-30TPE	93,13	31,31	0,99
70PA6-30TPE-0,5OPOSS	172,80	35,38	0,99
70PA6-30TPE-0,5MoEpPOSS	82,80	30,40	0,98
70PA6-30TPE-0,5TriEpPOSS	323,35	59,40	0,94
70PA6-30TPE-1OPOSS	42,68	18,93	0,95
70PA6-30TPE-1MoEpPOSS	40,21	16,59	0,97
70PA6-30TPE-1TriEpPOSS	24,74	12,68	0,95
60PA6-40TPE	57,68	23,39	0,96
60PA6-40TPE-0,5OPOSS	53,97	21,59	0,99
60PA6-40TPE-0,5MoEpPOSS	74,29	25,63	0,99
60PA6-40TPE-0,5TriEpPOSS	77,14	28,46	0,99
60PA6-40TPE-1OPOSS	65,07	24,69	0,98
60PA6-40TPE-1MoEpPOSS	47,28	20,71	0,97
60PA6-40TPE-1TriEpPOSS	14,78	11,10	0,98

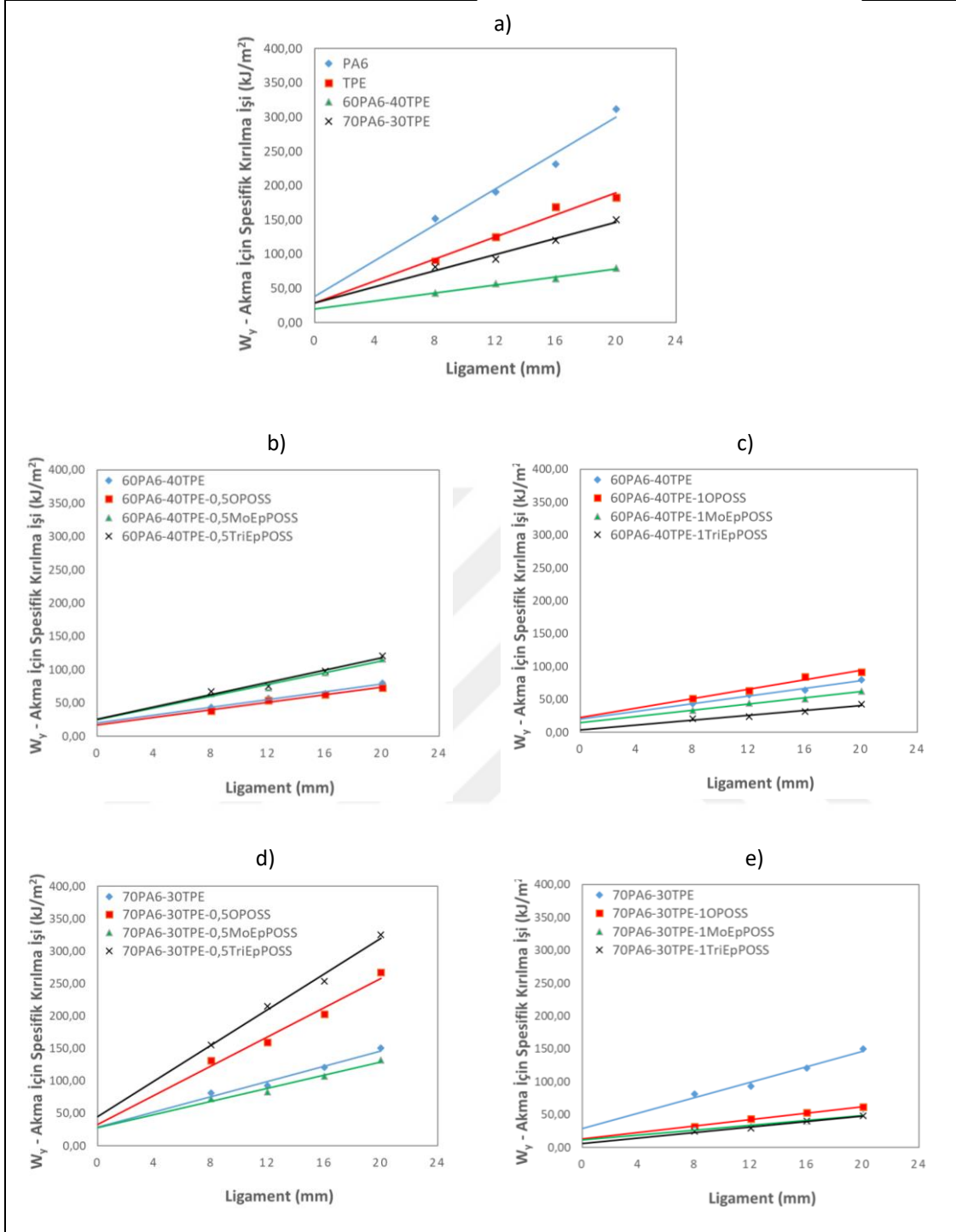
Hem yük – uzama eğrilerindeki veriler hem de tokluk değerleri kıyaslandığında 70PA6-30TPE-0,5POSS içeren tüm harmanların 70PA6-30TPE-1POSS içeren tüm harmanlara oranla daha iyi ara yüzey etkileşimi sağladığı yorumu yapılabilir. Elde edilen bu bulgular

çalışma kapsamında kullanılan POSS'ların kütlece %0,5'in üzerinde kullanıldığında uyumlaştırıcı etkinlerinin kaybolduğunu göstermektedir. Kütlece %70PA6-%30TPE içeren harmanlarda ise durum yine yük uzama eğrilerindeki sonuca benzerdir. POSS türleri arasında bir kıyaslama yapılacak olursa kütlece %0,5 POSS içeren harmanlarda TriEpPOSS ve MoEpPOSS varlığında daha yüksek mekanik özellikler elde edilmiştir.

Esas kırılma işi parametreleri daha detaylı analiz edildiğinde TriEpPOSS varlığında PA6/TPE harmanlarında, matris tarafından kontrol edilen w_e değerlerinin β_{wp} değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir (Dayma ve diğ., 2012), POSS ilave edilmiş harmanlar arasında w_e ve β_{wp} değerleri arasındaki en büyük fark 70PA6-30TPE-0,5POSS harmanında gözlemlenmektedir. Dolayısı ile özellikle üçlü epoksi grubu içeren TriEpPOSS içeren PA6/TPE karışımlarında PA6 ve TPE arasındaki faz morfolojisinin TriEpPOSS'un kütlece %0,5 oranında kullanıldığında tahsis edildiği söylenebilir.

Kırılma işindeki enerji verilerini daha detaylı inceleyebilmek adına esas kırılma işi parametreleri akma ve boyun verme – yırtılma olarak ikiye ayrılabilir. Maksimum yük değeri kullanılarak akma için kırılma işi (w_y), bu yük değerini takip eden kısımda ise boyun verme – yırtılma (w_{nt}) için kırılma işi incelenebilmektedir. Şekil 5.12 ve Tablo 5.2'de akma için kırılma işi parametreleri, Şekil 5.12 ve Tablo 5.3 ise boyun verme – yırtılma parametreleri paylaşılmıştır.

Maksimum yük değeri akma gerilmesi olarak kabul edilip, yük – uzama eğrilerinde maksimum yüke kadar olan bölgenin altında kalan alan hesaplanarak, akma için gerekli kırılma işi değeri bulunmuştur. Bu değer ligamentlere oranı ise spesifik esas kırılma işi (w_y) hakkında bilgi vermektedir. Denklem 2.5'ten yola çıkarak akma için spesifik kırılma işi doğrusal olup, $w_y - L$ doğrusunun w_y eğrisini kestiği nokta akma için esas kırılma işi ($w_{e,y}$) değerini vermektedir. Aynı doğrunun eğimi ise $\beta_y w_{p,y}$ değerini vermektedir. Şekil 5.12'de görüleceği üzere akma için esas kırılma işi (w_y) değeri ligament uzunluğu ile lineer olarak değişmektedir. Bu sonuç Denklem 2.5 ile örtüşmektedir. $w_{e,y}$ değeri; sıcaklık, numune genişliği, yükleme hızı gibi fiziksel test parametrelerinden etkilenmez ya da çok az etkilenilir (Bárány ve diğ., 2003). Bu nedenle $w_{e,y}$ değeri malzemenin doğal tokluğunu (inherent toughness) ifade eder.

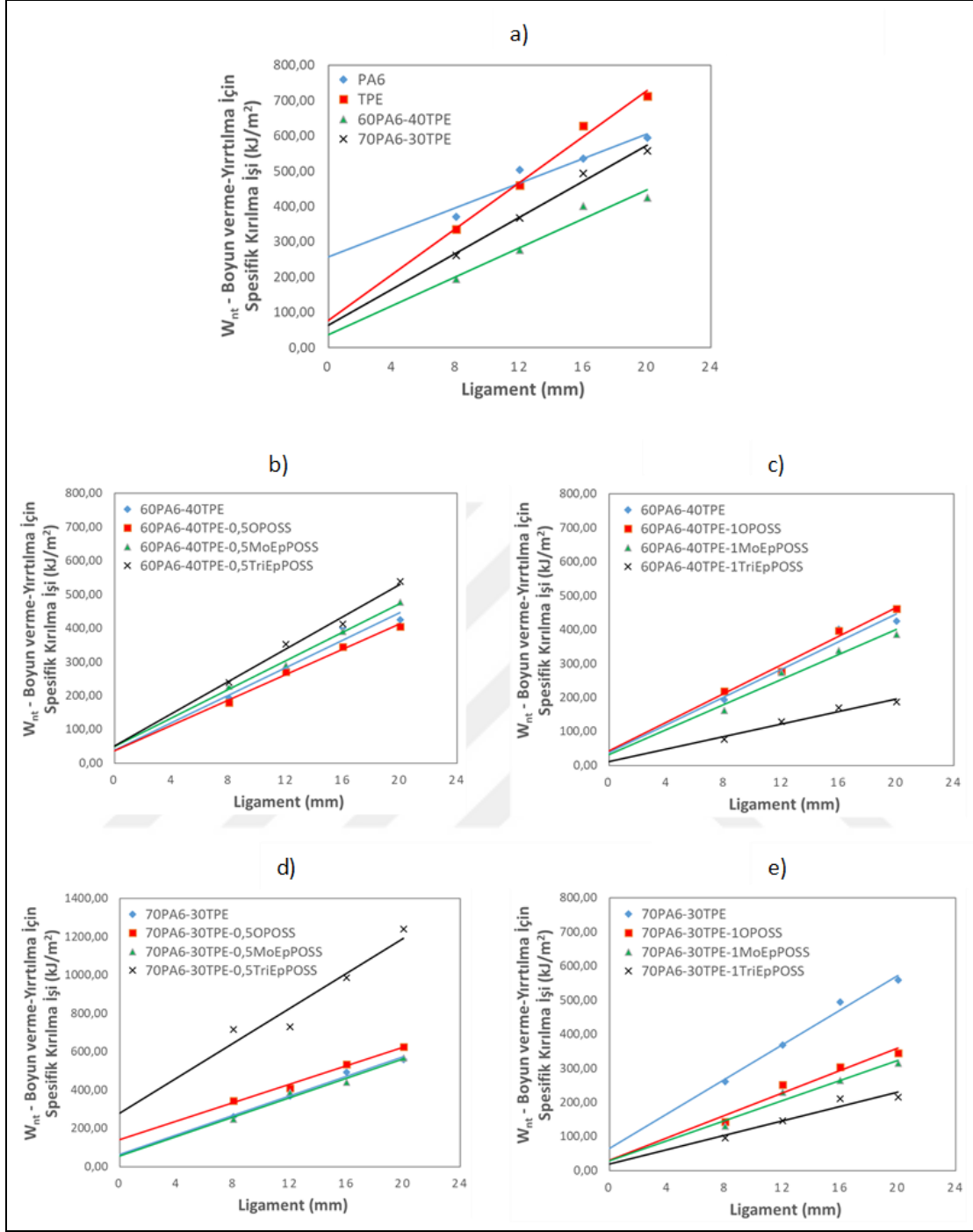


Şekil 5.12. Akma için spesifik kırılma işinin çentikler arası uzunluk ile değişimi; sırasıyla POSS içermeyen (a), 60PA6-40TPE kütlece %0,5 POSS içeren (b), 60PA6-40TPE kütlece 1 POSS içeren (c), 70PA6-30TPE kütlece %0,5 POSS içeren (d), 70PA6-30TPE kütlece %1 POSS içeren (e) karışımlarına ait grafikler

Şekil 5.12 ve Tablo 5.2 incelendiğinde, akma için gerekli esas kırılma işi değerleri toplam esas kırılma işi ile benzer bir sıralama sergilemektedir. Bu durum da ($w_{e,y}$) değerinin doğal tokluk değeri olması durumu ile ilişkilendirilebilir.

Tablo 5.2. PA6, TPE, PA6/TPE ve PA6/TPE/POSS karışımlarına ait akma noktasında elde edilen için esas kırılma işi parametreleri

Numune ismi	$w_{e,y}$ (kJ/m ²)	$\beta_{y w_{p,y}}$ (MJ/m ³)	R ²
PA6	39,22	13,03	0,96
TPE	28,71	8,06	0,96
70PA6-30TPE	28,90	5,88	0,97
70PA6-30TPE-0,5OPOSS	32,65	11,26	0,97
70PA6-30TPE-0,5MoEpPOSS	27,57	5,07	0,97
70PA6-30TPE-0,5TriEpPOSS	45,06	13,74	0,99
70PA6-30TPE-1OPOSS	12,89	2,47	0,99
70PA6-30TPE-1MoEpPOSS	11,20	1,89	0,96
70PA6-30TPE-1TriEpPOSS	6,40	2,09	0,99
60PA6-40TPE	19,99	2,94	0,98
60PA6-40TPE-0,5OPOSS	17,24	2,81	0,99
60PA6-40TPE 0,5MoEpPOSS	25,06	4,43	0,97
60PA6-40TPE-0,5TriEpPOSS	26,09	4,58	0,96
60PA6-40TPE-1OPOSS	22,30	3,60	0,97
60PA6-40TPE-1MoEpPOSS	14,95	2,34	0,99
60PA6-40TPE-1TriEpPOSS	3,62	1,87	0,95



Şekil 5.13. Boyun verme-yırtılma için spesifik kırılma işinin çentikler arası uzunluk ile değişimi; sırasıyla POSS içermeyen (a), 60PA6-40TPE kütlece %0,5 POSS içeren (b), 60PA6-40TPE kütlece 1 POSS içeren (c), 70PA6-30TPE kütlece %0,5 POSS içeren (d), 70PA6-30TPE kütlece %1 POSS içeren (e) karışımlarına ait grafikler

Spesifik kırılma işini daha detaylı olarak inceleyebilmek için akma ve boyun verme-yırtılma olarak ikiye ayrılabilir. İlk kısım akma için gerekli kırılma işi iken, boyun verme-yırtılma kısmı ise malzemenin kırılması için gerekli enerjinin absorplanması ile birim

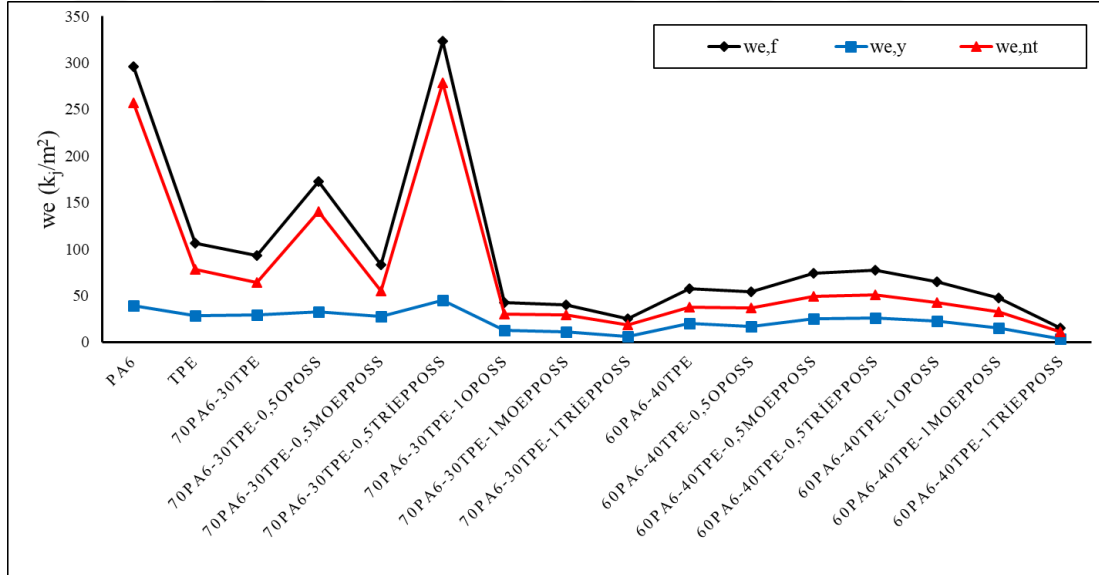
alana düşen kırılma işinine karşılık gelmektedir. Malzemede akmadan sonra boyun verme-yırtılma mekanizmaları devreye girmektedir. Boyun verme – yırtılma için toplam kırılma işi; yük – uzama eğrisinin maksimum yükten sonraki kısmının altında kalan alan ile hesaplanmakta olup, ligament uzunluğu ile değişimi ise boyun verme – yırtılma için spesifik kırılma işini (w_{nt}) ifade etmektedir (Bárány ve diğ., 2003). Şekil 5.13 ve Tablo 5.3 boyun verme – yırtılma için gerekli esas kırılma işi parametreleri verilmiştir.

Tablo 5.3. PA6, TPE, PA6/TPE ve PA6/TPE/POSS karışımlarına ait boyun verme-yırtılma için esas kırılma işi parametreleri

Numune ismi	$w_{e,nt}$ (kJ/m ²)	$\beta_{ntwp,nt}$ (MJ/m ³)	R ²
PA6	256,94	17,46	0,92
TPE	77,92	32,55	0,99
70PA6-30TPE	64,24	25,42	0,99
70PA6-30TPE-0,5OPOSS	140,15	24,12	0,99
70PA6-30TPE-0,5MoEpPOSS	55,23	25,33	0,97
70PA6-30TPE-0,5TriEpPOSS	278,29	45,65	0,90
70PA6-30TPE-1OPOSS	29,79	16,46	0,95
70PA6-30TPE-1MoEpPOSS	29,01	14,70	0,95
70PA6-30TPE-1TriEpPOSS	18,34	10,59	0,92
60PA6-40TPE	37,68	20,44	0,95
60PA6-40TPE-0,5OPOSS	36,73	18,77	0,99
60PA6-40TPE 0,5MoEpPOSS	49,23	21,20	0,99
60PA6-40TPE-0,5TriEpPOSS	51,05	23,88	0,98
60PA6-40TPE-1OPOSS	42,77	21,09	0,98
60PA6-40TPE-1MoEpPOSS	32,33	18,37	0,96
60PA6-40TPE-1TriEpPOSS	11,16	9,23	0,96

w_{nt} ve ligament arasında Denklem 2.6'dan yola çıkarak doğrusal bir ilişki olduğu söylenebilir. Şekil 5.13 bunu doğrular niteliktedir. Bu durumda w_{nt} – ligament grafiğinin kayımı, boyun verme – yırtılma için gerekli esas kırılma işini ($w_{e,nt}$) ifade etmektedir. Elde edilen veriler ile EWF metodunun uygulanabilir olduğunu desteklemektedir.

Malzemenin kırılmasına kadar olan spesifik kırılma işi, akma için gerekli spesifik kırılma işi ve boyun verme – yırtılma için gerekli spesifik kırılma işlerinin toplamına eşit olduğu Denklem 2.4'te gösterilmiştir. Aynı zamanda Denklem 2.3'ten de görüleceği üzere spesifik esas kırılma işi ve esas olmayan kırılma işinin toplamının da toplam spesifik kırılma işini vermektedir. Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'te sırasıyla spesifik esas kırılma işi ve spesifik esas olmayan kırılma işi parametreleri paylaşılmıştır.

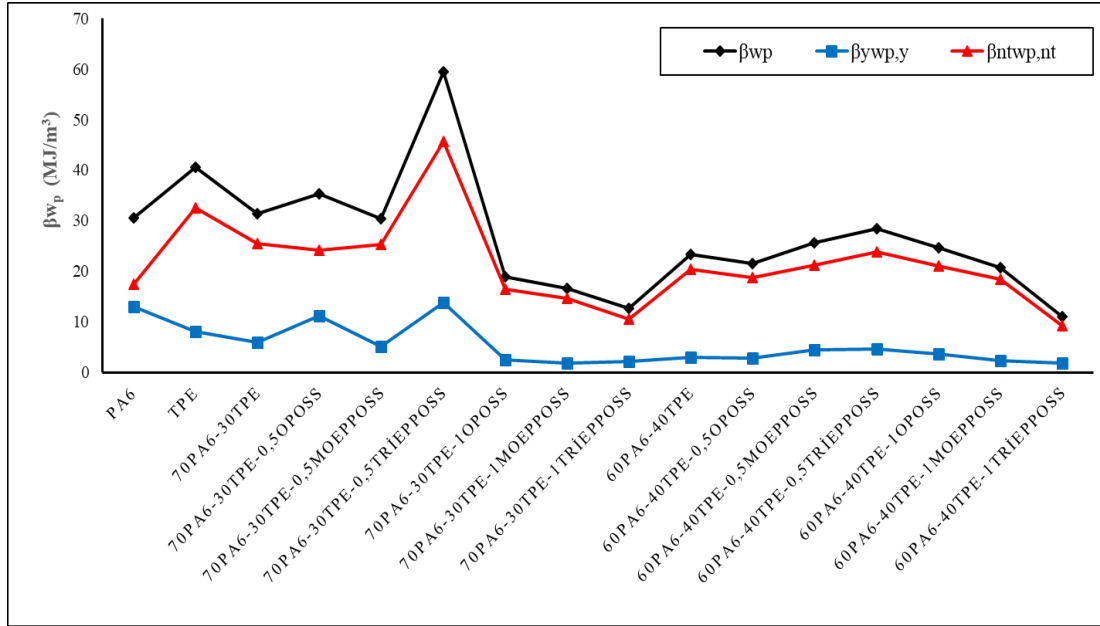


Şekil 5.14. Örneklerin spesifik esas kırılma işi parametreleri

Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'de görüleceği üzere hem spesifik esas kırılma işinde hem de spesifik esas olmayan kırılma işinde akma ve boyun verme – yırtılma enerjileri toplam spesifik kırılma işini vermektedir. Bu da tüm harmanlar için EWF metodunun doğru bir şekilde uygulandığını gösterir niteliktedir.

Tüm sonuçlar değerlendirecek olursa; en yüksek esas kırılma işi 70PA6-30TPE-0,5TriEpPOSS harmanında gözlemlenmiştir. Buradan yola çıkarak en yüksek kırılma tokluğunun yine bu karışımda elde edildiği söylenebilir. Daha yüksek esas kırılma işi

değerlerinin elde edilmesi PA6/TPE karışımları için TriEpPOSS'un bir uyumlaştırıcı gibi davrandığını göstermiştir.



Şekil 5.15. Örneklerin spesifik esas olmayan kırılma işi parametreleri

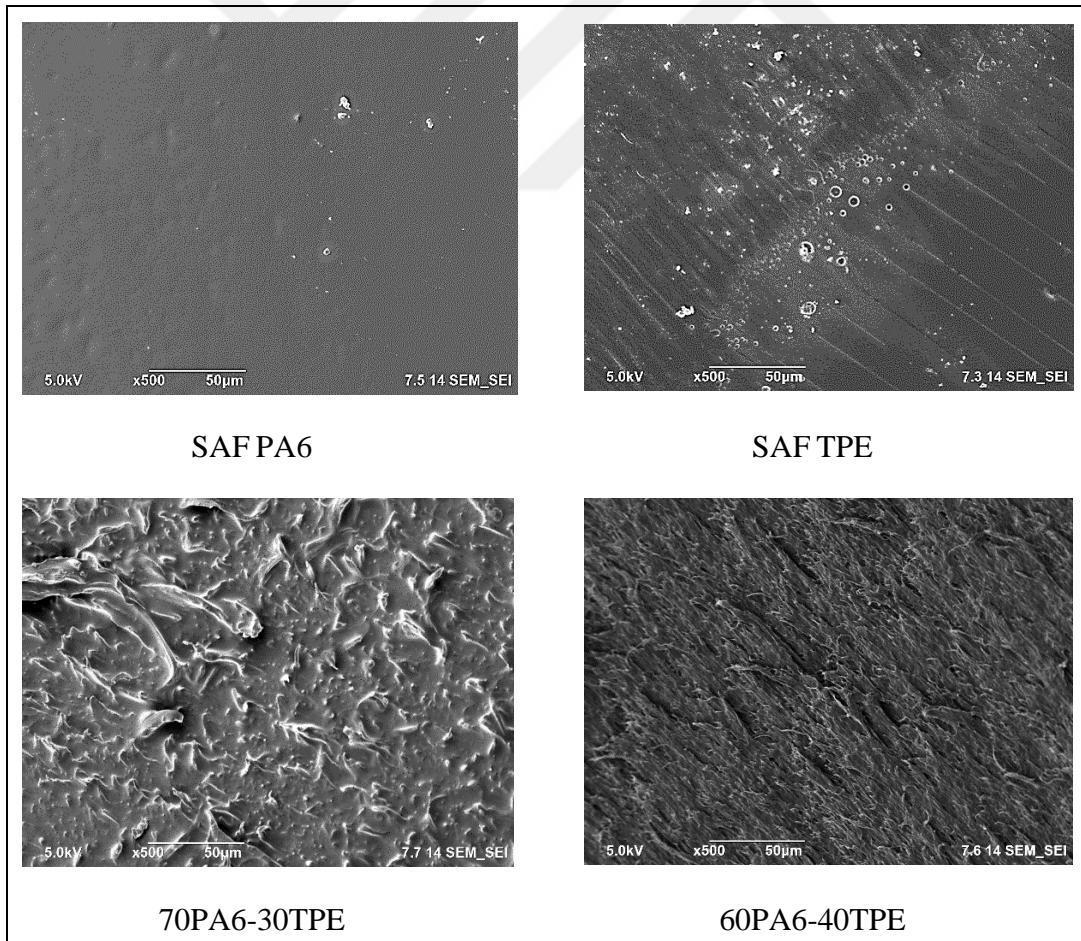
PA6/TPE karışımlarında bileşenler arasındaki arayüzey etkileşimi TriEpPOSS ilavesi ile artmış ve molekül ağırlığında artışa sebebiyet vermiştir. Böylelikle ara fazda aşırı ya da blok kopolimer oluşarak mekanik özelliklerin iyileştiği tespit edilmiştir. TriEpPOSS, PA6 sürekli fazın içerisinde TPE dağılan faz taneciklerinin birleşmesini engellemiş ve/veya kırılmasına sebebiyet vermiştir. Bu durumda daha kararlı bir faz morfolojisi elde edilmiştir. Sünek davranış göstergesi olan esas olmayan kırılma işinde ise 70PA6-30TPE-0,5TriEpPOSS karışımında saf TPE'ye en yakın değer elde edilmiştir. Bu durum da yine TriEpPOSS ilavesi ile TPE ve PA6 karışımının uyumlaştırıldığı ve her iki bileşenin de karakteristik özelliklerinin harmana aktarıldığının bir göstergesidir.

TriEpPOSS varlığında elde edilen yüksek arayüzey yapışmasının MoEpPOSS varlığında elde edilemediği tespit edilmiştir. Bu durum yapısında üç tane epoksi grubu içeren TriEpPOSS'un, yapısında tek epoksi grubu içeren MoEpPOSS'a oranla daha reaktif olmasından kaynaklanmaktadır. Elde edilen bulgulardan PA6/TPE harmanları için MoEpPOSS'un bir uyumlaştırıcıdan ziyade bir plastikleştirici gibi davrandığı söylenebilir.

OPOSS yapısında PA6 ya da TPE'nin uç gruplarıyla reaksiyona girebilecek bir reaktif grup bulundurmasa da OPOSS varlığında PA6/TPE harmanlarının esas kırılma işinde meydana gelen artışın, dağılan faz olan TPE'nin OPOSS'un yüzeyinde adsorbe olarak tanecik kırılmasından (particle break up) kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durumun da sürekli faz olan PA6 içerisinde TPE'nin daha homojen bir şekilde dağılmasına sebebiyet verdiği düşünülmektedir.

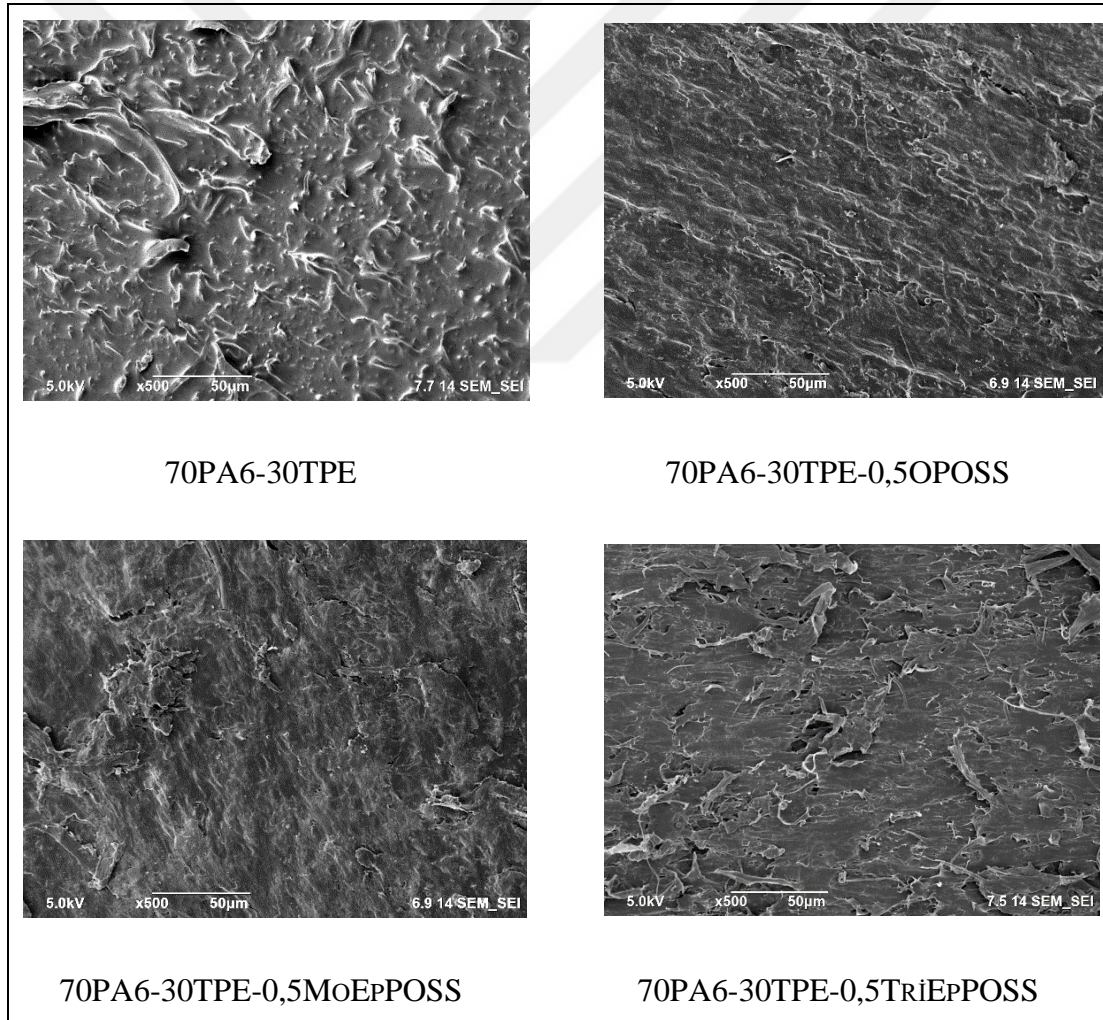
5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

Şekil 5.16'da saf PA6, saf TPE ve 70/30 – 60/40 oranlarındaki PA6/TPE harmanlarının, Şekil 5.17 ve Şekil 5.18 ise kütlece 0,5 oranında POSS içeren PA6/TPE harmanlarına ait SEM görüntüleri paylaşılmıştır. SEM görüntüleri, 16 ligament uzunluğundaki numunelerin esas kırılma işi için yapılan çekme testi sonrası deforme olan kesitinden alınmıştır.



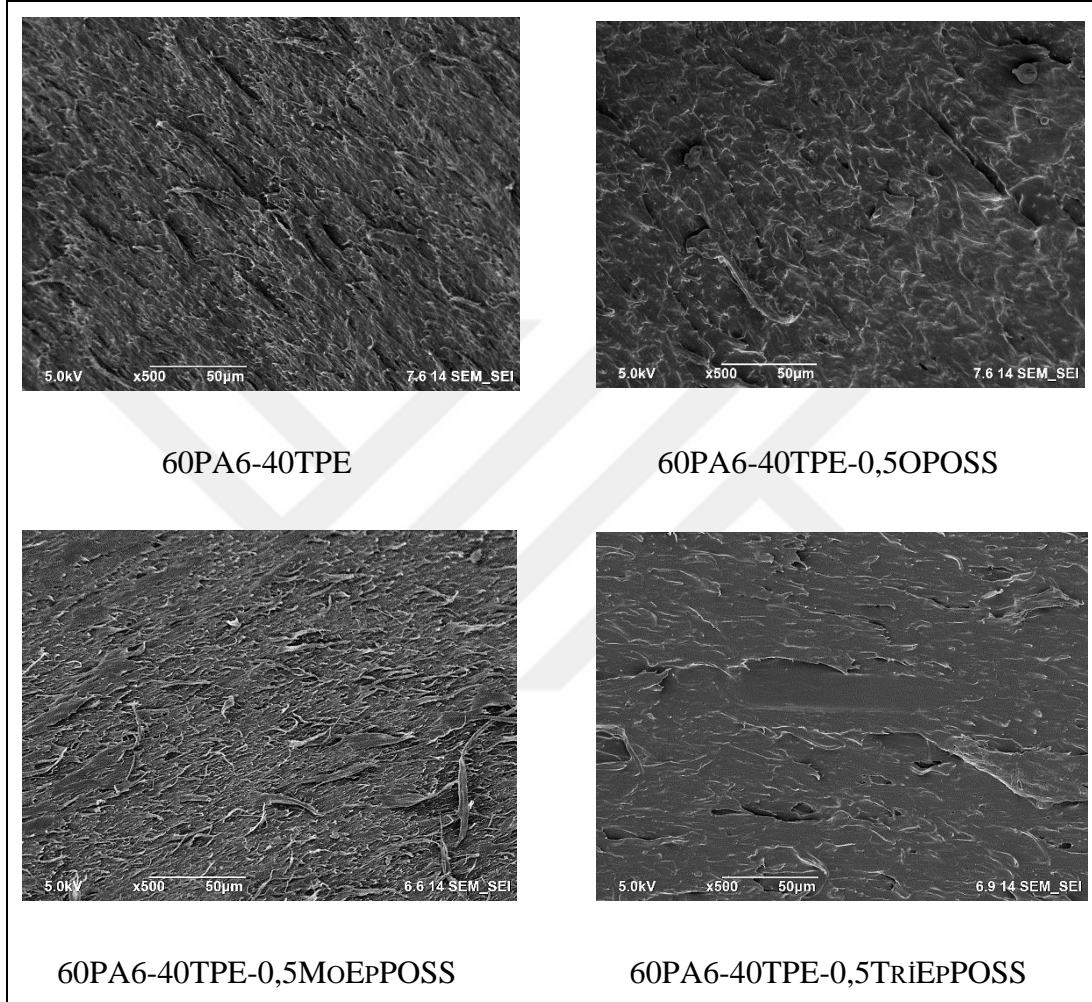
Şekil 5.16. SAF PA6, SAF TPE, 70PA6-30TPE ve 60PA6-40 TPE harmanlarının SEM görüntüleri (büyütme oranı x500, ölçek: 50 µm)

Şekil 5.16'dan görüleceği üzere hem saf TPE hem de saf PA6'nın pürüzsüz ve yumuşak bir yüzey morfolojisi sergilediği görülmektedir. Bununla birlikte PA6 ve TPE'nin harmanları ele alındığında iki fazdan oluşan bir yüzey morfolojisi tespit edilmiştir. PA6 ve TPE'nin termodinamik olarak karışamaz karakterde olmaları bu durumu açıklamaktadır. TPE oranı kütlece %30'dan %40'a çıkarıldığında ise faz morfolojisi tamamen değişkenlik göstermiştir. Dağılan faz konumundaki TPE'ye ait herhangi bir tanecik görülmezken bunun yerine fibrilimsi gözlemlenmiştir. Bu durumun daha esnek yapıdaki TPE faz miktarının artmasıyla birlikte PA6 fazın çekme testi esnasında yerinde kristalizasyonunun (stress induced crystallization) artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.17. 70PA6-30TPE ve 0,5 oranında POSS ilave edilen harmanların kırılma bölgelerinden alınan SEM görüntüleri (büyütme oranı x500, ölçek: 50 µm)

70/30 PA6/TPE harmanında fazlar arasındaki zayıf arayüzey etkileşimi daha belirgin bir hal almıştır. Dağılan faz konumundaki TPE' nin PA6 matris içinde sivilcemsî yapılar şeklinde ve homojen olarak $1,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$ ortalama tanecik boyutunda dağıldığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.18. 60PA6-40TPE ve 0,5 oranında POSS ilave edilen harmanların kırılma bölgelerinden alınan SEM görüntüleri (büyütme oranı x500, ölçek: 50 μm)

Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'de ise farklı POSS türleri içeren PA6/TPE harmanlarının SEM resimleri görülmektedir. Şekil 5.18'den görüleceği üzere, 70/30 oranındaki PA6/TPE harmanına kütlece %0,5 oranında üç epoksi grubu içeren TriEpPOSS ilavesi ile birlikte oldukça homojen ve tek fazdan oluşan bir yüzey morfolojisi elde edilmiştir. Bu durum, TriEpPOSS'un epoksi fonksiyonel grupları üzerinden PA6'nın ana omurgasındaki amit ve/veya zincir uç grupları olan amin ve asit gruplarıyla ve/veya TPE'nin zincir sonu

hidroksil grupları ile reaksiyona girerek bileşenler arasındaki arayüzey etkileşimini artırmasından kaynaklanmaktadır.

TriEpPOSS varlığında elde edilen yüksek esas kırılma işi değerleri de SEM analizlerinden elde edilen bulguları doğrular niteliktedir. TriEpPOSS için elde edilen kararlı faz morfolojisine benzer bir morfolojik yapı OPOSS içeren 70/30 PA6/TPE karışımında da gözlemlenmiştir. Bu durumun ise OPOSS'un polarite bakımından PA/TPE harmanı ile uyumlu olmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir. MoEpPOSS varlığında ise örneklerin daha kırılğan bir yapı sergilemeleri ve belirli bölgelerde derin çatlaklar gözlemlenmesi MoEpPOSS'un uyumlaştırıcı etkinliğinin istenilen seviyede olmadığı şeklinde ele alınabilir.

60/40 PA6/TPE karışımına POSS nanotaneceği ilave edildiğinde ise en kararlı faz morfolojisi benzer şekilde yine TriEpPOSS içeren karışımlarda tespit edilmiştir (Şekil 5.18). Uyumlaştırıcı içermeyen karışımda gözlemlenen fibrilimsi yapılar ortadan kalkmış ve oldukça kararlı bir faz morfolojisi tespit edilmiştir. TriEpPOSS varlığında fibrilimsi yapıların ortadan kalkmasının ise TriEpPOSS ilavesiyle arafazda oluşan aş ve/veya blok kopolimerlerin oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Böylece PA6 fazının kristalizasyonu baskılanmış ve fibrilimsi yapılar yerini plastik deformasyonun gerçekleştiği faz morfolojisine bırakmıştır. TriEpPOSS içeren karışımlar kadar olmasa da MoEpPOSS ve OPOSS ilavesi ile de nispeten daha kararlı faz morfolojileri tespit edilmiştir. Genel bir değerlendirme yapılacak olursa SEM analizlerinden elde edilen sonuçlar mekanik test sonuçlarını destekler niteliktedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tezi kapsamında termodinamik olarak karışamayan yapıda olan PA6 ve TPE organik/inorganik hibrit nanotanecik olan polihedral oligomerik silseskuiookzan (POSS) ile uyumlaştırılmış polimer harmanları hazırlanmıştır. Polimer harmanlarının kırılma tokluğu, çift taraflı çentik çekme numuneleri kullanılarak esas kırılma işi yöntemi ile belirlenmiştir. Çalışma kapsamında farklı yükleme oranlarında POSS kullanılarak, yükleme oranının ara yüzey etkileşimine ve kırılma tokluğuna etkisi gözlemlenmiştir. Ayrıca hem tek (MoEpPOSS) hem de üç (TriEpPOSS) epoksi reaktif grup içeren POSS türleri kullanılmıştır. Buna ek olarak epoksi reaktif grubun etkisini de inceleyebilmek adına reaktif grup içermeyen POSS türü (OPOSS) kullanılmıştır.

Uyumlaştırılmış polimer harmanlarının PA6 düşük çentik hassasiyeti ve kırılma tokluğuna etkisini inceleyebilmek adına farklı eriyik harmanlama ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri kullanılarak standart test örnekleri hazırlanmıştır. Çentik uzunluğunun kırılma tokluğuna etkisini inceleyebilmek adına her karışım oranı için 4 farklı ligament uzunluğuna sahip çift kenardan çentikli çekme numuneleri üretilmiştir. Universal çekme cihazı kullanılarak yapılan çekme testleri sonucu yük – uzama eğrileri altında kalan alandan toplam kırılma işi hesabı yapılmıştır. Toplam kırılma işinin birim alana bölünmesi ile spesifik kırılma işi elde edilmiştir. Bu yöntem ile bir malzemenin kırılması için gerekli olan enerji iki kısımda incelenmektedir. İlk kısmı esas kırılma işi olan ve iç kırılma proses bölgesinde yeni yüzeyler yaratmak için gerekli olan enerjidir. İkinci kısım ise esas olmayan kırılma işi olarak adlandırılan ve dış plastik deformasyon bölgesinde meydana gelen enerjidir. Çalışma kapsamında çizilen lineer grafiklerin eğim ve kayım noktaları kullanılarak ilgili enerjiler dolayısıyla harmanlara ait kırılma işleri hesaplanmıştır. Ayrıca akma ve boyun verme-yırılma bölgelerindeki kırılma işleri birbirinden ayrılarak değerlendirilmiş olup, esas ve esas olmayan kırılma işleri her biri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Son olarak kırılma yüzeylerinden SEM görüntüleri alınarak, kırılmanın yüzey morfolojisine etkisi incelenmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında öne çıkan sonuçlar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

- 1- Dikey kuvvet ölçümü ile belirlenen harmanların eriyik viskoziteleri karşılaştırıldığında hem POSS içeren hem de POSS içermeyen polimer harmanlarının

dikey kuvvetlerinin zamana bağılı olarak kısmi azaldığı gözlemlendi. Tüm örneklerde gözlemlenen harmanlama süresinin artması ile eriyik viskozite değerlerinin azalması; örneklerin kayma incilmesi (shear thinning) davranışı göstermesi ve molekül ağırlığı kaybindan kaynaklanmıştır. Ayrıca POSS içermeyen harmanların POSS içerenlere oranla dikey kuvvetlerinin daha fazla olduğunu gözlemlendi. Hem %0,5 POSS oranında hem de %1 POSS oranındaki ilk ölçüm noktasını referans aldığımızda OPOSS içeren harmanların diğer POSS'lu harmanlara oranla dikey kuvvetlerinin fazla olduğu görüldü. OPOSS reaktif bir grup içermiyor olsa da yüksek dikey kuvvet sergilemesi, izobütül grupları üzerinden PA6 ve/veya TPE zincir uçlarındaki reaktif gruplar ile Van der Waals etkileşimleri gerçekleştirilmesinden kaynaklandığı düşünüldü. SEM sonuçları da bu durumu destekler niteliktedir. Ek olarak MoEpPOSS ve TriEpPOSS yapısında epoksi grupları bulunmasına rağmen düşük viskozite değerleri göstermesinin sebebinin harman içerisinde plastikleştirici gibi davranması dolayısıyla olduğu düşünüldü. TriEpPOSS karışımının hem %0,5 hem de %1 oranında POSS içermeyen karışıma göre daha yüksek dikey kuvvet gözlemlendi. Bu durumun TriEpPOSS yapısında bulunan çoklu epoksi grupları ile PA6'nın amin ve karboksilik asit ve TPE'nin hidroksil zincir uç gruplarının ve ayrıca PA6'nın tekrarlayan birimlerindeki amit grubu ile reaksiyona girme eğiliminin fazla olduğunu göstermektedir. Harmanlarda POSS'ların miktarının kütlece %0,5'ten %1'e çıkarılmasıyla dikey kuvvet değerleri, özellikle harmanlamanın sonlarına doğru, oldukça azalmıştır. Bu durumun POSS'ların matris içerisinde nispeten topaklanmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

- 2- Yük – uzama eğrileri incelendiğinde her oran için farklı ligament uzunluğundaki eğrilerin geometrik olarak birbirine benzer olduğunu gözlemlenmiştir. Ayrıca her oranın kendi içerisinde ligament boyları kıyaslandığında ligament uzunluğu arttıkça yük ve kopmada uzama değerleri artmaktadır. Bu durum da esas kırılma işinin uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Genel olarak bakıldığında 70PA6-30TPE-0,5TriEpPOSS içeren harmanlara oranla diğer tüm harmanların yük ve kopmada uzama değerleri daha düşüktür. Bu bağlamda %0,5 TriEpPOSS ilavesi ile karışmayan yapıdaki PA6 ve TPE uyumlaştırılması başarı ile sağlanmış ve çekme/darbe dayanımı ve kopmada uzama değerleri arttırılmıştır. Diğer harmanlara bakıldığında ise %1 POSS oranına kıyasla %0,5 POSS yükleme oranının daha yüksek

mekanik özellikler verdiği görülmüştür. POSS oranı arttıkça matris içerisinde topaklanmalar meydana gelerek uyumlu bir yapı sağlanmasını engellemiştir.

- 3- En yüksek esas kırılma işi 70PA6-30TPE-0,5TriEpPOSS harmanında gözlemlenmiştir. Daha yüksek esas kırılma işi değerlerinin elde edilmesi TriEpPOSS'un bir uyumlaştırıcı gibi davrandığının göstergesi olarak ele alınabilir. PA6/TPE ara yüzey etkileşimleri TriEpPOSS ilavesi ile artmış olup molekül ağırlığında artışa sebebiyet vermiştir. Böylelikle ara fazda aşırı ya da blok kopolimer oluşarak mekanik özelliklerin iyileştiği tespit edilmiştir. TriEpPOSS, PA6 sürekli fazın içerisinde TPE dağılan faz taneciklerinin birbirine yapışmasını engellemiş ve/veya kırılmasına sebebiyet vermiştir. Bu durumda daha kararlı bir faz morfolojisi elde edilmiştir. Sünek davranış göstergesi olan esas olmayan kırılma işi ise 70PA6-30TPE-0,5TriEpPOSS karışımında TPE'ye en yakın değer ortaya çıkmıştır. Bu durum da yine TriEpPOSS ilavesi ile TPE ve PA6 karışımının uyumlaştığı ve her iki bileşenin de karakteristik özelliklerinin harmana aktarıldığının bir göstergesi niteliğindedir.
- 4- TriEpPOSS varlığında elde edilen yüksek esas kırılma işi ve uyumlaştırma mekanizması MoEpPOSS varlığında elde edilemediği tespit edilmiştir. Bu durum yapısında üç tane epoksi grubu içeren TriEpPOSS'un, yapısında tek epoksi grubu içeren MoEpPOSS'a oranla daha reaktif olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla uyumlaştırıcıdan ziyade bir katkı gibi davranış sergilemiştir.
- 5- OPOSS yapısında PA6 ya da TPE'nin uç gruplarıyla reaksiyona girebilecek bir epoksi grubu bulundurma da esas kırılma işinde meydana gelen artış dağılan faz olan TPE'nin OPOSS'un yüzeyinde adsorbe olarak tanecik kırılmasından (particle break up) kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durumun da sürekli faz olan PA6 içerisinde TPE'nin dağılarak uyumlaştığı düşünülmektedir.
- 6- SEM analizi sonucunda hem saf TPE hem de saf PA6'nın pürüzsüz ve yumuşak bir yüzey morfolojisi sergilerken PA6 ve TPE'nin harmanları iki fazdan oluşan bir yüzey morfolojisine sebep olmuştur. Bu durum PA6 ve TPE'nin termodinamik olarak karışamaz karakterde olmasını açıklamaktadır. 70/30 oranındaki PA6/TPE harmanına kütlece %0,5 oranında TriEpPOSS ilavesi ile oldukça homojen ve tek fazdan oluşan bir yüzey morfolojisi elde edilmiş olup, bu durum TriEpPOSS'un epoksi fonksiyonel grupları üzerinden PA6'nın ana omurgasındaki amit ve/veya zincir uç grupları olan

amin ve asit gruplarıyla ve/veya TPE'nin zincir sonu hidroksil grupları ile reaksiyona girerek bileşenler arasındaki arayüzey etkileşimini artırmasından kaynaklanmaktadır. 60/40 PA6/TPE karışımına POSS nanotaneceği ilave edildiğinde ise en kararlı faz morfolojisi benzer şekilde yine TriEpPOSS içeren karışımlarda tespit edilmiştir. Uyumlaştırıcı içermeyen karışımda gözlemlenen fibrilimsi yapılar ortadan kalkmış ve oldukça kararlı bir faz morfolojisi tespit edilmiştir. TriEpPOSS varlığında PA6 fazın kristalizasyonu baskılanmış ve fibrilimsi yapılar yerini plastik deformasyonun gerçekleştiği faz morfolojisine bırakmıştır. TriEpPOSS içeren karışımlar kadar olmasa da MoEpPOSS ve OPOSS ilavesi ile de nispeten daha kararlı faz morfolojileri tespit edilmiştir. Genel bir değerlendirme yapılacak olursa SEM analizlerinden elde edilen sonuçlar mekanik test sonuçlarını destekler niteliktedir.

Bu çalışma süresince elde edilen deneyim neticesinde PA6/TPE/POSS karışımlarında kırılma tokluğu için esas kırılma işi (EWF) yöntemi kullanacak araştırmacılara aşağıdaki önermeler yapılmaktadır:

- ✓ PA6/TPE harmanları ile reaktif olarak etkileşebilecek farklı fonksiyonel gruplara sahip olan POSS türleri ile de çalışılabilir.
- ✓ Farklı ligament boylarına sahip numuneler ile yeni çalışmalar yapılabilir.
- ✓ Darbe testi uygulanarak esas kırılma işi çalışmaları gerçekleştirilebilir.
- ✓ Örnekler hazırlanırken kalıp sıcaklığı değiştirilerek PA fazın kristallenme davranışı değiştirilebilir ve ardından kristalinitenin esas kırılma işine olan etkisi uyumlaştırıcılarla birlikte değerlendirilebilir

KAYNAKLAR

- Alanalp, M. B. (2016). Stiren Esaslı Termoplastik Elastomer (TPE) Harmanların Fiziksel ve Viskoelastik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 446718
- Armağan, M. (2011). Politetrafluoroetilen Malzemede Darbe Kırılma Tokluğununun Esas Kırılma İşi Metoduyla İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 290449
- Arkhireyeva, A., Hashemi, S., O'brien, M. (1999). Factors affecting work of fracture of uPVC film, *Journal of Materials Science*, 34, 5961-5974.
- Artykbaeva, E. (2022). Cam Elyaf Takviyeli PA6/PA12 ve PA6/PA610 Karışımlarının Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 716577
- American Society for Testing and Materials. (2008). *Standard Terminology Relating to Rubber* (ASTM D1566). West Conshohocken
- Aydemir, E. (2018), Termoplastik Elastomer Esaslı Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova, 490229
- Baker, W. E., Scott, C. E., Hu, G. H., Akkapeddi, M. K. (2001). Reactive polymer blending (Vol. 1). Munich: Hanser.
- Barany, T., Karger-Kocsis, J., Czigany, T. (2003). Effect of hygrothermal aging on the essential work of fracture response of amorphous poly (ethylene terephthalate) sheets, *Polymer degradation and stability*, 82(2), 271-278.
- Borggreve, R. J. M., Gaymans, R. J., & Schuijjer, J. (1989). Impact Behaviour Of Nylon-Rubber Blends: 5. Influence Of The Mechanical Properties Of The Elastomer. *Polymer*, 30(1), 71-77.
- Borggreve, R. J. M., Gaymans, R. J., Schuijjer, J., & Housz, J. I. (1987). Brittle-Tough Transition In Nylon-Rubber Blends: Effect Of Rubber Concentration And Particle Size. *Polymer*, 28(9), 1489-1496.
- Borggreve, R. J. M., Gaymans, R. J., & Schuijjer, J. (1989). Impact Behaviour Of Nylon-Rubber Blends: 5. Influence Of The Mechanical Properties Of The Elastomer. *Polymer*, 30(1), 71-77.
- Carone Jr, E., Kopcak, U., Goncalves, M. C., & Nunes, S. P. (2000). In Situ Compatibilization Of Polyamide 6/Natural Rubber Blends With Maleic Anhydride. *Polymer*, 41(15), 5929-5935.

- Chan, W. Y. F., Williams, J. G. (1994). Determination of the Fracture Toughness of Polymeric Films by the Essential Work Method, *Polymer*, 35(8), 1666-1672.
- Cimmino, S., D'orazio, L., Greco, R., Maglio, G., Malinconico, M., Mancarella, C., ... & Ragosta, G. (1984). Morphology—Properties Relationships In Binary Polyamide 6/Rubber Blends: Influence Of The Addition Of A Functionalized Rubber. *Polymer Engineering & Science*, 24(1), 48-56.
- Dayma, N., Jaggi, H. S., Satapathy, B. K. (2012). Post-yield fracture behaviour of PA-6/LDPE-g-MA/nanoclay ternary nanocomposites: semiductile-to-ductile transition. *Journal of Polymer Research*, 19(12), 1-11.
- Deopura, B.L., Alagirusamy, R., Joshi, M., Gupta, B. (2008). Polyesters and Polyamides, Woodhead Publishing, Cambridge
- Erdmann, E., Dias, M. L., Pita, V. J. R. R., Destéfani, H., Monasterio, F., Acosta, D. (2007), Characterization of HDPE/Polyamide 6/Nanocomposites Using Scanning and Transmission Electron Microscopy, *Macromolecular Symposia*, 258, 82–89.
- ESIS, Test protocol for essential work of fracture, Version 5, *European Structural Integrity Society*, Oxford, 1997
- Fink J. K. (2013). *Compatibilization, Reactive Polymers Fundamentals and Applications*, DOI: 10.1016/b978-1-4557-3149-7.00016-4.
- Gaymans, R. J., Van Der Werff, J. W. (1994). Blends of Polyamide-6 with Acrylic Core-shell Impact Modifiers, *Polymer*, 35(17), 3658-3664.
- Guo, J., Xu, Y., He, W., Wang, N., Tang, M., Chen, X., Qin, S. (2018). Phase morphology evolution and compatibilization of immiscible polyamide 6/polystyrene blends using nano-montmorillonite, *Polymer Engineering & Science*, 58(5), 752-758.
- Hara, M., Sauer, J. A. (1998). Synergism in Mechanical Properties of Polymer/Polymer Blends, *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, 38(2), 327-362.
- Heckmann, W., Potschke, P., Stutz, H., Wallheinke, K. (2002). Structural Effects of Compatibilizer Location and Effectivity in Thermoplastic Polyurethane–Polyolefin Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 2901–2905.
- Hemmati, F., Garmabi, H. Modarress, H. (2014). Compatibilization Mechanisms of Nanoclays with Different Surface Modifiers in UCST Blends: opposing effects on phase miscibility. *Polymer*, 55(25), 6623-6633.
- Hou, L., Liu, H., Yang, G. (2006). Preparation and Characterization of Thermoplastic Polyurethane Elastomer and Polyamide 6 Blends by In Situ Anionic Ring–Opening 157 Polymerization of ϵ -Caprolactam, *Polymer Engineering and Science*, 46, 1196–1203.

- Huang, J. J., Keskkula, H., Paul, D. R. (2006). Comparison of The Toughening Behavior of Nylon 6 Versus an Amorphous Polyamide Using Various Maleated Elastomers. *Polymer*, 47(2), 639-651
- Iyer, R., Suin, S., Shrivastava, N. K., Maiti, S., Khatua, B. (2013) Compatibilization Mechanism of Nanoclay in Immiscible PS/PMMA Blend Using Unmodified Nanoclay, *Polymer–Plastics Technology and Engineering*, 52,514–524.
- Karabacak K. (2018). Düşük Sıcaklıkta Yüksek Darbe Dayanımına Sahip Cam ve Karbon Elyaf Takviyeli İletken Poliamit 6 ve Poliamit 66 Karışımlarının Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova, 530099
- Karakaya, N. (2007). Farklı Dolgu Maddelerinin Termoplastik Elastomer Malzemenin Mekanik ve Fiziksel Özelliklerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 232687
- Kaştan, A., (2005), Grafit Katkılı Poliamit (PA6)'nın Aşınma Davranışlarının Deneysel İncelemesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 398591
- Kayano, Y., Keskkula, H., Paul, D.R. (1998). Fracture Behaviour of Some Rubber-Toughened Nylon 6 Blends. *Polymer*, 39(13), 2835-2845.
- Kelnar, I., Kotek, J., Kaprálková, L., Hromádková, J., Kratochvíl, J. (2006). Effect of elastomer type and functionality on the behavior of toughened polyamide nanocomposites, *Journal Of Applied Polymer Science*, 100(2), 1571-1576.
- Kılıç, N. (2019). Epoksi-POSS Nanoparçacıklarının Poli (Laktik Asit) Temelli Polimer Karışımlarında Uyumlaştırıcı Olarak Kullanılabilir Potansiyelinin Araştırılması, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 544771
- Kilic, N. T., Can, B. N., Kodal, M., Ozkoc, G. (2019). Compatibilization of PLA/PBAT blends by using Epoxy-POSS, *Journal of Applied Polymer Science*, 136 (12), 47217
- Kodal, M. (2016). Polypropylene/Polyamide 6/POSS Ternary Nanocomposites: Effects of POSS Nanoparticles on the Compatibility, *Polymer*, 105, 43–50.
- Koning, C., Duin, M. V., Pagnouille, C., Jerome, R. (1998). Strategies for Compatibilization of Polymer Blends, *Progress in Polymer Science*, 23, 707–757.
- Kuş, Gözde. (2019). Karbon Nanotüp Katkılı Poliamit 6 Polimer Nanokompozitlerin Mekanik ve Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 545169
- Laoutid, F., Estrada, E., Michell, R. M., Bonnaud, L., Müller, A. J., Dubois, P. (2013). The Influence of Nanosilica on The Nucleation, Crystallization and Tensile Properties of PP–PC And PP–PA Blends. *Polymer*, 54(15), 3982-3993.

- Li, G., Wang, L., Hanli, N. I, Pittman, C. U. (2001). Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 11(3), 123–154.
- Li, R., Yu, W., Zhou, C. (2007). Investigation of Phase Separation in a Partially Miscible Polymer Blend by Rheology, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 46, 1051–1062
- Lievana, E., Karger-Kocsis, J. (2004). Use of Ground Tyre Rubber (GTR) in Thermoplastic Polyolefin Elastomer Compositions, *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology*, 20(1), 1-10.
- Liu, X-Q., Yang, W., Xie, B-H., Yang, M-B. (2012). Influence of Multiwall Carbon Nanotubes On The Morphology, Melting, Crystallization and Mechanical Properties of Polyamide 6/Acrylonitrile Butadiene–Styrene Blends, *Materials and Design*, 34, 355–362.
- Lu, M., Keskkula, H., & Paul, D. R. (1995). Toughening of nylon 6 with grafted rubber impact modifiers. *Journal of Applied Polymer Science*, 58(7), 1175-1188.
- Lu, J., Qiu, Z., Yang, W. (2007). Fully Biodegradable Blends of Poly(L–Lactide) and Poly(Ethylene Succinate): Miscibility, Crystallization, and Mechanical Properties, *Polymer*, 48, 4196–4204
- Mai, Y. W., Cotterell, B. (1986). On the Essential Work of Ductile Fracture in Polymers, *International Journal of Fracture*, 32(2), 105-125.
- Modic, M. J., & Pottick, L. A. (1993). Modification And Compatibilization Of Nylon 6 With Functionalized Styrenic Block Copolymers. *Polymer Engineering & Science*, 33(13), 819-826.
- Niaounakis, M., Blending, Editors: Ebnesajjad S. (2015). *Biopolymers: Processing and Product*, 1st ed., Elsevier, Waltham, 117–185.
- Oshinski, A. J., Keskkula, H., Paul, D. R. (1992). Rubber Toughening of Polyamides with Functionalized Block Copolymers: 1. Nylon–6, *Polymer*, 33, 268–283.
- Ozkoc,, G. (2007). ABS/Polyamide-6 Blends, Their Short Glass Fiber Composites and Organoclay Based Nanocomposites: Processing And Characterization, Ph.D, Middle East Technical University, Department of Polymer Science and Technology, Ankara, 199233
- Ozkoc, G., Bayram, G., Bayramlı, E. (2007). Effects of Olefin-based Compatibilizers on the Morphology, Thermal and Mechanical Properties of ABS/Polyamide-6 Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 926–935.
- Öner T. (2019). Halloysit Nanotüp Dolgu Malzemesi ile Termoplastik ve Termoplastik Elastomer Polimer Matris Kompozit Malzemelerin Hazırlanması ve

Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 506161424.

- Page, I. B., (2000). *Polyamides as Engineering Thermoplastic Materials*, Smithers Rapra Publishing, Shawbury.
- Palmer, R.J. (2005). *Polyamides-Plastics*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons Inc., New Jersey
- Pegoretti, A., Ricco, T. (2006). On the Essential Work of Fracture of Neat and Rubber Toughened Polyamide-66, *Engineering Fracture Mechanics*, 73(16), 2486-2502.
- Reuvers, N., Huinink, H., Adan, O. (2013). Water Plasticizes Only a Small Part of The Amorphous Phase in Nylon-6, *Macromolecular Rapid Communications*, 34(11), 949-953.
- Sirin, H., Turan, D., Ozkoc, G., Gurdag, S. (2013). POSS Reinforced PET Based Composite Fibers: Effect of POSS Type and Loading Level, *Composites Part B-Engineering*, 53, 395-403.
- Taghizadeh, E., Naderi, G., Razavi-Nouri, M. (2011). Effects of Organoclay on The Mechanical Properties and Microstructure of PA6/ECO Blend, *Polymer Testing*, 30, 327-334.
- Tian, H., Yao, Y., Wang, C., Jv, R., Ge, X., Xiang, A. (2020). Essential work of fracture analysis for surface modified carbon fiber/polypropylene composites with different interfacial adhesion, *Polymer Composites*, 41(9), 3541-3551.
- Turan, U. (2012). Kolemanit Katkılı Polipropilen Malzemelerin Kırılma Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 323186
- Utracki L A. (1989). *Polymer Alloys and Blends, Thermodynamic and Rheology*, Hanser Publishers, Munich,
- Utracki, L. A. (1998). *Commercial Polymer Blends*, Chapman and Hall, London, 1
- Utracki, L. A., Wilkie, C. A. (2002). *Polymer blends handbook* (Vol. 1, p. 2). Dordrecht: Kluwer academic publishers.
- Uzuner, A. (2020). Yeni Nesil Hibrit Nanoparçacıklar İle Uyumlaştırılmış PTPE/PA6 Karışımlarının Mekanik, Isıl, Reolojik Ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 650994
- Ünal, H., Mimaroglu, A., (2012), Friction and Wear Performance of Polyamide 6 and Graphite and Wax Polyamide 6 Composites Under Dry Sliding Conditions, *Wear*, 289, 132-137.

- Vinken, E. (2008). *Polyamides: Hydrogen Bonding, The Brill Transition, and Superheated Water*, Eindhoven University of Technology
- Yılmaz S. (2010). Çok Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilenin Hidrotermal Yaşlandırma Etkisi Altındaki Kırılma Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 259427.
- Yılmaz, S., Kodal, M., Yılmaz, T., Ozkoc, G. (2014). Fracture Toughness Analysis Of O-POSS/PLA Composites Assessed By Essential Work Of Fracture Method. *Composites Part B: Engineering*, 56, 527-535.
- Yılmaz, S. (2015). Poliamit Kompozitlerin Kırılma Tokluğu ve Kırılma Davranışının Esas Kırılma İşi ve J-İntegral Metotları İle Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 390434
- Yu, H., Zhang Y., Ren, W., Hoch, M., Guo, S. (2011). Comparison of The Toughening Effects of Different Elastomers on Nylon 1010, *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 3340–3346.
- Wu, C. J., Kuo, J. F., Chen, C. Y. (1993). Rubber Toughened Polyamide 6: The Influences of Compatibilizer on Morphology and Impact Properties, *Polymer Engineering and Science*, 33, 1329–1335.
- Wang, W. Y., Ma, X., Sun, D. X., Qi, X. D., Yang, J. H., Wang, Y. (2020). Achieving electrical insulation, high thermal conductivity and high fracture toughness in polyamide 6/carbon nanofiber composites through the interfacial welding effect of elastomer. *Composites part A: applied science and manufacturing*, 128, 105671.
- Zeng, J. B., Li, K. A., Du, A. K. (2015). Compatibilization strategies in poly (lactic acid)-based blends. *Rsc Advances*, 5(41), 32546-32565.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

Palaz V., Güzel D., Yıldırım R., Ullah M., Ün M., Demir G., Koçoğlu H., Özkoç G., Mert O., Kodal M., (2022). Oktaizobütil Polihedral Oligomerik Silseskuiokzan (O-POSS) ile Uyumlaştırılmış Poliamit 6 (PA6)/Termoplastik Elastomer (TPE) Karışımlarının Esas Kırılma İşinin İncelenmesi, *34. Ulusal Kimya Kongresi*, Yalova, Türkiye.

Güzel, D.Y., **Palaz, V.**, Yıldırım, R., Ullah, M.S., Ün, M., Demir, G., Koçoğlu, H., Özkoç, G., Mert, O., Kodal, M., (2022). Mühendislik Termoplastiği ile Harmanlanmış Poliester Temelli Termoplastik Elastomerlerin Esas Kırılma Davranışlarının İncelenmesi, *34. Ulusal Kimya Kongresi*, Yalova, Türkiye.



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. Lise eğitimini İstanbul Atatürk Anadolu Lisesi'nde bitirdikten sonra Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde eğitime başladı. 2015 yılında lisans eğitimini tamamladı. 2019 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2019 yılında çalışmaya başladığı Positrone Test firmasında Teknik Satış Takım Lideri olarak görev yapmaktadır.

