

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HALOYSİT NANOTÜP DOLGU MALZEMESİ İLE TERMOPLASTİK VE
TERMOPLASTİK ELASTOMER POLİMER MATRİS KOMPOZİT
MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğçe ÖNER

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HALOYSİT NANOTÜP DOLGU MALZEMESİ İLE TERMOPLASTİK VE
TERMOPLASTİK ELASTOMER POLİMER MATRİS KOMPOZİT
MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tuğçe ÖNER
(506161424)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Burak ÖZKAL

HAZİRAN 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506161424 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Tuğçe ÖNER, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “HALOYSİT NANOTÜP DOLGU MALZEMESİ İLE TERMOPLASTİK VE TERMOPLASTİK ELASTOMER POLİMER MATRİS KOMPOZİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Burak ÖZKAL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Kürşat KAZMANLI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Yaman ERARSLAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **03 Mayıs 2019**
Savunma Tarihi : **12 Haziran 2019**





Sevgili Aileme,



ÖNSÖZ

Çalışmam boyunca bana karşı tüm desteğini sunarak çok değerli fikirleri ile yardımcı olan sayın hocam Prof. Dr. Burak Özkal'a ve İTÜ PML laboratuvarlarına en derin teşekkürlerimi sunmak istiyorum. Bu çalışmanın hazırlanması sırasında değerli mühendislik fikirleri ile her zaman destek olan Dr. Mustafa Sezer ve Sn. Orkun Kaymakçı'ya teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmaların yürütülmesi aşamasında yardımlarından dolayı Sn. Sefa Yasin Uzen ve Sn. Emre Yavuztürk başta olmak üzere tüm Arçelik A.Ş. Araştırma ve Geliştirme Merkezi Malzeme Teknolojileri grubuna çok değerleri yardım ve destekleri için teşekkürü borç bilirim.

Çalışmam boyunca beni motive etme yönündeki desteklerini esirgemeyen tüm dostlarıma da en derin teşekkürlerimi sunarım.

Benim için varlıkları her zaman güç kaynağı olan kariyerimde geldiğim noktadaki payın en büyüğüne sahip olan, desteklerini üzerimden hiç eksik etmeyen aileme tüm kalbim ile sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2019

Tuğçe ÖNER
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ.....	1
2. TERMOPLASTİK MALZEMELER.....	3
2.1. Amorf Termoplastik Malzemeler.....	3
2.2. Yarı-Kristal Termoplastik Malzemeler	4
2.3. Polipropilen ve Özellikleri	6
2.4. Mineral Dolgular ile Takviye Edilmiş Polipropilen Polimer Kompozit Malzemeler.....	7
2.4.1. Dolgu türleri.....	7
2.4.2. Dolgu-polimer etkileşimini etkileyen faktörler.....	7
2.4.3. Dolgu malzemelerinin mekanik özellikler üzerindeki etkisi	9
2.4.4. Dolgu malzemelerinin yüzey özellikleri	9
2.4.5. Yaygın kullanılan partikül dolgu malzemeleri	10
2.5. Son Yıllarda Yapılan Polipropilen Kompozit Malzeme Çalışmaları	11
3. TERMOPLASTİK ELASTOMERLER.....	13
3.1. Termoplastik Elastomerlerin Kimyasal Yapısı	14
3.2. Termoplastik Elastomer Malzemelerin Sınıflandırılması	15
3.2.1. Stirenik termoplastik elastomerler	15
3.2.2. Çok bloklu kopolimer termoplastik elastomerler	16
3.2.3. Sert polimer-elastomer kombinasyonu termoplastik elastomerler	17
3.3. Katkılar.....	19

3.3.1. Plastikleştiriciler.....	19
3.3.2. Antioksidant ve antiozonatlar	20
3.3.3. Çekirdeklendirici ajanlar	20
3.3.4. Yanmazlık katkıları.....	20
3.4. SEBS/Yağ/Polimer Karışımı Termoplastik Elastomerler	21
3.4.1. Morfolojik yapı	22
3.4.2. Reolojik özellikler ve işlenmesi	23
3.4.3. SEBS/PP/Yağ TPE malzeme özellikleri	24
3.4.4. Polimer karışımında yağın dağılması.....	24
3.5. TPE-S Malzeme Kullanım Alanları	25
3.6. Son Yıllarda Termoplastik Elastomer Malzemeler Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	25
4. TUBÜLER YAPILI MİNERAL DOLGU MALZEMESİ: HALOYSİT NANOTÜP	27
4.1. Yapı ve Morfoloji.....	29
4.1.1. Haloysitin tübüler yapı oluşum mekanizması	29
4.1.2. Morfoloji ve gözenekli yapı özellikleri	30
4.2. Haloysit Nanotüp.....	31
4.3. Haloysit Takviyeli Polimer Nanokompozitler.....	32
4.3.1. Haloysit ve polipropilen esaslı nanokompozit malzemeler	33
4.3.2. Haloysit ve poliamid esaslı nanokompozit malzemeler.....	34
4.3.3. Haloysit ve stiren kauçuk nanokompozit malzemeler	35
4.4. HNT Takviyeli Polimer Nanokompozit Üretimini Etkileyen Faktörler.....	35
4.5. HNT Takviyeli Polimer Nanokompozitlerin Özellikleri.....	36
4.5.1. Mekanik özelliklerin iyileştirilmesi	36
4.5.1.1. HNT miktarının etkisi.....	37
4.5.1.2. Polimer matris içindeki dağılılabilirlik	37
4.5.1.3. Ara faz oluşumu ve bağlanması.....	38
4.5.2. Polimerin kristallaşma davranışı.....	38
4.5.3. Alev geciktirme özelliği.....	39
5. MALZEME VE YÖNTEM	41
5.1. Kullanılan Malzemeler	41
5.1.1. Polimerler.....	41
5.1.2. Mineral dolgu malzemeler	42
5.1.3. Uyumlaştırıcı ve plastifiyan	43
5.2. Test Numunelerinin Üretimi.....	44

5.2.1. Çift vidalı ekstrüder.....	44
5.2.2. Polimer kompozit malzeme üretim parametreleri.....	45
5.2.3. Enjeksiyon kalıplama	47
5.3. Karakterizasyon Testleri	50
5.3.1. Fiziksel özellik testleri	50
5.3.1.1. Yoğunluk ölçümü	50
5.3.1.2. Sertlik ölçümü	50
5.3.1.3. Baskı altında kalıcı deformasyon özelliğinin ölçülmesi.....	51
5.3.2. Mekanik özelliklerin incelenmesi.....	52
5.3.2.1. Çekme özelliklerinin belirlenmesi.....	52
5.3.2.2. Eğme özelliklerinin belirlenmesi.....	53
5.3.2.3. Yırtılma özelliklerinin belirlenmesi	54
5.3.2.4. Izod darbe özelliklerinin belirlenmesi	54
5.3.3. Termal özelliklerin incelenmesi.....	55
5.3.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri analizi.....	55
5.3.3.2. Termogravimetrik analiz	55
5.3.3.3. Dinamik mekanik analiz	56
5.3.4. Morfolojik özelliklerin incelenmesi	56
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	59
6.1. Fiziksel Özellikler	59
6.1.1. Yoğunluk ölçümü	59
6.1.2. Sertlik ölçümü	59
6.1.3. Termoplastik elastomer baskı altında kalıcı deformasyon ölçümü	60
6.2. Mekanik Özellikler.....	61
6.2.1. Termoplastik kompozit malzeme mekanik özelliklerinin incelenmesi.....	61
6.2.1.1. Çekme özelliklerinin incelenmesi	61
6.2.1.2. Eğme özelliklerinin incelenmesi	66
6.2.1.3. Darbe özelliklerinin incelenmesi	70
6.2.2. Termoplastik elastomer kompozit malzeme mekanik özelliklerinin incelenmesi.....	72
6.2.2.1. Çekme özelliklerinin incelenmesi	72
6.2.2.2. Yırtılma özelliklerinin incelenmesi	75
6.3. Termal Özellikler	77
6.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi	77
6.3.1.1. Termoplastik kompozit malzemelerin DSC analizi	77

6.3.1.2. Termoplastik elastomer kompozit malzemelerin DSC analizi	83
6.3.2. Termogravimetrik analiz	86
6.3.2.1. Termoplastik kompozitlerin TGA analizleri	87
6.3.2.2. Termoplastik elastomer kompozitlerin TGA analizleri	90
6.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)	93
6.4.1. Termoplastik kompozit malzemelerin DMA analizi	94
6.4.2. Termoplastik elastomer kompozit malzemelerin DMA analizi	99
6.5. Morfolojik İnceleme	102
6.5.1. Termoplastik kompozit malzemelerin morfolojik incelemesi	103
6.5.2. Termoplastik elastomer kompozit malzemelerin morfolojik incelemesi	107
7. SONUÇLAR.....	111
8. ÖNERİLER.....	113
KAYNAKLAR.....	115
ÖZGEÇMİŞ	121

KISALTMALAR

ABS	: Akrinonitril bütadien stiren kopolimeri
CNT	: Karbon nanotüp
COPA	: Termoplastik poliamid elastomerler
DMA	: Dinamik mekanik analiz
DSC	: Differansiyel taramalı kalorimetre
HNT	: Halosit nanotüp
MMT	: Montmorillonit
M-HNT	: Yüzey işlemi yapılmış halosit nanotüp
PA	: Poliamid
PC	: Polikarbonat
PE	: Polietilen
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PP	: Polipropilen
PP-g-MA	: PP graft maleik anhidrat
PLA	: Poli(laktik) asit
POM	: Polioksimetilen
PS	: Polistiren
PVA	: Polivinil alkol
PVC	: Polivinil klorür
SBR	: Stiren bütıl kauçuk
SBS	: Stiren bütadiyen stiren kopolimer elastomer
SEBS	: Stiren etilen bütadiyen stiren kopolimer elastomer
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SIS	: Stiren isopren stiren kopolimer elastomer
TGA	: Termogravimetrik analiz
TPE	: Termoplastik elastomer
TPE-E	: Termoplastik poliester
TPE-S	: Stirenik termoplastik elastomer
TPU	: Termoplastik poliüretan
TPV	: Termoplastik vulkanizat elastomer



SEMBOLLER

Å	: Ångström
Bar	: Basınç birimi
g/cm³	: Yoğunluk birimi
H_c	: Kristalleşme entalpisi (J/g)
kN	: Kilo Newton
kW	: Kilowatt
L/D	: Etki alanı (uzunluk/çap)
m²/g	: Yüzey alanı birimi (metrekare alandaki ağırlık)
mm	: Milimetre
MPa	: Mega paskal (gerilim birimi)
nm	: Nanometre
phr	: 100 birimlik kauçuğa karşılık gelen değer
rpm	: Devir/dakika
Shore A	: Sertlik birimi
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı (°C)
T_f	: Akış sıcaklığı (°C)
T_d	: Bozunma sıcaklığı (°C)
T_m	: Erime sıcaklığı (°C)
T_c	: Kristalleşme sıcaklığı (°C)
°C	: Santigrat (sıcaklık birimi)
µm	: Mikron
g/10 dk	: Erime akış indeksi
%X_c	: % kristalite oranı



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1 : Polipropilen polimer malzeme özellikleri.	41
Çizelge 5.2 : SEBS polimer malzeme özellikleri.	42
Çizelge 5.3 : Uyumlaştırıcı karakteristik özellikleri.	43
Çizelge 5.4 : Proses yağı özellikleri.	44
Çizelge 5.5 : Ekstrüder teknik özellikleri.	45
Çizelge 5.6 : Deneysel üretilen nanokompozit formülleri.	47
Çizelge 5.7 : Arburg Allrounder 320C enjeksiyon makinesi özellikleri.	49
Çizelge 5.8 : Çekme özelliklerinin analizinde kullanılan numunelerinin ölçüleri. ...	53
Çizelge 6.1 : Termoplastik elastomer ve termoplastik nanokompozit malzemelerin yoğunluk ölçüm sonuçları.	59
Çizelge 6.2 : Termoplastik nanokompozit malzemeler için çekme özelliklerin gösterimi.	61
Çizelge 6.3 : Termoplastik nanokompozit malzemelerin eğme özellikleri.	67
Çizelge 6.4 : Termoplastik nanokompozit malzemelerin darbe dayanımı sonuçları.	70
Çizelge 6.5 : Referans TPE malzemelerin mekanik özellikleri.	72
Çizelge 6.6 : Termoplastik elastomer malzemeler için çekme dayanımı özelliklerin gösterimi.	73
Çizelge 6.7 : Termoplastik elastomer malzemeler için % kopma uzaması özelliklerin gösterimi.	73
Çizelge 6.8 : Termoplastik elastomer malzemelerin yırtılma özellikleri.	76
Çizelge 6.9 : Termoplastik kompozit numunelere ait DSC T _m , T _c , H _c ve % X _c değerleri.	78
Çizelge 6.10 : TPE kompozit numunelere ait DSC T _m , T _c , H _c ve % X _c değerleri..	83
Çizelge 6.11 : Termoplastik kompozitler için TGA sonuçları.	87
Çizelge 6.12 : TPE kompozitler için TGA sonuçları.	91



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Amorf termoplastik malzemelerin sıcaklık karşısındaki davranışının şematik gösterimi.	4
Şekil 2.2 : Yarı kristal termoplastik malzemenin sıcaklık karşısındaki davranışının şematik gösterimi.	5
Şekil 2.3 : Polipropilen zincir yapısının şematik gösterimi.	7
Şekil 3.1 : Termoplastik elastomer (TPE) ailesinin alt gruplarına göre sınıflandırılması.	14
Şekil 3.2 : Sıcaklığa bağlı kimyasal ve fiziksel değişimlerin gösterimi.	15
Şekil 3.3 : Sert kristal yapıdaki polistiren ve yumuşak elastomer alanların gösterildiği stirenik TPE malzeme morfolojisi.	16
Şekil 3.4 : Kristal yapılı, sert segment çoklu blok kopolimer TPE morfolojisi.	17
Şekil 3.5 : Sert polimer-elastomer karışımı morfolojik yapısı.	18
Şekil 3.6 : Dinamik vulkanizat malzemenin morfolojik yapısı.	19
Şekil 4.1 : Haloysit yapısındaki tetrahedrallerin oluşturduğu (a) dönme ve (b) yuvarlanma mekanizmaları.	30
Şekil 4.2 : (a) Madenden çıkartılan kayaç halindeki HNT, (b) öğütülmüş yapı, (c) TEM ve (d) SEM görüntüleri; (e) HNT'in kristal yapısının şematik gösterimi.	31
Şekil 5.1 : Dolgu malzemelerinin kimyasal yapıları.	42
Şekil 5.2 : Polipropilen graft maleik anhidrat kimyasal yapısı.	43
Şekil 5.3 : Prism TSE 24 HC 28:1 ekstrüder.	44
Şekil 5.4 : Ekstrüder çalışma sıcaklıkları ve kullanılan besleme üniteleri.	47
Şekil 5.5 : Arburg Allrounder 320C enjeksiyon makinesi.	48
Şekil 5.6 : a) Termoplastik polimer kompozit malzemeler için hazırlanan çekme, eğme ve darbe test çubukları; b) termoplastik elastomer malzeme testleri için 2 mm plakalardan hazırlanan çekme, yırtılma numunesi ile c) 6 mm plakadan hazırlanan sertlik, aşınma test numuneleri.	49
Şekil 5.7 : Baskı altında kalıcı deformasyon uygulaması sağlayan test aparatları. ...	51
Şekil 5.8 : Mekanik test cihazı.	52
Şekil 5.9: a) Termoplastik malzeme test numunesi, b) termoplastik elastomer malzeme test numunesi.	53
Şekil 5.10 : Eğme testi aparat-numune görseli ve gerekli ölçüler.	54
Şekil 5.11 : Yırtılma test numunesinin şematik gösterimi ve boyutsal ölçüleri.	54
Şekil 6.1 : Termoplastik elastomer nanokompozitlerin sertlik değerleri a) Referans TPE malzemelerin sertlik değeri, b) dolgulu TPE malzemelerin sertlik değeri.	60
Şekil 6.2 : Baskı altında kalıcı deformasyon test sonuçları.	60
Şekil 6.3 : Termoplastik malzemelerin elastik modüllerinin karşılaştırılması.	62
Şekil 6.4 : HNT ve M-HNT kompozit malzemelerin elastik modüllerinin karşılaştırılması.	62

Şekil 6.5 : Uyumlaştırıcı varlığında HNT ve MHNT elastik modüllerinin karşılaştırılması.....	63
Şekil 6.6 : Termoplastik malzemelerin çekme dayanımlarının karşılaştırılması.....	64
Şekil 6.7 : HNT ve M-HNT kompozit malzemelerin çekme dayanımlarının karşılaştırılması.	64
Şekil 6.8 : Uyumlaştırıcı varlığında HNT ve MHNT çekme dayanımlarının karşılaştırılması.....	64
Şekil 6.9 : Termoplastik malzemelerin % kopma uzamalarının karşılaştırılması.	65
Şekil 6.10 : HNT ve M-HNT kompozit malzemelerin % kopma uzamalarının karşılaştırılması.	66
Şekil 6.11 : Uyumlaştırıcı varlığında HNT ve M-HNT dolgu malzemelerinin % kopma uzamalarının karşılaştırılması.	66
Şekil 6.12 : Termoplastik malzemelerin eğme modüllerinin karşılaştırılması.	67
Şekil 6.13 : HNT ve M-HNT kompozit malzemelerin eğme modüllerinin karşılaştırılması.	67
Şekil 6.14 : Uyumlaştırıcı varlığında HNT ve MHNT eğme modüllerinin karşılaştırılması.....	68
Şekil 6.15 : Termoplastik malzemelerin eğme dayanımlarının karşılaştırılması.....	69
Şekil 6.16 : HNT ve M-HNT kompozit malzemelerin eğme dayanımlarının karşılaştırılması.	69
Şekil 6.17 : Uyumlaştırıcı varlığında HNT ve MHNT eğme dayanımlarının karşılaştırılması.....	69
Şekil 6.18 : Termoplastik malzemelerin darbe dayanımlarının karşılaştırılması.	71
Şekil 6.19 : HNT ve M-HNT kompozit malzemelerin darbe dayanımlarının karşılaştırılması.	71
Şekil 6.20 : Uyumlaştırıcı varlığında HNT ve MHNT darbe dayanımlarının karşılaştırılması.....	71
Şekil 6.21 : TPE malzemelere ait çekme dayanımları a) referans TPE malzemelere ait değerler, b) dolgulu TPE malzemelere ait değerler.....	73
Şekil 6.22 : TPE malzemelere ait % kopma uzamaları a) referans TPE malzemelere ait değerler, b) dolgulu TPE malzemelere ait değerler.....	74
Şekil 6.23 : TPE malzemelere ait yırtılma dayanımları a) referans TPE malzemelere ait değerler, b) dolgulu TPE malzemelere ait değerler.....	76
Şekil 6.24 : HNT takviyeli kompozit malzeme ısınma termogramları.....	79
Şekil 6.25 : HNT takviyeli kompozit malzeme soğuma termogramları.	79
Şekil 6.26 : HNT/PP-g-MA takviyeli kompozit malzeme ısınma termogramları.	80
Şekil 6.27 : HNT/PP-g-MA takviyeli kompozit malzeme soğuma termogramları. ..	80
Şekil 6.28 : M-HNT takviyeli kompozit malzeme ısınma termogramları.	81
Şekil 6.29 : M-HNT takviyeli kompozit malzeme soğuma termogramları.	81
Şekil 6.30 : M-HNT/PP-g-MA takviyeli kompozit malzeme ısınma termogramları.	82
Şekil 6.31 : M-HNT/PP-g-MA takviyeli kompozit malzemelerin soğuma termogramları.	82
Şekil 6.32 : TPE kompozit malzeme ısınma termogramları.	84
Şekil 6.33 : TPE kompozit malzeme soğuma termogramları.	84
Şekil 6.34 : Silika takviyeli TPE malzeme ısınma termogramları.....	85
Şekil 6.35 : Silika takviyeli TPE malzeme soğuma termogramları.	85
Şekil 6.36 : HNT takviyeli TPE malzeme ısınma termogramları.....	86
Şekil 6.37 : HNT takviyeli TPE malzeme soğuma termogramları.	86
Şekil 6.38 : HNT takviyeli kompozit malzemelerin termal stabilitesi.	88
Şekil 6.39 : HNT/PP-g-MA takviyeli kompozit malzemelerin termal stabilitesi.....	89

Şekil 6.40 : M-HNT takviyeli kompozit malzemelerin termal stabilitesi.	89
Şekil 6.41 : M-HNT/PP-g-MA takviyeli kompozit malzemelerin termal stabilitesi.	90
Şekil 6.42 : Dolgusuz TPE numunelerin termogram eğrileri.	91
Şekil 6.43 : Silika takviyeli TPE numunelerin termogram eğrileri.	92
Şekil 6.44 : HNT takviyeli TPE numunelerin termogram eğrileri.	93
Şekil 6.45 : HNT takviyeli termoplastik kompozit numunelerin depolama modülü karşılaştırılması.	94
Şekil 6.46 : HNT/PP-g-MA takviyeli termoplastik kompozit numunelerin depolama modülü karşılaştırılması.	94
Şekil 6.47 : M-HNT takviyeli termoplastik kompozit numunelerin depolama modülü karşılaştırılması.	95
Şekil 6.48 : M-HNT/PP-g-MA takviyeli termoplastik kompozit numunelerin depolama modülü karşılaştırılması.....	95
Şekil 6.49 : HNT takviyeli termoplastik kompozit numunelerin tan delta değeri karşılaştırılması.	96
Şekil 6.50 : HNT/PP-g-MA takviyeli termoplastik kompozit numunelerin tan delta değeri karşılaştırılması.	97
Şekil 6.51 : M- HNT takviyeli termoplastik kompozit numunelerin tan delta değeri karşılaştırılması.	97
Şekil 6.52 : M-HNT/PP-g-MA takviyeli termoplastik kompozit numunelerin tan delta değeri karşılaştırılması.....	98
Şekil 6.53 : Dolgusuz TPE malzeme depolama modül karşılaştırması.	99
Şekil 6.54 : HNT takviye TPE malzeme depolama modül karşılaştırması.	100
Şekil 6.55 : Silika takviyeli TPE malzeme depolama modül karşılaştırması.	100
Şekil 6.56 : Dolgusuz TPE malzeme tan delta karşılaştırması.	101
Şekil 6.57 : HNT takviyeli TPE malzeme tan delta karşılaştırması.	101
Şekil 6.58 : Silika takviyeli TPE malzeme tan delta karşılaştırması.	102
Şekil 6.59 : HNT takviyeli kompozit malzeme SEM görüntüleri a-b) 5 phr HNT, c-d) 10 phr HNT, e-f) 20 phr HNT.	103
Şekil 6.60 : PP-g-MA uyumlaştırıcı ile HNT takviyeli kompozit malzeme SEM görüntüleri a-b) 5 phr HNT, c-d) 10 phr HNT, e-f) 20 phr HNT.....	104
Şekil 6.61 : M-HNT takviyeli kompozit malzeme SEM görüntüleri a-b) 5 phr M-HNT, c-d) 10 phr M-HNT, e-f) 20 phr M-HNT.....	105
Şekil 6.62 : PP-g-MA/M-HNT takviyeli kompozit malzeme SEM görüntüleri a-b) 5 phr M-HNT, c-d) 10 phr M-HNT, e-f) 20 phr M-HNT.	106
Şekil 6.63 : HNT takviyeli TPE malzemelerin morfolojik yapıları, a-b) 10 phr HNT, c-d) 20 phr HNT, e-f) 30 phr HNT.....	107
Şekil 6.64 : Silika takviyeli TPE malzemelerin morfolojik yapıları, a-b) 10 phr silika, c-d) 20 phr silika, e-f) 30 phr silika.....	108
Şekil 6.65 : HNT dolgu malzemesinin matris ile etkileşimi.....	109



HALOYSİT NANOTÜP DOLGU MALZEMESİ İLE TERMOPLASTİK VE TERMOPLASTİK ELASTOMER POLİMER MATRİS KOMPOZİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Son yıllarda, polimer nanokompozit malzemeler üzerine yapılan çalışmalar, farklı dolgu maddelerinin kullanımıyla daha da ilginç hale gelmiştir. Nano boyutlu dolgu malzemeleri, sahip olduğu yüksek uzunluk/çap oranı, yüksek dayanımı ve daha düşük olan yoğunlukları nedeniyle araştırma konularının gündeminde yer almaktadır. Özellikle son dönemlerde 1-boyutlu tüp benzeri nano-dolguların, farklılaşmış yapıları nedeniyle polimer matris malzemelerin güçlendirilmesi yanında malzemelere alev geciktirici özellikler kazandırılması veya ilaçlar, biyosidallar gibi yapılar için taşıyıcı sistemler olarak kullanılmaları gibi birçok çalışma da yürütülmektedir. Günümüzde ise havacılıktan, otomotive, optik ve manyetik alan çalışmalarına kadar birçok alan içinde kendilerine yer bulabilmektedirler.

Literatür üzerinden araştırma yapıldığında 1-boyutlu tübüler yapıların kompozit özelliklerini geliştirmek için yoğun olarak karbon nanotüp (CNT) ve bor nitrit nanotüpler (BNNT) üzerine yoğunlaştığı görülmekte olup endüstriyel ölçekte kullanımı için bu malzemelerin üretim yönteminin pahalılığı ve elde edilen ürünün veriminin düşük olması kullanımlarında önemli kısıtlama oluşturmaktadır. Bu durum neticesinde doğal olarak oluşan nanotüp yapıdaki haloysit nanotüplere karşı ilgi artmaya başlamış ve dolgu yapısını anlamak için artan talep ile çalışmalar sürdürülmüş ve artmaya devam etmektedir. Bu çalışmada içinde de haloysit (HNT) nano dolgu maddelerinin, termoplastik ve termoplastik elastomer kompozit malzemeler üzerindeki etkilerini araştırmak ve HNT'nin kompozit malzemelerin özelliklerini üzerisindeki etkisini açıklamak için izlenen metotların sonuçları incelenmiştir.

Haloysit, kimsayal yapı olarak kaolin ile benzer gruptan almasına rağmen yapıdaki mono-katman halindeki suyun haloysiti katmanlara ayırması nedeniyle morfolojik yapı olarak tamamen farklılık göstermektedir. $Al_2(OH)_4Si_2O_5 \cdot nH_2O$ yapısal formülüne sahiptir ve “n” yapısı kaolinden farklılaşmasını sağlayan haloysitin hidratlaştırılmış versiyonu olan “haloysit 10 Å” formunu oluşturmaktadır. Ek olarak 10 Å, çok katmanlı yapılar arasında bir su katmanı bulunduğunu da ifade etmektedir. Susuz hale getirilmiş yapı formu olan n=0 hali ise “halloysite-(7 Å)” olarak adlandırılır ve yüksek sıcaklıktaki (30-100°C) vakum ortamındaki kurutmalarda ara katmanlar arasındaki su moleküllerinin geri dönüştürülemez olarak kaybedilmesine ile elde edilir ve haloysit içindeki en düşük su değeri olan 7 Å’lık versiyonun oluşması ile proses sonuçlanır. HNT nanotüp dolgu malzemeleri, karbon nanotüp (CNT) yapılarına benzeyen içi boş tübüler oluşumlarından ve karşılaştırıldıklarında doğal oluşum yapıları nedeniyle oldukça düşük maliyetleri nedeniyle polimer kompozitlerin takviyelenmesi için CNT yerine kullanılabilecek alternatif olarak kullanılabilecek çekici bir dolgu maddesi haline gelmiştir.

Son 20 yıl içinde haloysitin uygulamaları ve geliştirdiği özellikler üzerine oldukça önemli çalışmalar kaydedilmiştir. Bunlardan bazıları biyolojik olarak aktif olan biyosidal ve enzimler için nanoboyutlu taşıyıcı görevini görmesi yanında bunların kontrollü salınımına izin veren bir yapıda olduğu, kil-polimer nanokompozitlerinin geliştirilmesinde nanoboyutlu dolgu olarak sisteme yüklendiği ayrıca kullanılmak istenilen hedef uygulamaya bağlı olarak haloysitin reaktif dış yüzeyi, iç lümen yüzeyi ve ara katman farkından yararlanarak malzemenin modifikasyona izin veren bir yapısı olduğu gösterilmiştir. Ek olarak ise canlı faktörlerin söz konusu olduğu çeşitli alanlarda kullanmak için yüksek biyo-uyumluluğu ve düşük hücreye zarar verme karakteri nedeniyle doku mühendisliği, hücre bilimi gibi alanlarda kullanım için de uygun özellikleri bünyesinde barındırdığı belirtilmiştir.

Bu çalışmada, HNT'nin iki farklı polimer matrisindeki incelenmesi iki farklı yaklaşımla gerçekleştirilmiştir. Birinci yaklaşım, matristeki 5 phr PP-g-MA uyumlaştırıcı varlığına da bağlı olarak saf HNT ve yüzeyi modifiye edilmiş HNT dolgu malzemelerinin etkilerinin araştırılması ile ilgilidir. Bu nedenle, yüzey modifikasyonunun ve uyumlaştırıcının etkileri, dolgu-matris etkileşimleri ve polimer matris içindeki dolgu dispersiyonu bazında detaylı bir şekilde incelenmiştir. Tüm kompozit malzemeler, çift vidalı ekstüder ve enjeksiyonlu kalıplama kullanılarak üretilmiştir.

İkinci yaklaşım ise HNT dolgulu termoplastik elastomer kompozit malzemelerin silika dolgulu TPE malzemeleri ile karşılaştırılması ile ilgilidir. TPE malzemeler, saf HNT ve silika ile güçlendirilmiş SEBS / PP / yağ maddelerinin karışımlarından, SEBS / yağ karışımlarının hazırlanması için kullanılan bir ön karıştırma aşaması haricinde, termoplastik kompozit malzemelerin üretiminde kullanılan aynı yöntem sayesinde üretilmiştir. HNT ile takviyelenmiş TPE'nin özellikleri, referans numuneyle ve ayrıca silika içeren TPE malzemeler ile karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmada, HNT dolgu maddelerinin malzeme matrisi üzerindeki mekanik davranışlarının karakterize edilmesi için termoplastik kompozit malzemelere çekme testi, eğme testi, darbe testi uygulanırken termoplastik elastomer kompozit malzemelere çekme testi ve yırtılma testi uygulanmıştır. Böylelikle matris-dolgu ara etkileşimleri ve uyumlaştırıcı varlığına bağlı yapının incelenmesi sağlanmıştır. Termal testler sırasında ise termogravimetrik (TGA) analizi ile HNT dolgu malzemesinin yapısal özelliği olan alev geciktirici özelliğinin ağırlıkça %5, %10, %25 ve %50 bozulmalardaki etkisi ve karşılık gelen sıcaklık değerlerinin belirlenmesi için uygulanırken differensiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi de HNT dolgu malzemesinin çekirdekletirici ajan olarak polimer matrislere olan etkisinin incelenmesi özellikle polimer matrislerin soğuk kristalleşme değerlerinin, referans malzemeler ile karşılaştırılması ile sağlanmıştır. Dinamik mekanik analizler ile ise dolgu malzemesinin, matris içindeki davranışa bağlı olarak dinamik ortamdaki elastik ve viskoz davranışının belirlenmesi mümkün olmuştur. Son olarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılan morfolojik analiz sayesinde HNT dolgu malzemesinin, matris içindeki ara faz etkileşimi ve dağılım davranışı incelenmiştir.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HALLOYSITE FILLED THERMOPLASTIC AND THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITE MATERIALS

SUMMARY

The progress in field of polymer nanocomposites is varied and covers different areas like applications in optical, electronic, magnetic and thermo sensitive devices. Polymer nanocomposites can be consisted of at least one nanomaterial to enhance physical, thermal and other unique properties of polymer matrix. Nanocomposite materials have properties that are superior compared to those of micro scale composites, and can be produced by employing simple and inexpensive techniques such as twin screw extrusion, banbury etc. The addition of small amounts of nanomaterials in polymers have been able to alter new properties of the composite material, but results are highly dependent on the surface treatment of the nanomaterials and processing applications. Determining requirements for nanocomposites is important because nanomaterials have an influence on the properties and nature of the final polymer nanacomposites depending on the selection of clay, type of clay surface treatment, preparation method, particle sizes and it also affect the choice of polymer type and their sub-components such as compatibilizer, wax which is loaded into the nanocomposites.

Clays are used as fillers with polymers for the configuration of various nanocomposites but main drawback associated with these clays are their inadequate interfacial adhesion between the polymer matrix and huge polarity. So without any surface modification of the clays, resultant nanocomposite shows limited acceptability. To get the nanocomposites with high dispersion and compatibility between polymer and clay platelets is crucial. Nanocomposites based on inorganic clay minerals are being used since long but nanocomposites based on Halloysites have recently become the subject of research attention as a novel additive for enhancing the mechanical performance of polymers, particularly for strengthening and toughening epoxies.

The large aspect ratio, high strength, and relatively low density of 1D tube-like nanofillers have attracted intense research interest in the recent years. Numerous investigations have focused on carbon nanotubes (CNTs) and boron nitride nanotubes (BNNTs) in polymer nanocomposite investigations, and both of these materials are technologically demanding to produce in bulk, making them expensive.

Halloysite nanotubes (HNTs) offer an inexpensive, low-tech alternative that is morphologically similar to multi-walled CNTs. As a hydrated polymorph of the 1:1 phyllosilicate clay, specifically the kaolin group, HNTs are novel 1D natural nanomaterials with a unique combination of tubular nanostructure, large aspect ratio, natural availability, rich functionality, good biocompatibility, and high mechanical strength. These characteristics generate exceptional mechanical, thermal, and biological properties that are available at the low cost for HNTs-polymer

nanocomposites. HNTs also show potential during the controlled release of active agents. Therefore, HNTs may replace the more expensive CNTs in high performance polymer nanocomposites.

In addition, HNTs are multi-walled inorganic nanotubes. An ideal HNTs crystal consists of a layered structure that contains octahedrally coordinated Al^{3+} and tetrahedrally coordinated Si^{4+} in a 1:1 stoichiometric ratio. The HNTs range in length from 0.2 to 2 μm , the inner diameter and the outer diameter of the tubes range from 10 to 40 nm and 40 to 70 nm, respectively. In contrast to most clay, most of the aluminols are located in the interior of the HNTs, while the outer portions of the HNTs are primary siloxanes and few silanols/aluminols that are exposed in the edges of the sheets. The inner and outer surfaces of the HNTs are positively and negatively charged, respectively.

Raw halloysite is mined from natural deposits. This material is usually white in color but is also sometimes slight red. The stone like raw halloysite is easily ground into powder. The molecular formula for HNTs is $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (similar to kaolinite with water molecules). When $n=2$, the HNTs are in a hydrated state with one layer of water in the interlayer spaces. In this case, the materials are called HNTs-10 $^\circ\text{A}$. When heating the HNTs-10 $^\circ\text{A}$ under mild conditions (30–110 $^\circ\text{C}$), the water between the layers is lost, triggering an irreversible change into HNTs-7 $^\circ\text{A}$. In this state $n=0$. Morphologically, HNTs have a hollow tubular structure with a high aspect ratio unlike kaolinite; kaolinite has a stacked-plate structure.

According to the literature, a number of studies have been conducted to incorporate HNTs into polymer matrices. For instance, HNTs incorporated PA6 nanocomposites have drawn much attention due to their unpredictable performance compared with their micro composites. It is well known that the physical and mechanical properties of semi crystalline polymer are, to a large degree, defined by its morphology, crystalline structure and crystallinity. There are some characteristic features such as HNTs acting as a nucleating agent and an accelerator for the polymer crystallization, obtaining excellent physical and mechanical properties which make HNTs an attractive material to be used in the formation of PA 6 based nanocomposites. EPDM/HNT based nanocomposites have been also developed as a rubber matrix nanocomposites by mixing up to 100 phr (parts per hundred rubber) of HNTs with EPDM on a open mill. The resultant nanocomposite obtained has significantly high tensile strength as well as high tensile modulus (at 100% elongation) and their crosslink density were also increased. The thermal and flammability attributes of nanocomposites enhanced, particularly at HNT loading higher than 15 phr. Morphology of EPDM/HNT nanocomposites surface showed significant improvement. The morphological studies revealed that HNTs were homogenously dispersed within the EPDM, by the interfacial and inter-tubular interactions between HNTs and EPDM. The high HNT loading resulted in formation of HNTs zig-zag structures and these all factors contribute towards significant improvement in mechanical and thermal properties of EPDM/HNT nanocomposites.

In this study, two different polymer matrices were selected to compare the effect of HNTs with different polymers.

Initially, thermoplastic nanocomposites were prepared by incorporating HNTs at different amounts (5 phr, 10phr, 20 phr) and polypropylene (PP) was used as thermoplastic phase. PP, the well-known thermoplastic material, is the most consumed plastic after polyethylene (PE). Due to its high chemical resistance, low

density and easy processability, it has a wide range of applications from the automotive industry to the packaging industry. Moreover, 5 phr PP-g-MA was added as the compatibilizer to evaluate the importance of the interaction between polymer and nanomaterials. As previously mentioned, HNT surface modification is a positive factor that influences the development of mechanical, thermal and morphological properties of polymers due to improvement of polymer-nanomaterial's polarity and homogeneous dispersion of the fillers into the matrix. Therefore, surface-modified HNTs have also been used in the production of thermoplastic composites.

As the second nanocomposite system, thermoplastic elastomer (TPE) nanocomposites were prepared. Thermoplastic composites are biphasic materials which consist of one thermoplastic phase such as polypropylene (PP) and also one elastomer phase such as ethylene propylene diene monomer (EPDM) or styrene-ethylene butylene-styrene (SEBS) polymers.

TPEs were prepared using SEBS as the elastomer phase and PP as the thermoplastic phase. HNTs were added at 10 phr, 20 phr and 30 phr amounts, and the properties of HNTs incorporated TPE nanocomposites were compared to those of silica incorporated TPEs. Since silica is a widely used nanomaterial material for the rubber industry and this comparison was presented as an evaluation of HNT as an alternative to silica. In addition, during the production of TPE composite materials, paraffinic oil was used as a plasticizer which provides flexibility and softness to the composite materials. Test samples were also obtained using injection molding method.

In order to characterize the composite materials, mechanical, thermal and morphological analyses were carried out on the nanocomposites. Tensile, flexural and impact tests for thermoplastic composites and tensile and tear tests for thermoplastic elastomer composites were conducted. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis were done. TGA analysis was done for determining the degradation temperature of the materials at 5% wt., 10% wt., 25 % wt. and 50 % wt. and evaluated the flame retardant property of HNTs. Investigation of the effects of HNTs on the crystallization behavior of polymers was carried out by DSC analysis and especially the degree of crystallinity was checked. SEM analysis was carried out to determine the interaction between matrix and polymer depending on HNT surface structure, polymer matrix diversity and presence of the compatibilizer in the matrix.



1. GİRİŞ

Nanokompozit malzemeler, optik, elektronik, magnetik ve sıcaklık duyarlı cihazlardan havacılık ve otomotiv sektörüne kadar çeşitli alanlar için ilgi çekici malzemeler olup artan bir hızla çeşitli sektörlerde kullanılması için çalışmalar devam etmektedir. Fakat günümüzde nanokompozit malzemelerin üretiminde kullanılan nano-boyutlu dolgu malzemelerinin üretim yöntemlerine bağlı olarak oldukça maliyetli olması nedeniyle bu malzemelerin üretilebilirliğini yaygınlaştırmak için acil olarak yeni yaklaşımlara ya da yeni nano-boyutlu dolgu malzemeleri ile takviyelenmiş kompozit malzemelerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır [1, 2].

Bu çalışmada ise yeni bir dolgu malzemesi olarak çalışmaları yürütülen doğal oluşum haloysit nanotüp malzemelerin, iki farklı polimer matris olmak üzere termoplastik ve termoplastik elastomer içindeki davranışlarının incelenmesi üzerine odaklanılmıştır. Haloysit nanotüp, karbon nanotüpe benzer yapısı ile polimer matris malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirmenin yanında dolgu malzemesinin yapısına ve kimyasal içeriğine bağlı olarak termal özelliklerin geliştirilmesinde de önemli etkilere sahip olduğu yönünde çalışmalar yürütülmektedir. Epoksiler üzerindeki dayanım ve tokluk iyileştirici etkisi çalışmalar ile ortaya konulmuştur [3].

Haloysit nanotüp dolgu malzemesinin, polimer matris içindeki performansının incelenebilmesi için termoplastik matris polimer olarak polipropilen seçilmiş olup haloysitin polimer içindeki davranışları saf haloysit, yüzey modifikasyonu yapılmış haloysit ve matris içinde uyumlaştırıcı varlığındaki karşılaştırmaları esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Termoplastik elastomer matris çalışmaları ise polipropilen ve stirenik elastomer matrisin elde edilmesi ile farklı oranlarda takviyelenmiş haloysitin, matris malzeme özelliklerine etkisinin incelenmesi yapılmış olup özelliklerin karşılaştırılabilmesi için elastomer sektöründe yaygın olarak kullanılan silika dolgu malzemesi ile takviyelenmiş termoplastik elastomer matris malzemeler de üretilmiş ve incelenmiştir.

Polimer matris karışımlarının hazırlanması için çift vidalı ekstrüder cihazı kullanılmış olup enjeksiyon kalıplama cihazı ile fiziksel, mekanik, termal ve morfolojik analizlerin yapılabilmesi için ihtiyaç duyulan numunelerin hazırlanması sağlanmıştır.

Termoplastik kompozit malzemeler, termoplastik elastsomer malzemeler ve haloysit nanotüp dolgu malzemesi hakkındaki detay bilgiler Bölüm 2, Bölüm 3 ve Bölüm 4 içerisinde anlatılmıştır. Kullanılan malzemeler ve deneysel yöntemler Bölüm 5’te verilmiştir. Bölüm 6 içinde deneysel bulgular ve tartışmalar, Bölüm 7’de ise sonuçlar paylaşılmıştır.



2. TERMOPLASTİK MALZEMELER

Termoplastik malzemelerde, makromolekül boyuttaki zincirler arasında çapraz bağlanma oluşmayan yapılardır. Bu makromoleküller, ana zincire bağlı yönlenmiş yan zincirlere sahip olabileceği gibi dağılmış halde kümeleşmiş yapılar halinde kristal fazları da bünyesinde barındırabilir. Termoplastik malzemelerin kimyası ve yapısı, polimerin kimyasal dayanımını, UV ve su buharı gibi çevresel etkilere karşı olan direncini belirlenmesinde önemli etkiye sahip olmaktadır. Genel olarak malzemenin türüne ve yapısına bağlı olarak şeffaftan opak forma kadar görünümleri değişebilmektedir.

Termoplastik malzemeler, mekanik ve görünüme bağlı optik özelliklerinde önemli değişimler olmadan tekrarlı olarak ısıtma ve soğutma ile eriyebilir ve katılaşabilirler. Endüstriyel üretimde kullanılması oldukça yaygın olup karışık ve hacimli parçaların üretiminde yüksek miktarlarda kullanılırlar. Malzemelerin vizkozite değerleri molekül ağırlığının dağılımına, zincir yapısına ve ortalama molekül ağırlığına bağlı olarak değişmektedir. Vizkozitenin özellikle termoplastiklerin prosesinde önemli bir yeri olmak ile beraber yüksek vizkozite değerlerinde malzemelerin akış davranışlarının daha zor olmasından dolayı ekstrüzyon gibi prosesler için daha uygun olduğu belirtilirken düşük vizkozitede değerlerinde yüksek akış davranışı gösteren polimerlerin ise kalıplama ile şekillendirme yöntemlerinde kullanılması işlenebilirlik açısından daha kolay olmaktadır. Termoplastik malzemeler, zincir yapılarını oluşturan kimyasal monomer birimleri ile tanımlanırken polimer yapısındaki monomerlerin iyi dağılmış ve kristalleşmelerin olmadığı yapısal sistemler amorf polimerler olarak tanımlanırken kristalleşmiş yapıların oluşmaya başlaması ile ise yarı-kristal yapılar olarak tanımlanmaktadır [4].

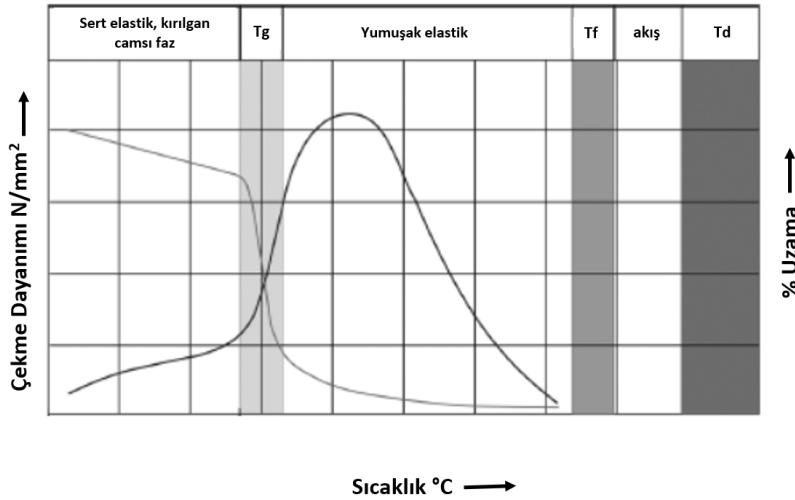
2.1. Amorf Termoplastik Malzemeler

Amorf termoplastik polimerler, düzenli kristal yapı oluşumu meydana gelmeden dizilmiş çok fazla monomer yapılarından oluşur. Bu polimerlerin genel özelliği

olarak görüntü olarak şeffaf ve çoğunlukla gevrek olmaları belirtilebilir. Polikarbonat (PC), polimetilmetakrilat (PMMA), polistiren (PS) ve polivinil klorür (PVC) bu gruba ait polimerlerdir.

Amorf polimerlerin kullanılacağı uygulamaya bağlı olarak sıcaklık ilişkisi, camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altındaki sıcaklıklarda camsı durumda olduğu yönündedir. Bu faz geçiş sıcaklığı altında, şekil verilmiş halde moleküler yapılar hareketliliğini yitirmekte olup polimer de bu durumdan kaynaklı esneklik özelliğini kaybederek oldukça kırılmanlaşır (şekil 2.1.) [4].

Camsı geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklık değerlerinde ise molekül hareketliliğinin artmasına bağlı olarak mekanik dayanım değeri düşer ve malzeme daha yumuşak, elastik bir yapıya sahip olur. Polimerin akış özelliği göstermesi için gerekli olan akış sıcaklığı (T_f) yakalandıktan sonra ise polimer, istenilen kalıbın doldurulması için kolay işlenebilen bir forma gelir. Amorf polimerlerde, akış sıcaklığı olarak bilinen sıcaklık ile polimer bozulma sıcaklığı birbirlerine oldukça yakın olup moleküler yapıların bozulması da bozunma sıcaklığına (T_d) ulaşılması ile başlar.



Şekil 2.1 : Amorf termoplastik malzemelerin sıcaklık karşısındaki davranışının şematik gösterimi.

2.2. Yarı-Kristal Termoplastik Malzemeler

Yarı-kristal termoplastik polimerler, kristal yapıların amorf faz tarafından sarıldığı dizilmiş çok fazla monomer yapı ile yarı düzen içindeki yapılardır. Bu polimerler

görünüm olarak opak ve tok, elastik yapıdadırlar. Poliamid (PA), polipropilen (PP), polioksimetilen (POM) polimerler yarı-kristal yapıli polimerlerdir.

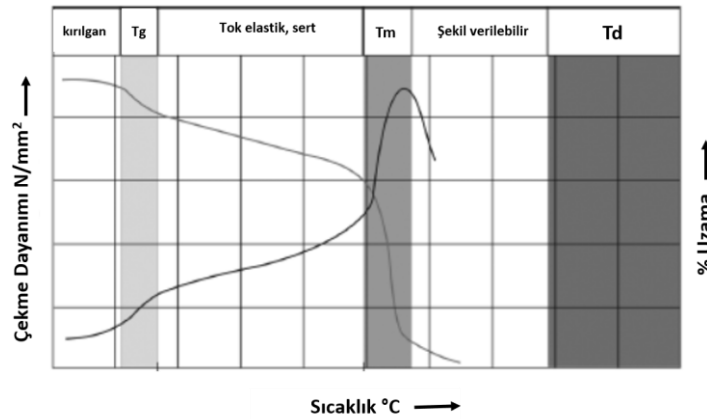
Yarı-kristal yapıların kristalleşme derecesi zincir yapılarının düzenine, moleküler ağırlığa ve moleköl zincirlerinin hareketliliğine bağılıdır.

Polimer malzemeler içerisinde %100 kristalleşme, termodinamik olarak mümkün değildir. Günümüzde ise maksimum, teknik olarak kabul edilen kristalleşme sağlanan yapıların %80 oranında kristalleştiğı kabul edilmektedir [4].

Amorf fazın yapısı sıcaklık gibi faktörler ile aktiflik kazanarak makromolekül içindeki hareket kabiliyetini tekrardan kazanır. Kristal faz, polimer içinde halen mevcuttur ve malzemenin mekanik özellikleri amorf-kristal miktarı arasındaki ilişkiye ve kristallerin yapısına bağılı olarak tok, elastikten sert ve rijit olmak üzere değişmektedir. Polimer kristal erime sıcaklığının (T_m) üstünde ise kristal faz erimeye başlar ve malzeme şekillendirmeye uygun olacak şekilde akış özelliğı kazanır. Malzemenin bu sıcaklıktaki şekillendirilebilirliğini sağlayan özelliğın karakterizasyonu da erime akış indeksi ölçüm cihazı olan MFI ile sağlanabilmektedir.

Yarı-kristal termoplastiklerin erime sıcaklığı, yapılarındaki kristallerin boyutuna ve amorf-kristal faz arasındaki orana bağılı olarak değişebilmektedir. Geniş kristaller ve yüksek orandaki kristalleşme erime sıcaklığının artmasına neden olmaktadır [5].

Amorf termoplastiklerde olduğu gibi yarı-kristal termoplastiklerin bozunması da bozunma sıcaklığına ulaşılması (T_d) ile eriyik faz içinde olmaktadır (şekil 2.2.).



Şekil 2.2 : Yarı kristal termoplastik malzemenin sıcaklık karşısındaki davranışının şematik gösterimi.

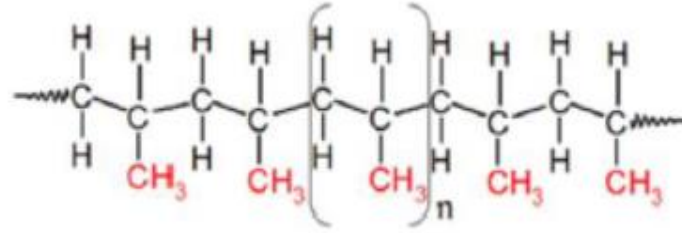
Polipropilen (PP) termoplastik malzemesi de yarı-kristal faz sınıfı içindedir ve 2.3. bölümünde de polipropilen ve özellikleri üzerine odaklanılmıştır [6].

2.3. Polipropilen ve Özellikleri

Termoplastik malzemeler, yaygın kullanılan plastikler ve mühendislik plastikleri olarak iki gruba ayrılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan polimer malzemeler, geniş bir gruba kapsamakta olup polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS) ve polivinil klorür ve bunların kompozit harmanları buraya aittir. Mühendislik plastikleri ise ikinci grupta yer alan genellikle metal ve yük taşıyıcı komponentler yerine kullanılan elektrik ve mekanik özellikleri yönünden karakteristik özelliklere sahip olan polimerlerdir. Polisülfon(PSU), poliamid (PA), polikarbonat (PC) ve akrinonitril butadien stiren kopolimeri (ABS) ikinci gruba ait olan polimer türleridir.

Polipropilen 1954 yılında geliştirildiğinden beri mükemmel kimyasal dayanımı, düşük yoğunluğu, ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi yaygın bilinen birçok yöntem ile istenilen formlara getirilebilmesi nedeniyle endüstriyel uygulamalar için çok çabuk popülerlik kazanmış ve halen de bu popülerliğini sürdürmekte olan geniş kullanım alanına sahip olan bir polimerdir. PP mükemmel mekanik özellikleri ile istenilen renk ve şekil ile çalışılmaya izin veren ve PE polimerine göre daha iyi özelliklere sahip olan bir polimerdir [7].

PP, olefin propileninin katılma polimerizasyonu ile monomerlerin sıralı olarak birbirine bağlanması ile üretilen bir petrokimyasal üründür. Üretim sırasında da ısı, katalizör, yüksek enerji ve başlatıcı eklenmesi ile monomerlerin bir araya gelip bağlanması ile ürüne dönüşmesi gerçekleşmektedir. Reaksiyon sırasında, propilen monomeri çok uzun polimer molekülleri ve zincirleri oluşturarak polimerizasyonu sağlamaktadır. Oluşan polipropilen yapısı ise zincir yapısına bir vinil grubu eklenmiş polimer olarak oluşmaktadır çünkü her propilen grubu içinde bağ yapmak için serbest atomu kalan karbon atomu bulunmakta olup metil grubuna (CH_3) bağlanarak aşağıda şekil 2.3.'te gösterilen kimyasal yapı olarak nihai ürünün oluşumu gerçekleşmektedir [7].



Şekil 2.3 : Polipropilen zincir yapısının şematik gösterimi.

Polipropilen, metil grubun varlığına ve polimer zincirinde yerleştiği yere bağlı olarak farklı spesifik konfigürasyonlara sahiptir. Sadece propilen monomerlerinden oluşan ana zincirin bir tarafına metil grubu bağlanması ile isotaktik, ana zincirin iki tarafında değişimli yönler ile metil grubu bağlanması ile sindiyotaktik ve zincir üzerine metil gruplarının düzensiz, rastgele bağlanması ile ataktik polipropilen yapıları oluşmaktadır [8].

2.4. Mineral Dolgular ile Takviye Edilmiş Polipropilen Polimer Kompozit Malzemeler

2.4.1. Dolgu türleri

Mineral dolgular, farklı geometrik yapılarla bağlı olarak küresel, tübüler, katmanlı ve pulsu olmak üzere şekillerine göre dört farklı grup içinde incelenmektedir. Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ve kalsiyum karbonat (CaCO_3) gibi olgular matris içinde 3-boyutlu dolgu malzemeleri olarak bulunuyor iken talk, kaolin ve mika 2-boyutlu yapıları ile polimer matris içinde lameler destekleme sağlamaktadırlar. Vollaştonit ise sahip olduğu 1-boyutlu yapı ile polimer matrisi içine eklenerek polimer kompozit oluşturulmasını sağlamaktadır [9, 10].

2.4.2. Dolgu-polimer etkileşimini etkileyen faktörler

Dolgu maddelerinin polimer içine takviye edilmesi darbe mukavemeti, sertlik, çekme mukavemeti, boyutsal kararlılık, mekanik sönümlenme gibi spesifik özelliklerinin geliştirilmesine katkı sağlamanın yanında ürünlerin maliyetinin düşürülmesi, gaz ve sıvıların geçirgenliğinin azaltılması ve elektriksel özelliklerin geliştirilmesi gibi avantajları da barındırmaktadır.

Kullanım yerindeki koşullara bağlı olarak polimer malzemelerin, uygun dolgu malzemeleri ile desteklenmesi oldukça önemli olup uygulamaya bağlı doğru

dolgunun seçimi bilimsel bir çalışma alanıdır. Doğru sistemler ile polimer matrisinin desteklenmesi, kullanılan dolgu ile polimer arasındaki ara fazın malzeme üzerine uygulanan yükü dağıtarak taşıyabilecek yapıda olabilmesi için matris polimerinin, dolguya iyi yapışabilen kohezif yapıda olmasının yanında dolgunun da matrisin kohezif davranışına tepki vermesi kritik bir faktördür [11]. Dolgunun, polimerin tutunma davranışını etkileyen faktörleri ve polimer matris yapıdaki etkisi aşağıda başlıklar halinde açıklanmıştır.

• Dolgu Geometrisi

Dolgu geometrisi, malzemenin yüzey alanı ile ilgili bir faktördür. Dolgu maddesinin yüzey alanı partikül büyüklüğüne, partikül şekline ve dolgu maddesinin gözenekliliğine bağlıdır. Daha küçük parçacık boyutlu dolgu maddesi, daha büyük yüzey alanına sahiptir. Daha büyük yüzey alanı, yüksek ara yüzey alanına ve dolayısıyla güçlü ara yüzey bağlarının oluşmasına yol açar. Bununla birlikte geniş ara yüzey alanı, yüksek ara yüzey enerjisine bağlı olarak dolgu maddesinin topaklaşmasıyla sonuçlanan fiziko-kimyasal dengesizliğe yol açabilir. Bahsedilen bu karakteristik özelliklere bağlı olarak dolgu geometrisi, dolgu malzeme seçiminde önemli bir kriterdir.

• Dolgu Yüzey Alanı

Yüzey alanından ayrı olarak dolgu yüzeyinin sürtünme özellikleri dolgu-polimer etkileşiminde önemli bir rol oynar. Sürtünme, ara yüzey üzerindeki basma kuvvetinin varlığını ifade eder. Yumuşak dolgu malzemesi yüzeyleri, polimerin yapışmasına belirgin bir etki sağlamamanın yanında daha az düzenli yüzeylere sahip dolgular ile kıyaslandığı zaman polimerler tarafından daha kolay ıslatılırlar.

• Dolgu Islanabilirliği

İyi ıslanma, dolgu maddesi ve polimer arasında yakın bir temas sağlayarak iki farklı yapı arasında iyi bir bağ kurulmasına yol açar. Dolgulu polimer sistemlerinde eğer bir polimer dolguyu iyi ıslatamazsa polimer matris içinde yapıyı zayıflatan hava kabarcıkları sıkışabilir ve bu yapılar sistem içinde stres arttırıcılar ve sıfır yük aktarımı yapan alanlar olarak hareket eder. Ayrıca ıslanabilirlik dolgu maddesinin proses sırasında dağılma kolaylığını da etkiler.

• Dolgu Yüzey İşlemi

Genel olarak apolar yapıda olup eriyik fazda yüksek viskoziteye sahip polimer sistemlerinde, dolgu maddesinin zayıf ıslanabilirliği nedeniyle dolgu ve matris arasında kuvvetli bir bağ oluşturmak oldukça zordur. Bu durumlarda uygun yüzey işlemleri ile ara yüzeysel bağ güçlendirilebilir ve kompozitlerin mekanik performansı iyileştirilebilir.

Yüzey işlemi, bir dolgu maddesinin yüzey enerjisinin değiştirilmesi sayesinde uygulanmak istenilen prosese uygun hale getirilmesi için kullanılmaktadır [12].

2.4.3. Dolgu malzemelerinin mekanik özellikler üzerindeki etkisi

Kompozit malzemenin mekanik özellikleri, matris içine dağıtılan dolguların uzunluk/çap oranları arasındaki etki oranına bağlı olarak polimer kompozit malzemenin kullanım amacına uygun olarak düzenlenmektedir. Pulsu yapıdaki dolgu malzemeleri, kompozit malzemenin modül ve dayanım gibi değerlerini geliştiriyor iken düşük etki oranına sahip olan pulsu geometrideki dolgu malzemeleri, diğer geometrik yapılardaki dolgular ile kıyaslandığında daha tok kompozitler üretilmesine olanak vermektedir. Dolgu malzemesinin geometrik şekli ve yüzey yapıları yanında, dolgu malzemelerinin kendi içindeki farklılığı, dolgu ve polimer matris arasındaki bağlanma yapısı, dolguların kendi özelliği olan mekanik özellikleri direkt olarak dolgu partikül boyutunu ve matris içindeki dağılımlarını etkilemekte olup üretilmek istenilen kompozit malzemenin özelliklerinde de belirleyici etki göstermektedir. Matris içinde çok iyi dağılmış olan dolgu malzemeleri, matris polimeri ile ara fazda yüksek dolgu yüzey alanı oluşmasını sağlar ve iyi bir matris-dolgu ara faz etkileşimine bağlı olarak malzemenin güçlü mekanik değerler sergilemesi sağlar [9, 10].

2.4.4. Dolgu malzemelerinin yüzey özellikleri

Dolgu malzemesinin yüzeyine uygulanan işlemler ile polimer matrisi ve inorganik dolgu malzemesi arasında tutunma özelliklerinin geliştiği bilinmektedir. Maita ve Mahapatro çalışmalarında göstermiştir ki sıvı titanat uyumlaştırıcı olan LICA 12 ile CaCO_3 'e yapılan yüzey işlemesi sonrasında, PP ve dolgu arasındaki etkileşimler artmış ve bu durum polimerin çekme modülünü geliştirdiğini göstermiştir. Çekme uzaması ve izod darbe dayanımı değerleri ise uyumlaştırıcının dolgu-matris

arasındaki etkili tutunmasına ve dolgu malzemelerinin daha iyi dağılım göstermesine bağlı olarak artış gösterdiği çalışma sonuçlarında raporlanmıştır [13].

2.4.5. Yaygın kullanılan partikül dolgu malzemeleri

Talk, katmanlı yapısı ile fillosilikat malzemeler grubunda olan bir mineraldir. PP matris içine talk eklenmesi ile kompozit malzemenin çekme dayanımı ve modülü geliştirilirken kompozit malzeme üretim aşamasında PP içerisindeki talk mineralinin kırılması ve buna bağlı polimer zincirlerinin ayrılması ile malzemenin darbe dayanımı, tokluk ve kopmadaki uzama özellik değerleri düşmektedir. Fakat talk mineralinin, yüksek etki oranı ve yüzey yapısından kaynaklı olarak diğer 3-boyutlu dolgular ile kıyaslandığında PP kompozit malzeme içinde daha iyi özellikler sergilediği görülmüştür. Ek olarak PP matris içine talk eklenmesi ile talkın güçlü bir çekirdekletirici ajan gibi davrandığı ve bu durum karşısında PP'nin kristallik derecesinin de arttığı belirlenmiştir [10, 14-16].

Kaolin, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ kimyasal yapısı ile bir silikat minerali olup talka benzeyen plaka katmanlı yapıdadır. PP matris içerisine kaolin eklenmesi, çekme modülü ve dayanımı iyileştirirken darbe dayanımı ve tokluk değerlerinde kayıp yaşanmasına neden olmaktadır [10].

Kalsiyum karbonat (kalsit), talk ve kaolinin aksine PP matris ile yetersiz yüzey etkileşimi kurmasına bağlı olarak kompozit malzemenin dayanım değerlerinde az da olsa düşüşe neden oluyor iken dolgu partiküllerinin PP matris içinde iyi dağılımının sağlanması ile geliştirilmiş tokluk özelliklerinin elde edilmesi mümkündür. Ayrıca kalsit, PP polimerinin kristalleşme davranışlarını da etkileyerek kristalite üzerinde etkili olmaktadır [14, 17, 18].

Montmorillonit (MMT), yumuşak fillosilikat mineraller arasında sınıflandırılıp plaka katmanlı yapıya sahip bir kildir. Epoksiler, poli(etilen oksit) ve polistiren gibi polar polimerler ile polimerlerin katmanlar arasına yayılıp tutunmasına izin vererek kolaylık polimer karışımı oluşmasına izin verir. MMT ve PP matrisin karıştırıldığında ise daha iyi mekanik özelliklere sahip kompozit malzeme üretimi için yüzeyi işletmiş dolgu veya uyumlaştırıcı kullanımına ihtiyaç duyulur [19-21].

2.5. Son Yıllarda Yapılan Polipropilen Kompozit Malzeme Çalışmaları

Gerek araştırma projeleri olsun gerekse endüstriyel kullanım hacmine bağlı olarak polipropilen üzerine en çok çalışma yapılan termoplastik polimer malzemelerden biri olup özelliklerinin geliştirilmesi, artı fonksiyonlar kazandırması ve üretim methodlarının geliştirilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde ise ana odağın fonksiyonelleştirme, yeni nanoboyutlu ve biyolojik kökenli dolgu malzemelerinin polimer üzerindeki etkilerinin belirlenmesi üzerine oldukça fazla çalışma yürütülmekte olup bu bölüm içerisinde örnekleri sunulmuştur.

İlk örnek olarak PP/PA/SEBS üçlü polimer karışımının özelliklerini geliştirmek için stiren ve maleik anhidrat ile graflan PP uyumlaştırıcı sisteminin üstün mekanik özellikler ve morfolojik gelişmeler sağlamak üzerine yapılan araştırmanın incelemesi yapılmıştır. Çalışma sonuçlarından görülmüştür ki iki uyumsuz polimer olan PP ve PA yapıları içerisine çok fazlı PP-g-MA-St uyumlaştırıcısının eklenmesi ile akma dayanımı, kopmadaki dayanım, kopma noktasındaki uzama ve kırılmaya neden olan darbe enerjisinin sırası ile % 23, % 132, % 647 ve % 220 olarak arttığı belirlenmiştir. Bu durumun nedeninin de PA partiküllerinin SEBS tarafından çevrelenmesi ve uyumlaştırıcının da çevrelenmiş PA polimerinin, PP polimer ile tutunmanın artmasına yardımcı olmasından kaynaklı olması olup morfolojik çalışmalar yapılarak da sonuç desteklenerek detaylandırılmıştır [22]. Diğer bir çalışmada ise PP polimer matrisin farklı içerik ve boyutlardaki çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) dolgu malzemesi ile takviyelenmesi sonucunda darbe ve eğme özelliklerinin incelenmesi üzerine yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde MWCNT miktarının artması ile eğme modülü ve maksimum eğme gerilimlerinin arttığı gözlemlenirken dolgu malzemesinin çap ve ortalama uzunluk-çap oranının eğme dayanımı üzerinde etkili olmadığı analizler sonucunda belirlenmiştir. Bu sonuca rağmen dolgu malzemesinin boyut ve içeriğinin kırılma tokluğu üzerinde önemli olduğu belirlenmiştir. Ek olarak çentikli izod darbe dayanımı sonucunun, polimer içindeki MWCNT miktarının ve ortalama çapının artması ile arttığı ölçülürken dolgu malzemesinin uzunluk-çap oranının artması ile de özelliğin azaldığı yapılan testler sonucunda ortaya çıkmıştır [23]. Sunulan başka bir çalışma ise son dönemlerde sürdürülebilirlik çalışmaları kapsamında gündemde olan biyokaynaklı malzemelerin dolgu malzemesi olarak

kullanılması ile ilgili olup farklı endüstriyel lignin kaynakları ile polipropilen kompozit malzemelerin geliştirilmesi üzerine yapılmıştır. Çalışma içerisinde reaktif ekstrüzyon yöntemi ile iki farklı kraft lignin malzemesinin PP matris içinde ilave edilmesi gerçekleştirilmiştir. Kompozit malzemenin özelliklerinin geliştirilebilmesi için uyumlaştırıcı varlığında üretim yapılmıştır. Sonuçlar doğrultusunda görülmüştür ki ağırlıkça %50 gibi yüksek miktarda lignin takviye edilmiş PP kompozit malzemelerin, mekanik ve termal özellikler yönünden talk, mika, kalsit gibi yaygın kullanılan inorganik dolgulu PP kompozit malzemelere benzer özellikler sergilediği gözlenmiştir. Bu nedenle de lignin takviyeli PP kompozitlerin, endüstriyel kullanımlar için de çevreci, doğal ve sürdürülebilir bir malzeme olarak tanımlanması yapılmıştır [24].

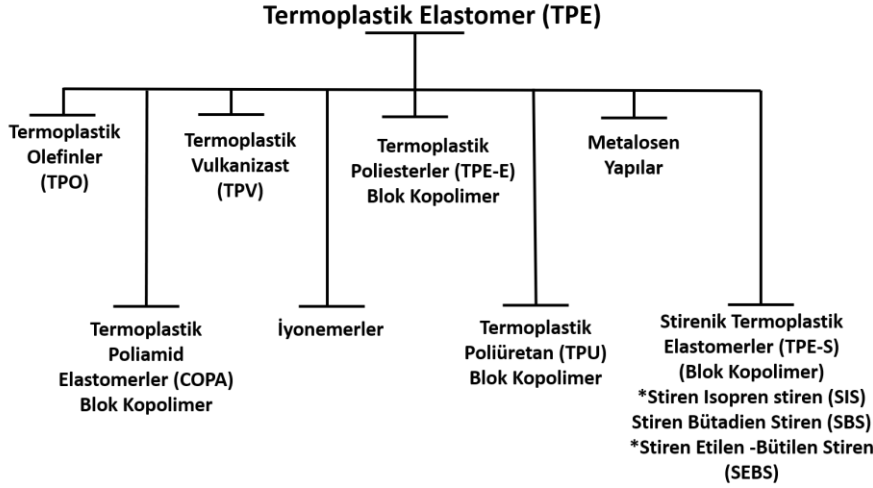
3. TERMOPLASTİK ELASTOMERLER

Termoplastik elastomerler (TPE) ASTM D 1566 standartına göre “vulkanize edilmiş geleneksel kauçuk malzemelerin tersine termoplastik malzemeler gibi işlenebilir ve geri dönüştürülebilir bir grup kauçuk benzeri malzeme” olarak tanımlanmaktadır. Sertlik skalasında 90 Shore A ve altı TPE malzemeler, gerçek kauçuklara oldukça benzer iken daha sert olan 90 Shore A ve üstü TPE malzemeler yumuşak ve darbe dayanımı arttırılmış termoplastik malzemeler grubuna girmektedirler.

TPE malzemeler, yapılarındaki termoplastik faz nedeniyle erime sıcaklığı noktasına (T_m) sahip olup bu sıcaklık altında yumuşak, esnek ve elastik karakter sergilerken bu sıcaklık üstünde eriyerek termoplastik malzemeler gibi şekillendirilebilmektedirler. Erime/katılaşma işlemleri devamlı olarak tersinir bir şekilde birbirini takip ettiği için ayrıca bu malzemeler termoplastik malzemeler grubuna da girmektedir. Böylelikle kullanım ömürleri bittiği zaman geri dönüştürülerek değer kazanabilirler [25]

Kimyalarına ve morfolojilerine bağlı olarak şekil 3.1.’de şematik olarak gösterildiği gibi sekiz ana grup altında toplanırlar. Tüm TPE malzemeler, biri sert ve diğeri yumuşak, kauçuğumsu faz olmak üzere iki veya daha çok polimerik faz içermektedir.

TPE’lerin kullanımındaki ana odak noktası geleneksel termoset elastomerlerin yerlerine geçmesidir. Fakat bu noktada dikkat edilmesi gereken nokta, iki malzeme arasındaki karşılaştırmaların doğru olarak yapılması gerekliliğidir. Polimer endüstrisinde elastomer malzemelerin özelliklerinden sızdırmazlık, yağ ve ısı dayanımı yönlerinde sıklıkla yararlanılmakta olup malzeme testleri ise yaşlanma koşulları olan yağ ve ısı odaklı olarak gerçekleştirilmektedir. Ve malzemelerin ısı ve yağ direnci arttığı zaman maliyetlerinin arttığı da belirtilebilir.



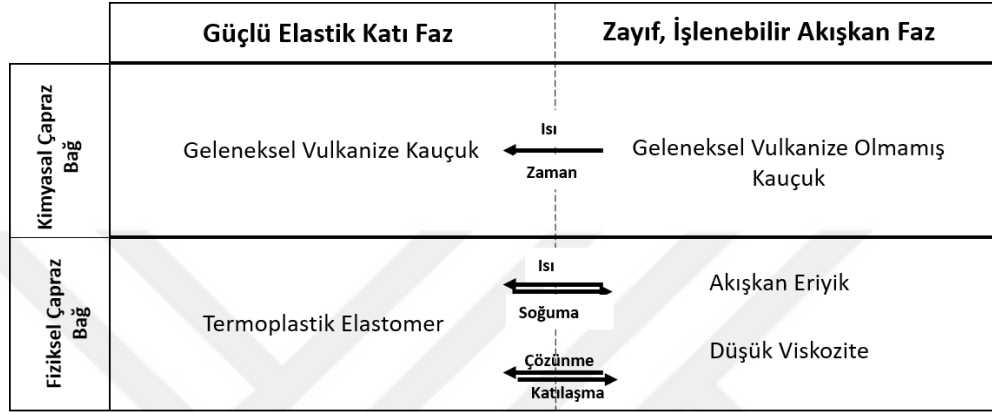
Şekil 3.1 : Termoplastik elastomer (TPE) ailesinin alt gruplarına göre sınıflandırılması.

3.1. Termoplastik Elastomerlerin Kimyasal Yapısı

TPE malzemeler, polimer zinciri yapısında erime/katılaşma değişimi yapabilen, yapı içinde dağılmış olarak bulunan “sert” ve yapının devamlı fazını meydana getiren blok ve aşırı kopolimerizasyonu ile oluşan “yumuşak” kauçuğumsu bölgelerden oluşur [26, 27]. Her iki faz da son ürün olan malzemenin özellikleri üzerinde direkt olarak etkilidir. TPE malzemelerin bünyesindeki sert yapı olarak termoplastik faz polimer zincirinde farklı bölgelerdeki sert fazların bir araya gelmesi sonucunda oluşturuyor iken yüksek hareket edebilme kabiliyetine sahip olan yumuşak bölgeler ise serbest kalarak elastomerik fazı oluştururlar. Ancak zincir hareketi sırasında sert bölgelere takılan yumuşak faz zincirlerinin hareketi de termoplastik faz tarafından engellenmektedir, bu durum elastomer malzemeler içindeki karbon siyahı dolgusunun ve kimyasal çapraz bağlanmanın yaptığı etkiyi yaparak malzemenin fiziksel olarak çapraz bağlanması olarak tanımlanmaktadır.

Bir TPE blok kopolimer, erime sıcaklığının (T_m) üzerine ısıtıldığında rijit, sert bölgeleri bir arada tutan zincirler arasındaki bağlar bozularak zincir hareketliliği artmakta ve malzeme akış gösterir iken akarak damlamayan bir form ile şekillendirilmeye izin vermektedir. Geleneksel kauçuklar ve termoplastik elastomerler arasındaki tersinir reaksiyon farkını göstermek için şekil 3.2. hazırlanmıştır.

Malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri sert ve yumuşak faz zincir uzunluğuna ve yapı içindeki monomerlerin oranlarına bağlı olarak değişmektedir. Blok teknik ile polimerizasyonu yapılan malzemeler, farklı ve alternatif fazlara sahip uzun zincirli molekül yapısı oluşur. Aşı polimerizasyon ile ise bir polimer zincirine diğer polimer zincirinin eklenmesi ile yani dallanmış yapılar olarak malzeme oluşumu sağlanır [28].



Şekil 3.2 : Sıcaklığa bağlı kimyasal ve fiziksel değişimlerin gösterimi.

3.2. Termoplastik Elastomer Malzemelerin Sınıflandırılması

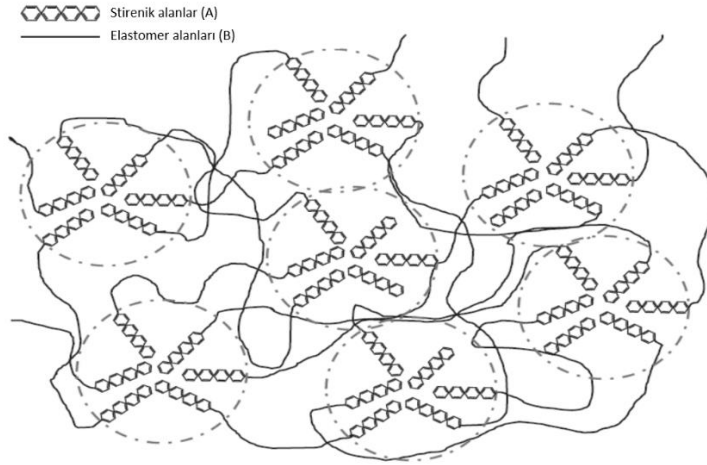
Termoplastik malzemeler, farklı sekiz gruba ayrılmasına rağmen ticari olarak önemli olan gruplar stirenik (TPE-S), multiblok kopolimer (TPU, COPA, TPE-E) ve sert polimer-elastomer kombinasyonu (TPV, TPO) olan termoplastik elastomerlerdir.

Neredeyse tüm termoplastik elastomerler, iki veya daha fazla farklı polimerik faz içerir ve bunların özellikleri, bu fazların birbirileri arasında ara fazı yeterince kurmasına bağlı olarak değişir. Bazı durumlarda, fazlar kimyasal olarak bağlanmaz iken bazılarında blok veya aşı kopolimerizasyonu ile birbirlerine bağlanırlar [26, 27]. Ticari olarak değeri olan ve akademik çalışmalarda sıklıkla karşılaşılan TPE malzemeler aşağıdaki gibi özetlenmektedir.

3.2.1. Stirenik termoplastik elastomerler

Stirenik TPE malzemeler A-B-A blok kopolimeri oluşumu ile oldukça basit molekül dizilimine sahiptirler. A bir polistireni ve B bir elastomer bölgesini temsil etmektedir. [1,3,7,8]. Elastomer fazı ana bileşen yani matris olması durumunda, polimerin kimyasal olarak sahip olması gereken morfolojik yapı şekil 3.3.'te gösterildiği gibi

şematik olarak anlatılmaktadır. Rijit polistiren polimerik fazın, uçları birleşerek küresel yapılar oluşturur ve sürekli faz olan elastomer içinde dağılırarak konumlanır.



Şekil 3.3 : Sert kristal yapıdaki polistiren ve yumuşak elastomer alanların gösterildiği stirenik TPE malzeme morfolojisi [27].

Oda sıcaklığında, polistiren alanlar sert olup fiziksel çapraz bağlayıcı olarak görev yaparak elastomerik malzemenin 3-boyutlu ağ yapısına dönüşmesini sağlar. Bu sert PS yapıları solvent içinde çözüldüğünde ve ısıtıldığında fiziksel çapraz bağ yapılarının dayanımlarını kaybetmesi dışında geleneksel kauçuklarda görülen sülfür ile kimyasal çapraz bağlanmaya benzeyen yapıdadır.

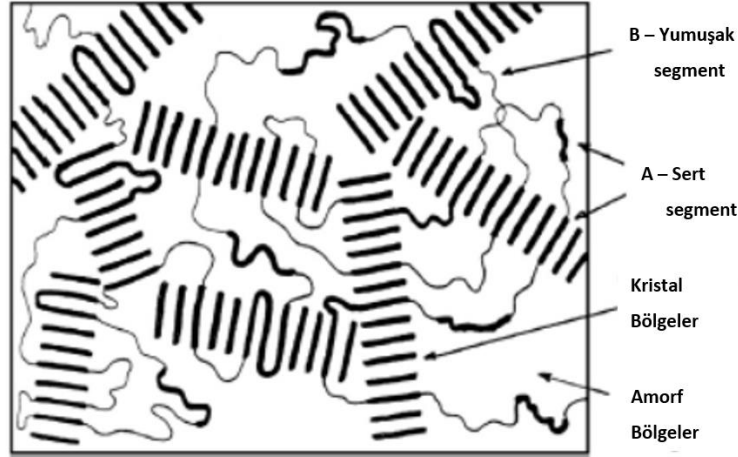
Ticari uygulamalarda polibütadien, poliizopren ve poli (etilen-bütilen) gibi üç elastomerik orta segmentli polimerler kullanılmaktadır. Karşılık gelen blok kopolimerler ise S-B-S, S-I-S ve S-EB-S olarak adlandırılırlar. Daha sonra poli (etilen-propilen) orta segmenti ile S-“EP”-S stirenik polimerlerin ticari kullanımı ortaya çıkmıştır. Çok yeni ticaretlenmek üzere tanıtılan yeni stirenik blok kopolimer ise bir izobütilen orta segmentine sahip olan S-“İB”-S’dir [29].

3.2.2. Çok bloklu kopolimer termoplastik elastomerler

Çoklu blok kopolimerlerin moleküler yapısı A-B-A-B-A-B-A-B-... veya $(A-B)_n$ olarak belirtilmektedir.

Ticari öneme sahip grubunda olan malzemelerin rijit, sert (A) segmentleri, kristal termoplastik malzemeler iken yumuşak kısımlar elastomerik (B) amorf yapılardır. Bu grubun en iyi bilenen sert segmentleri termoplastik poliüretanlar (TPU) [30], termoplastik polyesterler (TPE-E) [30] veya termoplastik poliamidler (COPA) [30],

ve yumuşak segmentleri ise polyester veya polieter olduğu gruplardır. Benzer yapılarıdaki farklı malzemelerde ise sert segmentler polietilen [31] veya polipropilenden [31] oluşuyor iken yumuşak segmentler propilen, 1-büten, 1-heksen ve 1-oktan gibi etilen ve α -olefinlerin kopolimerlerinden (TPO) meydana gelmektedir. Bu $(A-B)_n$ çoklu blok kopolimer TPE malzemelerin morfolojisi şekil 3.4.'da şematik olarak gösterilmektedir.

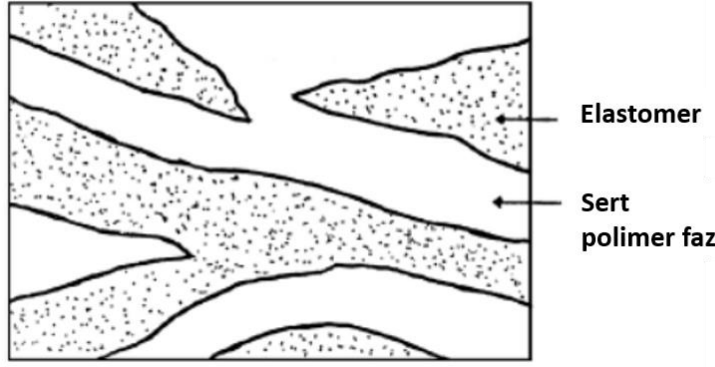


Şekil 3.4 : Kristal yapı, sert segmentler ile çoklu blok kopolimer TPE morfolojisi [27].

Çoklu blok kopolimer yapıları poli (stiren-b-elastomer-b-stiren) yapıları ile bazı benzerliklere sahiptir. Fakat dikkatli incelendiğinde bazı önemli farkların olduğu görülebilmektedir. Rijit, sert bölgeler oldukça fazla birbirleri ile bağlantılı halindedirler. İkinci olarak TPE-S malzemelere oranla daha çok kristal yapıya sahiptirler. Üçüncü ve son olarak ise her bir uzun $(A-B)_n$ molekülü, birkaç sert ve yumuşak bölge boyunca varlığını sürdürmektedir.

3.2.3. Sert polimer-elastomer kombinasyonu termoplastik elastomerler

Tüm termoplastik elastomerler blok kopolimer yapısına sahip olmayıp morfolojik yapıları iyi dağılmış bir elastomer ve sert termoplastik polimerden oluşurken üretim metodu olarak dinamik vulkanizasyona ihtiyaç duyabildiği gibi sadece bilenen karışım hazırlama yöntemleri ile de üretilebilmektedirler. Sert polimer ve elastomer iki fazın birbiri ile gösterdiği uyum ve iyi dağılmış yapı morfolojisine bağlı olarak sürekli faz olarak morfolojine sahip oldukları söylenebilmektedir ve yapısal gösterimi şekil 3.5.'de paylaşıldığı gibidir.

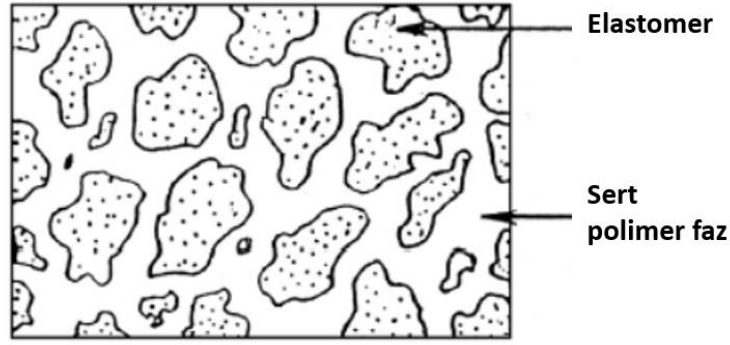


Şekil 3.5 : Sert polimer-elastomer karışımı morfolojik yapısı [27].

Polipropilen (PP) kolay bulunabilmesi, diğer polimerlere kıyasla düşük maliyeti, çözücülere karşı dayanımı ve yüksek erime sıcaklığı (165°C) nedeniyle sıklıkla kullanılan bir termoplastik polimerdir. PP'nin etilen-propilen-dien-monomeri (EPDM) ve etilen-propilen-monomeri (EPM) ile olan karışım kompozit yapıları ticari olarak oldukça önemli olup [29, 32] nitril [32], bütül [26] ve doğal kauçuk [33] ile birlikte de proses edilebilirliğe uygundur. Daha yumuşak olan darbe dayanımlı ürünlerde ise polipropilenin, propilen-kopolimer türleri, sert polimerik faz olarak seçilmektedir [33]. Halojen içeren polyolefinler ise diğer grup malzemeleri oluşturmaktadır [29]. PVC ve nitril kauçuk karışımları ile etilen iç yapı polimerler (EVA) ile halojene polyolefinlerin karışımı bu termoplastik elastomer malzemelere örnek olarak verilebilir [29].

Sert polimer-elastomer karışımı termoplastik elastomerler, iki fazın yeterince karışıp birbirleri içinde dağılabilmesi için yoğun mekanik karışımların olduğu ekstrüder, banburi vb. gibi cihazlar ile üretilmektedir. Diğerlerinden farklı olarak polipropilen-EPM harmanlarında polipropilenin elastomer içinde çok iyi bir şekilde dağılması nedeniyle istenilen özellikleri sağlayabilecek malzeme üretilmesi mümkün olabilmektedir [29].

Elastomer fazın özelliklerin iyileştirilmesi için polimer içindeki çapraz bağlanmanın oluşması da yine mekanik olarak karıştırma sırasında gerçekleştirmektedir. Bu çapraz bağlanma “dinamik vulkanizasyon” olarak tanımlanır. Dinamik vulkanizasyon, şekil 3.6. içinde gösterildiği gibi matris içerisinde sürekli olmayan çok iyi dağılmış elastomer fazı oluşturur ve dinamik vulkanizat/termoplastik vulkanizat malzemeler (TPV) olarak bilinir.



Şekil 3.6 : Dinamik vulkanizat malzemenin morfolojik yapısı [27].

Vulkanizasyon prosesi oldukça kompleks bir yapıya sahip olup malzeme özelliklerinde iki önemli avantajı beraberinde sunmaktadır. Birincisi, çapraz bağlanmış olan elastomerler çözünabilir değildirler ve bu nedenle de yağ ve çözücü dayanımları daha iyidir. İkinci avantaj ise çapraz bağlanma miktarının artmasına bağlı olarak elastomer fazın, yüksek sıcaklıklardaki ve gerilme/kuvvet altındaki akması oldukça azaltılmaktadır. Bu durum da malzemenin, baskı altındaki karakteristik deformasyon özelliğini iyileştirmektedir.

3.3. Katkılar

Dolgu malzemeleri ve katkıları, polimer içerisine polimerizasyon sırasında veya sonrasında katılabilmektedir. Katkı malzemeleri, polimerin toparlanması, kurutulması, diğer katkıları ile harmanlanması/karıştırılması ve depolanması sırasında bozulmasını engellemek için katılabileceği gibi malzemelerin mekanik, termal ve fiziksel özelliklerin düzenlenmesi veya iyileştirilmesi için de harmanlama sırasında polimer yapısına eklenmektedir.

3.3.1. Plastikleştiriciler

Plastikleştirici malzemeler, polimer malzeme zincirlerini birbirinden uzaklaştırarak dayanıklılık ve esneklik özelliklerinin geliştirilmesi için kullanılan katkılardır. Bu katkıları, gerilim etkisinde zincir hareketliliğinin de kolaylaşmasına yardımcı olurlar.

Termoplastik elastomer malzemelerin geliştirilmesi ve kullanımlarının artırılması için kullanılan birçok plastikleştirici katkı bulunmaktadır. Kullanılan plastikleştiriciler, polimer türü ile uygun olarak seçilmektedir. Aromatik, naftenik ve

parafinik plastikleştirici malzemeler kullanılan polimer türüne ve kompozit malzeme kullanım yerine bağlı olarak seçilebilecek gruplardır.

3.3.2. Antioksidant ve antiozonatlar

Antioksidantlar, malzeme yapısında oksidasyona bağlı bozulmayı engeller iken antiozonatlar ise ozon etkisinde malzeme bozulmasını engelleyerek böylelikle malzemenin gereksinim olan özelliklerini kaybetmesinin önüne geçmek için kullanılan katkılardır. Birincil ve ikincil antioksidantlar olarak iki gruba ayrılmış olup fenolik yapılar birincil yapılar olup oksidasyon sürecindeki ara ürünlerin temizlenmesi sağlayarak reaksiyon oluşmasını engellerken ikincil yapılar olan fosfitler proses sırasında oluşabilecek yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon reaksiyonları engellemek için görev yapar. Ticari ürün olarak Evernox® 10 ve Evernox® 168 birincil ve ikincil antioksidantlara örnek olarak verilebilir.

Antiozonatlar ise ozon etkisinde malzemelerin yapısında oluşabilecek oksidasyon ile renk değişimi ve ozon çatlağı oluşması gibi malzeme özelliklerini zayıflatan reaksiyonların oluşmasını engellemek için kullanılır. Böylelikle malzemelerin servis ömürlerinin uzatılması sağlanır. Doymamış bağ içeren kauçuk gibi polimerler için oldukça önemli olup doymamış yapıların ozon ile reaksiyona girmesini engellemek için kullanılır. En yaygın olarak kullanılan yapısı para-fenil di aminlerdir.

3.3.3. Çekirdeklendirici ajanlar

Çekirdeklendirici ajanlar, genellikle polimer eriyiğinden kristallerin büyümesini kolaylaştıracak olan katılaşma kinetiğinde sıvının eşik enerjisini aşıp ilk çekirdek oluşumunu arttırmak için kullanılır. Özellikle termoplastikler gibi kristal özellik gösteren polimerlerde, yüksek miktarda kristalleşme miktarının ve daha homojen kristalleşmenin elde edilmesi için polimere eklenir.

3.3.4. Yanmazlık katkıları

Termoplastik polimerler genel olarak yanıcıdır ve yüksek sıcaklığa ısıtıldıklarında kolaylık ile yanarlar. Yanmazlık katkıları, polimerlerin tutuşmasını ve yanmasını geciktirmek için eklenirler. Bu katkıları, polimer yüzeyinde köpüğümsü koruyucu bariyer oluşturarak polimerin sıcaklık karşısındaki direncini artırır. Halojen-

antimon alaşımları ve fosfor-bromür karışımları bu grup katkılara örnek olarak verilebilir.

3.4. SEBS/Yağ/Polimer Karışımı Termoplastik Elastomerler

Stiren-(etilen-bütadien)-stiren blok kopolimer (SEBS) diğer TPE malzemeler ile kıyaslandığında endüstriyel olarak büyük hacim ile kullanım alanı bulan stirenik blok kopolimer (SBC) ailesine ait olan bir polimerdir. SEBS ise SBS'in üretiminden sonra seçici hidrojenasyona tabi tutulması ile üretilir. Kraton polimer, Kraton G olarak pazarda bilinen SEBS esaslı malzemelerin en büyük tedarikçisi durumunda olup onun ardında dünyada birçok üreticisi bulunmaktadır.

SEBS bünyesindeki polistiren ve etilen-bütadien segmentleri aslında birbiri ile uyumsuz olup belli bir sıcaklığın altındaki eriyik fazda bile devam eden iki fazlı sistem oluşturmaktadırlar. Stiren ve bütadien oranlarına bağlı olarak iki fazlı yapının düzeni için çok fazla seçenek mümkündür [34, 35]. SEBS, orta segment olan polietilen-bütadien zincir yapısının birbirine çok daha fazla dolanması nedeniyle SBS ve SIS ile kıyaslandığında daha sert bir malzemedir. Ayrıca SEBS'in doymuş ana zincir yapısı nedeniyle SBS ve SIS'e göre daha iyi ozon, UV ve sıcaklık dayanımı sergiler. [36, 37].

PP, SEBS ve yağ ile üretilen kompozit malzemeleri diğer yapılara göre daha yeni TPE malzemelerdir. Polipropilen, servis sıcaklıklarında erimeyen 165°C erime sıcaklığına ve yüksek kristallik derecesine sahip olabilen bir termoplastik polimerdir. Bu nedenle devamlı polipropilen fazı malzemenin daha yüksek sıcaklıklarda kullanımını ve çözücülere karşı dayanımını önemli derecede arttırmaktadır. SEBS yüksek viskozitesi nedeniyle proses edilmesi oldukça zor olan bir elastomerdir. Bu nedenle her zaman proses yağı ile karışım hazırlanarak kullanılır ve yumuşak ürünlerin üretilmesine imkan sağlar. Parafinik yağ, SBS harmanlarında kullanılan naftenik yağa kıyasla SEBS orta segmenti olan EB bloğu ile daha uyumlu olması nedeniyle harman hazırlamada tercih edilir. Yüksek aromatik içeriğine sahip yağlar EB-blok ile uyumlu olmayan yapılardır. SEBS-yağ yapısı Mischenko *et al.*[38] ve Laurer *et al.*[39] tarafından tanımlanmış olup benzer çalışmalar SIS ve SEPS blok kopolimerler içinde Laurer *et al.* tarafından raporlanmıştı [40].

TPV ile ilgili olan çalışmaların aksine SEBS/PP/yağ kompozit malzemeler ile yapılan çalışmalar literatür üzerinde oldukça kısıtlı durumdadır. SEBS'in kullanımına yönelik bazı çalışmalar yayınlanmış olup çoğunluğunda SEBS polimerinin, uyumlaştırıcı [41-44], darbe arttırıcı [45, 46] gibi özellikleri ile değerlendirilmiştir.

3.4.1. Morfolojik yapı

SEBS/PP/yağ karışımlarının %10 ila %60 arasında sürekli faz morfolojisi gösterebildiği literatür tarafından desteklenmektedir [47]. Sürekli olan bir fazı, dağılmış olan bir faza göre karakterize etmek oldukça zordur. Bu nedenle bu malzemelerin analizi için birçok karakterizasyon metodu geliştirilmesi zorunluluk olmuştur [48].

Birçok çalışmada, sürekli fazların karakterizasyonu için elektron mikroskobu ve solvent ile ayırma yöntemlerinin kullanımı yeterli olmaktadır [49, 50]. Fakat yapılan çalışmalara rağmen SEBS/PP/yağ morfolojisindeki sürekli fazın yüksek miktarlardaki oluşumunun nedeni halen tam olarak anlaşılamamıştır. Ohlsson tarafından yapılan çalışmalara [47, 51] göre yüksek miktardaki sürekli fazın nedeni eriyik faz içindeki EB bloklarının ve PP'nin birbiri ile uyumlu olmamasıdır. SEBS matrisin olduğu bir bileşimde yapı, PS fazlarının birleşme noktalarını etkilemeden yağ ve PP'nin bir arada kalmasını sağlar ve bu durum PP'nin kristalleşmesine izin verecek sürekli iki fazlı katı karışımların oluşmasına öncülük eder.

Bunun yanında SEBS/PP/yağ karışımlarındaki stabil sürekli faz oluşumu ile ilgili literatürde destekleyici başka çalışmalarda bulunmaktadır [52, 53]. Çalışmalar, sürekli faz stabilitesinin yapı içindeki kompleks parametrelerin kombinasyonları sonucunda olduğunu ortaya koymaktadır. Bunlar;

1. PP ve SEBS arasındaki düşük ara yüzey gerilmeleri (0,9 mN/m)
2. PP ile eriyik karıştırma sırasında stiren faz ile arada oluşan fiziksel çapraz bağ yapıları olarak vurgulanmaktadır.

Sürekli faz yapısının oluşum mekanizması ve kararlılığın araştırıldığı birçok çalışma literatürde bulunmaktadır [52, 53]. Bu çalışmalara göre sürekli morfolojilerin oluşumu, yapıların kökeni ne olursa olsun ayrışma veya geri çekilme olmaksızın birbiri ile iletişimde olan uzatılmış yapıların varlığında oluşmaktadır. Polimer

karışımlarının oluşum yöntemi ile ilgili olarak literatür çalışmalarında oldukça ciddi tartışmalar bulunmaktadır [54, 55]. Sürekli faz morfolojisi, kararlı uzatılmış yapıların birbiri ile bağlantıda olduğu yapı olarak tanımlanabilmektedir. Yapıdaki fiziksel çapraz bağların varlığı uzatılmış bu yapıları dengeleyerek kararlı forma geçmesini sağlarken ara yüzey gerilimlerindeki farklılıklar kaynaklı oluşan stresin bu yapılarda parçalanmalar oluşmasına neden olduğu savunulmaktadır.

Ayrıca farklı sıcaklıklarda SEBS matrisinin içine eklenen farklı polimerlerin ayrılma mekanizma basamakları da izlenmiştir. Polimerler arasındaki ara yüzey gerilmelerindeki farklılık ne kadar az olur ise polimerler ayrışma oluşmasına karşı daha kararlı bir davranış sergilemektedirler. Tüm anlatılanlar özetlendiğinde ise SEBS/PP yapısına ait olan sürekli morfoloji, kompozisyon içinde yüksek miktarlar ile kararlı olup düşük ara yüzey gerilimleri etkisi nedeniyle proses koşullarından da önemli ölçüde etkilenmektedir.

3.4.2. Reolojik özellikler ve işlenmesi

SEBS yapısındaki stiren-büradiyen oranlarına bağlı olarak enerji depolama modülü, sıcaklık artışı ile hızlı bir düşüş gösterebilir ve malzemenin tüm özelliklerinin değişmesinde de etkili olmaktadır. Enerjiyi depolama modülündeki değişim, faz ayrımı olan eriyikten tek faz eriyiğe doğru geçişi sağlayabilir. Malzemenin eriyik fazdaki akışı sırasında, PS blokları içindeki fiziksel çapraz bağlı yapıların varlığına dayandırılan akma gerilimi oluşur.

Viskoziteye bağlı olan kayma hızı oranı, 100 s^{-1} kayma oranı yukarısında iken viskozitenin sıcaklığa ve kayma oranına bağlı olarak değişimi, güç yasası davranışını göstermektedir. SEBS/PP karışımlarının içine yağın eklenmesi ile vizkozite önemli ölçüde düşürülmektedir. Vizkozitedeki bu düşüş EB matrisinin viskozite değerlerinin düşmesine ve yüksek kayma kuvvetleri etkisinde PS bölgelerinin ayrışmasının artma eğiliminden kaynaklanarak sinerjik etki nedeniyle oluşuyor olabilir. Referans ekle

SEBS/yağ karışımına PP polimerinin eklenmesi ile viskozitede meydana gelen daha fazla düşüş beklenen bir durumdur. TPV karışımların aksine SEBS/PP/yağ karışımlarında Cox.Merz kuralları uygulanmaktadır [51]. Birçok karışımda PP'nin viskozitesine benzer veya daha düşük değerler elde edilmektedir. Ohlsson et al. [51] çalışmalarına göre ise karışımın vizkozitesi yağın viskozitesinin, PP eriyiğinkinden daha düşük olması nedeniyle PP yönünden zengin olan PP-yağ karışımının davranışı

ile kontrol edilir. Viskozite özelliği enjeksiyon ile kalıplama ve ekstrüder ile proses edebilmek için en önemli parametrelerdir.

3.4.3. SEBS/PP/Yağ TPE malzeme özellikleri

Literatürdeki çalışmalar, SEBS ve PP'nin sürekli olduğu morfolojik yapı özellikleri, fazlardan birinin süresiz olduğu morfolojik yapının özelliklerine göre oldukça farklı oluşumlardan meydana geldiğini göstermektedir [51]. Örneğin, % ağırlıkta 56,8 PP, % ağırlıkta 22,7 SEBS ve % ağırlıkta 20,5 yağ karışımında yalnızca SEBS'in toplam ağırlıkça miktarının %56 kadarı ksilen solüsyonu tarafından çözünebilir yapıda olduğu hesaplanmıştır ve bu durum SEBS fazının yapı içinde parçalanarak dağıldığını göstermektedir. Böyle durumlarda gerilim-gerinim eğrisi termoplastiklerdeki tipik akma noktası ve boyun verme göstermektedir. Kompozisyon içinde SEBS ve PP fazları sürekli yapı gösterdiği takdirde kauçuk benzeri özellikler elde edilmektedir ve enerji depolama modülü Davies modeli kullanarak ifade edilmektedir.

PP'nin kristalleşme davranışının ise karışım yapısından bağımsız olduğu bulunmuştur. Karışım içindeki PP oranının azalması ile TPE'nin erime sıcaklık değeri de beraberinde düşmektedir. Buradaki düşüşün ise iki faktörün etkisinde olduğu düşünülmektedir:

- PP-yağ etkileşimi ile
- Homojen faz oluşturmak için erimiş yapı içindeki yağ ve SEBS ile PP arasındaki uyumluluk ile ilişkilidir [51].

3.4.4. Polimer karışımında yağın dağılımı

SEBS ve PP fazları arasında yağ fazının dağılımı, ikili polimer yapıları olan SEBS/yağ ve PP/yağ sistemleri ile üçlü polimer karışımı olan SEBS/PP/yağ karışımındaki camsı geçiş sıcaklıklarının kayması göz önüne alınarak karşılaştırmalı olarak Ohlsson et al. tarafından çalışılmış ve hesaplanmıştır [47]. Hesaplamalar sonucunda PP ve SEBS arasındaki yağın dağılım katsayısının ortalama olarak kauçuk faz ile çalışıldığı durumunda 0,35 olduğu hesaplanırken katsayının kompozisyona bağlı olduğu ve % ağırlıkta 90 PP'de 0,47 ve % ağırlıkta 10 PP karışımında 0,33 olarak hesaplandığı paylaşılmıştır. Sabitlenmiş oda sıcaklığı koşullarında, yağ fazının dağılımının belirlenebilmesi için dielektrik spektrometrelerin sağlayacağı

imkanlardan da yararlanılmıştır ve hesaplamalar, dağılım katsayısının 0,57-0,63 ortalamaya sahip olduğunu belirtmiştir.

3.5. TPE-S Malzeme Kullanım Alanları

Önemli oranda otomotiv uygulamaları için kullanılmak ile beraber birçok farklı uygulama için gerek duyulan malzeme kriterlerini karşılayabilecek yapıya sahiptirler. Bu malzemelerin kullanıldığı ana uygulamalar aşağıda verildiği gibidir:

- Hava yastığı kapıları (veya kaplamaları), kremayer ve pinyon çizmeleri, direksiyon kolon kaplamaları, ön cam yıkayıcı haznesi contaları kısmı otomotivdeki kullanım alanlarıdır. Enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon ve şişirme bu uygulamalar için uygun malzeme formlarının üretilmesi için kullanılan proseslerdir.
- Ayrıca araç içindeki ses iletimin azaltılması, yumuşak dokunma hissi ve güzel görüntü istenen parçalarda için bu malzemeler kullanılmaktadır.
- Elektrikli aletlerde tutamak, topuz vb. Gibi yumuşak dokunuşlu uygulamalar.
- Hortumlar ve borular. Gereklilikler kimyasal direnç ve düşük gaz geçirgenliği olan alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır.

3.6. Son Yıllarda Termoplastik Elastomer Malzemeler Üzerine Yapılan Çalışmalar

TPE malzemelerin özelliklerini ve kullanım alanlarını genişletmek üzerine yapılan çalışmalar özellikle son on yıl içerisinde ön plana çıkmıştır. Bu durum üzerinde yeni nano-boyutlu dolgu malzemelerinin polimer kompozit malzemeler alanında sağlayacağı gelişmelerin oluşturduğu etki önemli bir yere sahiptir. Bu bölüm içerisinde de TPE malzemeler ile yapılan çalışmalara örneklemeler sağlanmıştır.

Volastonit nano-boyutlu dolgu malzemesinin TPE malzemelerin mekanik ve termal özelliklerini geliştirme yönünde incelenmiş olup dolgu malzemesinin 2 phr gibi düşük miktarlarda bile SEBS esalı TPE malzeme içindeki fiziksel çapraz bağ bölgeleri olan PS yapılarının, malzeme yapısı içinde dağılımı etkileyerek mekanik özellikleri geliştirdiği görülmüştür. Ayrıca nano dolgunun düşük miktarlarının kompozit malzeme yapısında elastik davranışta kayıba neden olmadığı DMA analizi ile belirlenmesi dolgu malzemesinin esnek ve yumuşak dokunuş istenilen kullanım

alnaları için kullanılabileceği önünde bir bilgi edinilebilmiştir [56]. Yapılan başka bir çalışmada ise TPE malzeme içinde fiziksel çapraz bağ olarak oluşan PS bölgelerinin ve montmorillonit dolgu malzemesinin üretim yöntemine bağlı olarak tamamen, kısmen ve izotropik olarak yönlendirilmesi ile malzemenin mekanik ve dielektrik özelliklerinin malzemedan istemler doğrultusunda ayarlanması amaçlanmıştır. Sonuç olarak ise mekanik dayanım değerlerinin ve dielektrik dağılımın PS bölgelerinin yönlendirilmesine bağlı olarak aynı trendi sergilediği belirtilmiştir ve PS bölgelerinin elektrik akıma dik yönlendirilmesi durumunda düşen mekanik ve dielektrik özellikler sergilediği belirtilmiştir. İkinci durum olarak ise montmorillonit dolgu malzemesinin de elektrik akımına dik olarak yönlendirilmesi durumunda da iyileştirilmiş mekanik özellikler elde edilmesine rağmen düşöl dielektrik özelliklerin elde edildiği görölmüştür. İzotropik PS bölge ve montmorillonit yönlendirmesinin malzeme özellikleri konusunda en iyi kombinasyonu sağladığı da sonuç olarak verilmektedir [57].

4. TÜBÜLER YAPILI M NERAL DOLGU MALZEMES : HALOYS T NANOTÜP

Organik ve inorganik nanoboyutlu dolgu malzemelerin, polimer kompozit üretiminde kullanılması yanında bu malzemelerin sahip olduğu benzersiz geniş yüzey alanı, yüksek yüzey reaktif yapıları ve düşük maliyetleri nedeniyle hem akademik yönden hem de endüstriyel yönden ilgi odağı durumundadırlar [1]. Bu ilginin artmasındaki diğer en önemli etken ise son yıllardaki nanobilim ve nanoteknoloji konusunda hızlı gelişmelerin beraberinde sentetik yapım nanoboyutlu malzemeler yerine doğadan gelen nanoyapıların kullanılmasının ön plana çıkmasından kaynaklanmaktadır. Yapılan  alışmalar da göstermiştir ki karbon karası, grafit, silika gibi bilinen nanoboyutlu dolgular eklenerek üretilmiş polimer kompozitlerinde artan mekanik özellikler ile gelişmiş termal dayanımın yanında gaz geçirgenliği azaltılmış yeni polimer kompozitlerin elde edilmesi sağlanmaktadır. Özellikle son dönemlerde 1-boyutlu t p benzeri nano-dolgular yüksek uzunluk/çap oranı, yüksek dayanımı ve daha düşük olan yoğunlukları nedeniyle araştırma konularının gündeminde yer almaktadır [58, 59]. 1-boyutlu tübüler yapının kompozit özelliklerini geliştirmedeki etkisinin araştırılması için yoğun olarak karbon nanotüp (CNT) ve bor nitrit nanotüpler (BNNT)  zerine çalışmalar yapılmış olup endüstriyel   ekte kullanımı için bu malzemelerin üretim yönteminin pahalılığı kullanımlarında kısıtlama oluşturmaktadır. Bu durum neticesinde doğal olarak oluşan nanotüp yapıdaki haloysit nanotüplere karşı ilgi artmaya başlamış ve dolgu yapısını anlamak için artan yoğunluk ile çalışmalar sürdürülmüş ve artmaya devam etmektedir.

Haloysit nanotüp, kaolin grubunun bir di-okta-hedral 1:1 kil minerali olarak Berthier tarafından 1826 yılında ilk defa tanımlanmıştır [60]. Tübüler yapıdaki haloysit kili, her bir kil katmanı arasında tetrahedral ve oktahedral katmanlarının uyumsuzluğunun giderilmesi için oksijen atomunun paylaşımı ile bir ara bağlantı oluşmasını devam ettirecek jeolojik koşulların sağlanması sonucunda 1:1 kil katmanının kendi üzerinde katlanmasından oluşan çok katmanlı bir yapıdadır [61, 62].

Halloysit, kimsayal yapı olarak kaoline benzemesine rağmen yapıdaki mono-katman halindeki suyun halloysiti katmanlara ayırması nedeniyle morfolojik yapı olarak tamamen farklılık göstermektedir. $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ yapısal formülüne sahiptir ve $n=2$ olduğu zaman halloysitin hidratlaştırılmış versiyonu olan “halloysit 10 Å” formu elde edilmektedir. Ek olarak 10 Å, çok katmanlı yapılar arasında bir su katmanı olduğunu ifade de etmektedir. Susuz hale getirilmiş yapı formu olan $n=0$ hali ise “halloysite-(7 Å)” olarak adlandırılır ve yüksek sıcaklıktaki (30-100°C) vakum ortamı, ara katmanlar arasındaki su moleküllerinin geri dönüştürülemez olarak kaybedilmesine neden olarak 7 Å’lık versiyon oluşumuna neden olabilmektedir [63].

Dünya çapında doğal oluşan halloysit nanotüp mineralinin çıkarıldığı yer altı zenginliği olarak Avustralya, Çin, Amerika, Yeni Zellanda ve Brezilya lider konumundaki ülkelerdir [63]. Fakat kaolin ile kıyaslandığı zaman üretim miktarları oldukça düşüktür ve bu da bir doğal kaynak malzemesi olması yanında değer katan çalışmalar için kullanılmasının önemini ortaya koymaktadır. Halloysit, çıkarıldığı maden bölgesine bağlı olarak safsızlık fazları ile farklı morfolojik ve gözeneklilik yapıları gösterebilmektedir [64]. Genel olarak ise mikron altı boyutlardan birkaç mikrona kadar hatta bazen >30 mikron olan uzunluktaki tübüler yapıdan oluşuyor iken tüpün dış çapı 30-190 nm, iç çap ise 10-100 nm ölçüleri arasında değişebilmektedir [65]. Tübüler yapı nedeniyle özellikle karbon nanotüp (CNT) ile kıyaslandığında ise birçok avantaja sahiptir. Örneğin, HNT, karbon nanotüp (CNT)’ye kıyasla fonksiyonelleştirilmesine bağlı olarak 10 ila 500 [66] arasında değişen daha az maliyete sahip olup endüstriyel olarak uygulanabilirliğini imkanı hale getirirken yine gram ölçüsünde üretim verimi bulunan CNT’ye göre yüksek miktarlarda üretiliyor olmasına bağlı olarak uygulanabilirliği mümkün hale gelmektedir. Benzer durumlar da halloysit nanotüp mineralinin daha fazla ilgi çekmesine ve üzerine yapılan çalışmaların arttırılmasına neden olmaktadır [67].

Son 20 yıl içinde halloysitin uygulamaları ve geliştirdiği özellikler üzerine oldukça önemli çalışmalar kaydedilmiştir. Bunlardan bazıları biyolojik olarak aktif olan biyosidal ve enzimler için nanoboyutlu taşıyıcı görevini görmesi yanında bunların kontrollü salınımına izin veren bir yapıda olduğu [68, 69], kil-polimer nanokompozitlerinin geliştirilmesinde nanoboyutlu dolgu olarak sisteme yüklendiği [70] ayrıca kullanılmak istenilen hedef uygulamaya bağlı olarak halloysitin reaktif dış

yüzeyi, iç lümen yüzeyi ve ara katman farkından yararlanarak malzemenin modifikasyona izin veren bir yapısı olduğu [65] gösterilmiştir. Ek olarak ise canlı faktörlerin söz konusu olduğu çeşitli alanlarda kullanmak için yüksek biyoyumluluğu ve düşük hücreye zarar verme karakteri nedeniyle doku mühendisliği, hücre bilimi gibi alanlarında kullanım için de uygun özellikleri bünyesinde barındırdığı ifade edilmektedir [71].

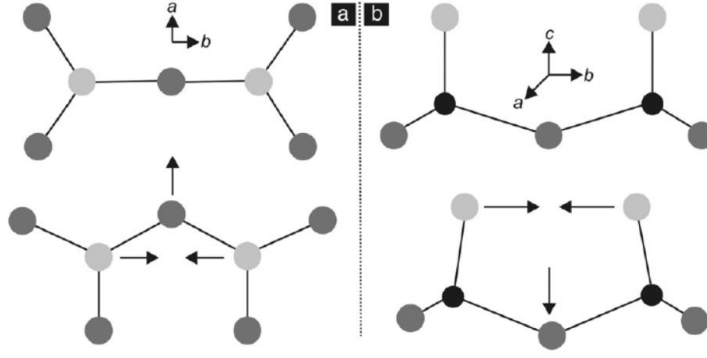
4.1. Yapı ve Morfoloji

4.1.1. Halloysitin tübüler yapı oluşum mekanizması

Doğal olarak oluşan halloysit yassı, küresel ve tübüler yapıda olmak üzere farklı morfolojiler göstermektedir. Halloysit morfolojisinde tübüler oluşum en baskın yapıdır. Geniş yapıli tetrahedral ($a = 5.02 \text{ Å}$, $b = 9.164 \text{ Å}$) ve daha küçük yapıli oktahedral ($a = 5.066 \text{ Å}$, $b = 8.655 \text{ Å}$) katmanlarının uyumsuzluğuna bağıli olarak birim katmanlar içinde oluşan atomik ölçüdeki gerilimler, halloysitin tübüler yapı oluşumu tetiklenmektedir [61, 72].

Hidratlaştırılmış halloysit incelendiğinde, ana oksijen düzlemi üzerinde oluşan gerilim, ara katmandaki su moleküllerinin varlığı nedeniyle katmanlar üzerinde dağılılarak azaltılmaktadır. Ancak tepe, apikal oksijen üzerinde bulunan gerilim ana eksenler olan oktahedral ve tetrahedral yapılarda kalarak ara katman olan su moleküllerini neredeyse hiç etkilememektedir. Oluşan gerilimi dengelemek için ise halloysit tepe, apikal oksijen düzlemini ve iç taraftaki hidroksil düzleminin uyumsuzluğunu düzeltmek için şekil 4.1.'de tanımlanan tetrahedral düzlemin dönmesi ve ana katmanın yuvarlanması gerçekleştirir ve yapı tek bir düzlemde oluşacak şekilde birleşir.

Genel oluşum şemasında doğal halloysit ilk olarak maksimum gerilme ile gerilimi azaltmak için daha etkili olan yuvarlanma hareketine ve sonra kalan gerilimi gidermek için tetrahedral dönmeye maruz kalır [62].



Şekil 4.1 : Haloysit yapısındaki tetrahedrallerin oluşturduğu (a) dönme ve (b) yuvarlanma mekanizmaları [62].

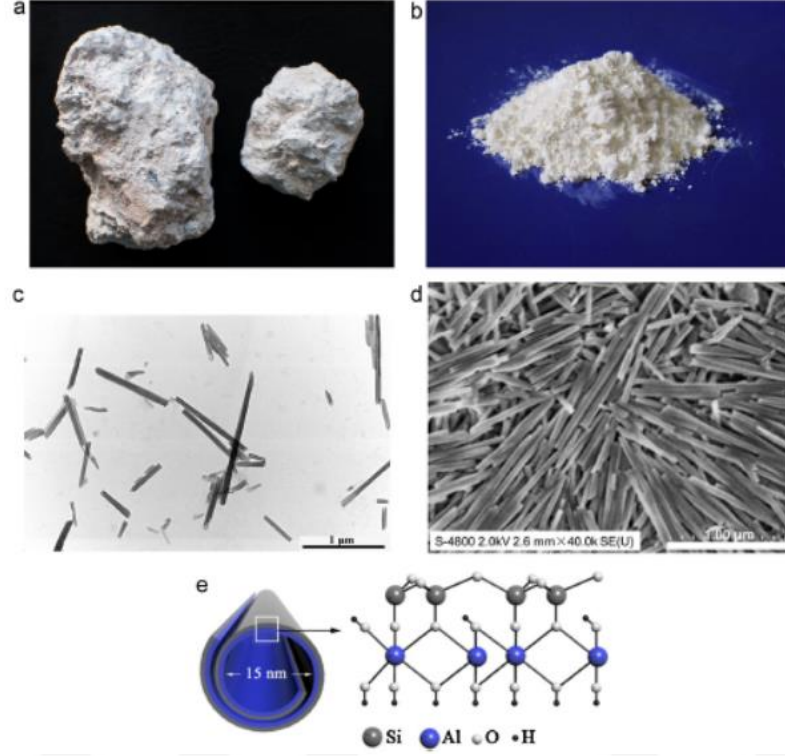
4.1.2. Morfoloji ve gözenekli yapı özellikleri

Haloysit morfolojisi nanotüpün uzunluğu, iç/dış çap ve oranı ile kalınlığına bağlı olarak şekil 4.2. içinde özetlendiği gibi çıkarıldığı maden bölgeleri arasında ve hatta aynı bölge içinde de önemli farklılık gösterebilmektedir ve bu tür farklılıkların kaynağı haloysitin oluşumu sırasında çeşitli kristalleşme yapılarına ve jeolojik oluşuma maruz kalmasından dolayıdır [63-65]. Örneğin, Batı Avustralya içindeki Kalgoorlie madeninden çıkarılan haloysit, ince duvar yapısına sahip olmanın yanında uzunluk, çap ve morfoloji olarak oldukça benzer özellik gösterirken Güney Avustralya bölgesindeki Camel Gölü'ndeki madenden çıkarılan malzeme ise kalın duvarlı ve oldukça iyi tübüler kaliteye sahip olmasına rağmen daha düşük benzer morfolojik yapılar olarak üretilmektedir [65]. Dahası haloysit farklı duvar kalınlıklarına bağlı olarak ince duvarlı yapıda güçlü spireller oluştururken kalın duvarlı yapıda ise logaritmik spirel oluşumu göstermektedir [73].

Haloysit, yüksek spesifik yüzey alanına sahip iken kaolin ile kıyaslandığında oldukça yüksek gözenek boyutlu yapıları bünyesinde barındırmaktadır fakat montmorillonite göre gözenek boyutları daha düşüktür. Haloysit yapısında 3 farklı tür gözenek yapısı bulunmaktadır:

- i) Hidratlaştırma sırasında tübüler yapı duvarlarında oluşan mezogözenekler bunlardan biridir. Mezogözenekli yapı, hidratsızlaştırma nedeniyle hidratlaşmış haloysitlerin içindeki sıkıca birbirine bağlı katmanların ayrılması sonucunda oluşur ve birkaç nanometre genişliğindeki yarık şeklinde uzamış gözeneklerin oluşması gözlenir [75, 76].

- ii) Halloysit yapısında var olan mezoskopik ve hatta makroskopik lümenler (tübüler yapının içindeki boşluk)
- iii) Topaklanmış yapılar içindeki partiküller arasında oluşan boşluklar [77, 78].



Şekil 4.2 : (a) Madenden çıkartılan kayaç halindeki HNT, (b) öğütülmüş yapı, (c) TEM ve (d) SEM görüntüleri; (e) HNT'in kristal yapısının şematik gösterimi [74].

4.2. Halloysit Nanotüp

Nanokompozit malzemeler optik, elektrik ve manyetik alandan birçok ısı duyarlı cihazların yapımına kadar oldukça farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Fakat bu özelliklerin sağlanması için kullanılan nano kökenli malzemeler oldukça maliyetli katkılardır. Farklı özellikleri bünyesinde barındıran nanokompozit malzemelerin maliyet baskısı altında kalmadan etkili üretiminin sürdürülebilmesi için uygun maliyetli katkıların geliştirilmesi ihtiyacı ise gün gittikçe artmaktadır. Bu noktada doğal kaynaklardan elde edilen halloysit nanotüp gibi yapıların varlığındaki nanokompozit malzemelerin üretimi önemli bir noktaya değinmektedir. Halloysitin (HNT) polimer kompozitlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi, epoksilerin dayanım ve tokluklarının arttırılması için kullanılabileceğini gösteren çalışmalar

bulunmaktadır. HNT'in polimer kompozitlerde geliştirilmiş özellikler sergilemesini sağlayan yapılar farklılıkları da aşağıdaki gibi özetlenebilmektedir:

- HNTler düşük yüzey yüklerine sahiptirler, bu nedenle prosesin kolaylaşması ve polimer içerisinde homojen dağılım gösterebilmek için iki boyutlu montmorillonit (MMT) yapılarında olduğu gibi katmanların birbirinden ayrılması için araya yeni bir katman girmesine ihtiyaç duymamaktadırlar. (Enterkalasyon ihtiyaç dahilinde değildir)
- HNT yüzeylerinde gerçekleştirilen modifikasyonlar, tübüler yapının iç katmanlarına inorganik ve organik bileşiklerin girmesine ve yan yüzeylerin genişlemesine imkan sağlamaktadır ve böylelikle polimer ile HNT'in homojen karışımının sağlanması mümkünleşmektedir.
- Ayrıca yüzey modifikasyonları ile dolgu malzemesinin polimer ile ıslanabilirliği ve ara bağ oluşturabilme yeteneği artar, bu durum karşısında daha güçlü nanokompozitler elde edilebilir.
- HNT yapısındaki siloksan ve hidroksik gruplar sayesinde polimer ile dolgu arasında hidrojen bağlarının oluşma potansiyeli artar ve daha iyi dağılım elde edilebilir.
- Tübüler yapının lümen çapından dolayı birçok polimer türü ile proses edilebilir.

4.3. Halosit Takviyeli Polimer Nanokompozitler

Halosit nanotüp malzemeler, yeni tür nanokompozit malzemeler üretmek için birçok nanoboyuttaki malzemelere kıyasla ekonomik oluşu ve polimerlerin özelliklerini geliştirmesi nedeniyle büyük bir ilgi kazanmıştır. Polimer nanokompozit üretimi çalışmalarında görülmüştür ki HNT'in iç ve dış yüzeyindeki iyonlara sahip olan katmanlar sayesinde polimer zincirleri HNT'lerin iç ve dış yüzeylerinde atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) sayesinde bağlanarak yeni özellikler geliştirebilmektedir. Sonuç olarak da tübüler yapının orta iç boşluğu tamamen polimer ile bağlandıktan sonra oluşan nanokompozit, bir çekirdeğe sahip eş eksenli yapıya dönüşebilmektedir. HNT, takviye malzeme olarak termoplastik ve termoset malzeme matrislerine katılabilmekte olup polipropilen (PP), poliamid (PA), polistiren (PS), epoksi esaslı nanokompozitler, etilen propilen dien monomeri

(EPDM), stiren kauçuk ve floraelastomer (FKM) esaslı nanokompozitlerin üretimi için çalışmalar yürütülmüştür.

4.3.1. Halosyt ve polipropilen esaslı nanokompozit malzemeler

HNT, polipropilen (PP) polimerinin modifikasyonu için kullanılmaktadır. 50-300 nm boyut aralığındaki HNT, PP matris içinde iyi bir şekilde dağılabilir ve PP ile iyi bir ara faz oluşturabilmektedir. HNT'in PP içine eklenmesi sadece polimerin kristalleşme sıcaklığını geliştirmek ile kalmayıp aynı zamanda PP'nin kristalleşme oranını da arttırmaktadır. Bunun esas nedeni hızlı soğutma sırasında PP polimeri ve PP/HNT kompozitlerinde oluşan sabit, küçük kristal kürelerin oluşumudur [79, 80].

Polimer kompozitlerin özellikleri, üretilen malzemenin morfolojilerine ve kristalleşme davranışlarına bağlı olarak belirlenmektedir. Kompozit malzeme özelliklerini iyileştirmek için HNT'in yüzey özelliklerinin metil, mum yağı (tallow), bis-2-hidroksietiln ve kuvaterner amonyum (quaternary ammonium) sayesinde değiştirilmesi ile matris için uygun hale getirilmesi ve kompozit yapı üzerindeki etkilerinin incelenmesi için PP ile karıştırıldığı çalışmalar bulunmaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde HNT dolgusunun, PP içinde iyi dağıldığı ve PP ile ara faz etkileşiminin iyi derecede olduğu belirlenmiştir. DSC analizden elde edilen bilgilerde ise HNT'in bir çekirdekleştirici ajan gibi davrandığı ve PP'nin izotermal olmayan kristalleşme sıcaklığı ile kristalleşme oranını arttırdığı analiz edilmiştir [81, 82].

Ek olarak PP/HNT nanokompozit üretimlerinde PP graft maleik anhidrat (PP-g-MA) uyumlaştırıcı kullanımı ile yapılan üretim sonucunda, HNT'nin nanokompozit malzemenin termal özellikleri üzerinde de oldukça etkili olduğu rapor edilmiştir. HNT'in matris içinde neden olduğu yüzey katalitik etki PP polimerinin termal özelliklerinin iyileştirilmesini sağlamıştır.

Diğer tabakalı silikatlar ile kıyaslandığında HNT nanotüpler arasında hidrojen ve van der waals kuvvetleri etkisinde oluşan düşük ikincil etkileşimler nedeniyle polimer matrisi içinde iyi bir şekilde dağılabilmektedir. Silan, HNT'lerin polimer matrisi içinde homojen dağılımının sağlanması ve yüksek enerji depolama modülü elde edilmesi için en yaygın kullanılan organomodifikasyon ajanıdır. Silan ile yapılan yüzey işlemleri sonrasında fonksiyonelleştirilmiş dolgu ve polimer arasında geliştirilmiş ara faz tutunma arayüzeyi sağlamak mümkün olmaktadır.

HNT'in yapısındaki lümen katmanının birincil bozulma ürünleri, nanotüplerin katman bariyer özelliği ve yapılarında demir iyonu varlığına bağlı olarak PP/HNT nanokompozitlerinin aleve karşı direncini ve termal stabilite özelliğinin iyileştiği de çalışmalar ile desteklenmiştir [81-83].

4.3.2. Halosit ve poliamid esaslı nanokompozit malzemeler

Son zamanlarda PA6 nanokompozitleri, aynı polimerin mikro ölçüdeki kompozitlerine kıyasla yüksek performans sergilemesi nedeniyle araştırma çalışmalarının odağına girmiştir. Geniş aralıktaki semi-kristal polimerin fiziksel ve mekanik özellikleri polimerin morfolojisi, kristal yapısı ve kristallik derecesi ile bağlantılı olarak yorumlanır. HNT'in, PA6 nanokompozitlerin üretiminde ilgi çekici bir malzeme olarak kullanılması nedenleri aşağıdaki gibi özetlenebilmektedir:

- HNT, polimer içerisinde çekirdekleştirici ajan gibi davranır ve bu durum kristalleşmeyi hızlandırır. Araştırmalarda göstermiştir ki HNT/PA6 kompozitlerin yüzey serbest enerjisi, dolgusuz PA6 polimerininkinden yüksektir.
- Eriyik harmanlama sırasında PA6 içine eklenen HNT sonucunda elde edilen nanokompozit malzeme, mükemmel fiziksel ve mekanik özellikler sergilemektedir. PA6 matris içinde HNT'in homojen dağıtılmasına ait olan bir başka yaklaşım ise HNT'in polimere eriyik-ekstrüzyon yöntemi ile veya önceden yüksek miktarlarda polimere yüklenmiş yapılar (masterbatch) olarak matris içine yüklenmesi ile sağlanabilmektedir.
- HNT dolgu malzemesi PA6 polimerinin kristalleşme davranışlarını üzerinde önemli etkilere sahiptir. HNT, PA6/HNT nanokompozitinin kristalleşme davranışını etkileyerek 5 phr HNT eklenmesi sonucunda maksimum kristalleşme derecesinin elde edilmesi sağlanmıştır. Sunulan bilgi, HNT'in PA6 içindeki çekirdekleştirici olarak davranarak aynı zamanda kristalleşme sıcaklığını da geliştirdiği bilgisini vermektedir.
- HNT/PA6 nanokompozit yapılarında, HNT'in oranına bağlı olarak polimerin enerji depolama modülünün, çekme modülünün ve akma geriliminin iyileştiği de belirtilmektedir.
- HNT'in polimere eklenmesi ile camsı geçiş sıcaklığının, çekme dayanımının ve süneklikten kayıp olmadan charpy darbe dayanımının arttığı da gözlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda HNT dolgulu nanokompozitlerin, organokil dolgulu nanokompozitlere göre çekme özelliklerinin ve çekme dayanımının geliştirilmesinde etkili olmanın yanında enerji depolama modülünün artırılmasında da öne çıkan özellikler sergilediği gösterilmiştir. Özelliklerinin en sık karşılaştırıldığı katmanlı montmorillonit ile üretilen nanokompozit polimerlere göre HNT nanokompozitler, daha yüksek direngenlik özelliğine sahiptir. Sonuç olarak dolgunsuz PA6 malzemelerine göre geliştirilmiş çekme özellikleri sağlamanın yanında aynı zamanda kompozitin daha iyi termokimyasal davranışlar sergilemesine de destek olmaktadır [84-88].

4.3.3. Halosit ve stiren kauçuk nanokompozit malzemeler

Son zamanlarda HNT, polimerlerin takviyelenerek güçlendirmesi için oldukça dikkat çekici hale gelmiş ve PA, doğal kauçuk, epoksi reçine, PP gibi polimerlerin matris olarak kullanıldığı çalışmalar yürütülerek benzersiz özelliklere sahip nanokompozit malzemelerin üretimine imkan sağlandığı görülmüştür.

xSBR (karbonlaştırılmış stiren-bütadien kauçuk) kauçuğu, hidrojen bağlarının oluşumuna katkı sağlayan zincir yapısı ile üzerindeki birçok karboksil grup ile stiren, bütadiyen ve akrilik asitin bir kopolimeridir. HNT ve xSBR esaslı nanokompozitler ise hidrojen bağlarının oluşumuna imkan sağlayan polimer zincir yapısı sayesinde geliştirilmiş ara faz etkileşimlerine bağlı olarak HNT dolgu malzemesinin polimer yapısına tutunabilmesini mümkün hale getirip kompozit malzemeler kolaylıkla üretilmektedirler. Ayrıca yapılan çalışmalarda da göstermiştir ki HNT eklenmiş olan xSBR nanokompozit yapıları, çapraz bağlanma reaksiyonu olan vulkanizasyonu da etkilemekte olup düşük miktardaki HNT vulkanizasyon reaksiyonun yavaşlamasına neden olmaktadır. HNT'in eklenmesi ile mekanik özellikler olan modül, sertlik gibi özelliklerin önemli miktarda gelişmesi sağlamaktadır. HNT'in elastomer polimer özelliklerini önemli derecede iyileştirmesi arkasındaki ana nedenin hidrojen bağları sayesinde oluşturulan güçlü ara faz etkileşimleri ve koagülasyon prosesi olduğu belirtilebilmesi mümkündür [79].

4.4. HNT Takviyeli Polimer Nanokompozit Üretimini Etkileyen Faktörler

Nanodolguların polimer matris içerisindeki proses edilebilirliği, nanomalzemenin yapısal özelliklerine bağlı olarak farklı özellikler sergileyebilmektedir. İlk olarak

HNT yapısından kaynaklı zayıf t p-tüp etkileşimine bağlı olarak kayma kuvveti etkisinde, polimer içerisinde t p ler yapıların dağılımı kolaylaştığından bahsetmek uygun olacaktır. Ayrıca HNT'in yüzeyindeki hidrofillik gruplar ve küçük boyutlarına bağlı olarak ultrasonik işlemeler, mekanik karıştırma ile su içerisindeki dağılımı da kolaylaştırmaktadır.

İkinci etki ise HNT'in, matris polimerlerin eriyik ve solüsyon viskozitesini, yüksek oranlarda polimer sistemine eklenmesine rağmen bile kontrol edilebilir miktarlarda etkilemesidir. Böylelikle üretilen kompozit, dolgunsuz polimer prosesi ile benzer koşullarda proses edilebilmeye izin vermektedir.    nc  nokta ise farklı polimer türleri içinde HNT çekirdekleştirici ajan olarak görev yapabilmektedir. HNT eklenmesi ile polimerin kristalleşme hızı arttırarak iyileşmiş malzeme özellikleri ile eklenmediği sistemlere benzer proses koşulları ile işleme imkanı sağlamaktadır. Son olarak ise HNT yapılarının uygun etki oranları (uzunluk/çap oranı- aspect ratio) ve polimer ile yakın yoğunluklarına bağlı olarak polimer eriyik ve solüsyonlarının akışkanlık özelliğini de proses edilebilirliği kolaylaştıracak yönde bir eğilim ile geliştirdiği görülmektedir. Dolgunun polimer akışı ile benzer yönde akışı, t p ler yapıların yönlenmesine ve buna bağlı performanslarının iyileşmesine de katkı sağlamaktadır.

4.5. HNT Takviyeli Polimer Nanokompozitlerin  zellikleri

4.5.1. Mekanik  zelliklerin iyileştirilmesi

Doğal tübüler morfoloji, nanoboyutta çap ölçüsü, yüksek boy/çap oranı ve HNT'in i  ve dış yüzeyleri arasındaki farklı kimyasal yapılarına bağlı parametreler nedeniyle polimer yapıların içinde takviye malzeme olarak özelliklerin araştırılmasında dikkat çekici bir malzeme olmuştur [64]. Geliştirilmiş mekanik özellikler kompozitin maruz kaldığı yükün, etkili bir şekilde polimer matrinden t p ler yapılara transfer edilmesi mümkün olmuştur. Yayınlanan çalışmalarda ise mekanik özelliklerin iyileşmesinde polimer içine eklenen t p ler yapı miktarının, matris içindeki dağılımının ve ara faz etkilişiminin etkileri incelenmiştir.

4.5.2. HNT miktarının etkisi

HNT'in polimer matris içine eklenme miktarı, polimer nanokompozitin mekanik davranışları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. PA6-HNT nanokompozit yapısında polimerin %30 HNT eklenmiş nanokompozit halinin çekme modül değerinin, dolgusuz PA6'ya göre 2 katı değerine ulaştığı analiz edilmiştir [84]. Benzer şekilde karboksil edilmiş stiren bütadien kauçuk içine 5 phr HNT eklenmesi ile 100% uzama değerindeki modül değerinin ve bunun yanında polimer sertliğinin de arttığı gözlenmiştir [89]. Ağırlıkça %2,3 HNT'nin epoksi yapıya eklenmesi sonucunda ise darbe dayanımının 4 kata kadar ($0,54 \text{ kJ/m}^2$ dolgusuz epoksi, $2,77 \text{ kJ/m}^2$ naokompozit yapı) artmasına ek olarak eğme özelliklerinin de iyileştiği belirlenmiştir [90].

4.5.3. Polimer matris içindeki dağılılabilirlik

HNT'in polimer içerisindeki homojen dağılımı ve dağılma derecesi, nihai nanokompozitin mekanik özelliklerini belirleyen önemli bir faktördür. Kümeleşmiş HNT yapıları, polimer yapı içerisinde gerilim konsantrasyonu yüksek yerler oluşturmakta olup malzeme üzerinde bu noktalardan hasarlar oluşmaktadır. HNT polimer matrise düşük oranlarda eklendiğinde daha iyi dağılımlar elde edilirken yüksek oranlarda homojen dağılımlar elde etmek oldukça zor bir iştir [91]. Bu nedenle yüksek oranlarda HNT eklenmesi, matris içindeki iyi dağılımı engellemektedir.

Tübüler yapıların dağılımının iyileştirilmesi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Kauçuk işlemi cihazı olan dönen açık mil ve birbirine bağlı bir grup işlemler ile yapılan homojenizasyon işlemi, özellikle epoksi matris içindeki HNT kümeleşmelerinin boyutlarının küçültülmesi için etkili olarak mekanik özelliklerin iyileşmesini desteklemektedir [92]. Yüzeyi modifiye edilmiş HNT'lerin ve sistem içinde uyumlaştırıcı kullanılması ile ise EPDM içerisindeki dolgu dağılımı iyileştirmiştir [93]. Araştırmalar sırasında ayrıca görülmüştür ki yüzeyi modifiye edilmiş HNT'in matris içindeki iyi dağılımı sonucunda polyester nanokompozit yapısındaki yüzey sürtünme katsayısı değeri, yüzeyi modifiye edilmemiş HNT nanokompozit yapısına göre daha düşük olmaktadır [94].

4.5.4. Ara faz oluşumu ve bağlanması

HNT ve polimer arasındaki ara faz bağlanmaları, nanokompozit yapının mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için kritik bir faktördür. HNT, iç yüzeyindeki H- bağ etkileşimleri sayesinde polar polimerler ile polar absorpsiyon yapma eğilimine sahiptir. Bu nedenle HNT-polar polimer arasındaki ara faz oluşumu genellikle malzeme özelliklerin iyileşmesini sağlayıcı yöndedir [95]. Ancak ara faz etkileşiminin oluşması HNT-non-polar polimer nanokompozit yapılarda istenilen özelliklerin sağlanması için çeşitli yöntemler ile tetiklenmelidir. Aksi halde polimer matris ve HNT arasında oluşacak polarite farkından kaynaklı olarak HNT miktarının artması ile orantılı olarak polimer özellikleri de kötüleşecektir.

İlk yöntem olarak HNT yüzeyinin ön işleme ile silanlanması veya polimer ile modifikasyon yapılarak HNT'in yüzey polaritesi ve kimyası değiştirilebilir ve sonuç olarak da ara faz etkileşimlerinin artması sağlanır. Diğer bir alternatif metot ise nanokompozit üretimine uyumlaştırıcı eklenmesi ile iyileştirme sağlanmasıdır [96].

Üçüncü yöntem ise elektron transferi sağlayan katkılar kullanarak HNT'lerin non-polar polimerlere ara faz bağlanmalarının arttırılmasına dayanmaktadır.

HNT yapıları üç ana nedene bağlı olarak polimerlerin termal stabilitesini arttırmaktadır. Birinci neden tüpüler yapıların yaklaşık 400°C'de bozulmaya başlaması nedeniyle polimerlerden daha yüksek termal stabiliteye sahip olmasına bağlı olarak HNT eklenen polimerlerin termal stabilitesi artmaktadır. İkinci neden iyi dağılmış HNT yapılarının, termal stabiliteyi geliştirerek kütle ve ısı transferine karşı bariyer etki oluşturmalarıdır. Üçüncüsü ise polimer zincirlerinin ve bozulma ürünlerinin HNT yapısındaki lümenlere girmesi ile nanokompozit yapının kütle transferini zorlaştırması ile termal stabilitesinin geliştirilmesidir. Bunlara ek olarak da polimer-dolgu arasındaki ara fazın gelişmesine bağlı kütle ve ısı transferi zorlaşmakta böylelikle termal stabilite artmaktadır.

4.5.5. Polimerin kristalleşme davranışı

Genel olarak HNT'lerin matris içinde heterojen çekirdekleştirici ajan olarak görev yapmasına bağlı olarak polimerlerin kristalleşme kinetiğini ciddi olarak değiştirmektedir. Heterojen çekirlenme, kristalleşme oranını arttırmaktadır. Sonuç olarak da artmış kristalleşme sıcaklıkları, daha ince küresel yapıların ve yüksek

kristalleşme oranı ile kristalleşmenin kolaylaşmasını sağlayan düşük aktivasyon enerjisi gibi özelliklerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Polimerin kristalleşme davranışlarındaki bu değişimler, HNT'in yapısal karakteristiğinden ve nanokompozit yapıdaki ara faz etkileşimlerinden meydana gelmektedir.

4.5.6. Alev geciktirme özelliği

Birçok inorganik nanopartikül yapısına benzer olarak HNT, hedef malzemenin yüzeyinde termal olarak stabil olan bir katman oluşturarak malzemenin alev geciktirme özelliğinin etkili bir şekilde iyileşmesi için kullanılabilir. HNT'in tübüler yapısının sağladığı bir avantaj olarak ise termal bozulma ürünlerinin, oksijen ve alev ile ilişkisini keserek kütle transferinin engellenmesi sonucunda alev geciktirme özelliğinin önemli derecede artmasını sağlayan boyutlandırılmış, ağ yapılarının oluşmasına da imkan sağladığı görülmüştür. Tüm bunlara ek olarak ise diğer inorganik dolgularda olduğu gibi HNT'lerin yüzey asitliğinin katalizör etki yapmasından kaynaklı polimer yüzeyinde koruyucu bir kaplama katmanı oluşabilmekte ve böylelikle ısı salınım oranlarını (heat release rate (HRR)) düşerek uygun şartlar sağlandığında alev gecikme özelliği iyileşebilmektedir [97].



5. MALZEME VE YÖNTEM

5.1. Kullanılan Malzemeler

5.1.1. Polimerler

Yürütülen çalışmalar için iki farklı polimer matrisine sahip kompozitlerin üretimi yapılarak ortak termoplastik faz olarak homo-polimer yapısındaki Borealis® (Avusturya) HE 125MO olarak adlandırılan polipropilen kullanılmış olup elastomer faz olarak ise doymuş yapılı stirenik blok kopolimer olarak TSRC® (Tayvan) Taipol 6151 stiren-etilen-bütillen-stiren (SEBS) kopolimeri kullanılmıştır. Polipropilen ve SEBS'e ait özellikler çizelge 5.1. ve çizelge 5.2. içinde sırasıyla paylaşılmıştır.

Çizelge 5.1 : Polipropilen polimer malzeme özellikleri.

Karakteristik Özellik	Birim	Değer	Standart
Fiziksel Özellik			
Yoğunluk	g/cm ³	0.91	ISO 1183
Eriyik Akış İndeksi	g/10 dk	12	ISO 1133 (230°C/2,16 kg)
Sertlik	R-skala	100	ISO 2039-2
Mekanik Özellikler			
Çekme Modülü	MPa	1.550	ISO 527-2 (1mm/dk)
Çekme Gerilimi	MPa	34.5	ISO 527-2
Çekme Gerinimi	%	9	(50 mm/dk)
Charpy Darbe Dayanımı, çentikli (23°C)	kJ/m ²	3.5	ISO 179/1eA
Termal Özellikler			
Isıl Eğilme Sıcaklığı	°C	88	ISO 75-2 (0,45 H/mm2)*

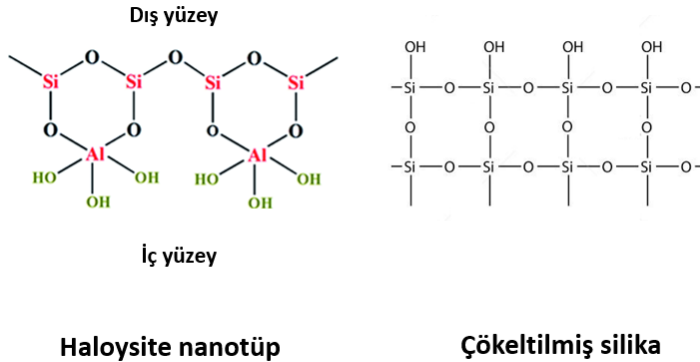
Çizelge 5.2 : SEBS polimer malzeme özellikleri.

Polimer Özellikleri	Birim	Değer	Standart
Polimer yapısı	-	Lineer	-
Stiren Miktarı	%	31/34	TPPC-13*
Uçucu Miktarı	%	mak.s. 0.5	TPFP-01*
Kül Miktarı	%	Maks. 0.5	ISO 247
Yoğunluk	g/cm ³	0.91	ISO 1183
Yağ İçeriği	phr	0	TPFP-09*
Çekme Dayanımı	MPa	>20	ISO 37
Çekme Uzaması	%	>500	
Sertlik	Shore A	76	ISO 868

*Üretici firmanın test metoduna göre belirtilen özelliklerdir.

5.1.2. Mineral dolgu malzemeler

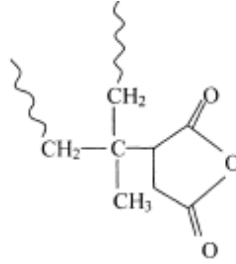
Termoplastik kompozit malzemelerin üretiminde Eczacıbaşı Esan[®] Bandırma madeni üretimi haloysit nanotüp ve aynı dolgu malzemesinin organosilan ile yüzey modifikasyonu yapılmış hali kullanılmıştır. Termoplastik elastomer üretiminde ise Eczacıbaşı Esan[®] haloysit nanotüplerin kullanımı yanında elastomer sektöründe yaygın olarak kullanılan Evonik[®] VN3 ticari isimli çökeltilmiş silika ile kıyaslamasının yapılabilmesi için farklı bir nano boyutlu küresel dolgu malzemesi kullanılmıştır. Aşağıdaki şekil 5.1.'de dolgu malzemelerinin kimyasal yapıları paylaşılmıştır.



Şekil 5.1 : Dolgu malzemelerinin kimyasal yapıları.

5.1.3. Uyumlaştırıcı ve plastifiyan

Çalışmada Bondyram® 1001 polipropilen graft maleik anhidrat (PP-g-MA) uyumlaştırıcı ajan olarak kullanılmıştır. Yapı içindeki maleik anhidrat grup hidroksik ve amin gruplar ile reaksiyona girerek anhidratın polar yapısı, polimer matris içinde uyumsuzluk oluşturan silikat yüzeylere tutunarak uyumlu bir faz oluşmasını sağlamaktadır. PP-g-MA'nın kimyasal yapısı şekil 5.2. ve özellikleri de çizelge 5.3. içinde paylaşılmaktadır.



Şekil 5.2 : Polipropilen graft maleik anhidrat kimyasal yapısı.

Çizelge 5.3 : Uyumlaştırıcı karakteristik özellikleri.

Özellikler	Birim	Değer	Standart
Eriyik Akış İndeksi	g/10 dk	100	ISO 1133 (190°C, 2.16 Kg)
Maleik Anhidrat İçeriği	%	1	FTIR
Young Modülü	MPa	991	ISO 527
Çekme Dayanımı	MPa	32	ISO 527
Kırılmadaki Uzama	%	506	ISO 527
Yoğunluk	g/cm ³	0.90	ISO 1183
Erime Sıcaklığı	°C	160	DSC

TPE üretiminde plastifiyan olarak Nynas® firmasına ait olan Nyltex 840 ticari isimli parafinik yağ kullanımı gerçekleştirilmiştir. Plastifiyan olarak parafinik yağ özellikleri aşağıdaki çizelge 5.4.'te paylaşılmaktadır.

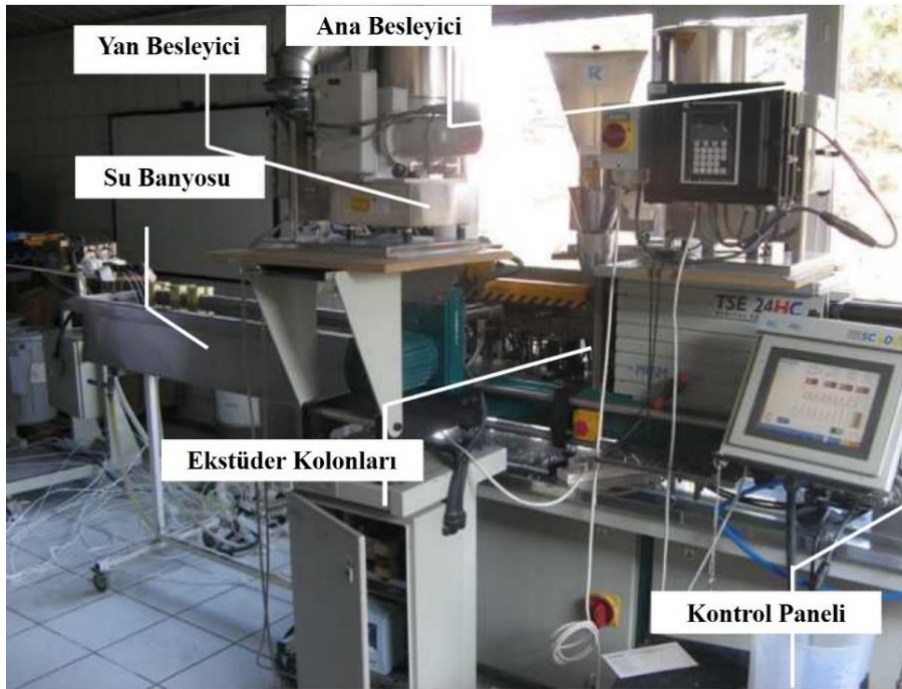
Çizelge 5.4 : Proses yağı özellikleri.

Özellik	Birim	Değer	Standart
Yoğunluk	Kg/lit	0.924	ASTM D-4052 (15°C)
Viskozite	mm ² /s	361	ASTM D-445 (40°C)
Viskozite	mm ² /s	18	ASTM D-445 (100°C)
Hidrokarbon Tür ve Miktarı			ASTM D-2140
Aromatik karbon	%	12	
Naftenik karbon	%	35	
Parafinik karbon	%	53	

5.2. Test Numunelerinin Üretimi

5.2.1. Çift vidalı ekstrüder

Kompozit malzeme üretimleri intermesh vida yapısındaki çift vidalı ekstrüder kullanımı ile sağlanmıştır. 24 mm vida çapı ile 28:1 uzunluk/çap oranındaki PRISM TSE 24 HC (şekil 5.3.) çift vidalı ekstrüder ile polimer kompozitlerin üretim prosesi gerçekleştirilmiştir. Ekstrüder modeline bağlı olan cihaz özellikleri aşağıda çizelge 5.5. içinde verilmiştir.



Şekil 5.3 : Prism TSE 24 HC 28:1 ekstrüder.

Çizelge 5.5 : Ekstrüder teknik özellikleri.

Prism TSE 24 HC 28:1	Birim	Değer
Kolon delik çapı	mm	24
Vida çapı	mm	23.6
Kanal derinliği	mm	5.15
Maks. vida hızı	rpm	1000
Maks. vida hızındaki güç	kW	9.0
Maks. Tork	Nm	43
Kolon bölgesi	Adet	7
Ekstrüder boyutları	cm (uzunluk x genişlik x yükseklik)	165x60x135

Prism TSE 24 HC ekstrüder 7 farklı sıcaklık kolon bölgesine sahip olup her bir kolon ısı kontrollü olarak ısıtılmaktadır. 3, 5 ve 7. kolonlar üzerinde kolon içindeki karışımın eriyik sıcaklığını ölçmek için ısı ölçer bulunmaktadır. Polimer malzemelerin ekstrüder içine ilk beslendiği yere ağız bölgesi denilmekte olup ekstrüder vidası tarafından uygulanan tork kuvveti etkisinde malzemenin eriyerek diğer kolonlara doğru hareket ettirilmesi sayesinde proses gerçekleştirilmektedir. 6. kolon gaz çıkış bölgesi olup proses sırasında oluşan gaz buradan dışarı atılır veya vakumlanır. Ekstrüder üzerinde, matris polimerinin ekstrüder içine beslenmesini sağlayan ana besleyici ünitesi ve dolguların beslenmesini sağlayan yan besleyici olmak üzere farklı besleme üniteleri bulunmaktadır. Besleme üniteleri de K-tron gravimetrik besleyiciler olup kendi yazılımları ile kontrol edilmektedir.

5.2.2. Polimer kompozit malzeme üretim parametreleri

Çalışma içerisindeki termoplastik ve termoplastik elastomer olmak üzere iki farklı tür polimer matrise sahip malzemenin üretimi yapılmıştır. Bu malzemelerin yapılarından kaynaklı olarak üretim yöntemlerinde de farklılıklar bulunmaktadır. Aşağıda test için gerekli numunelerin kalıplanmasında kullanılan enjeksiyon kalıplama cihazı ile uygulanan prosese ait olan kısım özetlenmiştir.

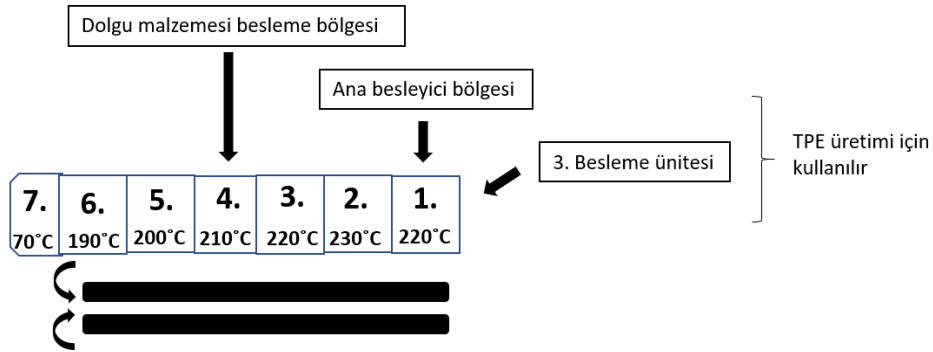
HNT-PP termoplastik kompozit malzemelerin üretiminde, yüksek kayma kuvvetlerinin oluşumu için yoğurma ve malzemelerin ileri gidiş hareketinin yoğunlaşmasını sağlayacak çoklu blok tasarımıdaki bir vida kullanılmış ve böylelikle dolgu malzemesinin polimer içinde etkili olarak dağıtılması sağlanmaya çalışılmıştır. Burada 1. bölgeden beslenen PP polimeri veya uyumlaştırıcı olan PP-g-MA, kolonlar içerisinde eriyerek harmanlanırken 4. kolon bölgesinden HNT dolgusu polimer içine eklenmektedir. Çıkış ağzına kadar yapılan karıştırma sonucunda filament halindeki polimerden granül üretmek için polimer, su banyosu ardında kesme bıçaklarına taşınmaktadır. Üretim sırasında sabit olarak 200 devir/dk vida dönüş hızı uygulanmakta olup polimerin bozulmasına izin vermeden eriyik faz oluşmasını sağlayacak kolonların sıcaklık aralığı da 70°-230°C aralığında ayarlanmıştır.

HNT-TPE kompozit malzemelerin elde edilmesinde ise ekstrüder prosesi öncesinde SEBS ve yağ'ın birbirleri içine iyi emilimi ve ekstrüder prosesi sırasında malzeme topaklaşmasına neden olmaması için bir ön mekanik karıştırma yapılarak katı ve sıvı fazın tek bir faz haline gelmesi sağlanmıştır. Ekstrüder ile TPE üretiminde ise düşük kayma kuvvetlerinin etkili olduğu yoğurma bloklarının diziliminin zayıf olduğu bir vida tasarımı kullanılarak ekstrüder prosesi gerçekleştirilmiştir. Bu tasarım sayesinde viskozitesi oldukça düşük olan SEBS ve yağ fazlarının moleküler olarak zarar görmesi engellenerek doğru koşullarda kompozit malzemenin üretilmesi mümkün olmaktadır. Ekstrüderin, proses sırasında sıcaklıkları 70°-230°C aralığında ayarlanarak ana besleme ünitesinden beslenen PP ile birlikte üçüncü bir besleme ünitesi olan ve ana besleme ünitesi ile aynı kolon girişine sahip olan üniteden ise SEBS-yağ karışımı beslenmektedir. PP'nin erimesi ile 4. bölgedeki yan besleyici ünitesinden HNT ve silikanın polimer içine eklenmesi ve filamentin su banyosundan geçirilerek soğutulması ardından granül üretilmesi ile enjeksiyon kalıplama için uygun malzeme üretimi tamamlanmıştır. Ekstrüder üzerindeki bölgelerin sıcaklık profili ve besleme üniteleri şekil 5.4.'de de gösterilmektedir.

Ekstrüder ile üretim sırasında birçok farklı polimer malzemesinin ve dolgunun farklı oranlardaki bileşimlerinin sağlanması için besleyici üniteler üzerindeki kontrol yazılımları sayesinde grametrik malzeme besleme miktarı ayarlanması yapılmıştır. Proses sırasında üretilen kompozit malzeme formülleri ise aşağıdaki çizelge 5.6.'de verilmiştir.

Çizelge 5.6 : Deneysel üretilen nanokompozit formülleri.

Kompozit Malzeme Bileşimleri					
Termoplastik Nanokompozit					
Bileşim No.	PP (%)	PP-g-MA (%)	HNT (phr)	M-HNT (phr)	
Ticari PP	100	-	-	-	
1	100	-	5	-	
2	100	-	10	-	
3	100	-	20	-	
4	95	5	5	-	
5	95	5	10	-	
6	95	5	20	-	
7	100	-	-	5	
8	100	-	-	10	
9	100	-	-	20	
10	95	5	-	5	
11	95	5	-	10	
12	95	5	-	20	
Termoplastik Elastomer Nanokompozit					
Bileşim No.	SEBS (phr)	Yağ (phr)	Ticari PP (phr)	Dolgu (phr)	Dolgu Türü
1	100	80	20	-	-
2	100	80	30	-	-
3	100	80	40	-	-
4	100	80	20	10	
5	100	80	20	20	Halloysit
6	100	80	20	30	
7	100	80	20	10	
8	100	80	20	20	Silika
9	100	80	20	30	

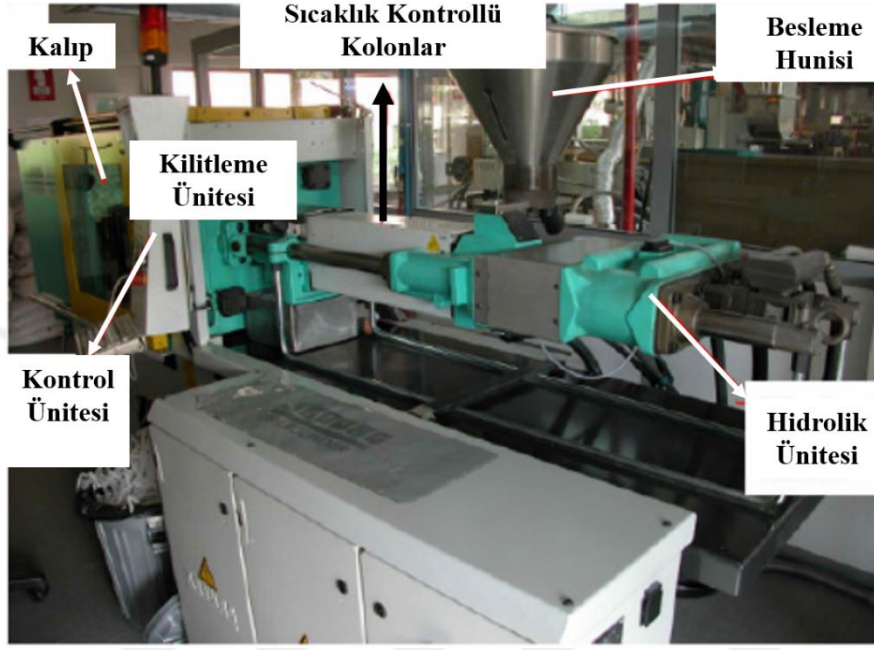


Şekil 5.4 : Ekstrüder çalışma sıcaklıkları ve kullanılan besleme üniteleri.

5.2.3. Enjeksiyon kalıplama

Enjeksiyon kalıplama, sıcaklık etkisinde eriyen polimerlerin, bir itici güç etkisinde şekli verilmek istenen kapalı kalıp boşluğuna doldurulması ve ardından kalıp içinde

soğutularak şekillendirilmesi prosesi olarak tanımlanmaktadır. Proses, sıcaklık ile eriyik forma sahip olan malzemelerin şekillendirilmesi için seri üretim ve prototip üretme uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Enjeksiyon cihazı kalıp, kilitleme ünitesi ve enjeksiyon ünitesi gibi üç ana alandan oluşmaktadır (şekil 5.5.).



Şekil 5.5 : Arburg Allrounder 320C enjeksiyon makinesi.

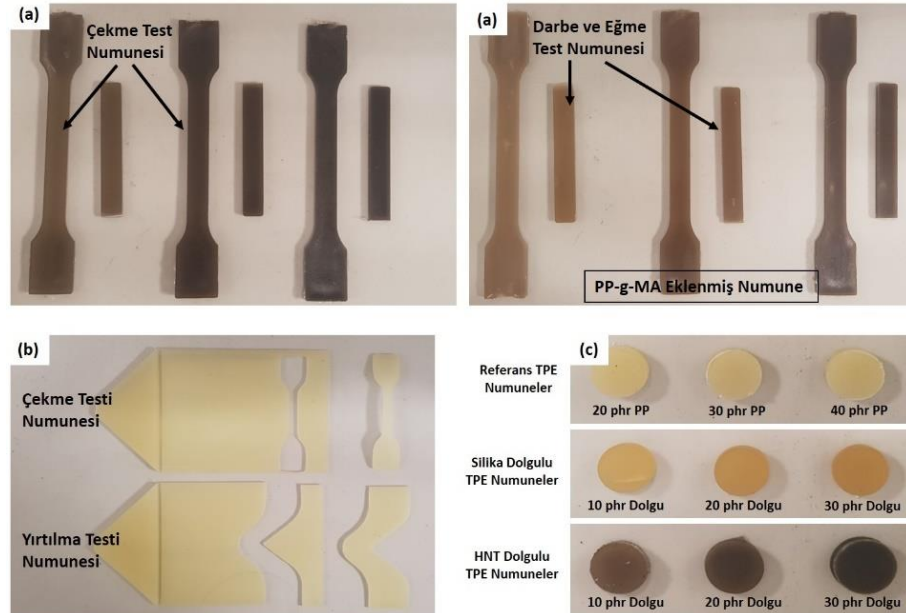
Kilitleme ünitesi, eriyik malzemenin enjeksiyonu ve soğuma sırasında basınç altındaki kalıbın ve metal parçaların kapalı tutulması ve güvenlik için tasarımı yapılan bir alandır. Enjeksiyon ünitesi ise besleme hunisi, sıcaklık kontrollü kolonların, enjeksiyon vidasının ve motor aksanlarının bulunduğu bölge olmaktadır. Kalıbın bulunduğu kısım ise eriyik polimerin soğuma ile beraber istediği şekle getirildiği cihaz kısmıdır. Enjeksiyon prosesi, besleme hunisine doldurulan polimer granüllerin hareket etmekte olan vidaya düşerek buradan ileri hareket ile beraber sıcaklığın etkisinde erime eğilimi göstermesi sonucu gerçekleşmektedir. Eriyik formdaki malzeme, enjeksiyon vidasının çıkış ağzına geldiğinde kalıp boşluğuna enjekte edilerek yüksek basınç altında optimize edilen süreler için kapalı kalıpta bekletilir. Polimer enjeksiyon süresinin bitmesi ardından kalıp kapalı kalarak eriyik polimerin sıcaklığının düşmesi ve katı faza geçerek şekillendirilmesi sağlanır. Soğumanın tamamlanması ile kalıp açılır ve iticiler yardımcı ile şekillendirilmiş polimer kalıptan çıkarılır. Proses sıcaklıkları da enjeksiyon kolonları 215°C-230°C arası sıcaklıklara ayarlanarak basınç değeri de 1000 bar değere getirilmektedir. İşlem

sırasında kalıp sıcaklığı, soğutucu yardımı ile 23°C olarak sabit tutulmaktadır. Cihaz özellikleri ise aşağıdaki çizelge 5.7.'de özetlenerek paylaşılmıştır.

Çizelge 5.7 : Arburg Allrounder 320C enjeksiyon makinesi özellikleri.

Özellik	Birim	Değer
Vida Çapı	mm	30
Maks. Enjeksiyon basıncı	bar	2000
Maks. Hacimsel Yer değiştirme	cm ³	144
Hidrolik Motor Gücü	W	1500
Maks. Kilitleme Kuvveti	ton	50
Maks. Vida Hızı	devir/dk	154
Vida Geri Basıncı	bar	350

Arburg Allrounder 320C enjeksiyon cihazı kullanılarak termoplastik malzemeler için çekme, eğme ve darbe dayanımı test numunelerinin hazırlanması sağlanırken termoplastik elastomer malzemeler için ise çekme, yırtılma dayanımı, sertlik ve aşınma için gerekli numunelerin hazırlanması için kullanılacak olan 2 mm ve 6 mm kalınlıklardaki levha plakaların basımı sağlanmaktadır. Şekil 5.6. içinde de her iki polimerin testleri için numunelerin hazırlanmış görselleri bulunmaktadır.



Şekil 5.6 : a) Termoplastik polimer kompozit malzemeler için hazırlanan çekme, eğme ve darbe test çubukları; b) termoplastik elastomer malzeme testleri için 2 mm plakalardan hazırlanan çekme, yırtılma numunesi ile c) 6 mm plakadan hazırlanan sertlik, aşınma test numuneleri.

Enjeksiyon ile üretimi gerçekleşen test numunelerinin, soğuma ile kristalleşme davranışını tamamlayabilmesi için kalıptan çıkarıldıktan sonra oda koşullarında termoplastik malzemeler için 48 saat, TPE malzemeler için 24 saat boyunca bekleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

5.3. Karakterizasyon Testleri

5.3.1. Fiziksel özellik testleri

5.3.1.1. Yoğunluk ölçümü

Numunelerin yoğunluk ölçümü ISO 2781 standartı takip edilerek yapılmaktadır. Deney için her numuneden 2,5 gramdan az olmamak üzere 3 numune hazırlanarak tekrarlı ölçüm yapılmaktadır. Test sırasında numunelerin ilk havadaki ağırlığı ardından da Arşimet kanunları esas alınarak suyun kaldırma kuvvetinden yararlanılarak suyun içindeki ağırlık değerleri kayıt edilmektedir. Alınan ölçümler, gerekli yoğunluk hesaplamasının yapılabilmesi için aşağıdaki denklem 5.1. kullanılarak belirlenmektedir.

$$\text{Yoğunluk gr/cm}^3 = M1 \times QF / (M1 - M2) \quad (5.1.)$$

M1: Numunenin havadaki ağırlığı, g

M2: Numunenin su içindeki ağırlığı, g

QF: Suyun deneme sıcaklığındaki yoğunluğu, gr/cm³

5.3.1.2. Sertlik ölçümü

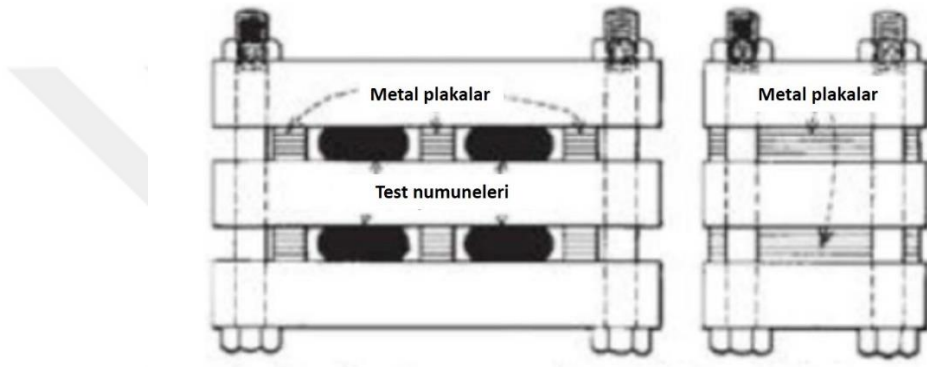
Test, ISO 7619-1 standartı takip edilerek termoplastik elastomer malzemeler için uygulanmaktadır. Termoplastik kompozitlerdeki sertlik değeri, polimer özellikleri üzerinde önemli farklılıklar oluşturup malzeme özelliklerini etkileyecek sonuçlar ortaya çıkarmaz iken termoset kauçuklar ve termoplastik elastomer malzemelerin özelliklerinin tayin edilmesinde oldukça etkili bir parametredir.

Standart içinde tanımlanan sertlik ölçüm numuneleri en az 6 mm kalınlığında ve 30 mm çapında olmalıdır. Deneyin aynı malzemeye ait 3 farklı numuneden ve her numuneden 3 ölçüm alınarak sağlanması gerekmektedir. Testin yapılması için kullanılan cihaz bir tür durometre olup elastomer malzemeler gibi yumuşak

malzemeler için shore A skalası, plastikler gibi sert malzemeler için ise shore D skalası ile ölçüm yapılmaktadır.

5.3.1.3. Baskı altında kalıcı deformasyon özelliğinin ölçülmesi

Elastomer malzemelerin basma altındaki kalıcı deformasyonu, kalıcı ezilme deformasyonu sağlayan aparatlar aracılığıyla ISO 815 standardının takip edilmesi ile ölçülmektedir. Kalıcı deformasyon sağlayan aparatlar, numunelerin yerleştirildiği yüzeyi düz olan alt ve üst olmak üzere iki parça halindeki çelik plakadan oluşmaktadır. Testin şematik gösterimi aşağıdaki şekil 5.7.'de paylaşılmıştır.



Şekil 5.7 : Baskı altında kalıcı deformasyon uygulaması sağlayan test aparatları.

Numunelerin ilk kalınlık ölçüleri alınır (t_0) ve iki çelik plaka aralığı %25 ezilme sağlayacak şekilde ayarlanır (t_n). Ardından çelik plakalar arasına şekil 5.7.'de görüldüğü gibi numuneler yerleştirilir ve 23°C 22 saat test koşullamasına bırakılır. Testin sonlandırılması için 22 saat sonra uygulanan basma kuvvetinin kaldırılması ve yineden numune kalınlık ölçümünü almak için 30-45 dakika sürenin geçmesi beklenir. Bu süre sonunda numunenin tekrar kalınlığı ölçülerek baskıya maruz kaldığında ne kadar kalınlık kaybına uğrayacağı belirleniyor (t_1). Hesaplamalar aşağıdaki denklem 5.2. kullanılarak gerçekleştirilir.

$$CA = [(t_0 - t_1) / (t_0 - t_n)] \times 100 \quad (5.2.)$$

CA = Test sonrası hesaplanan kalıcı deformasyon değeri

t_0 = Numunenin ilk kalınlığı

t_1 = Numunenin test sonrası kalınlığı

t_n = metal kalıplar arasında numuneye verilen kalınlılık ($t_0 \times 0.7$)

5.3.2. Mekanik özelliklerin incelenmesi

Çalışma içerisinde iki farklı polimer matrisinden üretilmiş olan nanokompozit malzemelerin ait oldukları malzeme grubuna bağlı olarak mekanik testleri gerçekleştirilmiştir. Termoplastik kompozitlerde, HNT'in yüzey modifikasyonu ve modifikasyonun olmadığı durumlara ek olarak uyumlaştırıcı etkisinin kompozit malzeme içindeki etkileri çekme, eğme ve darbe özelliklerinin analiz edilmesi ile incelenirken termoplastik elastomer kompozit malzemelerde ise HNT'in, kauçuk sektöründe yaygın olarak kullanılan diğer dolgu malzemesi olan silika ile kıyaslanması çekme ve yorulma özelliklerinin incelenmesi ile sağlanmıştır.

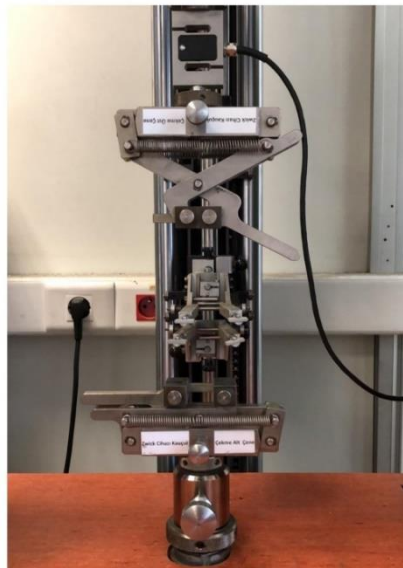
5.3.2.1. Çekme özelliklerinin belirlenmesi

Çekme testi, universal Zwick Z020 çekme cihazı kullanılarak ISO 37 standartının takip edilmesi ile termoplastik numuneler için 20 kN yük ve 2.5 kN ile de termoplastik elastomerler malzemeler için 2.5 kN yük ile gerçekleştirilmektedir. Cihaz üzerinde malzemelerin kuvvet karşısında gösterdikleri uzama değerlerinin takibi uzama göstergesi ekstensometre (genleşme ölçer) ile sağlanmaktadır. Termoplastik ve termoplastik elastomer (TPE) malzemelerin çekme özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan test aparatları birbirinden farklı olup şekil 5.8. içinde gösterilmektedir.

Termoplastik Malzemeler Test Çenesi
-Çekme Testi-



Elastomer Malzemeler Test Çenesi
-Çekme Testi-
-Yırtılma Testi-



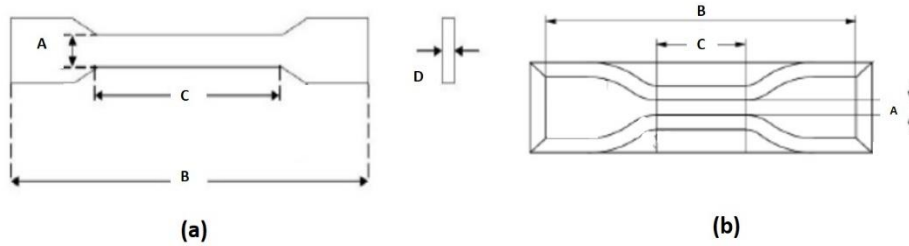
Şekil 5.8 : Mekanik test cihazı.

Malzemelerin uzama miktarlarının belirlenmesi için kullanılan test aparatı olan ekstensometrenin devre dışı bırakılması ile aynı cihaz ile universal standartlara uygun olarak TPE malzemeler için yırtılma dayanımı ölçümü analizi yapılmıştır. Enjeksiyon kalıplama sonrası hazırlanan test numuneleri önceki bölümde bulunan şekil 5.6.'da paylaşılmıştır.

Deney sırasında çekme test hızları termoplastik malzemelerin için 50 mm/dk iken TPE malzemeler için 500 mm/dk olarak uygulanmaktadır. Testler $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve %50 nemlilik koşullarında gerçekleştirilmektedir. Test numunelerinin boyutsal ölçüleri çizelge 5.8. içinde ve şematik gösterimleri şekil 4.9. içinde verilmektedir.

Çizelge 5.8 : Çekme özelliklerinin analizinde kullanılan numunelerinin ölçüleri.

Simge	Tanımlama	Termoplastik	Termoplastik Elastomer
		Değer (mm)	Değer (mm)
A	Dar bölge genişliği	4	6 ± 0.4
B	Numune uzunluğu	75	75
C	Deney bölgesi uzunluğu	30	25 ± 2
D	Kalınlık	>2	2 ± 0.2

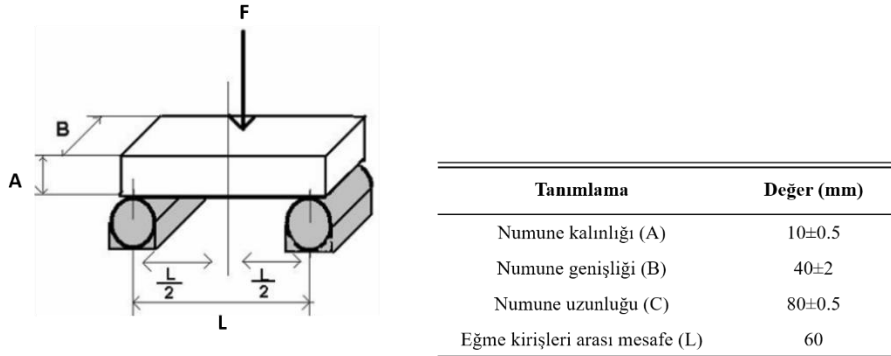


Şekil 5.9: a) Termoplastik malzeme test numunesi, b) termoplastik elastomer malzeme test numunesi.

5.3.2.2. Eğme özelliklerinin belirlenmesi

Termoplastik malzemelerin eğme özelliklerinin belirlenmesi ISO 178 standardı takip edilerek Instron 4505 universal cihaz kullanımı ile üç nokta eğme testi olarak 10 kN yük altında analiz edilmektedir. Test $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta %50 nemlilik altında gerçekleşmekte olup test için kullanılan standart numunenin ve testin şematik olarak gösterildiği çizim şekil 5.10. içinde verilmektedir. Eğme testi 5 mm/dk test hızında,

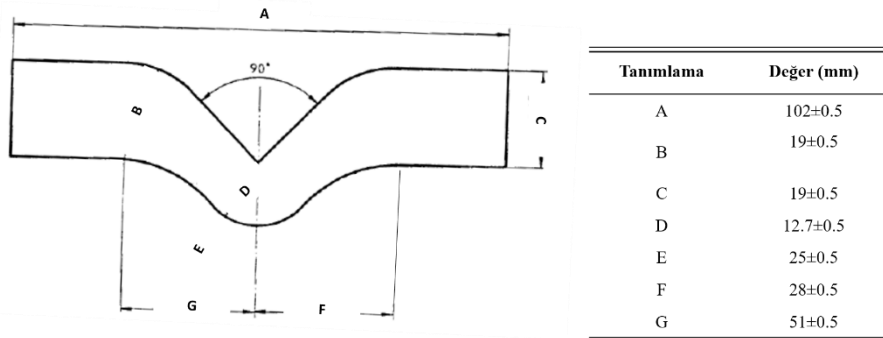
numune üzerinde eğme kuvveti uygulayan üst kirişin numune üzerinde hata oluşana kadar ki hareketine bağlı olarak anlık olarak ölçülmektedir.



Şekil 5.10 : Eğme testi aparat-numune görseli ve gerekli ölçüler.

5.3.2.3. Yırtılma özelliklerinin belirlenmesi

Elastomer malzemelerin yırtılma dayanımı özelliğinin analizi, ISO 34-1 standardının takip edilmesi ile çekme analizlerinin yapıldığı universal Zwick Z020 cihazı ile uygulanmaktadır. Test için uygulanan yük miktarı 2.5 kN'dur. Test için hazırlanan numune çekme numunesinden farklı olup şematik gösterimi ve boyutsal ölçüleri aşağıdaki şekil 5.11. içinde paylaşılmaktadır. Test hızı ise 5 mm/dk olarak uygulanmaktadır.



Şekil 5.11 : Yırtılma test numunesinin şematik gösterimi ve boyutsal ölçüleri.

5.3.2.4. Izod darbe özelliklerinin belirlenmesi

ISO 68 standardına göre uygulanan bir test olup test numunesi boyutları 4±0.2 mm (kalınlık), 10±0.2 mm (genişlik) ve 80±0.2 (uzunluk) olmak üzere enjeksiyon kalıplama ile üretilmektedir. Test yapılmadan önce çentik açma cihazı ile numunenin orta bölgesinden 2 mm genişliğinde çentik açılmaktadır. Test sırasında ise numune çentik tutma bölgesinden sabitlenerek cihaz numune yuvasına yerleştirilmekte ve

ardından çentik bölgesine gelecek şekilde serbest düşüş hareketi yapan darbe yükleyici kol yardımı ile darbe test analizi gerçekleştirilmektedir. Numunenin kırıldığı yük değeri esas alınarak denkleme 5.3'e göre cihaz tarafından kJ/m^2 olarak darbe dayanımı değeri hesaplanmaktadır.

$$\text{Izod Darbe Dayanımı} = A_k / (X \times Y_k) \times 10^3 \quad (5.3.)$$

A_k : numune tarafından absorplanabilen darbe enerjisi (J)

X : numune kalınlığı (mm)

Y_k : numune genişliği ve çentik genişliği arasındaki fark (mm)

5.3.3. Termal özelliklerin incelenmesi

5.3.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetre ölçümleri malzemelerin içindeki dolgu türü, yapısı ve miktarına bağlı olarak erime ve kristalleşme davranışlarının belirlenebilmesi için TA Instruments Q200 DSC cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Analiz numunesinin hazırlanması, test numunesi üzerinden küçük bir parça kesilmesi ve alüminyum kefe içine yerleştirilip kapatılması ile sağlanmaktadır. Termal işlem sırasında sıcaklık kontrollü test fırının, 20°C başlama sıcaklığından 300°C sıcaklığa kadar 10°C/dk belirlenmiş test hızı ile çıkması ve üst limit sıcaklığına ulaşılmasının ardından aynı test hızı ile 20°C sıcaklığa düşüşünü sağlayan cihaza verilen test parametre komutları tarafından kontrol edilmektedir. DSC analizi sonucunda ısı akışına karşılık sıcaklık grafiği elde edilmiş ve erime reaksiyonları endotermik eğriden, kristalleşme davranışa ait özellikler ise ekzotermik eğri üzerinden belirlenmiştir. Toplanan verilerden hesaplanan yüzde kristallik derecesi, kompozit malzeme içindeki polimerin yüzde ağırlığının ve polimerin saf haldeki kristal ergime entalpisi (ΔH_f°), numunenin ergime entalpisi (ΔH_f) oranlanması ile yapılmakta olup cihaz tarafından otomatik olarak hesaplanmaktadır. Kompozit polimer matris içinde polipropilen %100 kristal ergime entalpisi 207 J/g olarak kullanılmıştır.

5.3.3.2. Termogravimetrik analiz

Termal analiz olarak termogravimetrik analiz (TGA) TA instruments Q500 TGA cihazı kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Analiz, azot gazı ortamı altında 30°C sıcaklıktan 950°C sıcaklığa 10°C/dk ısıtma test hızı ile yapılmıştır. Analiz sırasında

malzemelerin yapılarındaki kütlece % 5-10-25-50 oranlarındaki malzeme kayıplarına karşılık gelen bozulma sıcaklık değeri incelemesi yapılarak farklı polimer kompozisyonunun malzeme bozulma sıcaklıkları üzerindeki etkisinin incelenmesi yapılmıştır.

5.3.3.3. Dinamik mekanik analiz

Dinamik mekanik analiz (DMA) ile malzemelerin polimer-dolgu etkileşimindeki ve dolgu türü, yapısı ve miktarına bağlı olarak viskoelastik davranışının ait özellikler olan $\tan \delta$, enerji depolama modülü olan (E') ve enerji kayıp modülü olan (E'') kavramlarının 1 Hz frekanstaki incelemesi yapılmıştır. Analiz için TA Instruments Q800 DMA cihazı kullanılarak test parametreleri olarak 30°C sıcaklıktan başlayarak 100°C sıcaklığa 3°C/dk ısıtma hızı ile gelmesi komutu cihaza verilmiştir. Malzemeye uygulanan kuvvet birimi termoplastik kompozit malzemeler için %0.10 uzama verilerek “dual cantilever” başlığı ile sağlanır iken termoplastik elastomer malzemeler için %10 uzama verilerek “film tension” başlığı ile sağlanmıştır. Analiz numuneleri termoplastik kompozit malzemeler için 10 mm x 60 mm x 4 mm boyutlarında termoplastik elastomer malzemeler için ise 4 mm x 14 mm x 2 mm boyutlarında hazırlanarak 3 tekrarlı test yapılmıştır.

Analiz sırasında incelemesi yapılan enerji depolama modülü (E') malzemenin rijitliği ve young modülü ile bağlantılı bir kavram iken enerji kayıp modülü olan (E'') değer ise malzeme içindeki uyuşmazlıklar ile ilişkili olmanın yanında moleküler hareketlerin, morfolojinin ve yapıdaki heterojen olmayan dağılımların da etkilediği bir özelliktir. Bu nedenle DMA analizinden elde edilen sonuçlar polimerin mekanik özelliklerini anlamak için moleküler seviyede bilgi edinmemize imkan sağlamaktadır.

5.3.4. Morfolojik özelliklerin incelenmesi

Polimer kompozit malzemelerin morfoloji özelliklerinin incelenmesi ZEISS SUPRA 55VP taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. İncelemede HNT dolgusunun yüzey işlemi yapılmış yüzeyi ve yapılmamış yüzeylerinin polimer içindeki ara faz etkileşimleri ile TPE kompozit malzemelerde ise SEBS-PP matrisindeki etkileşimlerinin yanı sıra farklı dolgu malzemesi ile kıyaslanması yapılmıştır. SEM incelenmesi, mekanik testler sırasında kopmanın gerçekleştiği

yüzeylerden yapılmış olup böylelikle ara faz ayrışmalarının ve soyulma davranışlarının analiz edilmesi amaçlanmıştır. SEM incelemesinden önce numuneler üzerinde gerekli olan elektrik iletkenliği sağlamak adına mekanik testlerden elde edilen kırılma yüzeyleri, altın tozu ile kaplanmış ve yüzeyler farklı büyütme değerlerinde görüntülenmiştir.





6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Fiziksel Özellikler

6.1.1. Yoğunluk ölçümü

Yoğunluk ölçümüne ait olan esaslar bölüm 5.3.1.1. içinde belirtilmiştir. Malzeme yoğunluk ölçümleri aşağıdaki çizelge 6.1. içinde verilmektedir.

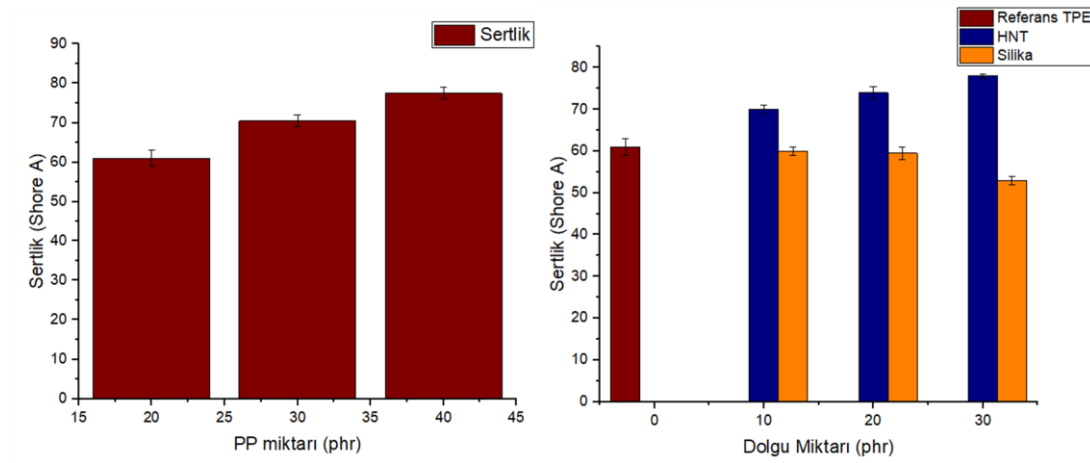
Çizelge 6.1 : Termoplastik elastomer ve termoplastik nanokompozit malzemelerin yoğunluk ölçüm sonuçları.

Kompozit Malzemeler ve Bileşimleri				
Dolgu miktarı	Termoplastik Nanokompozit Yoğunluk (g/cm ³)			
	HNT	HNT/PP-g-MA	M-HNT	M-HNT/PP-g-MA
0 phr	0.91 (ticari PP)	-	-	-
5 phr	0.92	0.91	0.93	0.91
10 phr	0.95	0.94	0.94	0.95
20 phr	0.99	0.99	0.98	0.99
Termoplastik Elastomer Nanokompozit Yoğunluk (g/cm ³)				
Dolgu miktarı	Referans TPE	HNT-TPE	Silika-TPE	
10 phr	0.92 (20 phr PP)	0.93	0.94	
20 phr	0.92 (30 phr PP)	0.95	0.96	
30 phr	0.92 (40 phr PP)	0.97	0.98	

İnorganik dolgu malzemelerinin polimer matrisi içine eklenmesi ile yoğunluk değerlerinde artış gözlenmiştir. Farklı dolgu malzemelerinin TPE matris içine yüklenmesi ile malzeme yoğunlukları ile orantılı olarak yoğunluk artışlarının değiştiği de görülmektedir. Bu durum haloysit nanotüp dolgu malzemesinin yoğunluğunun, silika dolgu malzemesinden düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

6.1.2. Sertlik ölçümü

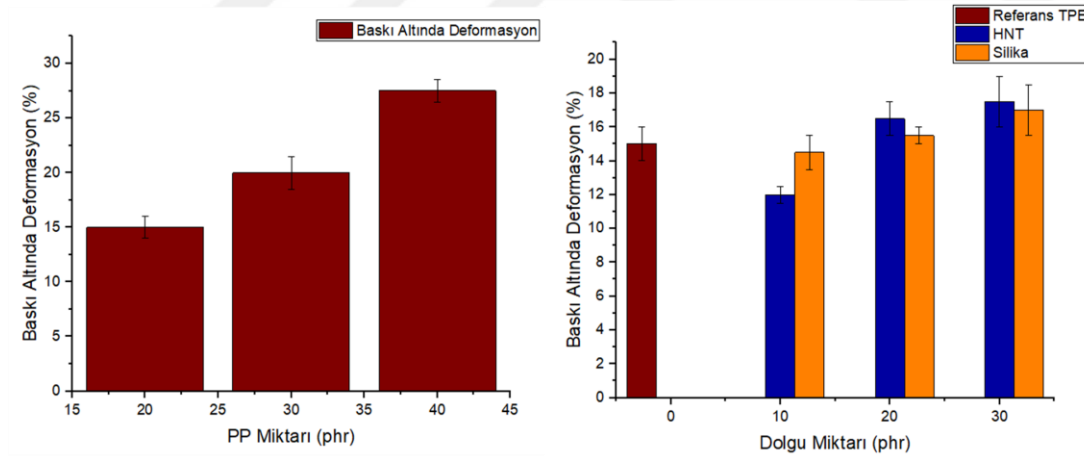
Sertlik ölçüm testleri bölüm 5.3.1.2. içinde bahsi geçen esaslar kabul edilerek gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümlerine ait sonuçlar, şekil 6.1. içinde aşağıda detaylandırılmıştır.



Şekil 6.1 : Termoplastik elastomer nanokompozitlerin sertlik değerleri a) Referans TPE malzemelerin sertlik değeri, b) dolgulu TPE malzemelerin sertlik değeri.

6.1.3. Termoplastik elastomer baskı altında kalıcı deformasyon ölçümü

Baskı altında kalıcı deformasyon test detayı ile ilgili bilgiler bölüm 5.3.1.3. içinde verilmiştir. Aşağıdaki şekil 6.2.'te referans TPE numunelerin ve HNT ile silika takviyeli olarak üretilen TPE numunelerin test sonuçları paylaşılmıştır.



Şekil 6.2 : Baskı altında kalıcı deformasyon test sonuçları.

Ölçümler sonucunda görülmüştür ki PP miktarının artması ile malzemelerin kalıcı deformasyon değeri artarken yani üzerine uygulanan baskının kalması ile geri dönüş davranışı PP miktarının artmasına bağlı olarak azaltmaktadır. Dolgu yüklenmiş TPE malzemeler için ise her iki dolgu miktarının da miktarının artması ile baskı altındaki kalıcı deformasyon artmakta olup HNT miktarının 5 phr'dan 10 phr'a arttırılması daha belirgin bir değişiklik göstermiştir.

6.2. Mekanik Özellikler

Çekme testine ait detaylar bölüm 5.3.2.1. içinde belirtilmiştir. Dolgu malzemesi yüklenmiş olan polimer matris kompozit malzemelerin çekme özellikleri, polimer ve dolgu arasındaki etkileşimden direkt olarak etkilenmektedir. Matris ve dolgu arasındaki etkileşimin geliştirilemediği durumlarda malzeme bünyesinde homojen olmayan ara faz boşlukları gerilim arttırıcı bölgeler olarak davranmaktadır. Bu boşlukların oluşumu ve polimer ile dolgunun bir bütün halinde davranış sergileyememesi çekme özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Termoplastik malzeme grubunda HNT'in yüzey işlemine ve uyumlaştırıcının etkisine bağlı olarak çekme özellikleri üzerindeki etkisi ile termoplastik elastomer malzeme grubunda HNT'in kauçuk sektöründe yaygın kullanılan diğer dolgu malzemesi olan silika ile kıyaslanmasını gösteren sonuçların yorumlanması bu bölüm içinde detaylandırılarak verilmektedir.

6.2.1. Termoplastik kompozit malzeme mekanik özelliklerinin incelenmesi

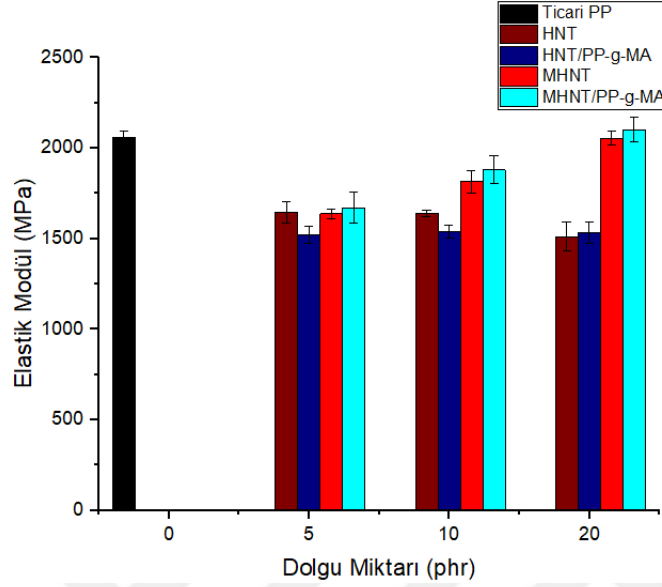
6.2.1.1. Çekme özelliklerinin incelenmesi

Malzemelerin young modülü, akma noktasındaki çekme dayanımı ve % uzama değerleri test boyunca cihaz tarafından elde edilen gerilim-gerinim grafiğinden mekanik test formülleri kullanılarak hesaplanmaktadır. Test sonuçları çizelge 6.2. içinde paylaşılmaktadır.

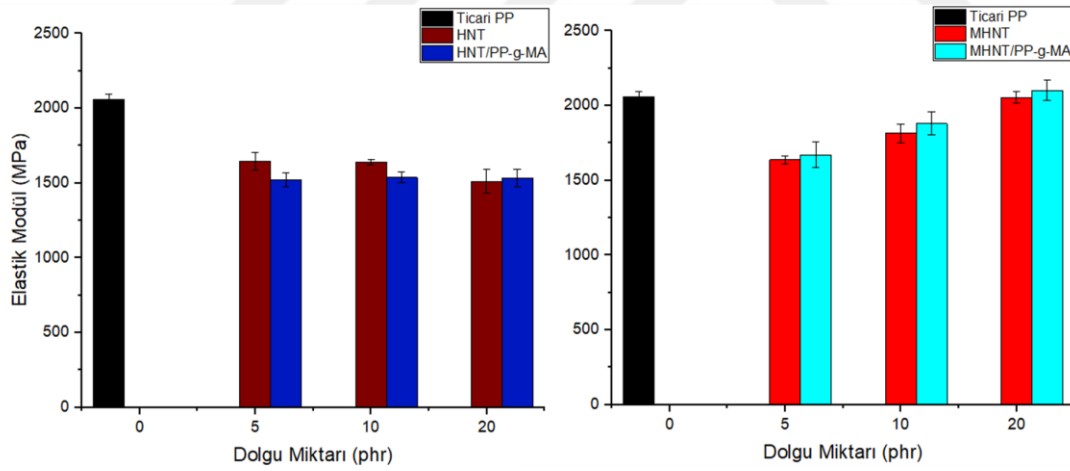
Çizelge 6.2 : Termoplastik nanokompozit malzemeler için çekme özelliklerin gösterimi.

Malzeme Bileşimi	Elastik Modül (MPa)		Çekme Dayanımı (MPa)		Maksimum % Uzama	
	HNT	M-HNT	HNT	M-HNT	HNT	M-HNT
0 HNT	2060±22.1		36.4±0.2		7.1±0.4	
5 phr HNT	1645.0±58.4	1638.78±26.4	33.24±0.9	31.80±0.4	7.28±0.1	6.69±0.14
10 phr HNT	1641.36±19.2	1816.5±62.9	30.17±0.4	31.12±0.04	6.19±0.1	5.92±0.08
20 phr HNT	1511.33±81.3	2055.75±38.3	23.91±1.1	29.47±0.16	4.62±0.6	4.59±0.8
5 phr HNT/PP-g-MA	1522.25±48.3	1672.01±85.5	31.19±0.14	32.92±0.3	7.21±0.1	6.37±0.5
10 phr HNT/PP-g-MA	1538.19±36.6	1880.78±77.8	30.11±0.2	32.26±0.7	6.56±0.2	5.69±0.12
20 phr HNT/PP-g-MA	1532.2±60.5	2103.8±67.7	25.97±0.2	30.99±0.3	5.48±0.8	4.25±0.3

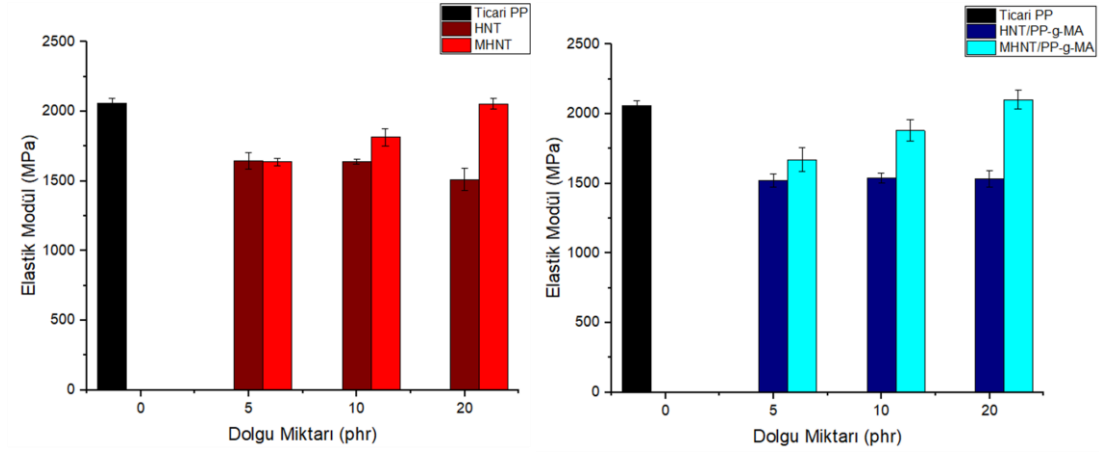
PP-g-MA uyumlaştırıcı ve HNT yüzey işlemine bağlı elastik modül, çekme dayanımı ve maksimum % kopma uzamasının özelliklerinin karşılaştırması şekil 6.3-11 içinde verilmiştir.



Şekil 6.3 : Termoplastik malzemelerin elastik modüllerinin karşılaştırılması.



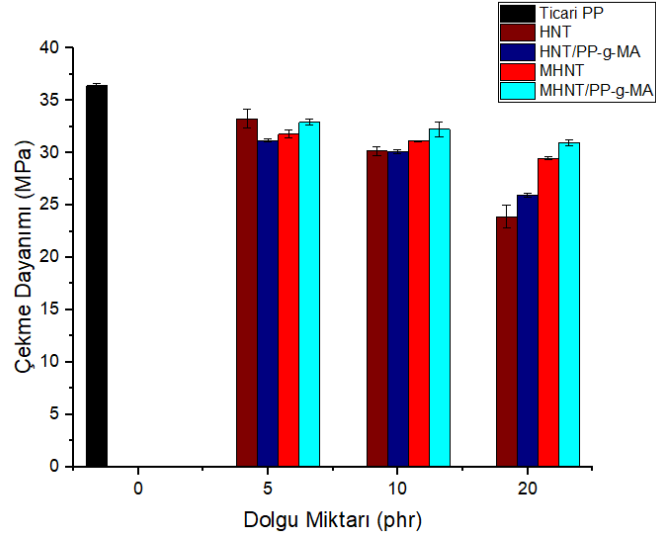
Şekil 6.4 : HNT ve M-HNT kompozit malzemelerin elastik modüllerinin karşılaştırılması.



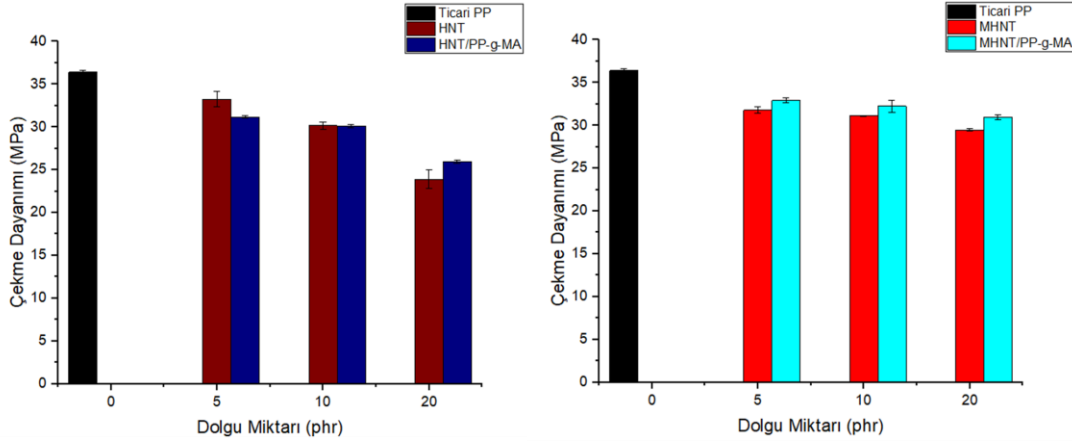
Şekil 6.5 : Uyumlaştırıcı varlığında HNT ve MHNT elastik modüllerinin karşılaştırması.

Termoplastik malzeme üretiminde iki farklı yüzey yapısındaki HNT dolgu malzemesi kullanılmış olup yüzey işlemi yapılmamış olan HNT ile üretilen kompozit malzemelerin elastik modülünün (E_{mod}), uyumlaştırıcı olarak 5 phr PP-g-MA eklenmesi ile üretilen kompozit malzemelere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Ticari PP ile üretilen kompozit malzemelerin kıyaslanmasında görülen sonucun etkisi yetersiz dolgu-polimer matris etkileşiminin yanında uyumlaştırıcının sahip olduğu düşük E_{mod} değerinin, üretilen kompozit malzeme üzerinde modül düşürücü etkisi olabileceğidir.

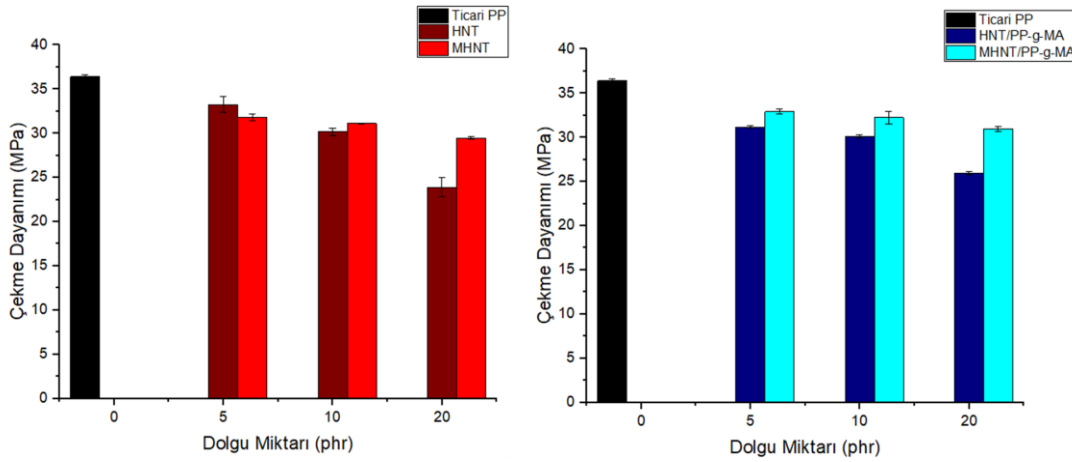
Yüzey işlemi yapılmış HNT (M-HNT) kullanımı ile ise saf HNT'den farklı bir etki görünerek dolgu malzemesinin miktarının artması ile E_{mod} değeri yükselmiş hatta PP-g-MA ve yüksek M-HNT eklendiği durumlarda da modül değerinin yüksek ve ticari PP modül değerinden daha iyi olduğu görülmüştür. Buradan çıkarılan sonuç ise yüzey modifikasyonun polimer matris-dolgu arasındaki ara faz etkileşimini geliştirdiği ve uyumlaştırıcının modül üzerindeki düşürücü etkisini de tolere edebilme yönünde etki sağlıyor olabileceğidir.



Şekil 6.6 : Termoplastik malzemelerin çekme dayanımlarının karşılaştırılması.



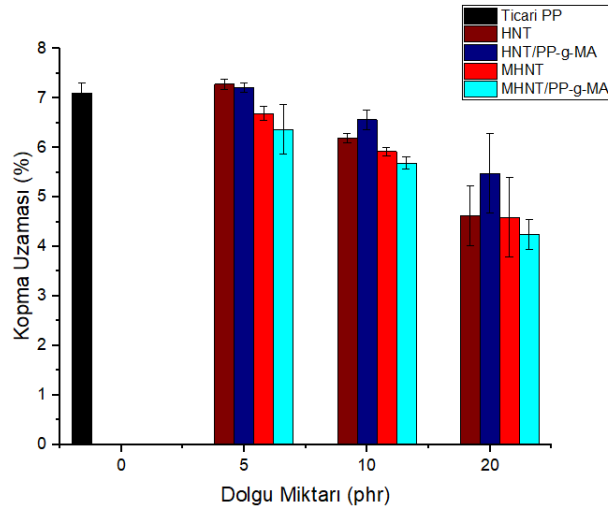
Şekil 6.7 : HNT ve M-HNT kompozit malzemelerin çekme dayanımlarının karşılaştırılması.



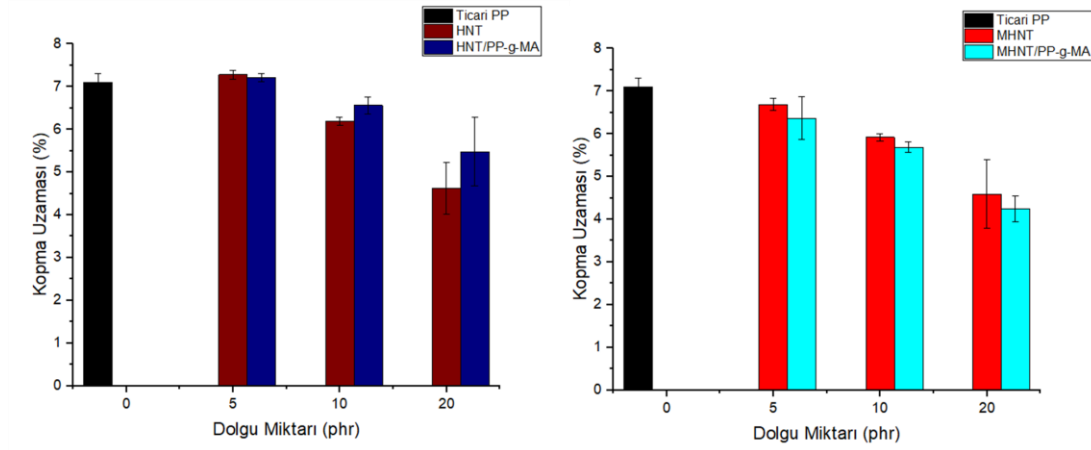
Şekil 6.8 : Uyumlılaştırıcı varlığında HNT ve MHNT çekme dayanımlarının karşılaştırılması.

Kompozit malzemelerin, dolgusuz ticari PP'ye kıyasla çekme dayanımı değeri düşerken yüzey işlemi sayesinde dolgu miktarının artmasına karşılık polimerin çekme özellikleri yönünde ciddi düşüş oluşumunun önüne geçilerek ılımlı bir eğilim sergilediği gözlenmiştir. Yüzey işlemi olmayan HNT miktarının matris içinde artması ile özellikle 20 phr HNT eklenmesi ile çekme dayanımı düşüş yönünde önemli bir değişim göstermekte olup bu düşüşün, uyumlaştırıcının kompozit bünyesine katılması ile de geliştirilmesi mümkün olmamıştır. Yüzey işlemi yapılması sonucunda matris-dolgu malzemesi arasındaki birbirine tutunma kabiliyetinin geliştirilmesi nedeniyle 20 phr HNT eklendiği durumda 5 phr dolgu eklendiği duruma göre önemli bir değişim olmamış olup yapının uyumlaştırıcı ile desteklendiği durumda ise oluşan düşüş yönündeki değişim eğiliminin azaldığı gözlenmiştir.

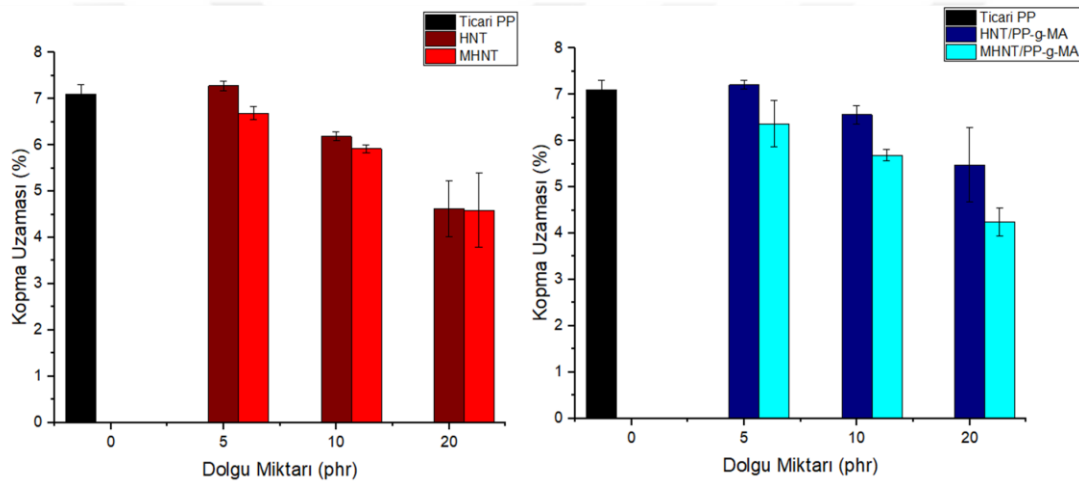
Kompozit malzemelerin % kopma uzama değerleri, HNT miktarının polimer içinde artması ile düşmüş fakat uyumlaştırıcının yapı içine eklenmesi ile düşüşün eğilimi ılımlı hale geldiği gözlenmektedir. Düşüşün ana nedeni matris içinde dağılarak polimer zincir hareketliliğini engelleyen dolgu malzemelerinin varlığı olabileceği gibi PP-g-MA eklenmiş olan sistemin uyumlaştırıcı olmayan polimer kompozit yapısına göre daha ılımlı bir düşüş göstermesi ise polimer matris-dolgu arasında ara faz oluşumunun geliştirilmesi ile polimer ve dolgunun birlikte hareket edebilmesinden kaynaklı olabilir.



Şekil 6.9 : Termoplastik malzemelerin % kopma uzamalarının karşılaştırılması.



Şekil 6.10 : HNT ve M-HNT kompozit malzemelerin % kopma uzamalarının karşılaştırılması.



Şekil 6.11 : Uyumlaştırıcı varlığında HNT ve M-HNT dolgu malzemelerinin % kopma uzamalarının karşılaştırılması.

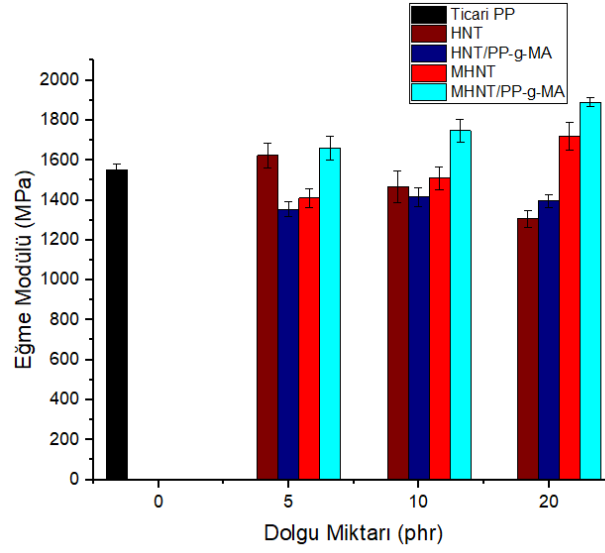
M-HNT dolgu malzeme ile üretilen kompozitlerde ise tam tersi bir eğilim olarak PP-g-MA eklenmesi sistemi güçlendirmenin dışında % kopma uzama değerinin az bir fark ile uyumlaştırıcı olmayan M-HNT takviyeli sistemden düşük olduğu görülmüştür.

6.2.1.2. Eğme özelliklerinin incelenmesi

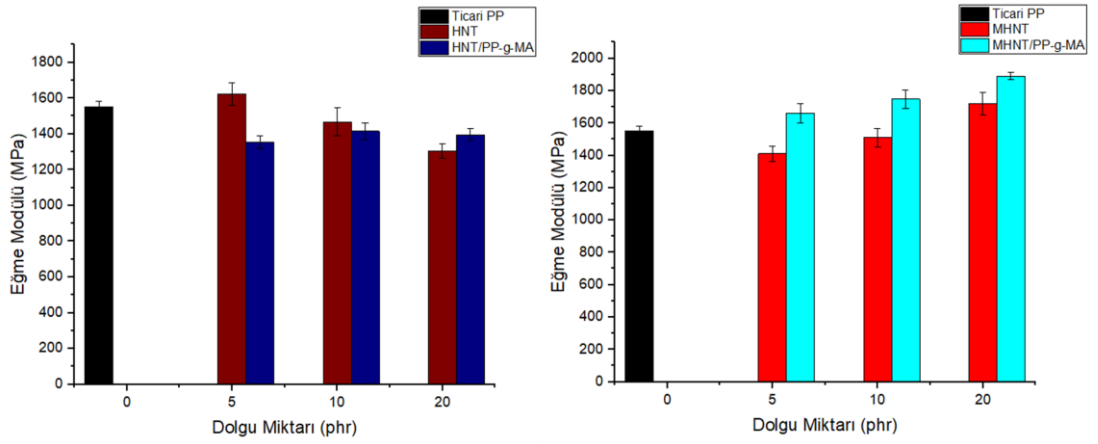
Kompozit malzemelerin eğme özellikleri olan eğme modülü ve dayanımının analizleri 5.3.2.2. bölümündeki detayların takip edilmesi ile sağlanmıştır. Analiz sonuçları çizelge 6.3. içindeki gibi özetlenmiş olup karşılaştırma incelemeleri şekil 6.12-17 paylaşılmıştır.

Çizelge 6.3 : Termoplastik nanokompozit malzemelerin eğme özellikleri.

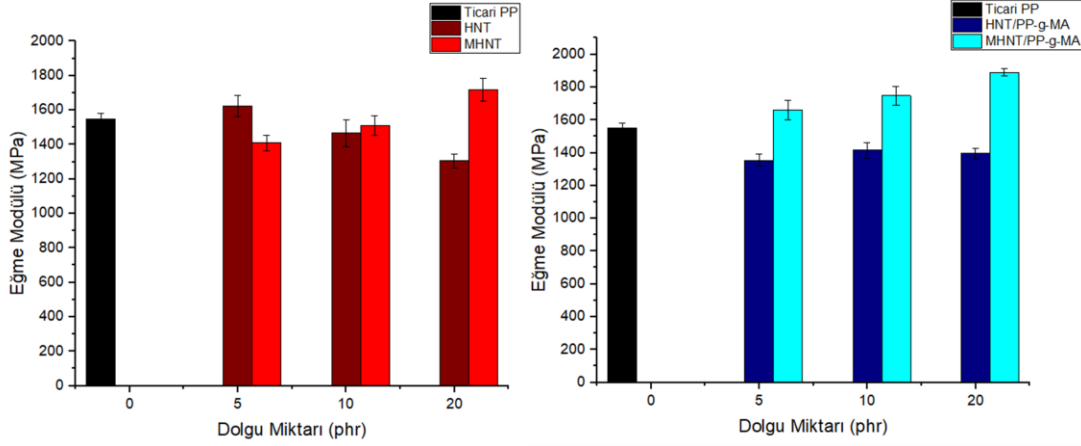
Malzeme Bileşimi	Eğme Modülü (MPa)		Eğme Dayanımı (MPa)	
	HNT	M-HNT	HNT	M-HNT
0 phr HNT	1550±32.5		38±0.3	
5 phr HNT	1625.3±62.4	1410.1±45.6	43.4±0.4	39.2±0.3
10 phr HNT	1467.4±78.4	1510.1±56.8	40.1±1.01	41.2±0.6
20 phr HNT	1306.7±41.04	1719.1±68.2	34.7±0.6	42.6±0.6
5 phr HNT+ PP-g-MA	1353.2±37.2	1661.8±60.1	38.3±0.7	45.3±0.5
10 phr HNT+ PP-g-MA	1415.7±48.6	1748.7±56.3	38.7±0.6	46.2±0.3
20 phr HNT+ PP-g-MA	1395.6±33.7	1891.7±24.2	35.4±0.4	45.8±0.8



Şekil 6.12 : Termoplastik malzemelerin eğme modüllerinin karşılaştırılması.



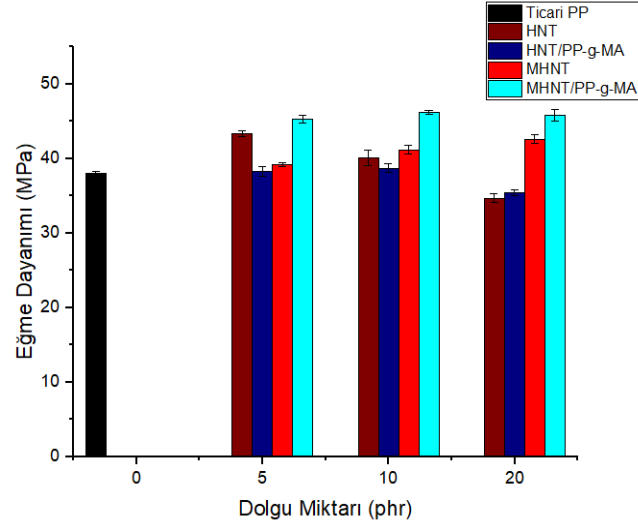
Şekil 6.13 : HNT ve M-HNT kompozit malzemelerin eğme modüllerinin karşılaştırılması.



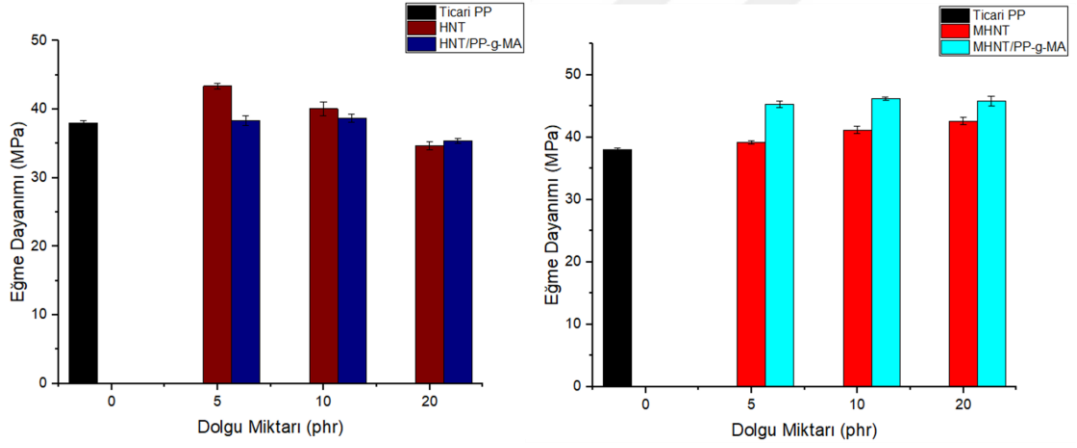
Şekil 6.14 : Uyumlaştırıcı varlığında HNT ve MHNT eğme modüllerinin karşılaştırması.

Termoplastik kompozit malzemelerin, eğme modülü değerleri incelendiğinde saf HNT ile üretilen kompozit malzemelerden 5 phr HNT kompozisyonu ile üretilen malzeme hariç diğerlerinde ticari PP değerine göre daha düşük modül değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Bu durum, düşük dolgu miktarlarında malzeme içinde oluşan topaklaşma eğiliminin daha az olması ve dolgu miktarının artması ile topaklanan yapıların büyümesi ve matris içindeki homojenliğin bozulması kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. HNT ile takviyelendirilen malzeme içine PP-g-MA uyumlaştırıcı eklenmesi ile dolgu miktarının artışına karşı malzemenin göstermiş olduğu değişimdeki hassasiyet, iyileştirilen dolgu-polimer matris ara fazı ile ılımlı bir hale getirilmiş ve 5 phr ile 20 phr HNT eklendiği durumlarda ciddi değişimler görülmemiştir. Fakat PP-g-MA'nın sahip olduğu düşük modül değeri nedeniyle ticari PP'e kıyasla daha düşük modül değeri elde edilmiştir.

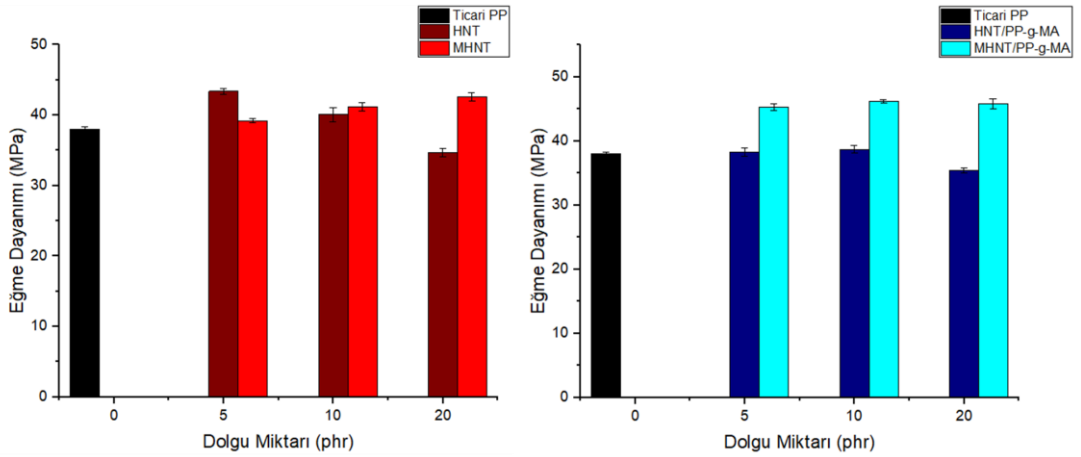
M-HNT kullanılan kompozit yapılarında ise HNT yüzeyine yapılan işlem sayesinde eğme modülü değerlerinde iyileşme sağlandığı görülmüştür. M-HNT kullanıldığı durumda, modül değerinin dolgu miktarının artması ile artış gösterdiği ve dolgunun malzeme içinde yüksek miktarlarda kullanımının malzeme özelliklerini düşürmediği belirlenmiştir. Uyumlaştırıcı kullanılması ile ise iki farklı faz arasındaki etkileşimin daha da artırılmasına bağlı olarak modül değerleri, dolgu miktarının artması ile artış gösterdiği gözlemlenmiştir. M-HNT'in 20 phr eklendiği polimer kompozit malzemenin, eğme modülünün ticari PP değerine göre % 11, eğme dayanımının ise % 12 iyileştiği hesaplanmıştır. Uyumlaştırıcının varlığında ise bu değerler % 22 ve % 21 olarak sırası ile not edilmiştir.



Şekil 6.15 : Termoplastik malzemelerin eğme dayanımlarının karşılaştırılması.



Şekil 6.16 : HNT ve M-HNT kompozit malzemelerin eğme dayanımlarının karşılaştırılması.



Şekil 6.17 : Uyumlılaştırıcı varlığında HNT ve MHNT eğme dayanımlarının karşılaştırılması.

Eğme dayanımı değerlerinin değerlendirilmesi sonucunda ise saf HNT ile üretilen kompozit malzemelerin dolgu miktarının artmasına bağlı olarak değerlerin düşme eğiliminde olmasına karşılık M-HNT ile üretilenlerin dolgu miktarının artmasına bağlı olarak geliştirilmiş dolgu malzemesi-polimer matris etkileşimi ile olumsuz etkilenmeyip dayanım değerlerinin yükseldiği görülmektedir.

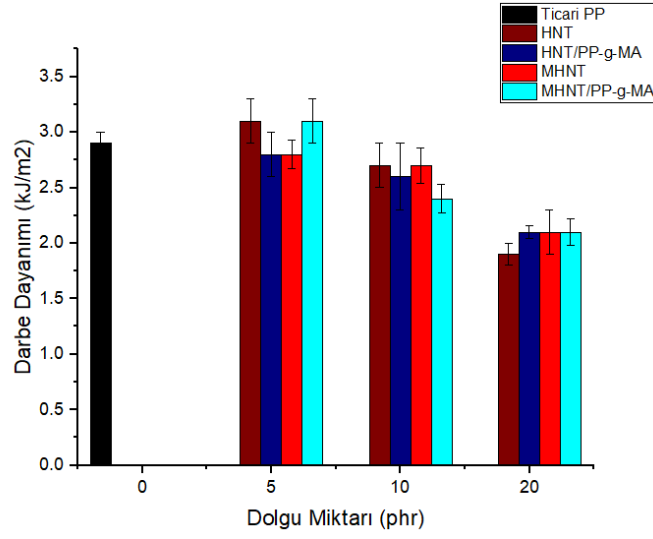
PP-g-MA uyumlaştırıcı eklenmiş kompozit malzeme yapılarında ise HNT ile üretilen kompozitler için 5 phr ve 10 phr için ticari PP ile karşılaştırılabilir sonuçların oluşması sağlanırken 20 phr HNT'in olduğu polimer yapısında daha düşük değerler elde edilmiştir. M-HNT kullanıldığı ise uyumlaştırıcıya bağlı her iki kompozit sistemi için de dolguların matris içindeki dağılımının geliştirildiği varsayılarak ticari PP'ye göre iyileştirilmiş özellikler gözlenirken uyumlaştırıcı varlığında matris-dolgu etkileşimi daha da arttırılması sonucunda eğme dayanımı değerlerinin ticari PP'ye göre % 21 iyileştirilmesi sağlanmıştır.

6.2.1.3. Darbe özelliklerinin incelenmesi

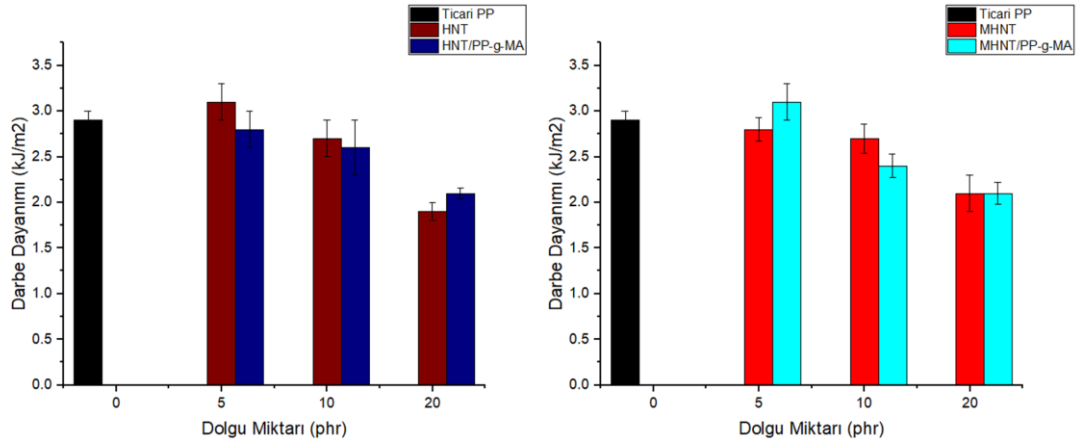
Termoplastik malzemelerin darbe dayanımı özelliklerin incelenmesine ait esaslar bölüm 5.3.2.4 İçinde detaylı olarak anlatılmıştır. Darbe dayanımlarını özetleyen çizelge 6.4. ve şekil 6.18-20. aşağıda paylaşılmıştır.

Çizelge 6.4 : Termoplastik nanokompozit malzemelerin darbe dayanımı sonuçları.

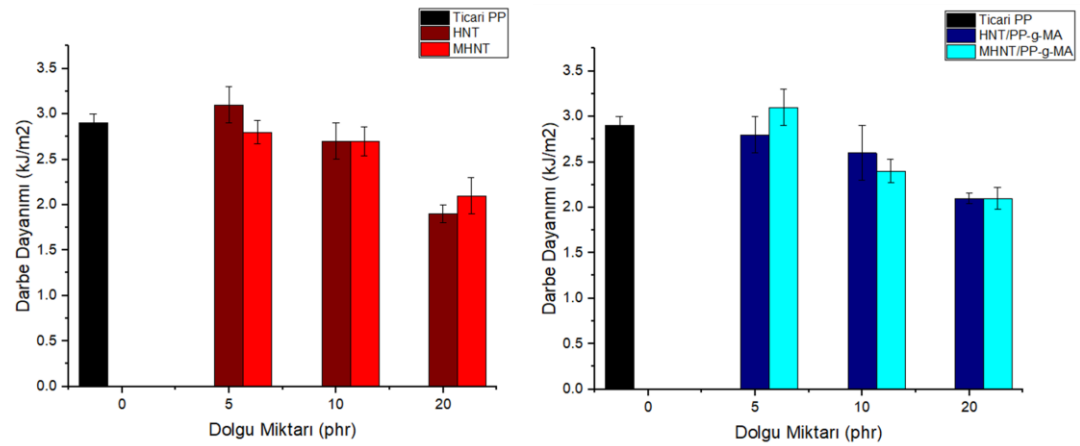
Malzeme Bileşimi	Darbe Dayanımı (kJ/m ²)	
	HNT	M-HNT
0 phr HNT		2.9±0.1
5 phr HNT	3.1±0.2	2.8±0.13
10 phr HNT	2.7±0.2	2.7±0.16
20 phr HNT	1.9±0.1	2.1±0.2
5 phr HNT+ PP-g-MA	2.8±0.2	3.1±0.2
10 phr HNT+ PP-g-MA	2.6±0.3	2.4±0.13
20 phr HNT+ PP-g-MA	2.1±0.06	2.1±0.12



Şekil 6.18 : Termoplastik malzemelerin darbe dayanımlarının karşılaştırılması.



Şekil 6.19 : HNT ve M-HNT kompozit malzemelerin darbe dayanımlarının karşılaştırılması.



Şekil 6.20 : Uyumlılaştırıcı varlığında HNT ve MHNT darbe dayanımlarının karşılaştırması.

5 phr HNT ve M-HNT eklenmiş yapıların darbe dayanımı değerlerinin, ticari PP'nin dayanım değerleri ile kıyaslandığı durum için iyileştirilmiş veya neredeyse aynı dayanım özelliklerinin elde edilmesine imkan sağlanmıştır. Ancak polimer matris içine daha fazla miktarda dolgu malzemesinin eklenmesi ile darbe dayanımı özelliklerinde düşüşlerin meydana geldiği gözlenmiştir. Yüksek miktarda dolgu malzemesinin eklendiği polimer kompozit malzemelerin, darbe dayanımı düşüş trendinin tüm malzeme sistemleri için aynı olduğu şekil 6.18'da gösterilmiştir.

6.2.2. Termoplastik elastomer kompozit malzeme mekanik özelliklerinin incelenmesi

Termoplastik elastomer malzemelerin çekme dayanımı, % kopma uzaması ve yırtılma dayanımları incelenmiştir. İlk olarak TPE yapısındaki PP miktarına bağlı olarak özellikleri geliştirilmeye açık olan referans TPE belirlenmesi yapılmıştır. Referans TPE olarak üretilen malzemelerin özellikleri aşağıdaki çizelge 6.5. içinde verilmiştir.

Çizelge 6.5 : Referans TPE malzemelerin mekanik özellikleri.

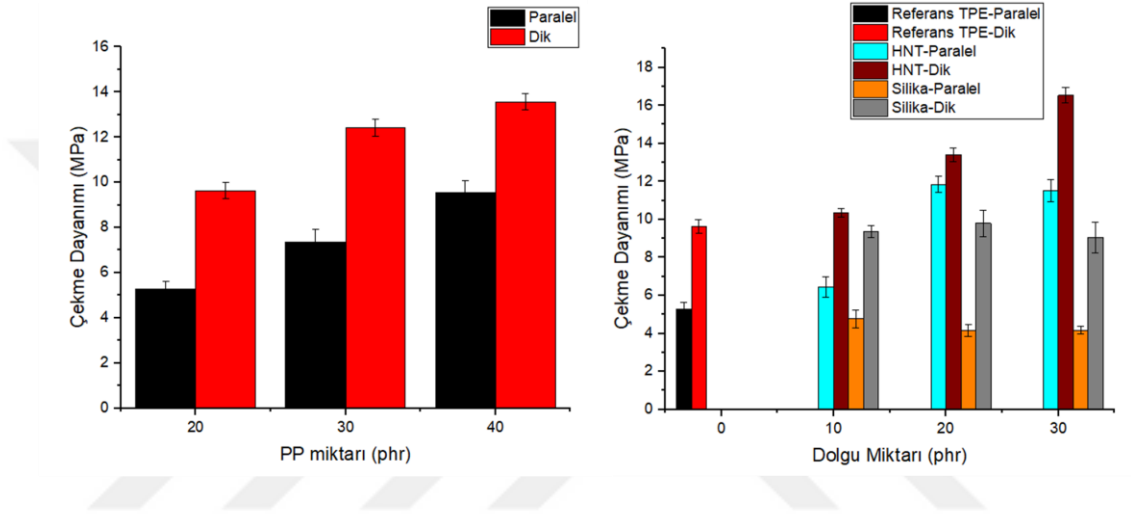
Enjeksiyon Yönü	Çekme Dayanımı (MPa)		% Kopma Uzaması		Yırtılma Dayanımı (N/mm)	
	Paralel	Dik	Paralel	Dik	Paralel	Dik
20 phr PP	5.28±0.35	9.64±0.35	7.37±0.55	12.41±0.38	9.54±0.52	13.56±0.36
30 phr PP	532.4±20.9	694.7±14.5	570.5±42.8	673.8±16.5	628.2±35.4	723.6±14.4
40 phr PP	31.7±1.7	46.6±2.01	42.8±0.7	52.9±2.1	51.5±1.3	58.03±2.4

6.2.2.1. Çekme özelliklerinin incelenmesi

Elastomer malzemelerin çekme dayanımı ve % kopma uzama değerleri, test boyunca cihaz tarafından elde edilen gerilim-gerinim grafiğinden, mekanik test formülleri kullanılarak hesaplanmaktadır. Teste ait olan esaslar bölüm 5.3.2.1. içinde detaylı olarak anlatılmıştır. Test sonuçları çizelge 6.6-7. ve şekil 6.21-22. içinde paylaşılmaktadır.

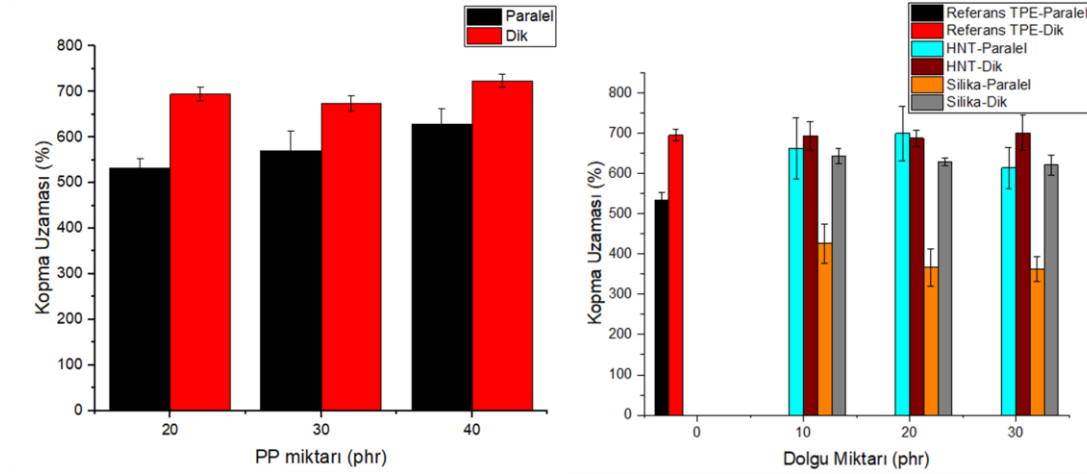
Çizelge 6.6 : Termoplastik elastomer malzemeler için çekme dayanımı özelliklerin gösterimi.

Enj. Yönü	Çekme Dayanımı (MPa)					
	Paralel	Dik	Paralel	Dik	Paralel	Dik
Dolgu Türü/Miktarı	10 phr		20 phr		30 phr	
Halosyt	6.45±0.54	10.34±0.23	11.85±0.43	13.41±0.35	11.53±0.58	16.54 ±0.2
Silika	4.76±0.46	9.37±0.32	4.16±0.32	9.8±0.7	4.17±0.21	9.05±0.8



Çizelge 6.7 : Termoplastik elastomer malzemeler için % kopma uzaması özelliklerin gösterimi.

Enj. Yönü	% Kopma Uzaması					
	Paralel	Dik	Paralel	Dik	Paralel	Dik
Dolgu Türü/miktarı	10 phr		20 phr		30 phr	
Halosyt	662.6±75.9	692.5±35.4	698.7±67.4	686.9±20.2	613.6±50.6	700.6±43.4
Silika	425.8±49.5	642.7±19.3	366.1±46.6	628.3±8.9	362.7±31.3	620.6±24.3



Şekil 6.22 : TPE malzemelere ait % kopma uzamaları a) referans TPE malzemelere ait değerler, b) dolgulu TPE malzemelere ait değerler.

Referans dolgusuz numuneler için kompozit malzeme yapısındaki PP miktarının artması ile çekme dayanımı ve % uzamanın incelenmesinde enjeksiyon yönüne dikkat edilmeksizin kompozit malzemelerin, çekme özelliklerinin iyileştiği görülmüştür. Bunun asıl nedeni DSC analizlerinde de görülmüştür ki PP miktarının artması ile termoplastik faz içindeki kristalleşme miktarının artmasından kaynaklanmaktadır. Dik ve paralel yöndeki analiz sonuçları incelendiğinde ise dik yöndeki analiz sonuçlarının paralel yöndekilerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu noktada ilk düşünülen etken SEBS blok kopolimerinin enjeksiyon yönüne dik yönde dizilim gösterme eğiliminde olduğu ve yapıda soğuma ile oluşan, fiziksel çapraz bağlanmayı sağlayan polistiren (PS) bloklarının dik yönde malzemeye uygulanan kuvvet karşısında SEBS zincirlerinin hareket kabiliyetini daha az engellediğidir. Malzemelerin özellikleri incelendiğinde 20 phr PP içeren TPE formülünün geliştirilmeye açık olmasına bağlı olarak haloysit ve silika yüklenmiş formüller bu kompozit malzeme referans alınarak çalışılmış ve haloysitin dolgulu malzemenin özelliklerinin, silika dolgulu malzeme ile kıyaslaması yapılmıştır.

İlk olarak 20 phr PP ile hazırlanmış olan formülün içine 10 phr, 20 phr ve 30 phr haloysit eklenmesi durumundaki çekme özelliklerindeki değişimi incelenmiştir. Haloysitin yapı içine eklendiği ve enjeksiyon yönüne paralel yöndeki değişimler incelendiğinde, 10 phr HNT eklenmesi ile çekme dayanımı değerinin referans TPE değeri ile benzer olduğu görülürken 20 phr ve 30 phr HNT eklenmesi ile oluşan referansa göre daha iyi kristalleşmeye de bağlı çekme dayanımı üzerinde etkili bir değişim oluşmuş ve bu değer iki farklı oran için sabitlenmiştir. Dik yöndeki çekme

dayanımı sonuçlarından ise referanskinden yüksek değerler elde edildiği görülmüştür. Bu durum ikili polimer matris-dolgu sistemi içinde haloysit yüzeyine, çekme yönünde polimerin sarılmış ve çekme kuvvetleri karşısındaki deformasyon mekanizmasının sıyrılma şeklinde oluşmasına bağlı olarak bir direnç ile karşılaşmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Dolgu miktarının artışı ile polimerin, dik yönde dolgu malzemesi ile daha fazla etkileşime giriyor olması ve daha fazla direnç ile karşılaşmasından dolayı yüksek dolgu miktarlarında yüksek dayanım değerleri elde edilmiştir. HNT kullanımı genel olarak değerlendirildiğinde yüksek miktarlarda kullanıldığında yüksek çekme dayanımı değerlerinin elde edilmesini sağlamıştır.

% kopma uzama değerlerinin ise referans TPE malzemene göre yüksek HNT kullanıldığı durumlarda bile benzer veya daha iyi olması, dolgu malzemenin matris içinde homojen dağılım gösterdiğini ve zincir hareketinin engellenmediği yönünde bir sonuç oluşturmaktadır. Dik yöndeki % kopma uzama değerleri, dolgu miktarının artışına karşılık sabitlenmiş değerler ölçülmesine imkan tanır iken paralel yönde maksimum dolgu miktarı olan 30 phr için bile referans TPE malzemeye göre daha iyi % kopma uzama değeri elde edilmiştir. Bu yöndeki ölçüm sonucunda 20 phr HNT dolgusu için daha maksimum sonuçlar elde edildiği sonucuna varılabilir.

Silika ile takviyelenmiş TPE malzeme özellikleri incelendiğinde silika, polimer matris tarafından yüksek yüzey alanı nedeniyle ıslanabilirliği iyi olan bir dolgu malzemedir. Bu bilgiden kaynaklı olarak 10 phr ve 20 phr dolgu miktarın matris içine eklenmesi ile çekme dayanımlarının, referans TPE malzemenin değerine neredeyse benzer bir değer edilmesine imkan sağlanmıştır. Daha yüksek oranlarda silika eklenmesi ile ise her iki yön için çekme dayanımı değerlerinde önemli bir değişiklik kayda alınmaz iken % uzama değerleri her iki yön için referans malzemeye göre kötü değerler ölçülmesi ile sonuçlanmıştır. Bunun nedeni ise matrisin silika ile bir bağlantı kuramadığı ve matris içindeki dolgu oranının artması ile polimer zincir hareketliliğini önemli ölçüde engellemesinden dolayı meydana gelmektedir.

6.2.2.2. Yırtılma özelliklerinin incelenmesi

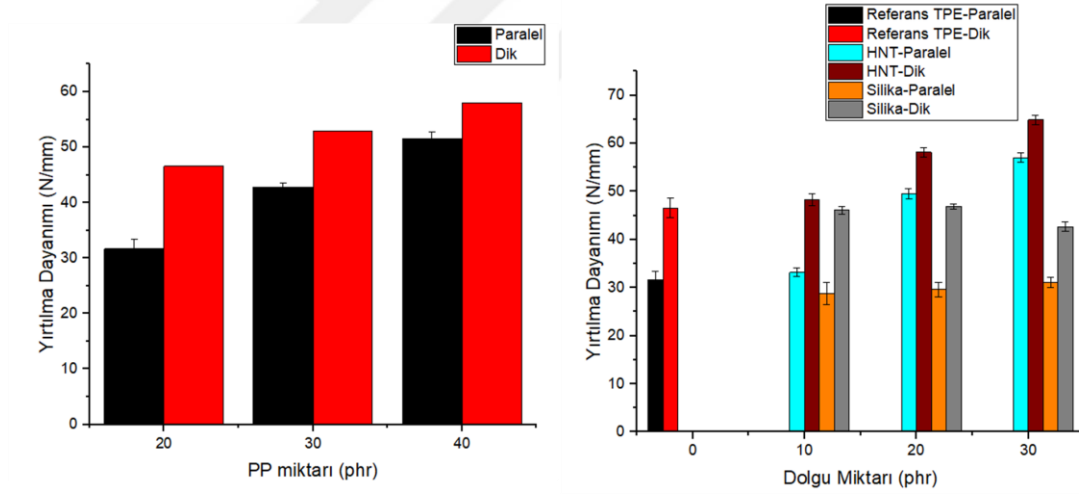
Elastomer malzemelerin çekme dayanımı, malzemelerin gerilim birikmesi yaşadığı yerinde karşılaştığı kuvveti ne kadar tolere edip çalışma performansını

sürdürebileceği ile ilgili olarak bilgilenmemizi sağlayan bir özelliktir. Testin uygulanmasına ait olan esaslar bölüm 5.3.2.3. içinde detaylandırılarak anlatılmıştır. Aşağıdaki çizelge 6.8. ve şekil 6.23. içinde ise TPE numunelerin yırtılma dayanımı değerleri verilmektedir.

Çizelge 6.8 : Termoplastik elastomer malzemelerin yırtılma özellikleri.

Enj. Yönü	Yırtılma Dayanımı (N/mm)					
	Paralel	Dik	Paralel	Dik	Paralel	Dik
Dolgu Türü/Miktarı	10 phr		20 phr		30 phr	
Halosyt	33.21±0.9	48.3±1.3	49.5±1.1	58.2±1	57±0.98	64.9±0.95
Silika	28.8±2.3	46.1±0.8	29.6±1.5	46.9±0.6	31.1±1.1	42.7±1.01

Numunelerin analizlerine ait karşılaştırmalı sonuçlar şekil 6.23. içinde detaylandırılmıştır.



Şekil 6.23 : TPE malzemelere ait yırtılma dayanımları a) referans TPE malzemelere ait değerler, b) dolgu TPE malzemelere ait değerler.

Referans, dolgusuz TPE malzemeler için yırtılma dayanımı, kompozit içindeki PP miktarının artması ile artmaktadır. Bunun asıl nedeni PP polimerinin kristalleşmesinin artmasından kaynaklıdır. Dik yöndeki değerlerin, paralel yöndekilerden yüksek olduğu yırtılma dayanımı özelliği içinde geçerliliğini korumaktadır.

20 phr PP ile kompozit malzeme üretimi referans alınarak malzeme sistemine 10-30 phr arası halosyt ve silika eklenmesi ile oluşan özellikler incelendiğinde ise halosyt

eklenmesinde paralel yöndeki özelliklerde 10 phr dolgu malzemesi ile neredeyse referansın sahip olduğu değerler elde edilirken dolgu miktarının artması ile dayanım değerleri referanstan oldukça iyi bir özelliğe sahip olmuştur. Dik yöndeki özelliklerde ise referans malzemenin dik yöndeki özelliklerinin, iki katına yakın malzemenin özelliklerinde iyileşme görülmüştür. Buradaki en önemli etkinin haloysitin tübüler yapı diziliminden kaynaklı olduğu düşünülmekte olup tübüler yapıların enjeksiyon yönüne dik olarak konumlanmasına bağlı olarak yük karşısında takviye fiberlere benzer özellik göstermektedir.

Silika yüklemesi yapılmış olan TPE malzemelerin dik ve paralel yöndeki özellikleri ise silika miktarının 10 phr'dan 30 phr'a artmasına önemli olmayacak bir eğilim göstermekte olup referans malzemenin yırtılma dayanımına benzer özellikler sergilemiştir.

6.3. Termal Özellikler

6.3.1. Differensiyel taramalı kalorimetre analizi

DSC analizleri, HNT'in yüzey yapısındaki farklılıklardan ve matris-dolgu etkileşiminin uyumlaştırıcı ile artırılmasından kaynaklı olarak malzemelerin göstermiş olduğu izotermal olmayan kristalleşme ve erime davranışlarının gözlenmesi için uygulanmıştır. Ayrıca TPE malzemeler için HNT'in farklı dolgu malzemesi ile karşılaştırmalı çalışması da yürütülmüştür. Analizlerin uygulanmasına ait olan detaylar bölüm 5.3.3.1. içinde detaylandırılarak anlatılmıştır.

6.3.1.1. Termoplastik kompozit malzemelerin DSC analizi

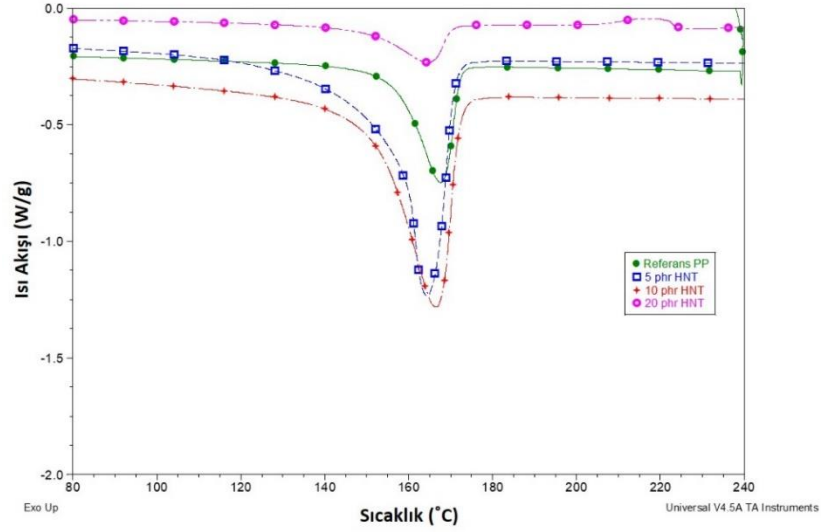
Termoplastik malzemelerin analizleri, polimer matris içine eklenen HNT dolgu malzemesinin matris içindeki saf halinin termal davranışlarının incelenmesi yanında yüzey modifikasyonu yapılmış ve uyumlaştırıcı ile ara fazın güçlendirilmesinin amaçlandığı polimer kompozit sistemleri için de ısınma ve soğuma sırasındaki davranışlarının incelenmesi için uygulanmıştır. Çizelge 6.9. içinde ticari PP ve HNT kompozit yapıların erime sıcaklıkları, kritasalleşme ısısı, kristalleşme sıcaklığı ve % kristalleşme oranları verilmiştir.

Çizelge 6.9 : Termoplastik kompozit numunelere ait DSC T_m, T_c, H_c ve % X_c değerleri.

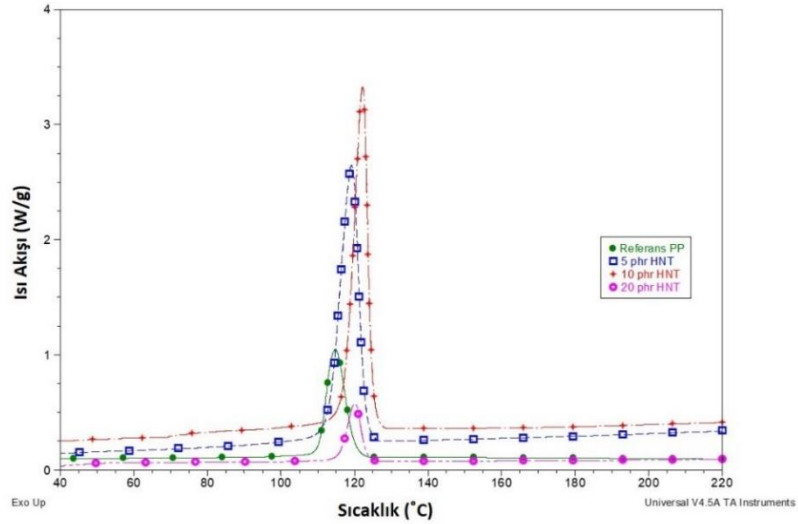
Bileşim	T _m , Erime Pik Sıcaklık (°C)	T _c , Kristalleşme Pik Sıcaklığı (°C)	H _c , Kristalleşme Entalpisi (J/g)	Kristalleşme Oranı % X _c
Ticari PP	167.66	114.75	34.75	16.78
5 phr HNT	157.66	119.21	89.64	43.28
10 phr HNT	166.50	122.19	86.95	41.98
20 phr HNT	164.77	120.11	14.77	7.133
5 phr HNT/PP-g-MA	167.04	119.85	76.64	37.00
10 phr HNT/PP-g-MA	164.96	120.78	93.85	45.35
20 phr HNT/PP-g-MA	165.70	120.63	77.39	37.37
5 phr M-HNT	166.0	118.06	56.19	27.13
10 phr M-HNT	166.62	119.16	48.86	23.59
20 phr M-HNT	167.27	120.13	79.25	38.27
5 phr M-HNT/PP-g-MA	169.42	120.15	99.61	48.10
10 phr M-HNT/PP-g-MA	167.72	119.67	82.46	39.82
20 phr M-HNT/PP-g-MA	168.11	120.04	82.62	39.89

İzotermal olmayan DSC analizleri sonucunda PP matris içine HNT dolgu malzemesinin takviye edilmesi ile kompozit malzemelerin erime sıcaklığında önemli bir değişikliğin oluşmadığı kaydedilmiştir. Malzemelerin soğuma çevrim termogramları incelendiğinde ise çizelge 6.9.'den elde edilen bilgilere de dayandırılarak kristalleşme pik sıcaklığı olan T_c'nin ticari PP değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu değişikliğin nedeni, polimer matris içinde HNT'in heterojen çekirdeklendirme ajanı olarak görev yapmasına bağlı olarak kristalleşme davranışlarında değişikliğe neden olmuş olabilir.

Saf HNT dolgu malzemesinin, PP matris içine eklenmesinde 10 phr ve 20 phr dolgu yüklemelerinde kristalleşme entalpi değerleri ve kristalleşme oranları birbirine oldukça yakın iken 30 phr eklenmesinde bu değerler, ticari PP'nin kristalleşme entalpisi ve % kristalleşme oranları altına düşmektedir. Bu durum yüksek HNT eklenen polimer kompozit yapıları için mekanik özelliklerin, ticari PP malzemeden daha kötü özellikler sergilemesini de açıklayabilir. 10 phr ve 20 phr HNT eklendiği durumlarda, ticari PP'ye göre kristalleşme oranındaki değişimin yaklaşık % 250 oranında olduğu belirtilebilir. HNT eklenmiş kompozit yapılara ait ısınma ve soğuma termogramları sırası ile şekil 6.24-25 içinde verilmiştir.



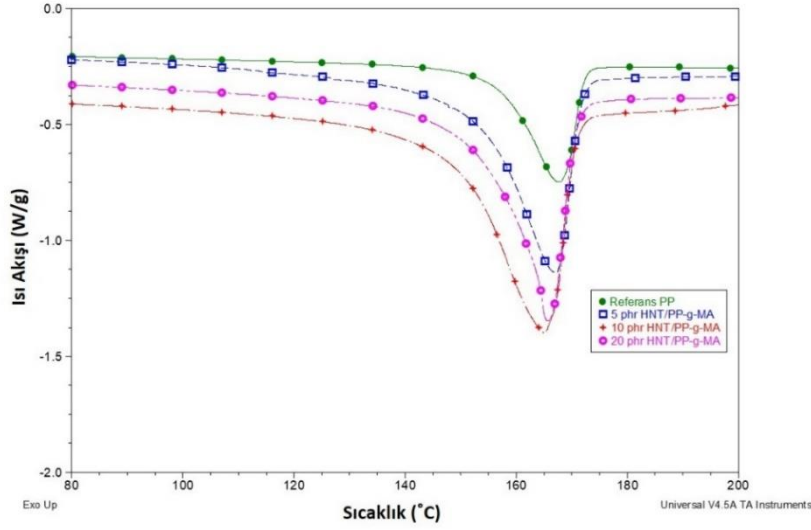
Şekil 6.24 : HNT takviyeli kompozit malzeme ısınma termogramları.



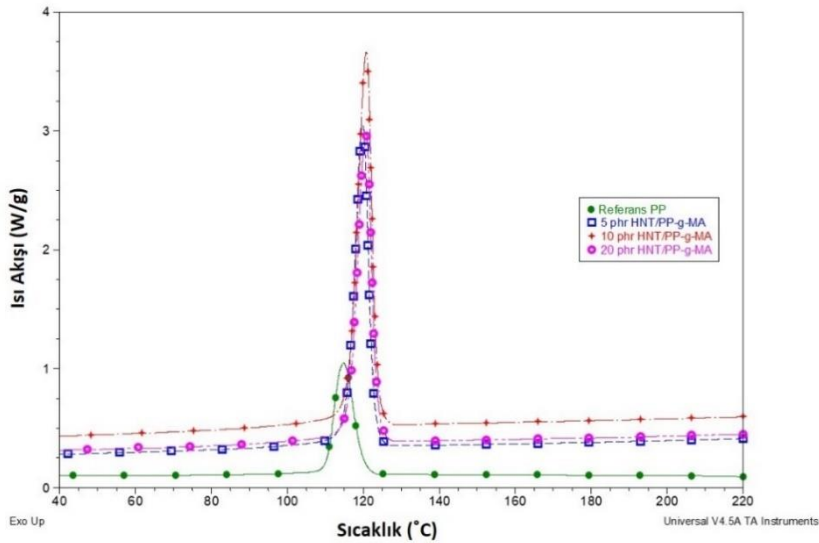
Şekil 6.25 : HNT takviyeli kompozit malzeme soğuma termogramları.

Polimer matris içindeki saf HNT ve PP-g-MA uyumlaştırıcı etkisindeki malzemelerin ısınma yönündeki davranışlarında, ticari PP'ye kıyasla bir fark gözlenmez iken kristalleşme davranışları oldukça farklılık göstermektedir. Uyumlaştırıcısının sisteme dahil edilmesi ile kullanılmadığı durumdaki kompozit malzemeye göre kristalleşme entalpisinin düştüğü görülmektedir. Fakat % krisalleşme oranı, uyumlaştırıcı kullanılmamış olan HNT kompozitler ile kıyaslandığında düşmektedir. Yüksek oranlarda HNT yüklenen sistemlerde uyumlaştırıcının etkisi pozitif yönde kendini göstermekte olup kullanılabilecek dolgu malzemesi miktarının artırılması için imkan tanımaktadır. Aşağıdaki şekil 6.26-

27.'de HNT/PP-g-MA varlığındaki kompozit malzemelerin karşılaştırmalı ısınma ve soğuma termogramları paylaşılmıştır.



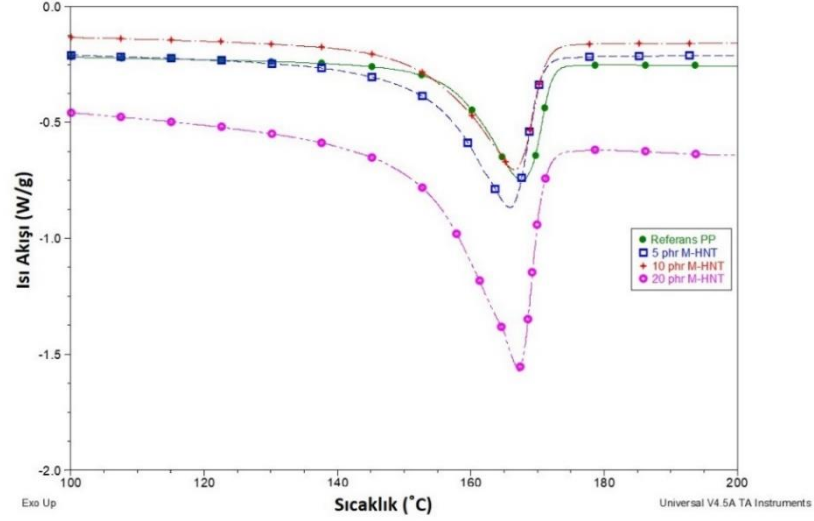
Şekil 6.26 : HNT/PP-g-MA takviyeli kompozit malzeme ısınma termogramları.



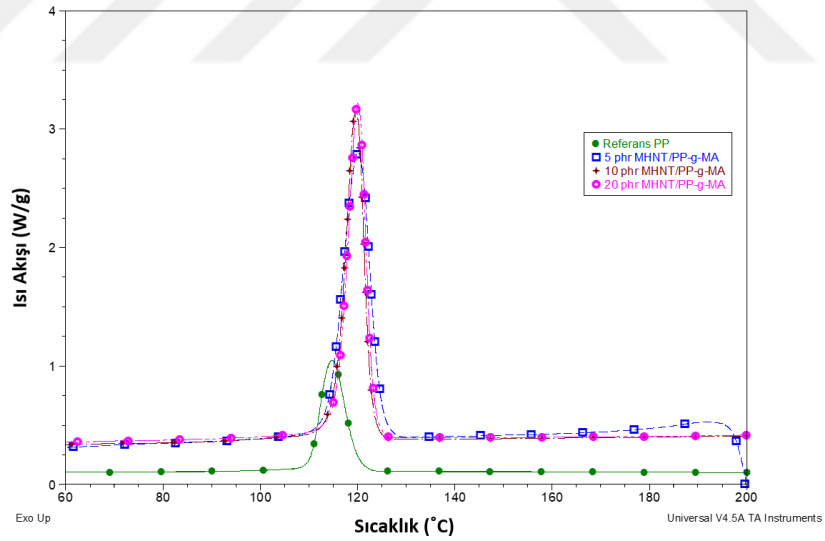
Şekil 6.27 : HNT/PP-g-MA takviyeli kompozit malzeme soğuma termogramları.

Yüzey modifikasyonu uygulanmış HNT ile üretilen kompozit malzeme sonuçları kontrol edildiğinde de görülmüştür ki yüzeyi modifiye edilmemiş HNT'ye göre dolgu malzeme miktarının artması ile kristalleşme entalpisi ve % kristalleşme oranlarında düşüş gözlemek yerine ılımlı bir değişim ile yükseldiği görülmektedir. Buradaki en önemli etkinin, yüzey modifikasyonu ile HNT dolgu malzemesinin polimer matris içindeki homojen dağılılırlığının geliştirilmiş olmasının neden olabileceği yüksek oranda girilen HNT miktarında bile kristalleşme

değerlerinde ticari PP matrise göre iki katından fazla iyileştirme sağlamıştır. Şekil 6.28-29'da yüzey modifikasyonu yapılmış M-HNT ile üretilen kompozit malzemelerin karşılaştırmalı ısınma ve soğuma davranışlarının termogramları paylaşılmıştır.



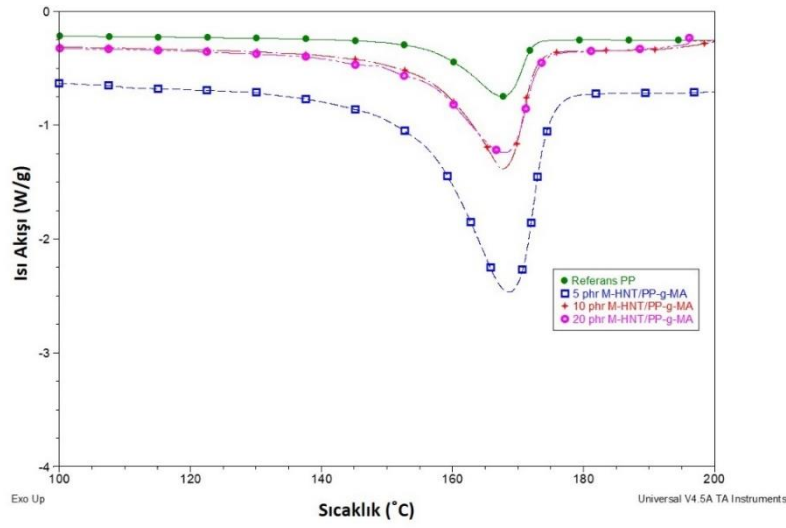
Şekil 6.28 : M-HNT takviyeli kompozit malzeme ısınma termogramları.



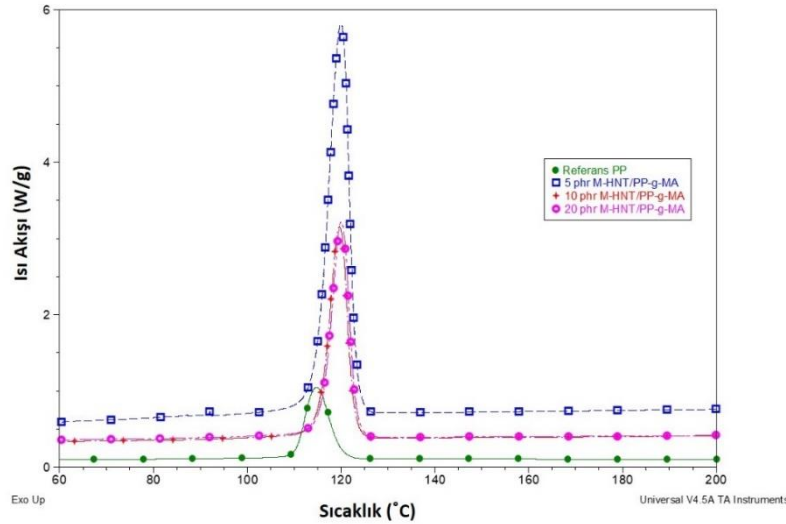
Şekil 6.29 : M-HNT takviyeli kompozit malzeme soğuma termogramları.

Yüzey modifikasyonu yapılmış HNT ile beraber polimer matris içine uyumlaştırıcı kullanıldığı durumunda ise yüksek oranlardaki dolgu malzemesi varlığında bile yüksek % kristalleşme oranının halen elde edilmesi mümkün olduğu ve olumsuz bir etki ile karşılaşılmadığı gözlenmiştir. Dahası 5 phr HNT dolgu malzemesinin kullanıldığı polimer kompozitlerin % kristalleşme oranının, referans ticari PP

değerlerine göre yüksek ve % 48.10 olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak yüzey modifikasyonu, dolgunun matris içindeki miktarına bağlı olarak homojen dağılım göstermeyi iyileştirdiği ve düşük oranlarda HNT kullanımının yapıda oluşabilecek topaklaşma sorununu en aza indirebileceği analiz sonucundan yorumlanabilmektedir. Ayrıca yüksek yüzey alanının matrisin kristal bölgelerini tetiklemesinden kaynaklı olarak % kristalleşme miktarının artırılması meydana gelmiştir. Aşağıdaki şekil 6.30-31.'de M-HNT/PP-g-MA varlığındaki kompozit malzemelerin karşılaştırmalı ısınma ve soğuma termogramları paylaşılmıştır.



Şekil 6.30 : M-HNT/PP-g-MA takviyeli kompozit malzeme ısınma termogramları.



Şekil 6.31 : M-HNT/PP-g-MA takviyeli kompozit malzemelerin soğuma termogramları.

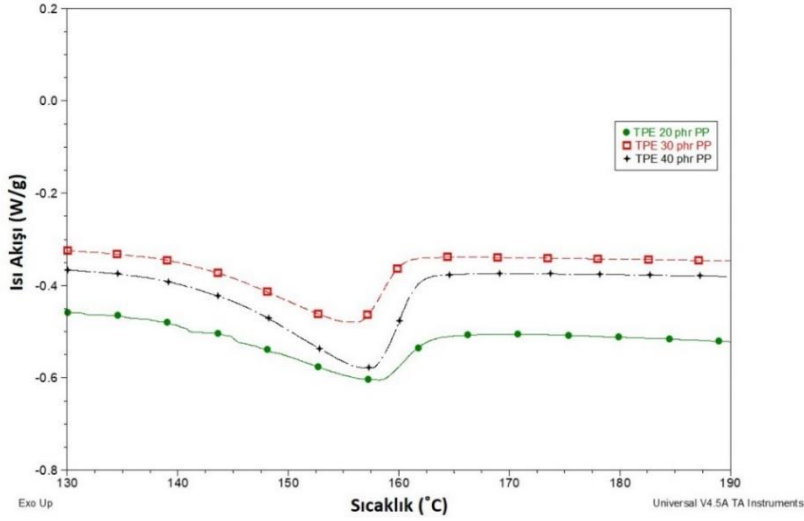
6.3.1.2. Termoplastik elastomer kompozit malzemelerin DSC analizi

TPE malzemelerin özellikleri göz önüne alındığında, yapı içinde dağılmış halde bulunan yağ, özellikle SEBS polimerinin yapısına olmak üzere PP polimeri zincirleri arasına da yerleşerek kristalleşme üzerinde engelleyici bir unsur olarak bulunabilmektedir. SEBS'in bir amorf elastomer olması nedeniyle erime ve kristalleşme davranışları, kompozit yapı içindeki PP termoplastik fazına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Üretilen TPE referans numunelerin yanında matris polimer yapısına HNT ve silika eklenmesi durumunda ortaya çıkan erime sıcaklığı (T_m), kristalleşme sıcaklığı (T_c), kristalleşme entalpisi (H_c) ve % kristalleşme oranı (% X_c) yapısal değerleri aşağıdaki çizelge 6.10. içinde özetlenmiştir.

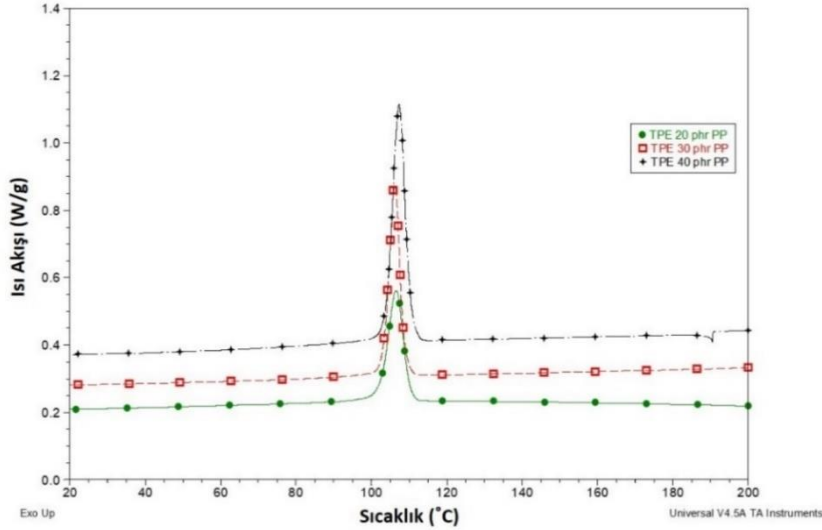
Çizelge 6.10 : TPE kompozit numunelere ait DSC T_m , T_c , H_c ve % X_c değerleri.

Bileşim	T_m , Erime Pik Sıcaklığı (°C)	T_c , Kristalleşme Pik Sıcaklığı (°C)	H_c , Kristalleşme Entalpisi (J/g)	Kristalleşme Oranı, % X_c
TPE-20PP	156.56	106.56	10.42	5.033
TPE-30PP	155.17	106.19	12.74	6.153
TPE-40PP	156.69	107.32	18.24	8.807
TPE-10S	153.37	106.78	13.56	6.547
TPE-20S	154.53	108.04	8.574	4.140
TPE-30S	153.79	107.53	6.913	3.338
TPE-10HNT	155.19	109.31	6.558	3.167
TPE-20HNT	157.25	116.86	25.12	12.13
TPE-30HNT	156.50	110.89	12.08	5.835

Sonuçlar neticesinde PP oranındaki artış ile üretilen TPE kompozit malzemelerin yapısındaki kristal yapılı bölgelerin artmasına bağlı olarak soğuma sırasındaki kristalleşme oranının % 5 oranlarından yaklaşık % 9 oranlarına yükseldiği görülmektedir. Ticari PP malzemeye göre TPE malzeme üretimi sonrasında % kristalleşme oranının düştüğü görülmektedir. Yapı içinde amorf yapı ve plastifiyan varlığında termoplastik fazın dağılmış olması ve bu yapıların kristalleşme için engelleyici unsurlar olmasından dolayı kristallenme kinetiği etkilenmekte ve % kristalite düşmektedir. Ayrıca TPE malzemelerin erime sıcaklık değerlerinin, ticari PP ile kıyaslandığında daha düşük değerlerde pik değerlerine ulaştığı görülmektedir. Şekil 6.32-33 içinde ticari PP ve dolgunuz TPE malzemelerin ısınma ve soğuma DSC termogramlarının karşılaştırılması paylaşılmıştır.



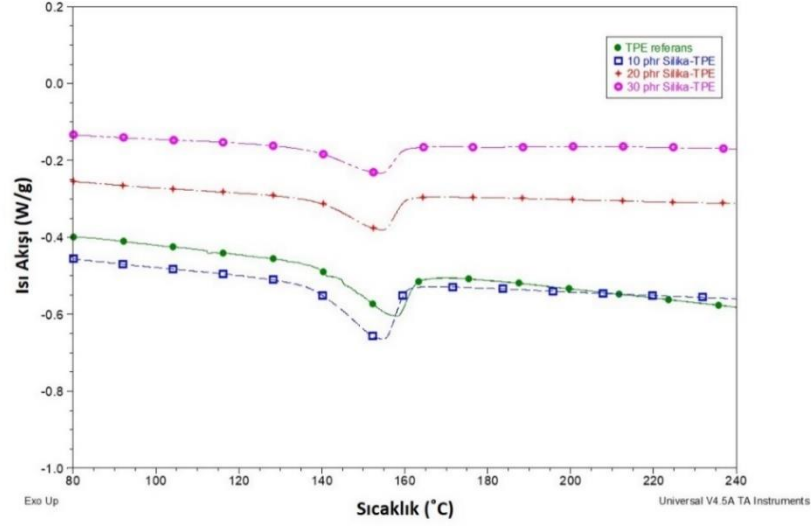
Şekil 6.32 : TPE kompozit malzeme ısınma termogramları.



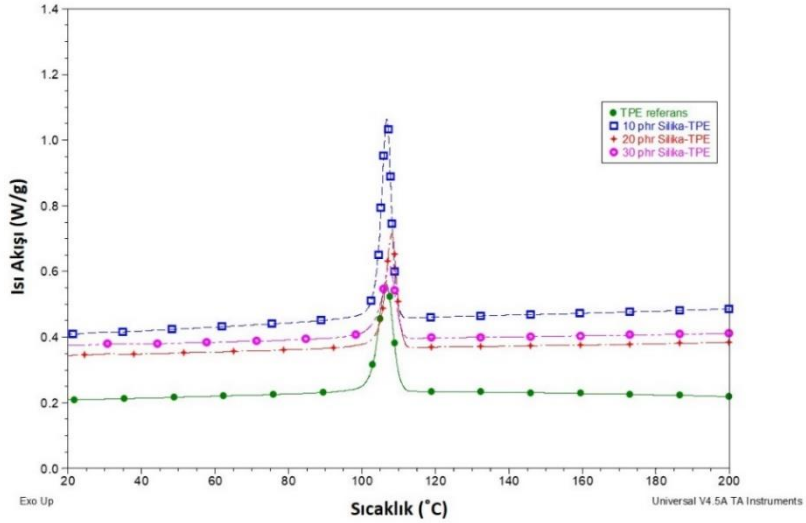
Şekil 6.33 : TPE kompozit malzeme soğuma termogramları.

Dolgulu TPE kompozit üretimi için referans seçilen 20 phr PP ile elde edilen malzemenin silika ve HNT ile takviyelenmesi durumunda, malzeme özelliklerinde meydana gelen değişimlerin incelenmesi yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre TPE malzeme içine silikanın, dolgu malzemesi olarak takviyelenmesinde erime sıcaklıklarının ve malzemesinin kristalleşme gösterebilmesi için ulaşması gereken entalpi değerlerinin referans TPE malzemeye göre önemli bir fark olmamak ile beraber değişiklik gösterdiği tablo 6.9. içinden belirtilmiştir. Kristalleşme oranlarında ise %10 silika eklenmiş TPE malzeme, referans TPE malzemeye göre daha yüksek % kristalliğe sahip iken silika miktarının artması ile bu değer düşüş göstermektedir. Bu durum yapı içinde silika miktarının artması sonucunda kümeleşmiş silika yapılarının

oluştununun bir göstergesi olmak ile beraber PP'nin içindkei kristal bölgelerinin kristalleşme hareketinin engellenmesi kaynaklı olabilecği öngörülebilir. Şekil 6.34-35. içinde referans TPE malzeme ile silika takviyeli nanokompozit TPE malzemelerin ısınma ve soğuma termogramları paylaşılmıştır.



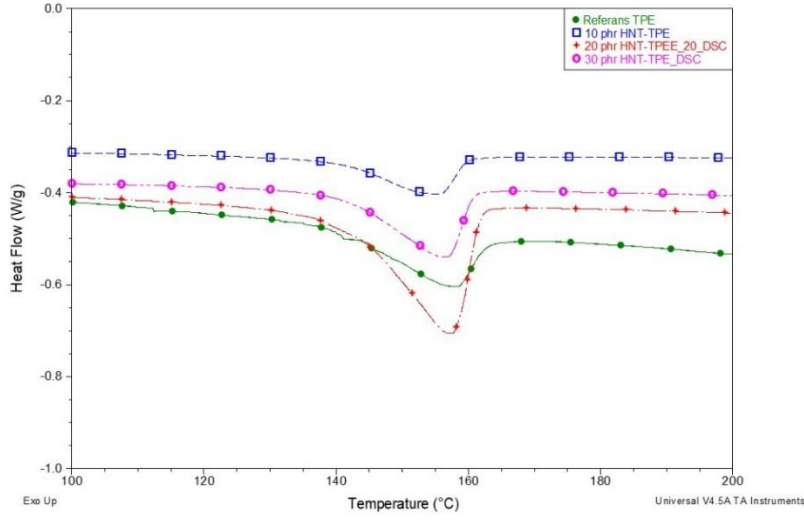
Şekil 6.34 : Silika takviyeli TPE malzeme ısınma termogramları.



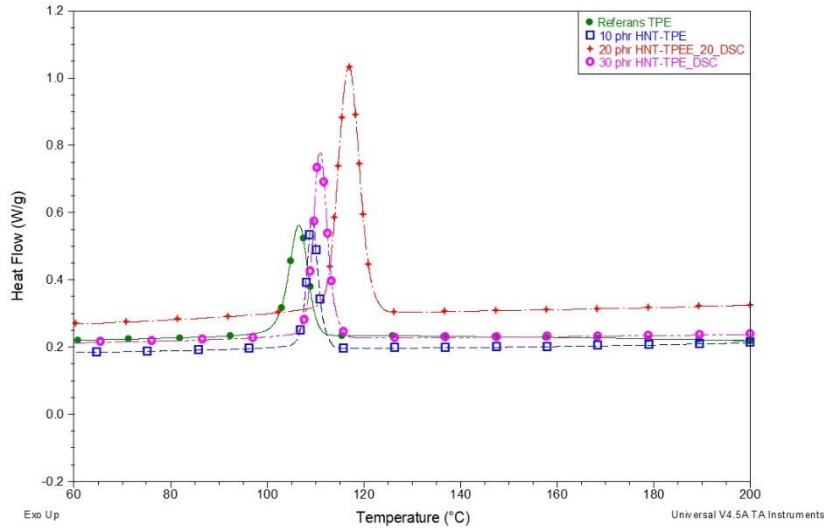
Şekil 6.35 : Silika takviyeli TPE malzeme soğuma termogramları.

HNT ile takviyelenmiş olan TPE malzeme sonuçları incelendiğinde ise numunelerin erime sıcaklıklarının referans TPE numune ile benzer olduğu belirlenmiştir. Fakat % kristallik değerlerinde, polimer matris içine 20 phr HNT dolgu malzemesi eklemesi yapıldığı durumda referans TPE malzemeye göre daha iyi sonuçlar sergilediği gözlemlenirken 30 phr HNT ile takviyelenme sonucunda ise referans TPE

malzemeye benzer sonuçlar elde edilmiştir. 10 phr HNT ile takviyelenmiş kompozit malzeme sisteminde ise dolgu malzemesi içindeki kümeleşmiş yapılara bağlı olarak kristal bölgelerin soğuma sırasında çekirdeklenme davranışının baskılanarak % kristallik özelliğinin düşmesine neden olduğu düşünülmektedir. Şekil 6.36-37. içinde referans TPE malzeme ile HNT takviyeli nanokompozit TPE malzemelerin ısınma ve soğuma termogramları paylaşılmıştır.



Şekil 6.36 : HNT takviyeli TPE malzeme ısınma termogramları.



Şekil 6.37 : HNT takviyeli TPE malzeme soğuma termogramları.

6.3.2. Termogravimetrik analiz

TGA analizi, üretilen polimer kompozit malzemelerin yapılarındaki belirlenen % ağırlıkça bozulmalara karşılık gelen sıcaklık değerlerinin bulunması için uygulanmış olup bölüm 5.3.3.2. içinde analiz koşulları detaylandırılarak anlatılmıştır.

6.3.2.1. Termoplastik kompozitlerin TGA analizleri

Termoplastik malzemelerde sıcaklığın artışına bağlı olarak %5, %10, %20 ve %50 kütle kayıplarına karşılık bozulma sıcaklıkları incelenmiş olup ticari PP ile kıyaslamaları yapılmıştır. HNT yapısına yapılan yüzey işlemi ve ek olarak uyumlaştırıcı varlığında matris içinde oluşan değişimlere bağlı olarak malzemelerin % kütle kaybındaki bozulma sıcaklıkları incelenmiştir. Çizelge 6.11. malzemelerin kütlece % bozulmalarına karşılık gelen sıcaklık değerlerinin özetlenmesi için aşağıda paylaşılmıştır.

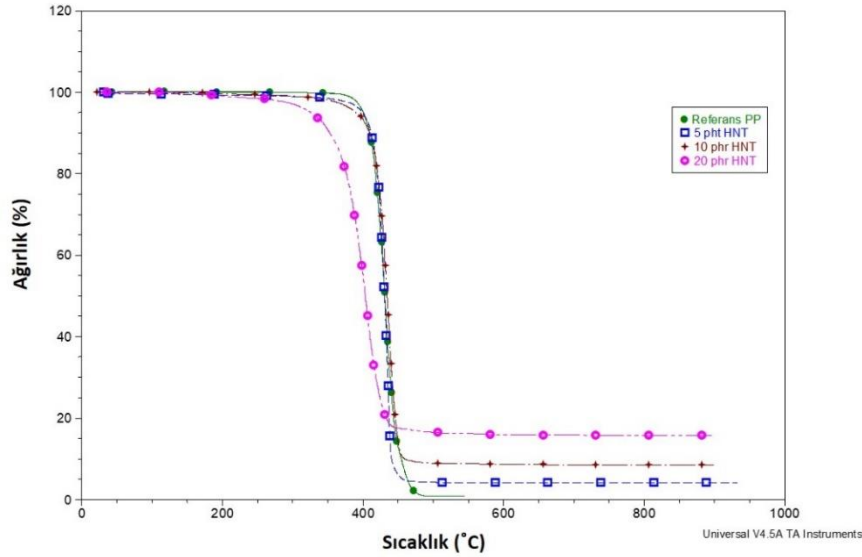
Çizelge 6.11 : Termoplastik kompozitler için TGA sonuçları.

Bileşim	%5 ağırlıkça kayıp sıcaklığı	%10 ağırlıkça kayıp sıcaklığı	%25 ağırlıkça kayıp sıcaklığı	%50 ağırlıkça kayıp sıcaklığı
Ticari PP	400.03	409.03	419.93	430.83
5 phr HNT	399.34	411.33	422.52	430.52
10 phr HNT	388.76	409.29	424.29	433.77
20 phr HNT	326.37	352.43	383.23	402.97
5 phr HNT/PP-g-MA	387.18	400.60	419.55	437.72
10 phr HNT/PP-g-MA	419.55	434.56	445.61	453.51
20 phr HNT/PP-g-MA	367.44	401.39	423.50	436.14
5 phr M-HNT	414.82	421.92	429.03	435.35
10 phr M-HNT	405.34	413.24	420.34	425.87
20 phr M-HNT	376.12	390.34	403.76	412.45
5 phr M-HNT/PP-g-MA	341.77	360.16	386.54	404.93
10 phr M-HNT/PP-g-MA	392,14	404,93	416,13	422,52
20 phr M-HNT/PP-g-MA	337.43	365.07	387.18	401.39

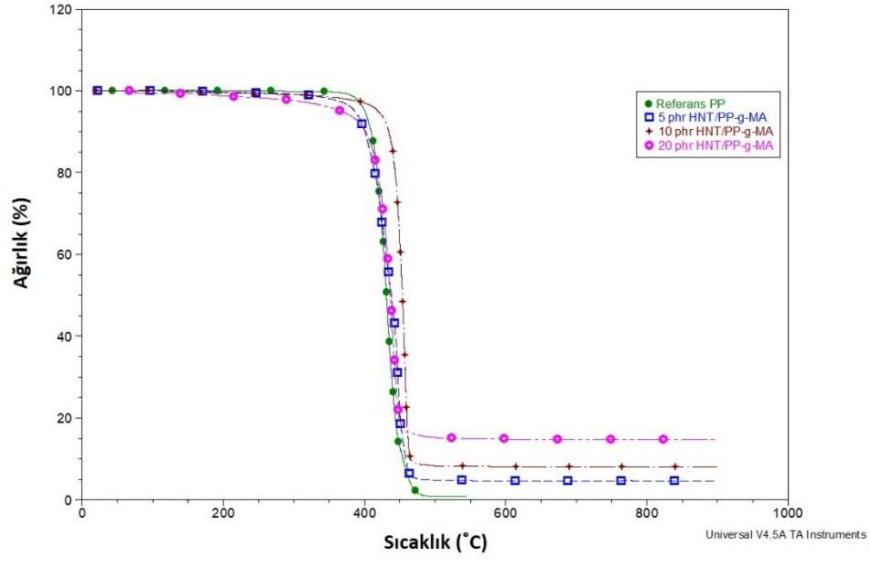
Haloysit dolgu malzemesinin, kompozit malzemelerin yapısında alevlenmeye karşı bariyer etkisi oluşturduğu bilinen bir durum olup malzemelerin termal stabilitesinin geliştirilmesi için oldukça önemlidir. Ayrıca haloysitin tübüler yapısına bağlı olarak yapıdaki lümen yapılar, bozulma ürünlerinin depolanmasına yardımcı olduğu için de kütle transferinin geciktirilmesi ile sinerjik bir etki meydana getirip termal stabilitenin artmasını desteklenmektedir. Termal stabilitenin geliştirilmesi yönünde etkisi bulunduğu belirtilebilecek diğer bir nokta ise kimyasal yapıda yer alan ağırlıkça % 0.29 miktarındaki Fe_2O_3 'nun neden olduğu alevlendirmeyi geciktirici

etkidir. Bu bulgulardan yola çıkarak termoplastik malzemeler arasındaki yapısal değişikliklerine bağlı olarak HNT'in etkileri aşağıdaki gibi açıklanabilmektedir [70].

Analiz sonuçlarını incelendiğinde ise HNT dolgu malzemesinin PP matrisin içine eklenmesi ile kompozit malzemeler için termal stabilitenin geliştirilmesinin mümkün olduğu görülmektedir. Düşük miktarda HNT eklenmiş olan kompozit malzemelerin termal stabilitesi, ticari PP'e kıyasla az farklar ile benzer özellik gösterirken HNT miktarının artması ile 10 phr için termal stabilite değerleri iyileşmiş ve bu iyileşme uyumlaştırıcı kullanılmış olan HNT/PP-g-MA kompozit yapısı için yaklaşık 25°C artışların gözlenmesini sağlamıştır. Bunun nedeninin HNT'in termal stabiliteyi geliştirmek için sahip olduğu özelliklere ek olarak uyumlaştırıcı sayesinde matris ile dolgu etkileşiminin artmasının avantajı olarak düşünülmektedir. Daha yüksek miktarlardaki HNT dolgu malzemesinin sisteme dahil edilmesi sonucunda, matris içinde dağılımının zorlaşmasına bağlı topaklaşmaların oluşması termal stabilite değerleri olumsuz etkilemektedir. Aşağıdaki şekil 6.38-39. içinde sadece HNT ve HNT/PP-g-MA kullanılmış durumlar için termal stabilitedeki farklılıklar gösterilmiştir.

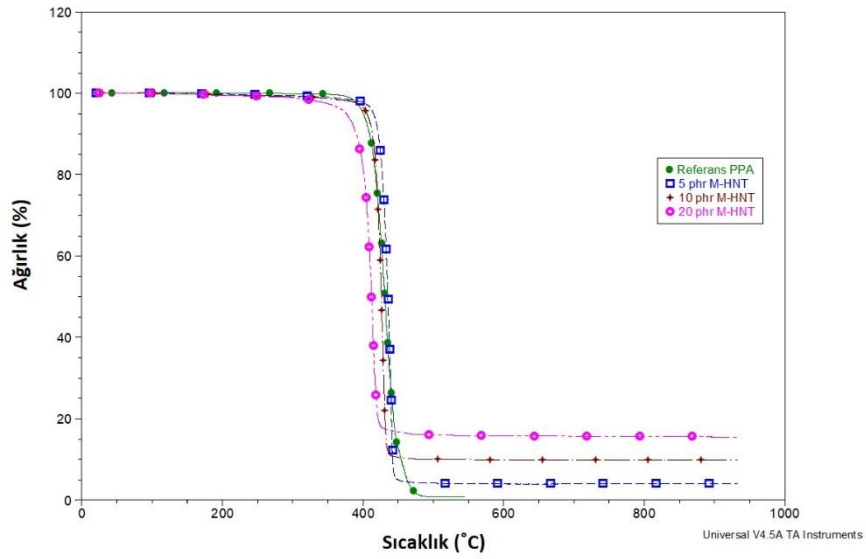


Şekil 6.38 : HNT takviyeli kompozit malzemelerin termal stabilitesi.

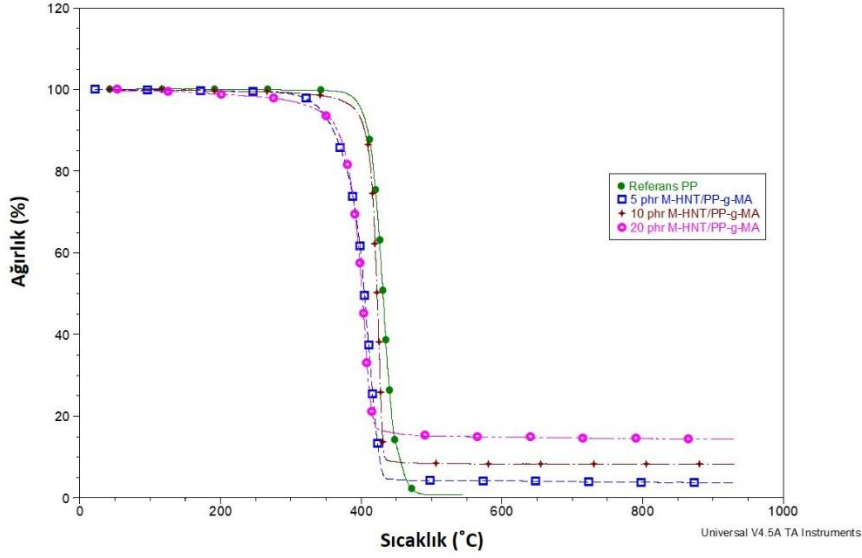


Şekil 6.39 : HNT/PP-g-MA takviyeli kompozit malzemelerin termal stabilitesi.

M-HNT dolgu malzemesinin kullanıldığı malzeme yapısına, uyumlaştırıcının eklenmesi ile birlikte termal stabilite üzerinde olumsuz etki olduğu analiz sonuçlarından belirlenmiştir. Ancak M-HNT oldukça başarılı olup 20 phr gibi yüksek oranlarda oluşan dağılım problemi önlendiği takdirde 5 phr ve 10 phr gibi değerlerde termal stabilitenin iyileşmesi sağlamıştır. Aşağıdaki şekil 6.40-41. içinde sadece M-HNT ve M-HNT/PP-g-MA kullanılmış durumlar için termal stabilitedeki farklılıklar gösterilmiştir.



Şekil 6.40 : M-HNT takviyeli kompozit malzemelerin termal stabilitesi.



Şekil 6.41 : M-HNT/PP-g-MA takviyeli kompozit malzemelerin termal stabilitesi.

Sonuçlardan görülmektedir ki 10 phr HNT'in, her iki kompozit malzeme yapısı için de termal stabilitenin geliştirilmesine olumlu etkisi oluşuyorken M-HNT için ise 5 phr optimum sonuçları vermiştir.

6.3.2.2. Termoplastik elastomer kompozitlerin TGA analizleri

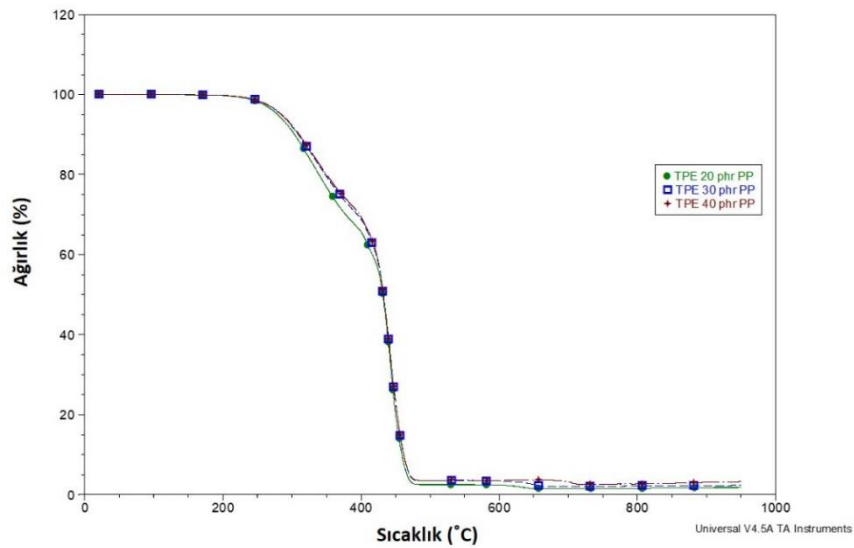
SEBS/yağ/PP üçlü gruplaması ile üretilen TPE malzemelerin sıcaklık ile bozulma eğilimleri incelendiği zaman ilk olarak yapıdan uzaklaşan bileşenin 200°C sıcaklığa kadar nem ve uçucuların, 200°C ve 350°C sıcaklık aralığında yağın, 300°C ve 450°C arasında SEBS polimerinin ve 350°C ve 400°C arasında da PP'nin bozulumu olarak sıralandığı görülmüştür. SEBS ve PP'nin neredeyse benzer sıcaklıklarda bozulmasına karşı SEBS'in bozulma gösterdiği sıcaklık aralığının, PP'ninkinden düşük olması PP'nin yapısındaki kristal bölgelerin sıcaklık karşısında göstermiş olduğu kararlılıktan kaynaklanmaktadır. Sıcaklık ile TPE'nin bozulma davranışında ise SEBS zincirlerini bir arada tutan fiziksel çapraz bağ yapıları bozulması önemli bir etkidir [98].

Termoplastik elastomer malzemelerin sıcaklığın artışına bağlı olarak %5, %10, %20 ve %50 kütle kayıplarına karşılık bozulma sıcaklıkları incelenmiş olup dolgusuz malzemelerden seçilen referans malzeme (TPE 20 phr PP) ile üretilen silika ve haloysit dolgulu TPE malzemelerin, % kütle kaybındaki bozulma sıcaklıkları incelenmiştir. Çizelge 6.12. malzemelerin kütlece % bozulmalarına karşılık gelen sıcaklık değerlerinin özetlenmesi için aşağıda paylaşılmıştır.

Çizelge 6.12 : TPE kompozitler için TGA sonuçları.

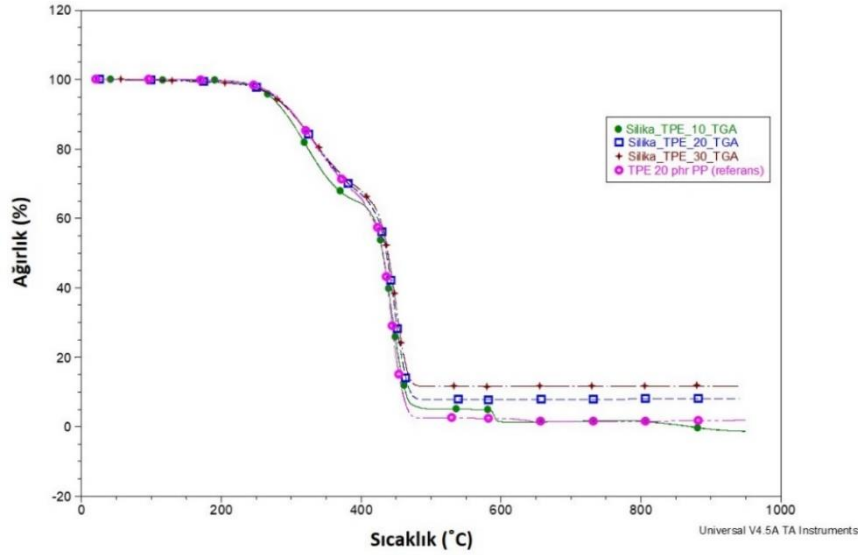
Bileşim	%5 ağırlıkça kayıp sıcaklığı	%10 ağırlıkça kayıp sıcaklığı	%25 ağırlıkça kayıp sıcaklığı	%50 ağırlıkça kayıp sıcaklığı
TPE-20PP	279.00	303.47	356.38	431.40
TPE-30PP	284.52	309.00	369.02	432.19
TPE-40PP	284.52	309.79	372.17	432.19
TPE-10Silika	271.10	292.42	339.80	430.61
TPE-20Silika	276.63	302.68	357.96	435.35
TPE-30Silika	275.05	301.90	361.12	437.72
TPE-10HNT	259.25	280.57	324.01	433.77
TPE-20HNT	275.05	298.74	358.75	432.19
TPE-30HNT	287.68	316.11	386.39	431.40

20 phr, 30 phr ve 40 phr PP eklenmesi ile üretilen TPE malzemelerin bozulma sıcaklık eğilimleri incelendiğinde PP miktarının, kompozit malzeme içinde daha yüksek oranlarda kullanılması durumunda tüm kütlece kayıp yüzde miktarlarına karşılık gelen bozulma sıcaklık değerlerinde artış görülmüştür. Bu PP'nin yarı kristal yapısının sağlamış olduğu kararlılıktan kaynaklanmaktadır. 30 phr ve 40 phr PP'in kullanıldığı TPE malzeme yapıları için ise önemli bir fark oluşmamıştır. Şekil 6.42. içinde PP miktarına bağlı olarak sıcaklık karşısında TPE malzemelerin kütlece kaybını gösteren termogram eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.42 : Dolgusuz TPE numunelerin termogram eğrileri.

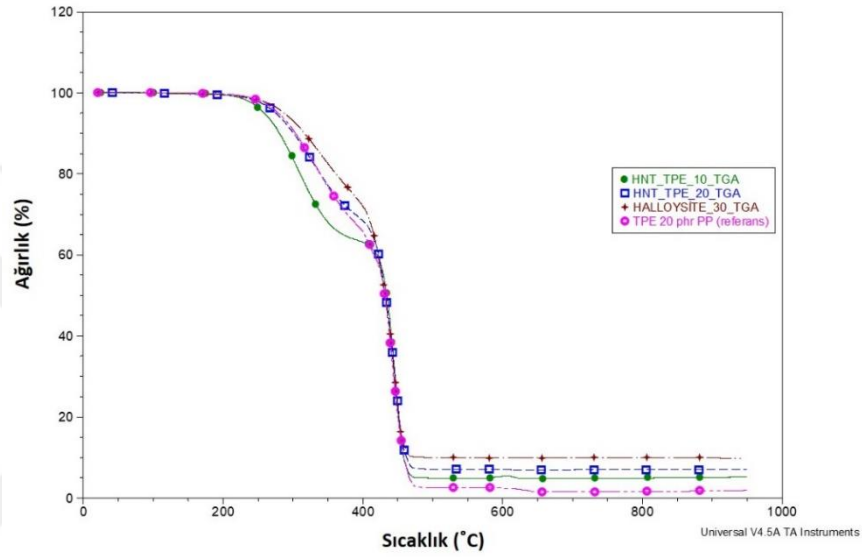
20 phr PP'in kullanıldığı TPE malzemelerin, silika ve haloysit ile takviyelenmesi sonucunda malzemelerin bozulma sıcaklıklarında değişiklikler olduğu görülmüştür. Silika eklenmiş TPE kompozit malzemelerinin, kütlece %50 kayıp yaşandığı bozulma sıcaklığı dışındaki tüm % kütle kaybı oranları için silika takviyeli malzemenin referans malzemedan daha düşük sıcaklıklarda bozulmaya uğradığı görülmüştür. Bu durum silikanın TPE malzeme yapısında 300°C'a kadar olan plastifiyan kaybını önlemek için bariyer görevi göremediği ve kütle transferini yavaşlatıcı bir unsur olarak davranmadığını göstermektedir. Şekil 6.43. içinde ise referans numune ile karşılaştırmalı silika dolgulu TPE kompozit malzemelerin termogram eğrileri verilmiştir. Eğrilerin karşılaştırılması sonucunda, malzemeler arasında önemli bir değişiklik olmadığını belirlenmiştir.



Şekil 6.43 : Silika takviyeli TPE numunelerin termogram eğrileri.

Haloysit ile üretilen nanokompozit malzemeler incelendiğinde de TPE malzeme bünyesindeki kütlece %5-25 oranları arasındaki bozulmanın, HNT dolgusunun en yüksek oranda eklendiği 30 phr HNT varlığında başarılı sonuç elde ettiği görülmüştür. HNT malzemesinin polimerler üzerinde sağlamış olduğu yüzey bariyer oluşturma etkisine bağlı olarak kütle hareketini yavaşlatma ve buna karşılık da plastifiyan ve polimer kütle transferi hareketini de engellemiş olduğu düşünülmektedir. Böylelikle referans TPE kompozit yapısına kıyasla aynı sıcaklık değerleri için malzeme % kaybının, aynı sıcaklık değerleri için azalması sağlanmıştır [99]. Kütlece %50 malzeme bozulmasını oluşturan sıcaklık değerleri ise referans malzemeninki ile aynı değere sahiptir. Ağırlıkça %50 bozulmasının gerçekleştiği

sıcaklık, polimer bozulmalarının da neredeyse tamamlandığı sıcaklık değerini temsil etmektedir. Şekil 6.44. içinde de HNT eklenmiş TPE numunelerin referans numune ile karşılaştırmalı termogram eğrileri verilmiştir. Eğriler arasındaki fark incelendiğinde, referans ile 20 phr HNT eklenmiş TPE numunelerin benzer özellik sergilediği net olarak görülebiliyor iken 30 phr HNT ile takviyelenmiş TPE numunenin daha yüksek sıcaklıkta aynı kütlece % bozulma değerlerine sahip olduğu belirlenmektedir.



Şekil 6.44 : HNT takviyeli TPE numunelerin termogram eğrileri.

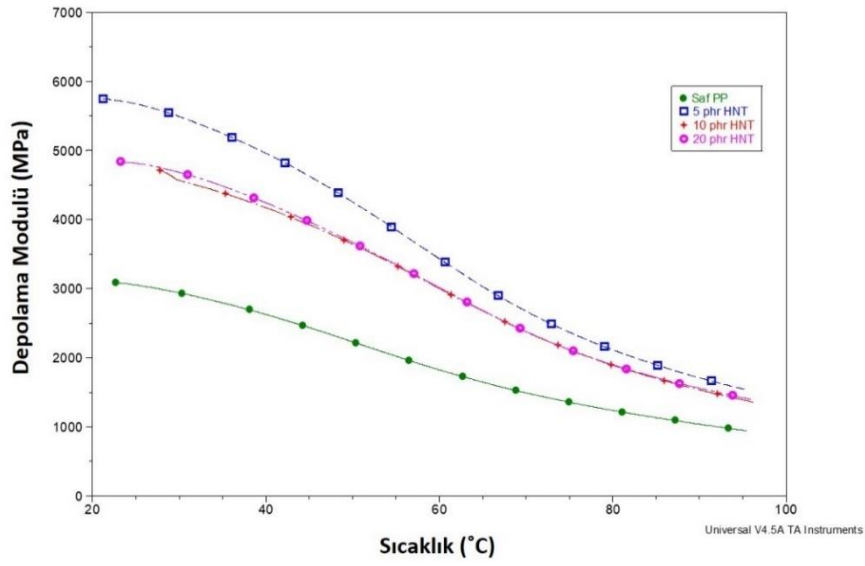
6.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Depolama modülü (E') malzemenin elastik davranışına bağlı olarak bünyesinde saklanan enerjinin belirlenmesinde yardımcı olurken kayıp modül (E'') malzemenin viskoz davranışına bağlı olarak kaybettiği enerjinin ısı olarak kaybına karşılık gelmektedir. $\tan \delta$ ise malzemenin sönümleme karakterinin belirlenmesinde etkin olup E''/E' oranından elde edilmektedir.

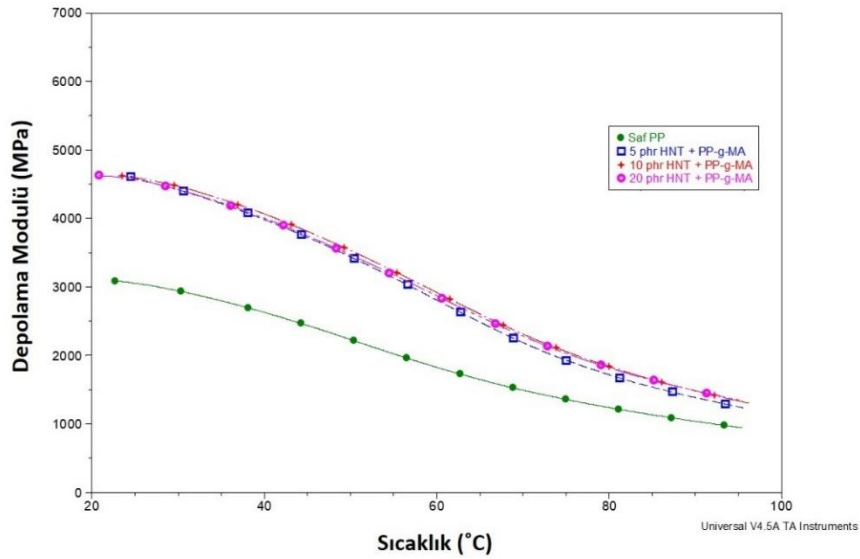
DMA analizleri, polimer matris içindeki HNT yapısına bağlı olarak oluşabilecek değişikliklerin yanında matris içindeki dağılım ve dolgu-matris etkileşiminin de incelenmesi için gerçekleştirilmiştir. Analizler bölüm 5.3.3.3.'teki detaylar göz önünde tutularak gerçekleştirilmiştir.

6.4.1. Termoplastik kompozit malzemelerin DMA analizi

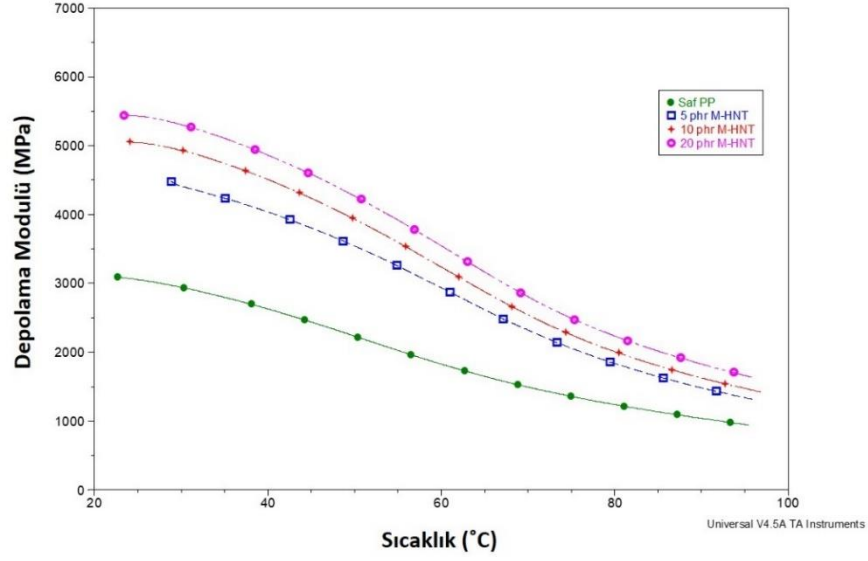
PP matristen oluşan termoplastik kompozit malzemelerin üretimi için uyumlaştırıcı PP-g-MA varlığına da bağlı olarak HNT ve yüzeyi modifiye edilmiş M-HNT kullanılmış olup malzemelerin elastik ve viskoz davranışlarının ve dolgunun matrisin davranışındaki etkisinin yorumlanması için DMA analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.45-52. içinde kompozit malzemelerin depolama modülü ve tan delta değerlerine ait kıyaslamalar paylaşılmıştır.



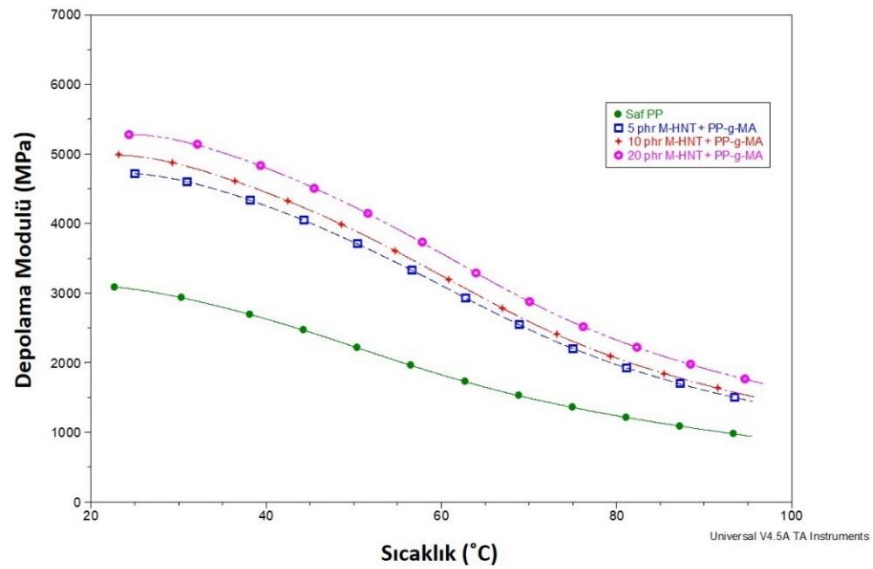
Şekil 6.45 : HNT takviyeli termoplastik kompozit numunelerin depolama modülü karşılaştırılması.



Şekil 6.46 : HNT/PP-g-MA takviyeli termoplastik kompozit numunelerin depolama modülü karşılaştırılması.



Şekil 6.47 : M-HNT takviyeli termoplastik kompozit numunelerin depolama modülü karşılaştırılması.

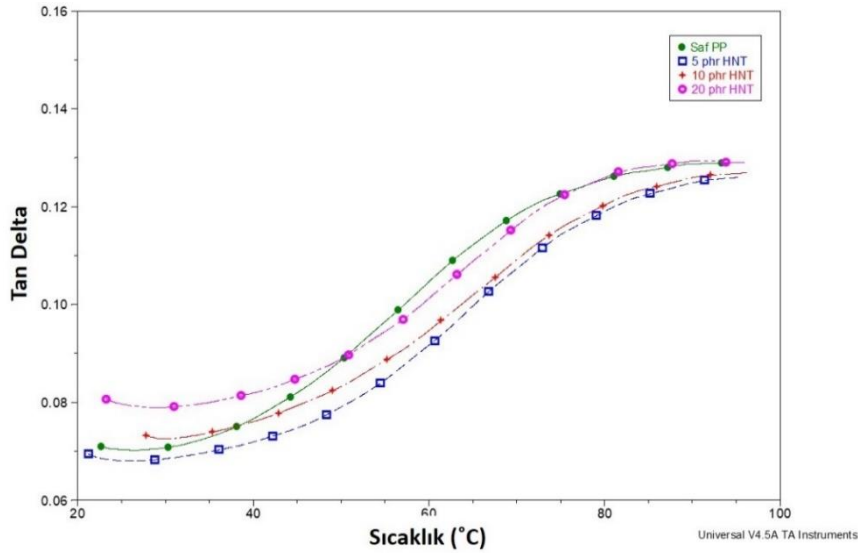


Şekil 6.48 : M-HNT/PP-g-MA takviyeli termoplastik kompozit numunelerin depolama modülü karşılaştırılması.

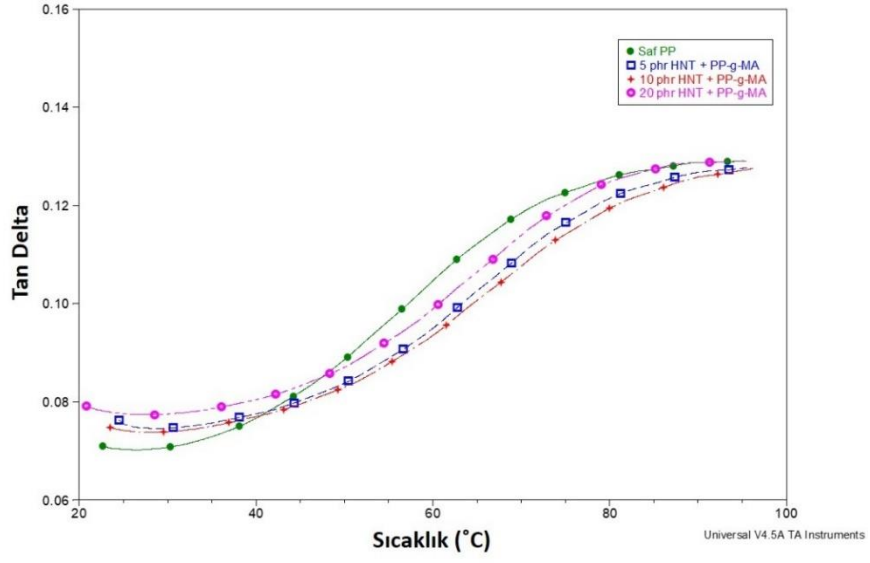
Malzemelerin depolama modülleri incelendiğinde HNT'ye yapılan yüzey işleminin ve uyumlaştırıcı PP-g-MA'nın polimer bünyesine eklenmesinin, malzemelerin dinamik özellikleri üzerindeki geliştirici etkisi net olarak görülebilmektedir. Sadece HNT kullanılan sistemlerde, ticari PP matrisinin sahip olduğu rijitlik değerinden daha yüksek değerler elde edilmiştir. Fakat en düşük HNT miktarında en yüksek depolama modülü elde edilirken dolgu miktarının artması ile modül değeri düşmektedir. Dolgu-matris arasındaki etkileşimin zayıf olduğu ve dolgu miktarının artmasının topaklaşmalara bağlı polimer zincir hareketini engelleme yönündeki

etkisinin azalmasından kaynaklı olarak yüksek HNT miktarında depolama modül değerleri daha düşük olarak analiz edilmiştir. Uyumlaştırıcı ilavesi ile kompozit malzemelerin ulaştığı maksimum modül değerleri, PP-g-MA'in sahip olduğu düşük modül değerine bağlı olarak uyumlaştırıcılı kompozit malzeme matrisleri için daha düşük olmakta olup sadece HNT kullanılan matrise göre daha iyi bir polimer-dolgu ara fazı geliştirilmesine bağlı olarak dolgu miktarının artışına karşı matrisin verdiği modüldeki düşüş tepkisi daha ılımlı hale gelmiştir.

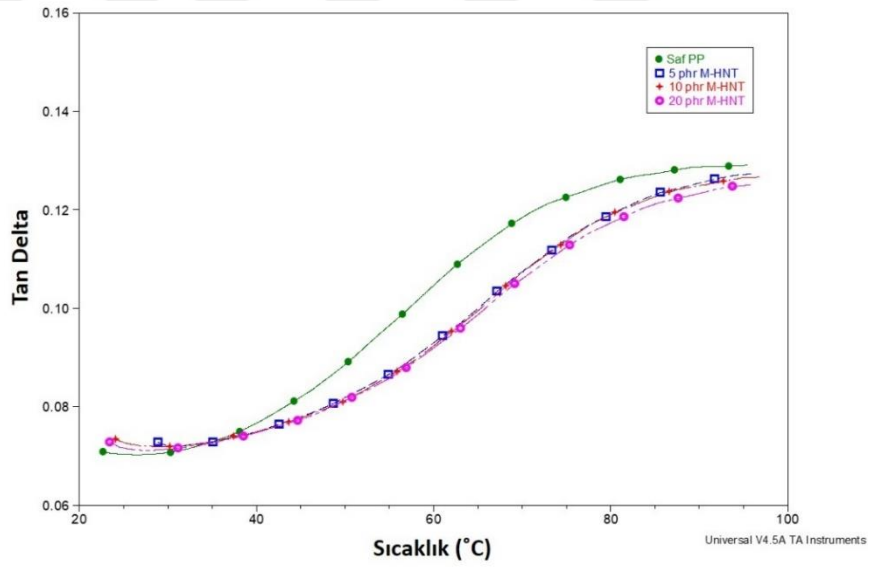
M-HNT eklenmesi ile modül değeri, matris içindeki rijit dolgu varlığına bağlı olarak ticari PP matrise göre daha yüksek olmanın yanında HNT ile takviyelenmiş matris yapısından farklı olarak dolgu miktarı arttıkça modül değeri de artmaktadır. Bu durum dolgunun matris içinde iyi dağıldığının, uyumlaştırıcı olmadığı durumda dahi matrisle arasında sadece HNT ile takviyeleme yapılan kompozit malzemelere göre iyi bir ara fazın geliştirebildiği ve buna bağlı olarak yüksek dolgu miktarlarında matrisin elastik davranışının, daha düşük olan dolgu miktarı ile takviyeli kompozit malzemeye göre geliştirebildiği söylenebilir. M-HNT varlığında uyumlaştırıcının sisteme eklenmesi ile dolgu miktarına bağlı olarak değişimler arasındaki fark azalarak üç farklı dolgu miktarı için de benzer özellikler elde edilmiştir.



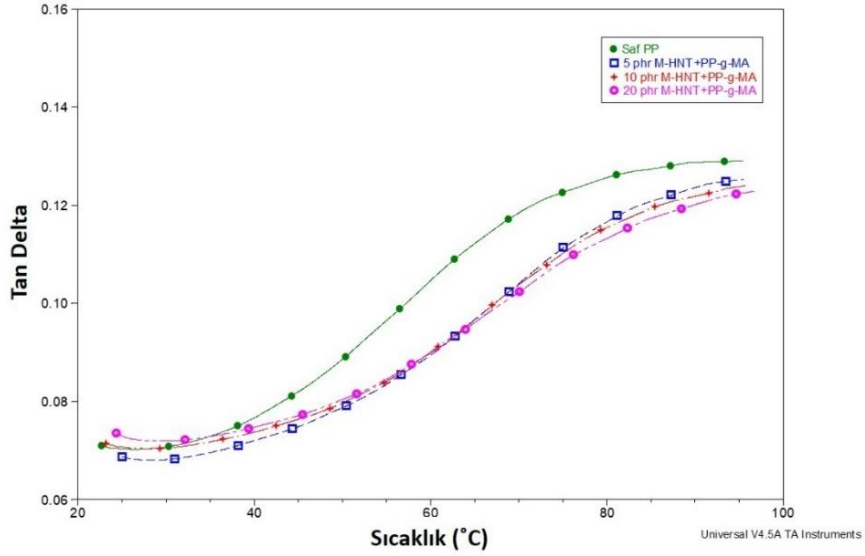
Şekil 6.49 : HNT takviyeli termoplastik kompozit numunelerin tan delta değeri karşılaştırılması.



Şekil 6.50 : HNT/PP-g-MA takviyeli termoplastik kompozit numunelerin tan delta değeri karşılaştırılması.



Şekil 6.51 : M- HNT takviyeli termoplastik kompozit numunelerin tan delta değeri karşılaştırılması.



Şekil 6.52 : M-HNT/PP-g-MA takviyeli termoplastik kompozit numunelerin tan delta değeri karşılaştırılması.

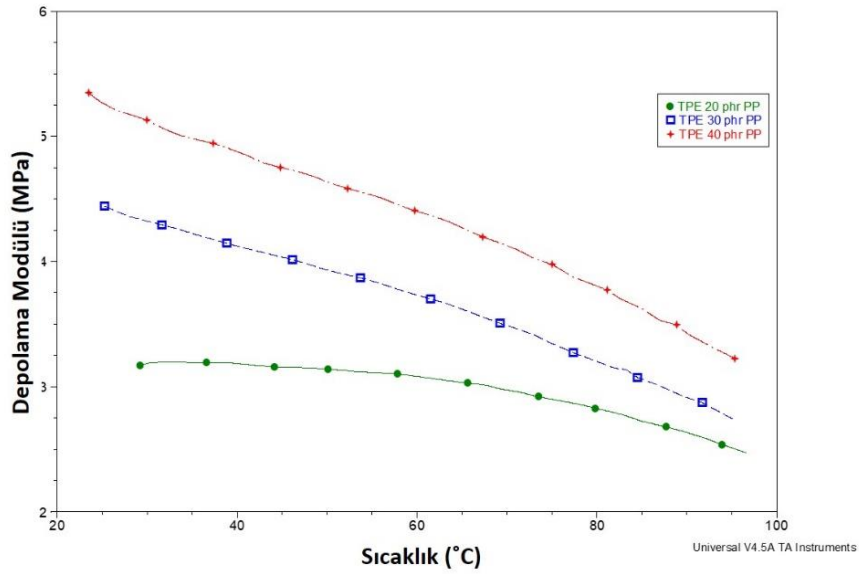
Tan delta değeri, malzemelerin viskoelastik özellikleri hakkında bilgi verip viskoelastik malzemelerin deformasyon sırasındaki ısı olarak ne kadar enerji kaybettiğinin ve ne kadar enerjiyi de bünyesinde depolayabildiğinin oransal bir göstergesidir. Malzemelerin sönümleme özellikleri hakkındaki asıl bilginin sağlandığı dinamik özelliktir.

HNT ile takviyelenmiş polimer kompozitlerin tan delta değerleri incelendiğinde, düşük dolgu oranları için daha yüksek tan delta değerleri elde edilirken depolama modülünün etkisinden kaynaklı olarak ticari PP malzemeden daha iyi sönümleme özelliği gösteren 10 phr ve 20 phr HNT takviyeli kompozitler, ticari PP ile oldukça benzer özellikler sergilemiştir. Kompozit sistemi içine uyumlaştırıcının ilave edilmesi ile sıcaklık artışına bağlı polimer matrisi içinde elastik davranışın kaybolmaya başlamış olmasının da etkisi ile tan delta değerinin ticari PP malzemeden daha düşük olduğu gözlenmiştir.

M-HNT ile takviyelenmiş sistemlerde, dolgu-matris etkileşiminin ve dolgu dağılımının gelişmesine bağlı olarak elastik davranış gelişmişti. Buna bağlı olarak tan delta değeri ticari PP'den daha küçük elde edilerek malzeme sönümleme özellikleri gelişmiştir. Kompozit matrisine PP-g-MA ilavesi ile benzer tan delta değerlerinin elde edildiği gözlenmiştir.

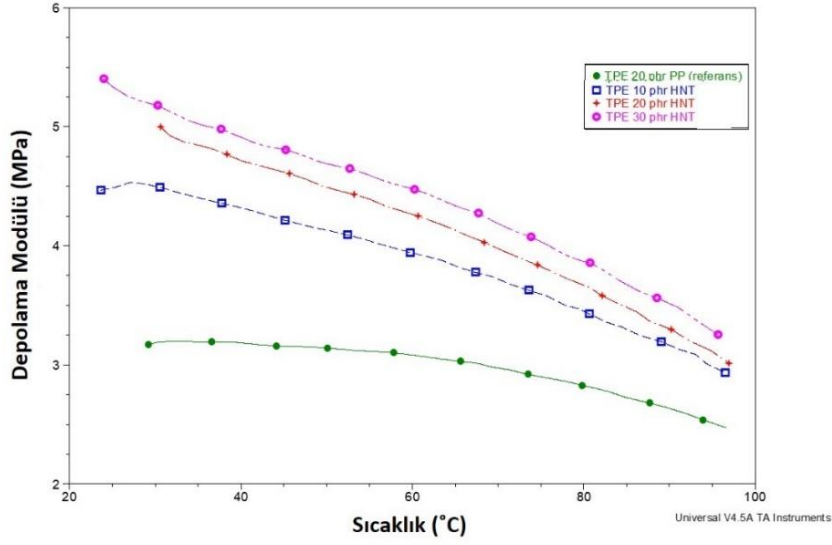
6.4.2. Termoplastik elastomer kompozit malzemelerin DMA analizi

TPE malzemeler SEBS/yağ/PP üçlü karışımdan elde edilmiş olup dolguların özelliklerinin incelenmesi ve yapısal değişikliklerin karşılaştırılabilmesi için HNT ve silika dolgu malzemeleri ile referans TPE malzeme matrisinin takviyelenmesi yapılmıştır. Böylelikle kauçuk sektöründe yaygın olarak kullanılan silika dolgusuna karşılık TPE malzemelerde HNT kullanımı durumunda, malzeme yapısında oluşan elastik ve viskoz davranışlarının yorumlanması ve dolgunun, matrisin davranışındaki etkisinin yorumlanması mümkün olmuştur. Şekil 6.53.-59. içinde kompozit malzemelerin depolama modülü ve tan delta değerlerine ait kıyaslamalar paylaşılmıştır.

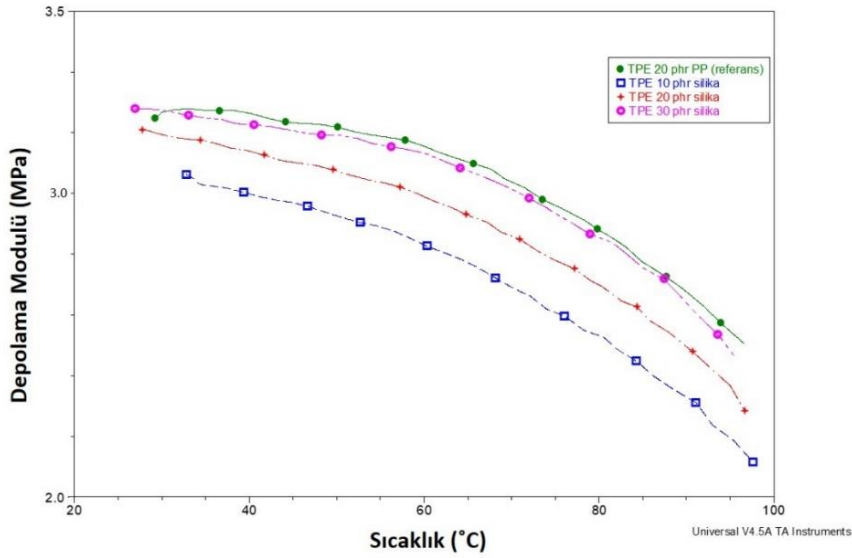


Şekil 6.53 : Dolgusuz TPE malzeme depolama modül karşılaştırması.

Dolgusuz TPE malzemelerin depolama modülü incelendiği zaman, kompozit malzemesi yapısı içindeki PP miktarının artması ile aynı sıcaklık değerleri için modül değeri artmaktadır. Bu davranışın en belirleyici unsuru, matris içindeki polimer % kristalleşme değerinin artması ve malzemelerin artan PP miktarı ile daha rijit hale gelmesidir. Sıcaklığın artması ile malzemelerin depolama modüllerindeki düşüş ise zincir hareketliliğinin artmasına bağlı olarak elastik davranışta kaybın olduğunu göstermektedir. Fakat her sıcaklık değeri için 40 phr PP içeren TPE malzemenin elastiklik davranışı daha yüksektir.



Şekil 6.54 : HNT takviye TPE malzeme depolama modül karşılaştırması.

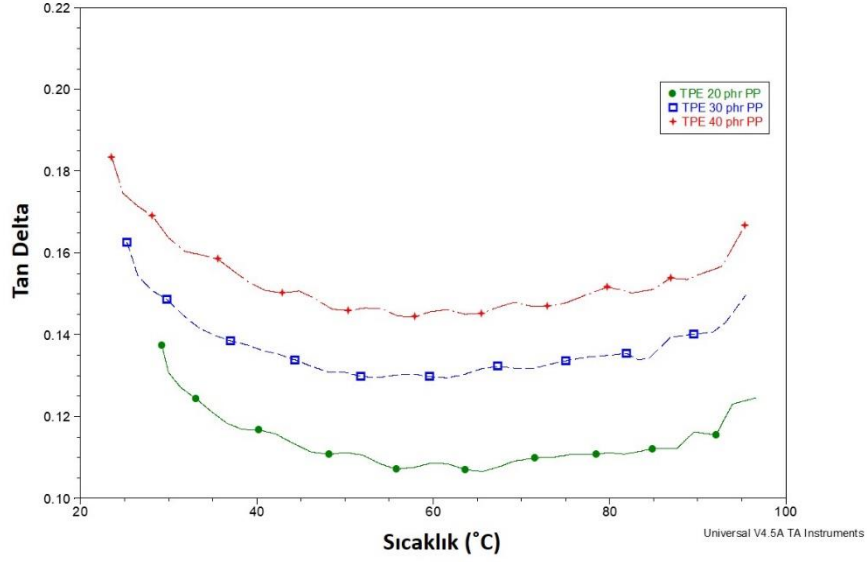


Şekil 6.55 : Silika takviyeli TPE malzeme depolama modül karşılaştırması.

TPE malzemelerin HNT ve silika ile takviyelenmesi sonucunda elde edilen sonuçlar incelendiğinde görülmüştür ki HNT ile takviyelenmiş TPE malzemelerin, artan dolgu malzemesi miktarı ile depolama modüllerinin de artma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Fakat bu davranış silika ile takviyelenmiş TPE malzemeler için gözlemlenememiştir.

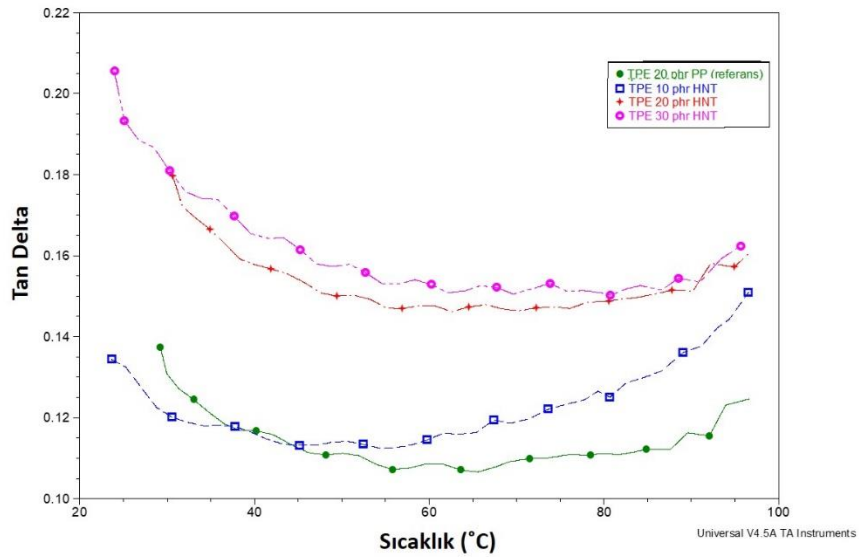
HNT dolgu malzemesinin matris sistemine yüklenmesi ile HNT yüzeyinin, polimer matrisi ile daha iyi etkileşimi nedeniyle polimer zincir hareketlerinin engellenmesi davranışından kaynaklı malzemelerinin rijitliğinin ve yük taşıma potansiyelinin arttığı ve referans TPE malzemedan daha yüksek depolama modül değerlerinin elde

edildiği gözlenmiştir. Fakat silikanın dahil edildiği matris sisteminde 30 phr dolgu malzemesinin bulunduğu TPE malzeme yapısında, referans TPE ile yakın depolama modül değeri elde edilirken 10 phr ve 20 phr için bu değerler referans TPE malzemeden daha düşük olduğu gözlenmiştir.

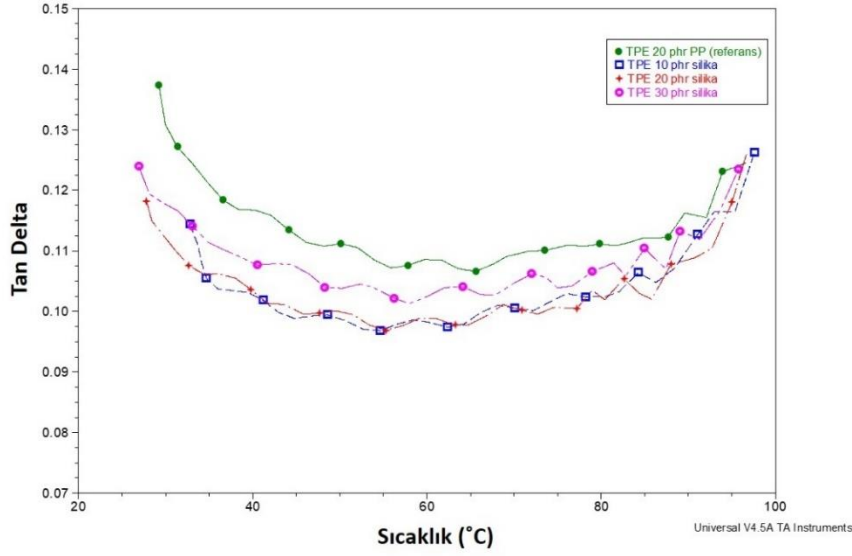


Şekil 6.56 : Dolgusuz TPE malzeme tan delta karşılaştırması.

Dolgusuz TPE malzemelerin tan delta değerleri incelendiğinde PP miktarının düşmesi ile malzemenin sönümleme özelliğinin geliştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 6.57 : HNT takviyeli TPE malzeme tan delta karşılaştırması.



Şekil 6.58 : Silika takviyeli TPE malzeme tan delta karşılaştırması.

HNT ve silika ile takviyelenmiş TPE malzemelerin, tan delta değerleri incelendiğinde ise yüksek HNT miktarlarında malzemelerin sönümleme özelliğinin, düşük HNT miktarı ile takviyelenmiş TPE yapılarına göre kötü olduğu ve bu durumun üzerinde malzemenin rijitlik davranışının neden olduğu depolama modülünün önemli etkisi olduğu belirtilebilir. Silika malzemeler için ise tan delta değerlerinin, referans TPE malzemeninkinden daha düşük olup sönümleme özelliklerinin daha iyi olduğu söylenebilmektedir. Burada dolgu-matris etkileşiminin zayıf kalmasına bağlı olarak malzemeye uygulanan enerji karşısında zincir hareketi dolgu yüzeyinde gerçekleşmemekte ve böylelikle polimer zincirlerinin HNT yapısına göre daha kolay hareket edebilmesine olanak sağlamakta olup daha düşük depolama modül değerlerinin elde edilmesine imkan sağlamasından kaynaklı olabilir.

6.5. Morfolojik İnceleme

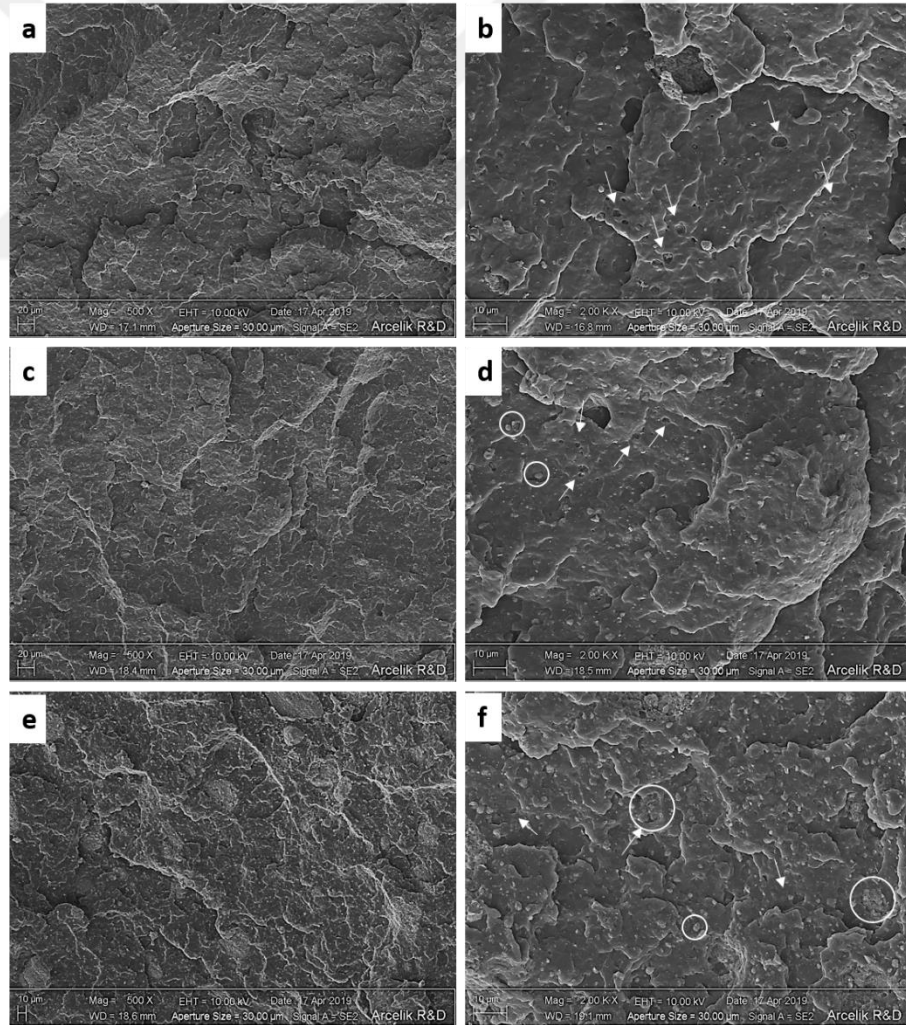
SEM analizi, termoplastik ve termoplastik elastomer malzemelerin yapılarındaki HNT yapısının yanında diğer dolgu ve katkı malzemeleri karşısında kompozit malzemelerin morfolojik yapılarındaki değişikliklerin incelenmesi için gerçekleştirilmiştir. Dolgunun morfoloji içinde neden olduğu değişimler, matris ile olan etkileşimlerine ve partiküllerin dağılımına bağlı olarak değerlendirilmiştir. SEM analiz görüntüleri, malzemelerin genel yapılarını incelemek için düşük büyütmelemlerde yapılırken daha detay görüntüleme sağlamak için ise daha yüksek büyütmelemler ile gerçekleştirilmiştir. Numune analiz yüzeyleri, mekanik testler sırasında elde edilen

kırılma yüzeylerinden sağlanmıştır. Analiz için kullanılan detaylar, bölüm 5.3.4. içinde detaylandırılarak anlatılmıştır.

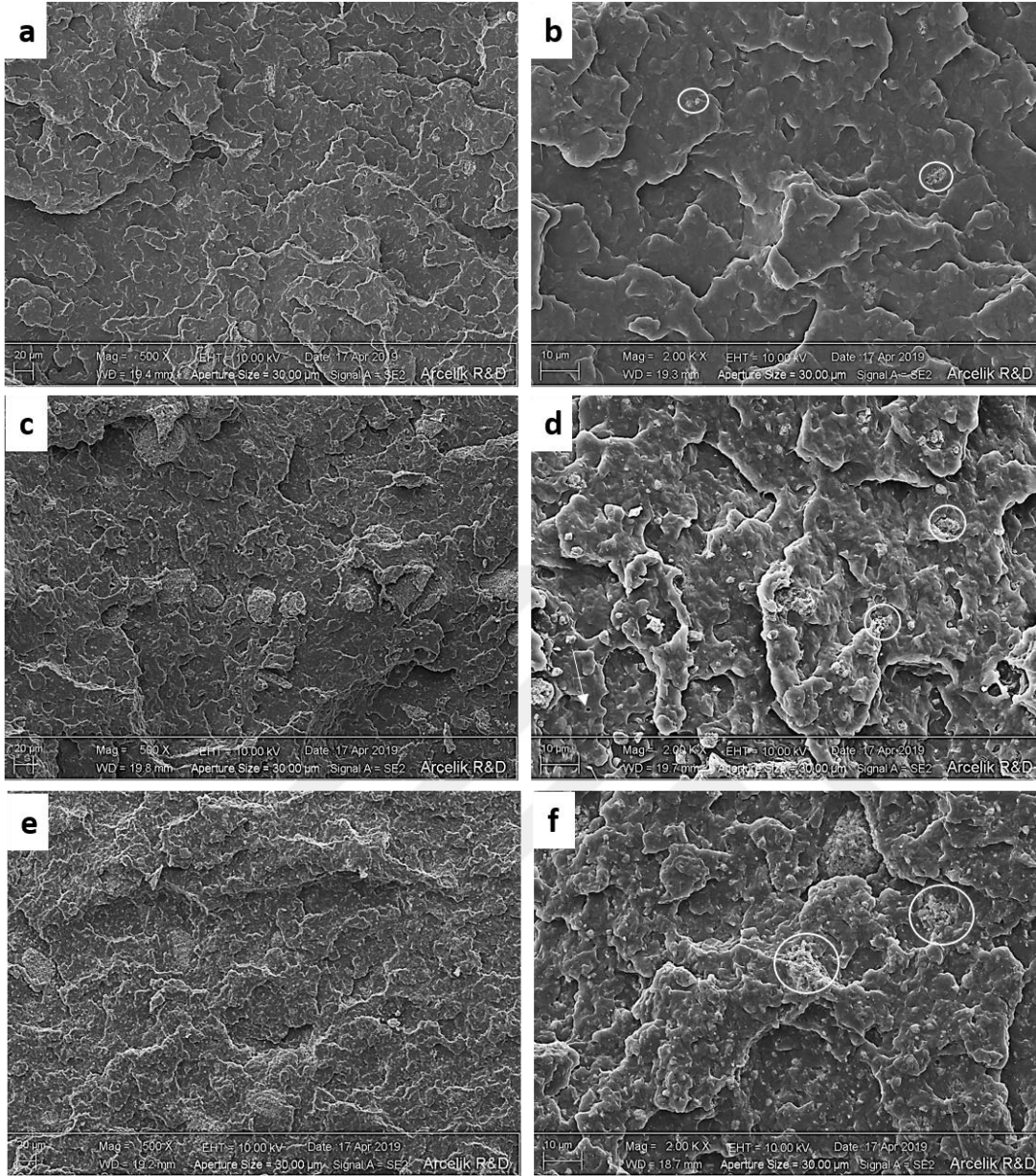
6.5.1. Termoplastik kompozit malzemelerin morfolojik incelemesi

SEM analizi sayesinde dolgu-matris arasındaki etkileşime bağlı morfoloji analizi yapılan termoplastik malzemelerin analiz yüzeyleri, malzemelerin çekme testi sonrasında kırılan yüzeylerinden elde edilmiştir.

Morfolojik inceleme analizinde 5 phr, 10 phr ve 20 phr HNT veya M-HNT ile takviyelenen matrisin incelenmesi yanında dolgu malzemesine 5 phr PP-g-MA uyumlaştırıcı eklenmesi durumunda matris-dolgu etkileşimlerinin nasıl değiştiği incelenmesi de yapılmıştır. Malzemelerin SEM analiz incelemeleri şekil 6.59-62. içinde paylaşılmıştır.



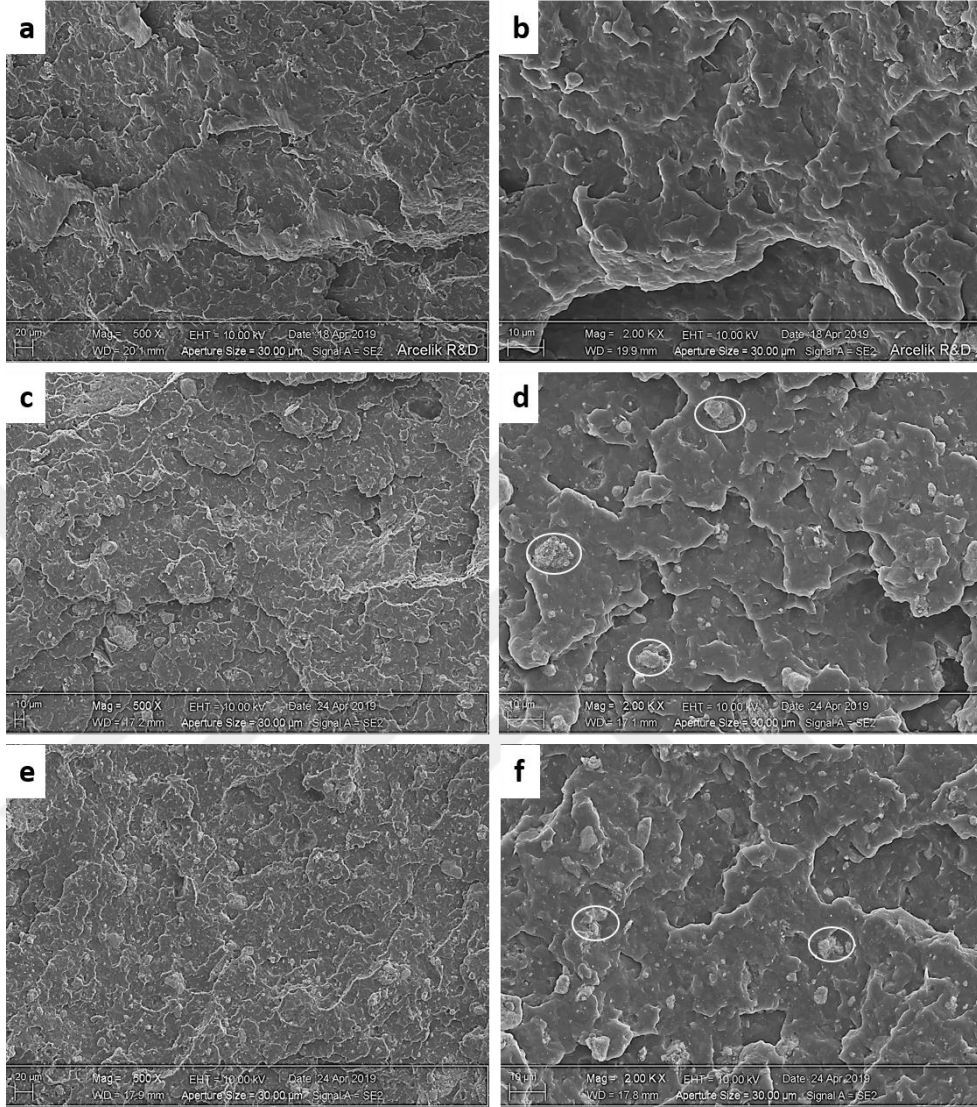
Şekil 6.59 : HNT takviyeli kompozit malzeme SEM görüntüleri a-b) 5 phr HNT, c-d) 10 phr HNT, e-f) 20 phr HNT.



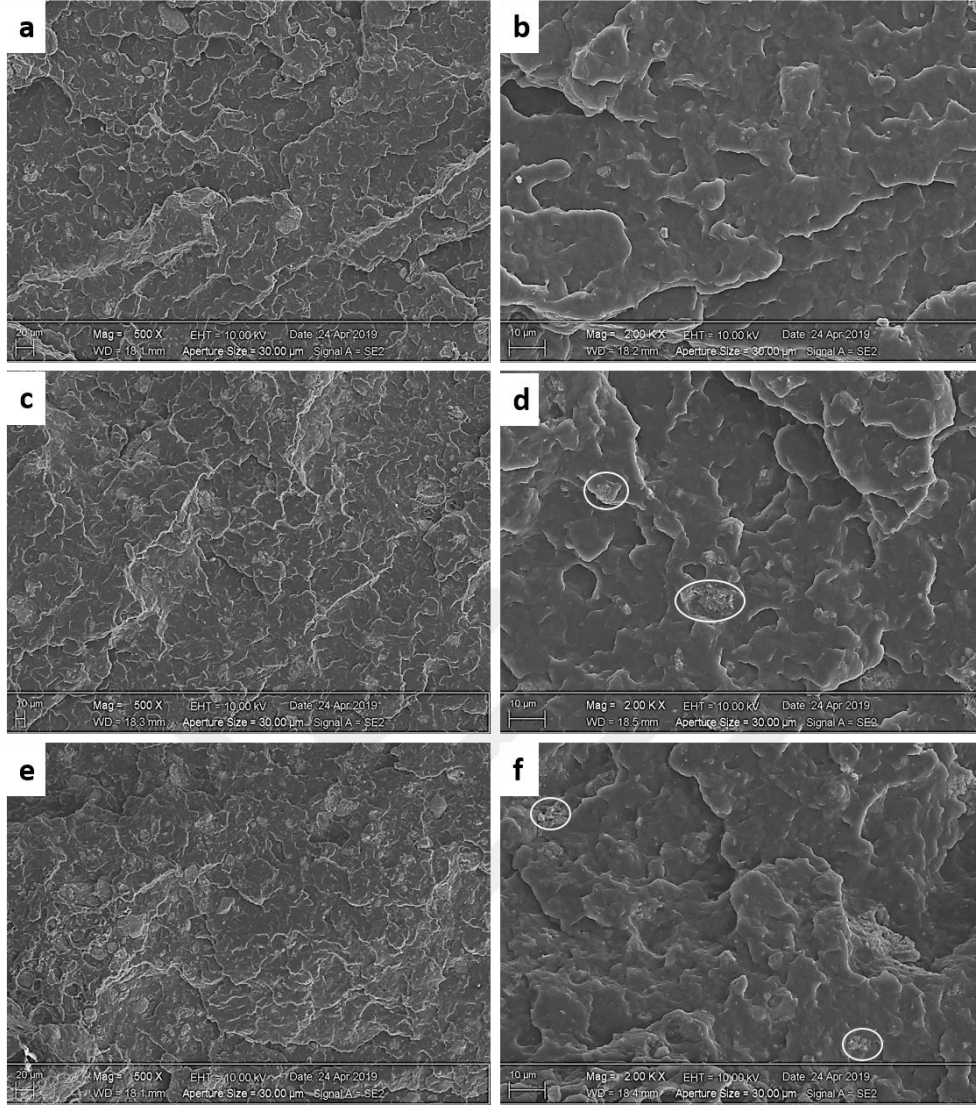
Şekil 6.60 : PP-g-MA uyumlaştırıcı ile HNT takviyeli kompozit malzeme SEM görüntüleri a-b) 5 phr HNT, c-d) 10 phr HNT, e-f) 20 phr HNT.

Görüntüler incelendiğinde HNT ile takviyelenmiş matris içinde matris-dolgu etkileşiminin iyi gelişmediği ve dolguların matris içinde ilk bulunduğu alanı terkederek yüzey boşluklarına neden olduğunda belirlenmiştir. Ayrıca matrisin, dolgu ile etkileşim kesitleri incelendiğinde de ara faz oluşumunun gerçekleşmediği görülebilmektedir. Bunun yanında HNT dolgu malzemesinin yüzey iyonlarına bağlı olarak PP matris içindeki zayıf dağılımından kaynaklı topaklaşmaların oluşması, 5 phr HNT ile takviyelemede az miktarda gözlemleniyor iken 10 phr ve 20 phr HNT bulunan kompozitlerin yapısında daha yaygın olarak görülmektedir. PP-g-MA uyumlaştırıcının kompozit malzeme yapısına ilave edilmesi ile dolgu malzemesinin,

matris tarafından daha iyi sarılabildiği ve ara faz etkileşiminin geliştirildiği belirlenmiştir.



Şekil 6.61 : M-HNT takviyeli kompozit malzeme SEM görüntüleri a-b) 5 phr M-HNT, c-d) 10 phr M-HNT, e-f) 20 phr M-HNT.



Şekil 6.62 : PP-g-MA uyumlaştırıcı ile M-HNT takviyeli kompozit malzeme SEM görüntüleri a-b) 5 phr M-HNT, c-d) 10 phr M-HNT, e-f) 20 phr M-HNT.

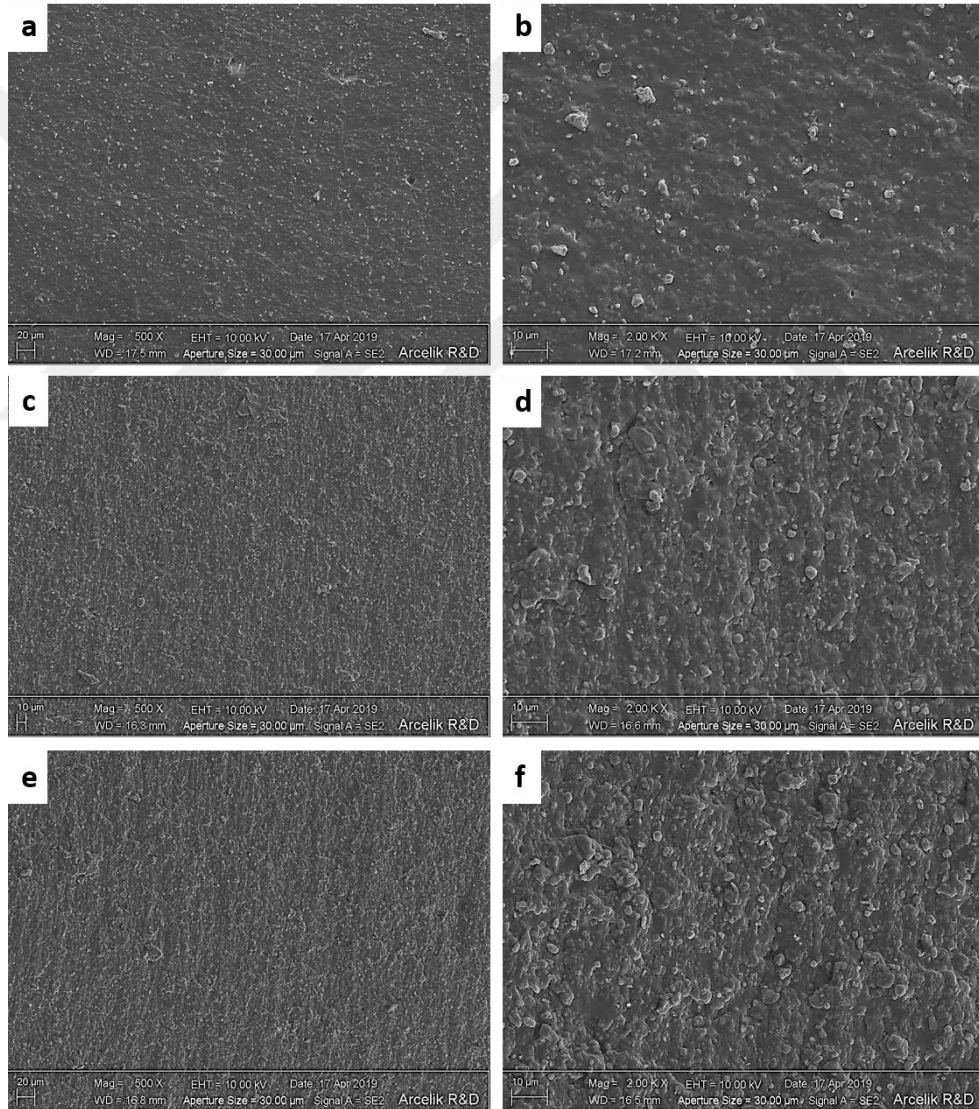
M-HNT eklenmiş termoplastik kompozit malzemeler incelendiğinde ise 5 phr M-HNT dolgu malzemesinin kompozit içerisinde oldukça iyi dolgu dağılımı sağlanmış olduğu ve ayrıca HNT yüzey iyonlarından kaynaklı topaklaşma eğiliminin yüzey işlemi sayesinde azaltılmış olması ile beraber büyük boyutlardaki topaklaşmaların önüne geçildiği belirlenmiştir. 10 phr ve 20 phr M-HNT eklenmiş olan kompozit malzemelerde ise yüksek dolgu miktarına bağlı yapı içinde daha az topaklaşmış yapılar oluştuğu ve yüzey işleminin, matris ile ara fazı arttırıcı etki yaparak uyumlaştırıcı olmayan morfolojik yapı için matris-dolgu arasında iyi bir arafaz oluşturduğu tespit edilmiştir. PP-g-MA uyumlaştırıcının ilave edilmesi ile ise matris-dolgu arasında iyi bir ara faz oluşmanın yanında dolgunun matris tarafından

tamamen sarıldığı görülmektedir. Bu durum yüksek dolgu miktarlarında malzemenin sahip olduğu özellikleri korumasını sağlayabilmiştir.

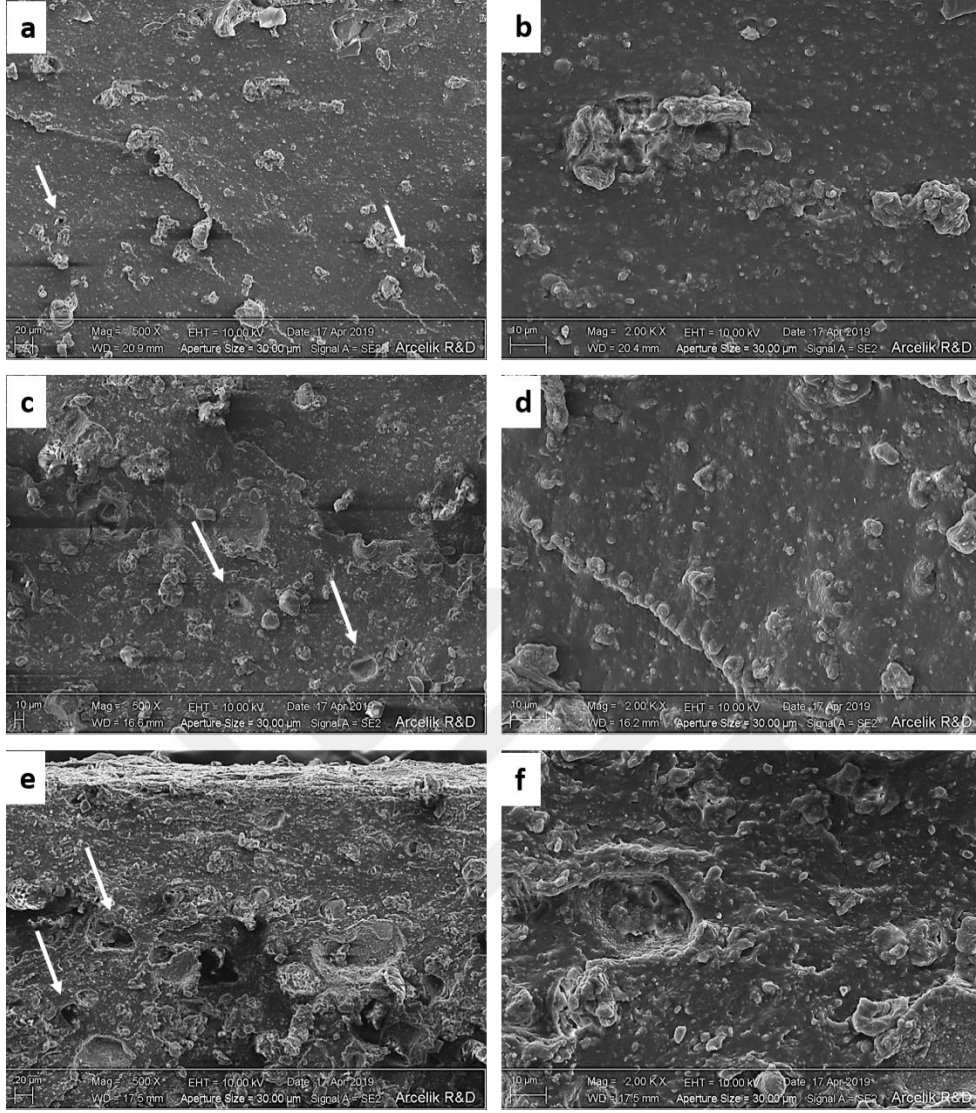
6.5.2. Termoplastik elastomer kompozit malzemelerin morfolojik incelemesi

Malzemelerin analiz yüzeyi, enjeksiyon akış yönüne dik yöndeki yırtılma testlerinin kopma yüzeylerinden elde edilmiştir. Dolgu malzemelerinin, polimer matris içindeki dağılımlarının ve matris içinde sergilediği davranışın gözlenmesi amaçlanmıştır.

Analiz sonuçlarında HNT ve silika ile takviyelenmiş olan TPE malzemelerin incelemesi yapılmış ve şekil 6.63.-64. içinde SEM görüntüleri paylaşılmıştır.



Şekil 6.63 : HNT takviyeli TPE malzemelerin morfolojik yapıları, a-b) 10 phr HNT, c-d) 20 phr HNT, e-f) 30 phr HNT.

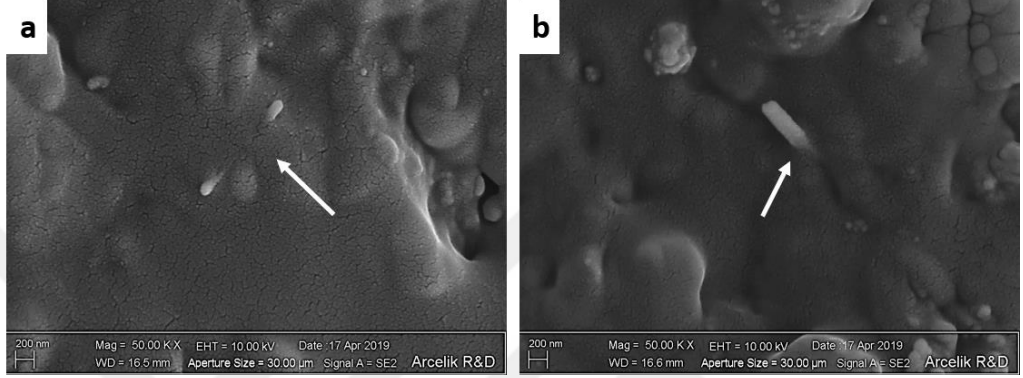


Şekil 6.64 : Silika takviyeli TPE malzemelerin morfolojik yapıları, a-b) 10 phr silika, c-d) 20 phr silika, e-f) 30 phr silika.

SEM görüntüleri incelendiğinde, HNT ile takviyelenmiş olan TPE malzemelerin matris ile daha iyi bir ara faz etkileşimi yakaladığı görülmektedir. Malzemelerin kopma yüzeylerinde gerçekleşen inceleme sonrasında net olarak görülmektedir ki deformasyon etkisine bağlı olarak HNT dolgu malzemeleri, matris içinde bulunduğu bölgeyi boşaltarak iz bırakan yapılar oluşturmamış olup dolgunun matrinden ayrılması, parçalanma ile meydana gelmiştir. Bu nedenle matriste derin boşluklar görülmemektedir. Aksine silika ile takviyelenmiş TPE malzemelere bakıldığında ise matris içerisinde, dolgu malzemesine ait boşluklu yapıların oluştuğu görülebilmektedir. Buradaki en büyük etkinin, uygulanan kuvvet karşısında matrisin kopması sırasında matrise tutunmadan hapsolmuş dolgu malzemesinin serbest

kalmasına bağlı olarak bulunduğu alanı terk etmesi olarak analiz görüntülerine yansımıştır.

Aşağıdaki şekil 6.65.'te ise HNT dolgu malzemesinin matris tarafından sarılmasına ait daha büyük bytmelerdeki detay paylaşılmıştır. Bu görüntü, HNT dolgu malzemesi ile takviyelenmiş polimer matris yapılarından elde edilen özelliklerin iyileşmesindeki etkiyi açık bir şekilde ifade edebilmektedir.



şekil 6.65 : HNT dolgu malzemesinin matris ile etkileşimi.



7. SONUÇLAR

Bu çalışmanın ana amacı termoplastik ve termoplastik elastomer polimer matris sistemleri içinde haloysit nanotüp dolgu malzemesinin, polimerin özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi ve elde edilen sonuçların malzemenin özelliklerinin değerlendirilmesi yönünden karşılaştırılmasıdır. HNT ile takviyelenmiş termoplastik kompozit malzemeler için saf HNT ve yüzey modifikasyonu yapılmış HNT malzemenin matris içindeki davranışlarına ek olarak uyumlaştırıcının ara faz geliştirme yönündeki yetkinliğinin incelenmesi, çalışmanın ilk aşamasını oluştururken termoplastik elastomer matris içinde saf HNT ile takviyelenmiş polimer matrisin, elastomerlerde yaygın olarak kullanılan silika dolgu malzemesinin HNT ile karşılaştırmalı incelemesi yapılmıştır. Malzeme gruplarına bağlı olarak mekanik, termal ve morfolojik yapı özelliklerinin incelenmesi sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Yüzey işlemi yapılmış HNT dolgu malzemesinin termoplastik matris içindeki iyi dağılımına ve matris-dolgu ara fazını geliştirmesine bağlı olarak çekme ve eğme özelliklerini geliştirdiği görülmüştür.
- Uyumlaştırıcı varlığında yüksek dolgu miktarı ile takviyelenmiş matris özelliklerindeki etkilerin dar aralıklı değişimler sergilediği belirlenmiştir.
- Termoplastik elastomer matrisin çekme ve yırtılma özelliklerinin, HNT ile takviyelendirme yapıldığında arttığı gözlemlenirken silika ile takviyelendiğinde ise önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür.
- Termoplastik matrisin termal etki altında soğuma çevrimindeki kristalleşme eğilimleri incelendiğinde, matris içine dolgu eklenmesi ile kristalleşme sıcaklıklarının ve % kristallik derecesinin arttığı gözlenmiştir. Erime sıcaklığı üzerinde önemli bir değişiklik oluşmamıştır.
- Yüksek oranlarda HNT dolgu malzemesinin neden olduğu topaklaşmış yapıların oluşumundan dolayı termoplastik matris içinde % kristalleşme değerinde düşüş eğilimi, uyumlaştırıcının kullanımı ile engellenebilmiştir.

- Termal etki karşısında, termoplastik elastomer matris içinde düşük oranlardaki silika ile dolgulamada, referans TPE malzemeye göre daha iyi % kristallik değeri elde edilirken dolgu miktarının artması ile % kristallik değeri kötüleşmiştir.
- TPE malzemelerdeki % kristallik HNT dolgu malzemesinin matris içindeki dağılımına bağlı olarak 20 phr HNT ile takviyelenen matris için optimum değeri oluşturmuştur.
- Termoplastik matris içindeki sıcaklığa bağlı % ağırlıkça bozulma sıcaklık değerlerinin, saf HNT kullanılan kompozitler için yüksek dolgu miktarlarında, yüzey işlemi yapılmış HNT için ise düşük dolgu miktarında daha iyi olduğu analiz edilmiştir.
- Termoplastik elastomer matris için ise silika ve HNT dolgu miktarının yüksek olduğu kompozit yapılarda, referans TPE malzemeye göre termal stabilite geliştirilebilmiştir.
- Malzemelerin dinamik mekanik analizleri incelendiğinde yüksek HNT oranlarında termoplastik ve termoplastik elastomer matris kompozitler için yüksek depolama modülü elde edilmiştir. Silika ile takviyeli termoplastik elastomer matris için ise referans TPE değerlerine ulaşmak mümkün olmamıştır.
- Düşük tan delta değerleri, düşük miktarda dolgu ile takviyelenmiş sistemler için elde edilebilmiştir.
- Malzemelerin kırılma yüzey morfolojileri incelendiğinde yüzey işlemi yapılmış HNT dolgu malzemesinin termoplastik matris içindeki dağılım ve ara faz geliştirme özelliğini geliştirdiği gözlemlenirken termoplastik elastomer matris için HNT dolgusu ile daha etkili matris özellikleri geliştirilmesi mümkün olmuştur. Silikanın matris ile etkileşiminin zayıf olduğu belirlenmiştir.

8. ÖNERİLER

- Halloysit nanotüp dolgu malzemesinin, termal olarak ağırlıkça % bozulma sıcaklıklarını yükseltme yönündeki etkisinin daha detaylı incelenmesi için daha düşük oranlarda halloysit nanotüp dolgu malzemesi ile formül hazırlaması yapılabilir.
- Halloysitin nanotüp dolgu malzemesinin, matris içinde daha iyi dağılımını sağlamak için ekstrüder vida tasarımı üzerinde değişiklik yapılarak deneme yapılabilir.
- Elastomer matris (EPDM, SBR vb. gibi) ile halloysit nanotüp dolgu malzemesinin performansını değerlendirmek için çalışma yürütülebilir. Böylelikle hangi matris sistemi için dolgunun daha verimli çalışacağı karşılaştırmalı belirlenebilir.



KAYNAKLAR

- [1] **Ray, S.S., M. Okamoto.** (2003). *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in polymer science, 28(11): p. 1539-1641.
- [2] **Rawtani, D., Y. Agrawal.** (2012). *Multifarious applications of halloysite nanotubes: a review*. Rev. Adv. Mater. Sci, 30(3): p. 282-295.
- [3] **Usuki, A.** (2005). *Polymer-clay nanocomposites*, in *Inorganic polymeric nanocomposites and membranes.*, Springer. p. 135-195.
- [4] **Braun, D.** (1985). *Kunststoffe: Kunststoff-Kompendium. Von A. Franck und K.-H. Biederbick. Vogel-Buchverlag Würzburg 1984. 1. Aufl., 346 S., 100 Abb., 54 Tab., DM 48,-. ISBN 3-8023-0135-8, in Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium.* p. 414-417.
- [5] **Avramova, N., S. Fakirov.** (1981). *Melting behaviour of drawn and undrawn annealed nylon 6*. Acta Polymerica, 32(6): p. 318-322.
- [6] **Klein, R.,** (2012). *Laser welding of plastics: Materials, processes and industrial applications*. John Wiley & Sons.
- [7] **Maddah, H.A.,** (2016). *Polypropylene as a promising plastic: a review*. Am. J. Polym. Sci, 6(1): p. 1-11.
- [8] **Vogl, O.,** (1999). *Polypropylene: an Introduction*.
- [9] **Jilkén, L., G. Mälhammar, and R. Seldén,** (1991). *The effect of mineral fillers on impact and tensile properties of polypropylene*. Polymer testing, 10(5): p. 329-344.
- [10] **Leong, Y.,** (2004). *Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin, and calcium carbonate filled polypropylene composites*. Journal of Applied Polymer Science, 91(5): p. 3315-3326.
- [11] **Shenoy, A.V.,** (2013). *Rheology of filled polymer systems*. Springer Science & Business Media.
- [12] **Omya, I., AG,** 2004. *Physicochemical Aspects of Mineral Components for Plastics Processors*, Applied Technology Services-Plastics, Switzerland.
- [13] **Maiti, P. Mahapatro.** (1991) *Mechanical properties of i-PP/CaCO₃ composites*. Journal of Applied Polymer Science, 42(12): p. 3101-3110.
- [14] **Weon, J.-I., H.-J. Sue,** (2006). *Mechanical properties of talc-and CaCO₃ 3-reinforced high-crystallinity polypropylene composites*. Journal of materials science, 41(8): p. 2291-2300.
- [15] **Lapcik Jr, L.,** (2008) *Effect of the talc filler content on the mechanical properties of polypropylene composites*. Journal of Applied Polymer Science, 110(5): p. 2742-2747.
- [16] **Zhou, Y.,** (2005) *Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites*. Materials Science and Engineering: A, 402(1-2): p. 109-117.

- [17] **Dai Lam, T.**, (2009). *Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO₃/polypropylene nanocomposites*. Materials Science and Engineering: A, 501(1-2): p. 87-93.
- [18] **Lin, Y.**, (2008). *High impact toughness polypropylene/CaCO₃ nanocomposites and the toughening mechanism*. Macromolecules, 41(23): p. 9204-9213.
- [19] **Zhu, S., J. Chen, H. Li**, (2009). *Influence of poly (ethylene glycol)/montmorillonite hybrids on the rheological behaviors and mechanical properties of polypropylene*. Polymer bulletin, 63(2): p. 245-257.
- [20] **Su, F.H., H.X. Huang**, (2009). *Mechanical and rheological properties of PP/SEBS/OMMT ternary composites*. Journal of Applied Polymer Science, 112(5): p. 3016-3023.
- [21] **Sharma, S., S. Nayak**, (2009). *Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties*. Polymer Degradation and Stability, 94(1): p. 132-138.
- [22] **Li, H., X.-M. Xie**, (2017) *Morphology development and superior mechanical properties of PP/PA6/SEBS ternary blends compatibilized by using a highly efficient multi-phase compatibilizer*. Polymer, 108: p. 1-10.
- [23] **Liang, J.-Z., S.-Y. Zou, Q. Du**, (2018) *Impact and flexural properties of polypropylene composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes*. Polymer testing, 70: p. 434-440.
- [24] **Dias, O.A.T.**, (2019). *Development of high bio-content polypropylene composites with different industrial lignins*. Polymers for Advanced Technologies, 30(1): p. 70-78.
- [25] **Dick, J.S.**, (2014). *Rubber technology: compounding and testing for performance*, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
- [26] **Holden, G.**, (2002). *Thermoplastic elastomers*. Encyclopedia of Polymer Science and Technology.
- [27] **Holden, G.**, (2000). *Understanding thermoplastic elastomers*. Hanser Verlag.
- [28] **McKeen, L.W.**, (2014). *The effect of temperature and other factors on plastics and elastomers*, William Andrew.
- [29] **Holden, G., H.R. Kricheldorf, R.P. Quirk**, (2004). *Thermoplastic elastomers*. Vol. 133. Hanser Munich.
- [30] **Elastomers, T., G. Holden, HR Kricheldorf, RP Quirk**. 2004, Hanser Publishers, Munich.
- [31] **Holden, G.**, (2011). *Holden Polymer Consulting, Incorporated, PMB 473, 1042 Willow Creek Road, A101 Prescott, AZ 86305-1670, USA*. Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials, p. 77.
- [32] **Drobny, J.G.**, (2014). *Handbook of thermoplastic elastomers*. Elsevier.
- [33] **Tinker, A.** (1988). *paper presented at the Symposium on Thermoplastic Elastomers*. in ACS Rubber Division Meeting.
- [34] **De Goede, E.**, (2009). *The development of analytical techniques for studying degradation in impact polypropylene copolymers*. Stellenbosch: University of Stellenbosch.
- [35] **Cho, G., A. Natansohn**, (1994). *Spin diffusion in a triblock thermoplastic elastomer*. Canadian Journal of Chemistry, 72(11): p. 2255-2259.

- [36] **Mayes, A.M., M. Olvera de la Cruz,** (1989). *Microphase separation in multiblock copolymer melts.* The Journal of chemical physics, 91(11): p. 7228-7235.
- [37] **Gehlsen, M.D., K. Almdal, F.S. Bates,** (1992). *Order-disorder transition: diblock versus triblock copolymers.* Macromolecules, 25(2): p. 939-943.
- [38] **Mischenko,** (1994). *Structural studies of thermoplastic triblock copolymer gels.* Macromolecules, 27(8): p. 2345-2347.
- [39] **Laurer, J.H., R. Bukovnik, R.J. Spontak,** (1996). *Morphological characteristics of SEBS thermoplastic elastomer gels.* Macromolecules, 29(17): p. 5760-5762.
- [40] **Laurer, J., et al.,** (1999). *Morphology and rheology of SIS and SEPS triblock copolymers in the presence of a midblock-selective solvent.* Langmuir, 15(23): p. 7947-7955.
- [41] **Wilkinson, A.,** (1999). *Phase structure in polypropylene/PA6/SEBS blends.* Polymer, 40(17): p. 4971-4975.
- [42] **Schwarz, M., J. Barlow, D. Paul,** (1989). *Morphology of HDPE/(PEC/PS) blends modified with SEBS copolymers.* Journal of applied polymer science, 37(2): p. 403-428.
- [43] **Setz, S.,** (1996). *Morphology and mechanical properties of blends of isotactic or syndiotactic polypropylene with SEBS block copolymers.* Journal of applied polymer science, 59(7): p. 1117-1128.
- [44] **Srinivasan, K. A. Gupta,** (1994). *Mechanical properties and morphology of PP/SEBS/PC blends.* Journal of applied polymer science, 53(1): p. 1-17.
- [45] **Chiu, H.,** (1995). *Toughening isotactic polypropylene and propylene-ethylene block copolymer with styrene-ethylene butylene-styrene triblock copolymer.* Journal of Polymer Research, 2(1): p. 21-29.
- [46] **Tucker, P., J. Barlow, D. Paul,** (1987). *Phase behavior for blends of styrene containing triblock copolymers with poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide).* Journal of applied polymer science, 34(5): p. 1817-1833.
- [47] **Ohlsson, B., H. Hassander, B. Törnell,** (1996). *Blends and thermoplastic interpenetrating polymer networks of polypropylene and polystyrene-block-poly (ethylene-stat-butylene)-block-polystyrene triblock copolymer. 1: Morphology and structure-related properties.* Polymer engineering & Science, 36(4): p. 501-510.
- [48] **Li, J., B. Favis,** (2001). *Characterizing co-continuous high density polyethylene/polystyrene blends.* Polymer, 42(11): p. 5047-5053.
- [49] **Willemse, R.,** (1999). *Co-continuous morphologies in polymer blends: the influence of the interfacial tension.* Polymer, 40(4): p. 827-834.
- [50] **Willemse, R.,** (1998). *Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model.* Polymer, 39(24): p. 5879-5887.
- [51] **Ohlsson, B., B. Törnell,** (1996). *Melt miscibility in blends of polypropylene, polystyrene-block-poly (ethylene-stat-butylene)-block-polystyrene, and processing oil from melting point depression.* Polymer engineering & Science, 36(11): p. 1547-1556.
- [52] **Veenstra, H., J. Van Dam, A.P. de Boer,** (1999). *Formation and stability of co-continuous blends with a poly (ether-ester) block copolymer around its order-disorder temperature.* Polymer, 40(5): p. 1119-1130.
- [53] **Veenstra, H.,** (1999). *Co-continuous morphologies in polymer blends with SEBS block copolymers.* Polymer, 40(24): p. 6661-6672.

- [54] **Taylor, G.I.**, (1934). *The formation of emulsions in definable fields of flow*. Proc. R. Soc. Lond. A, 146(858): p. 501-523.
- [55] **Taylor, G.I.**, (1932). *The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid*. Proc. R. Soc. Lond. A, 138(834): p. 41-48.
- [56] **Tiggemann, H.M.**, (2013). *Use of wollastonite in a thermoplastic elastomer composition*. Polymer testing, 32(8): p. 1373-1378.
- [57] **Helal, E.**, (2018). *Tuning the mechanical and dielectric properties of clay-containing thermoplastic elastomer nanocomposites*. Polymer Engineering & Science, 58(S1): p. E174-E181.
- [58] **Moniruzzaman, M., K.I. Winey**, (2006). *Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes*. Macromolecules, 39(16): p. 5194-5205.
- [59] **Byrne, M.T., Y.K. Gun'ko**, (2010). *Recent advances in research on carbon nanotube–polymer composites*. Advanced Materials, 22(15): p. 1672-1688.
- [60] **Berthier, P.** (1826). *Analyse de l'halloysite*. in *Annales de Chimie et de Physique*.
- [61] **Bates, T.F., F.A. Hildebrand, A. Swineford**, (1950). *Morphology and structure of endellite and halloysite*. American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 35(7-8): p. 463-484.
- [62] **Singh, B. and I.D. Mackinnon**, (1996). *Experimental transformation of kaolinite to halloysite*. Clays and Clay Minerals, 44(6): p. 825-834.
- [63] **Joussein, E.**, (2005). *Halloysite clay minerals—a review*. De Gruyter.
- [64] **Pasbakhsh, P., G.J. Churchman, J.L. Keeling**, (2013). *Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers*. Applied Clay Science, 74: p. 47-57.
- [65] **Yuan, P.**, (2008). *Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane*. The Journal of Physical Chemistry C, 112(40): p. 15742-15751.
- [66] **Szpilska, K., K. Czaja, S. Kudła**, (2015). *Halloysite nanotubes as polyolefin fillers*. Polimery, 60.
- [67] **Lvov, Y.M.**, (2008). *Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents*. ACS nano, 2(5): p. 814-820.
- [68] **R. Price, B.G., Y. Lvov, R.**, (2001). *In-vitro release characteristics of tetracycline HCl, khellin and nicotinamide adenine dinucleotide from halloysite; a cylindrical mineral*. Journal of microencapsulation, 18(6): p. 713-722.
- [69] **Yiu, H.H.**, (2001). *Size selective protein adsorption on thiol-functionalised SBA-15 mesoporous molecular sieve*. Physical Chemistry Chemical Physics, 3(15): p. 2983-2985.
- [70] **Du, M., B. Guo, D. Jia**, (2006). *Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly (propylene)*. European Polymer Journal, 42(6): p. 1362-1369.
- [71] **Vergaro, V.**, (2010). *Cytocompatibility and uptake of halloysite clay nanotubes*. Biomacromolecules, 11(3): p. 820-826.
- [72] **Bailey, S.W.**, (1990). *Halloysite-A critical assessment*. Sciences Géologiques, bulletins et mémoires, 86(1): p. 89-98.
- [73] **Mitra, G.B.**, (2013). *Spiral structure of 7 Å halloysite: mathematical models*. Clays and Clay Minerals, 61(6): p. 499-507.

- [74] **Guimaraes, L.**, (2010). *Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled halloysite nanotube models*. The Journal of Physical Chemistry C, 114(26): p. 11358-11363.
- [75] **Kohyama, N., K. Fukushima, A. Fukami**, (1978). *Observation of the hydrated form of tubular halloysite by an electron microscope equipped with an environmental cell*. Clays and Clay Minerals, 26(1): p. 25-40.
- [76] **Churchman, G.**, (1995). *Characteristics of fine pores in some halloysites*. Clay Minerals, 30(2): p. 89-98.
- [77] **Liu, M.**, (2007). *Properties of halloysite nanotube–epoxy resin hybrids and the interfacial reactions in the systems*. Nanotechnology, 18(45): p. 455703.
- [78] **Forsgren, J.**, (2010). *A ceramic drug delivery vehicle for oral administration of highly potent opioids*. Journal of pharmaceutical sciences, 99(1): p. 219-226.
- [79] **Du, M.**, (2008). *Carboxylated butadiene–styrene rubber/halloysite nanotube nanocomposites: interfacial interaction and performance*. Polymer, 49(22): p. 4871-4876.
- [80] **Liu, M.**, (2009). *Halloysite nanotubes as a novel β -nucleating agent for isotactic polypropylene*. Polymer, 50(13): p. 3022-3030.
- [81] **Ning, N.**, (2012). *Realizing the enhancement of interfacial interaction in semicrystalline polymer/filler composites via interfacial crystallization*. Progress in polymer science, 37(10): p. 1425-1455.
- [82] **Yang, C., P. Liu, Y. Zhao**, (2010). *Preparation and characterization of coaxial halloysite/polypyrrole tubular nanocomposites for electrochemical energy storage*. Electrochimica Acta, 55(22): p. 6857-6864.
- [83] **Lecouvet, B.**, (2011). *Water-assisted extrusion as a novel processing route to prepare polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites: structure and properties*. Polymer, 52(19): p. 4284-4295.
- [84] **Handge, U.A., K. Hedicke-Höchstötter, V. Altstädt**, (2010). *Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties*. Polymer, 51(12): p. 2690-2699.
- [85] **Guo, B.**, (2009). *Crystallization behavior of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites*. Thermochimica Acta, 484(1-2): p. 48-56.
- [86] **Prashantha, K.**, (2011). *Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites*. Composites Science and Technology, 71(16): p. 1859-1866.
- [87] **Lecouvet, B.**, (2011). *Structure–property relationships in polyamide 12/halloysite nanotube nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 96(2): p. 226-235.
- [88] **Hedicke-Höchstötter, K., G.T. Lim, V. Altstädt**, (2009). *Novel polyamide nanocomposites based on silicate nanotubes of the mineral halloysite*. Composites Science and Technology, 69(3-4): p. 330-334.
- [89] **Ye, Y.**, (2007). *High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes*. Polymer, 48(21): p. 6426-6433.
- [90] **Deng, S.**, (2008). *Toughening epoxies with halloysite nanotubes*. Polymer, 49(23): p. 5119-5127.

- [91] **Rooj, S., A. Das, G. Heinrich,** (2011). *Tube-like natural halloysite/fluoroelastomer nanocomposites with simultaneous enhanced mechanical, dynamic mechanical and thermal properties*. European Polymer Journal, 47(9): p. 1746-1755.
- [92] **Deng, S., J. Zhang, L. Ye,** (2009). *Halloysite–epoxy nanocomposites with improved particle dispersion through ball mill homogenisation and chemical treatments*. Composites Science and Technology, 69(14): p. 2497-2505.
- [93] **Pasbakhsh, P.,** (2010). *EPDM/modified halloysite nanocomposites*. Applied Clay Science, 48(3): p. 405-413.
- [94] **Albdiry, M., B. Yousif,** (2013). *Morphological structures and tribological performance of unsaturated polyester based untreated/silane-treated halloysite nanotubes*. Materials & Design, 48: p. 68-76.
- [95] **Lee, K.S., Y.W. Chang,** (2013). *Thermal, mechanical, and rheological properties of poly (ϵ -caprolactone)/halloysite nanotube nanocomposites*. Journal of applied polymer science, 128(5): p. 2807-2816.
- [96] **Zhixin, J.,** (2011). *Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes composites modified by epoxidized natural rubber*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 11(12): p. 10958-10962.
- [97] **Wei, P.,** (2013). *Synthesis of a novel organic-inorganic hybrid mesoporous silica and its flame retardancy application in PC/ABS*. Polymer Degradation and Stability, 98(5): p. 1022-1029.
- [98] **Saikrasun, S., S. Saengsuwan,** (2009). *Thermal decomposition kinetics of in situ reinforcing composite based on polypropylene and liquid crystalline polymer*. journal of materials processing technology, 209(7): p. 3490-3500.
- [99] **Gilman, J.W.,** (2000). *Flammability properties of polymer– layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites*. Chemistry of materials, 12(7): p. 1866-1873.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Tuğçe ÖNER
Doğum Tarihi ve Yeri : 20.02.1992 – Uzunköprü/Edirne
E-posta : oner16@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Yıldız Teknik Üniversitesi,
Kimya-Metalurj Fakültesi,
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2015-2017 yıllarında University of Minho, 3B's Research Group, The ICVS/3B's Associate Laboratory, Araştırması
Konu: Patient-specific 3D modelled Intervertebral Disc
- Ekim 2016- Mayıs 2017 yıllarında Arçelik A.Ş. Arge Direktörlüğü, Malzeme Teknolojileri Arge, Proje Mühendisi
- Mayıs 2017'dan beri devam etmekte süre ile Arçelik A.Ş. Arge Direktörlüğü, Malzeme Teknolojileri Arge, Arge Mühendisi pozisyonunda çalışılmaktadır.

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Oner T., Ozkal B. 2098. Evaluation Of Mechanical And Morphology Properties Of Halloysite Nanotubes Reinforced Thermoplastic Elastomer. 35th International Conference of The Polymer Processing Society (PPS-35, 2019), 26-30 May 2019, Çeşme, Turkey.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Oner, T., Cengiz, I. F., Pitikakis, M., Cesario, L., Parascandolo, P., Vosilla, L., ... & Silva-Correia, J. (2017). 3D segmentation of intervertebral discs: from concept to the fabrication of patient-specific scaffolds. *Journal of 3D printing in medicine*, 1(2), 91-101.

