



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**HALLOYSİT İÇEREN PVC KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ:
ISIL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEMİH ŞENGÜL

DANIŞMAN: PROF. DR. SİNAN ŞEN

**YALOVA
ARALIK 2022**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

HALLOYSİT İÇEREN PVC KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ:
ISIL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEMİH ŞENGÜL
19511003

DANIŞMAN: PROF. DR. SİNAN ŞEN

YALOVA
ARALIK 2022

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “Hallsit İçeren PVC Kompozitlerin Üretimi: Isıl ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Semih ŞENGÜL



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince değerli bilgi, birikim, tecrübe ve vaktini benim ile paylaşan bu süreçte bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Sinan ŞEN'e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca bilgi birikimi ve deneyimini benden esirgemeyen, bana koşulda yol gösteren, karşılaştığım her türlü problemlere geliştirmiş olduğu yaklaşımlar ile geleceğe yeni bir bakış açısı kazanmamı sağlayan Alaettin ŞENKAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Yüksek Lisans ve tez çalışmam süresince yardım, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen ve bana sürekli destek olan Özlem ALBAYRAK HACIOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin gerçekleştirilmesinde sağladığı finansal destekten ve deneysel çalışmalarım sırasında tüm laboratuvar altyapı imkânlarını benimle paylaşan Türk Prysmian Kablo ve Sistemleri A.Ş.'ye sonsuz teşekkür ederim.

Beni her konuda destekleyen değerli arkadaşlarım Samet AZAR, İlker ÇAKIR ve Yusuf ERDEM'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan sevgili eşim Elif GÜRSU ŞENGÜL'e ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

Hayatı boyunca ömrünü evlatlarına vakfeden öğrenmenin sonsuz olduğunu bana öğreten ve bu doğrultuda beni her zaman destekleyen ve teşvik eden rahmet babam Abdullah ŞENGÜL'e sonsuz teşekkür ederim.

ARALIK– 2022

Semih ŞENGÜL



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Polimer Nanokompozitler	3
2.1.1. Polimer nanokompozit yapıları.....	4
2.1.2. Polimer nanokompozitlerin hazırlanması	5
2.2. Polivinil Klorür (PVC) Kompozitler	8
2.3. Halloysit Nanotüp.....	9
2.4. Polimer/Dolgu Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	10
2.4.1. Limit Oksijen İndeks (LOI)	10
2.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	12
2.4.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	12
2.4.4. Termogravimetrik analiz (TGA).....	12
2.4.5. Çekme testi	12
3. MALZEME VE YÖNTEMLER	13
3.1. Malzemeler	13
3.2. HNT Katkılı PVC Nanokompozitlerin Üretimi	13
3.3. HNT Katkılı PVC Nanokompozitlerin Karakterizasyonu.....	15
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	17
4.1. HNT Katkılı PVC Nanokompozitlerin Morfolojik Analizleri	17
4.2. HNT Katkılı PVC Nanokompozitlerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetrik Analizleri	22
4.3. HNT Katkılı PVC Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri	33
4.3.1. Çekme testi	33
4.4. HNT Katkılı PVC Nanokompozitlerin TGA Sonuçları	34
4.5. HNT Katkılı PVC Nanokompozitlerin Limit Oksijen İndeks (LOI) Sonuçları.....	38
5. SONUÇLAR	41



KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	51





KISALTMALAR

AIC	: Akaike Information Criteria
ANN	: Artificial Neural Network
App	: Appendix
BP	: Backpropagation
CGI	: Common Gateway Interface
ESS	: Error sum-of-squares
GARCH	: Generalized Autoregressive Conditional Heteroskedasticity
GIS	: Geographic Information Systems
HCA	: Hierarchical Cluster Analysis
Mbps	: Megabits per second
St	: Station
SWAT	: Soil and Water Assessment Tool
UMN	: University of Minnesota
PVC	: Polivinil Klorür
HNT	: Halloysit Nanotüp
LOI	: Limit Oksijen İndeks
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	: Termogravimetrik Analiz

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1. Ekstrüder sıcaklık ve numune tipi bilgileri.....	14
Çizelge 3.2. PVC nanokompozitlerin kompozisyonları.....	14
Çizelge 4.1. HNT Katkılı PVC nanokompozitlerin DSC analiz sonuçları.	24
Çizelge 4.2. HNT Katkılı PVC nanokompozitlerin Erime Pık Alanları ve Entalpileri.	25
Çizelge 4.3. HNT Katkılı Kompozitlerin Çekme Testlerinin Sonuçları.....	34
Çizelge 4.4. HNT Katkılı PVC kompozitlerin TGA Termogram Sonuçları.	35
Çizelge 4.5. HNT Katkılı PVC kompozitlerin Türevsel Termogravimetri (DTG) Termogram Analiz Sonuçları.	36
Çizelge 4.6. HNT Katkılı PVC Nanokompozitlerin LOI Sonuçları	39



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Nanometre seviyesinde dolgu maddeleri [5].	4
Şekil 2.2. Nanokompozit yapı türleri [10].	4
Şekil 2.3. Eriyik interkelasyon [12].	6
Şekil 2.4. Çözelti interkelasyonu [13].	6
Şekil 2.5. In-situ polimerizasyonu [14].	7
Şekil 2.6. Halloysit nanotüpün yapısı [19].	9
Şekil 2.7. LOI test için ISO 4589-2'ye göre test aparatı [30]	10
Şekil 2.8. LOI Test için ISO 4589-2 standartına göre numune ölçüleri [26].	11
Şekil 2.9. LOI Test için ISO 4589-2 standartına göre kabul kriterleri [26]	11
Şekil 4.1. HNT dolgulu PVC nanokompozitlerin kırık yüzey SEM görüntüleri (Mag:10 000x): (a) Kompaund 1, (b) Kompaund 2, (c) Kompaund 3, (d) Kompaund 4, (e) Kompaund 5 ve (f) Kompaund 6.	18
Şekil 4.2. HNT dolgulu PVC nanokompozitlerin kırık yüzey SEM görüntüleri (Mag:20 000x): (a) Kompaund 1, (b) Kompaund 2, (c) Kompaund 3, (d) Kompaund 4, (e) Kompaund 5 ve (f) Kompaund 6.	19
Şekil 4.3. HNT dolgulu PVC nanokompozitlerin kırık yüzey SEM görüntüleri (Mag:50 000x): (a) Kompaund 1, (b) Kompaund 2, (c) Kompaund 3, (d) Kompaund 4, (e) Kompaund 5 ve (f) Kompaund 6.	20
Şekil 4.4. (a) Kompaund 1 ve (b) Kompaund 2 numunelerinin SEM görüntüleri ve seçilmiş bölgelerinin EDAX Analizleri.	21
Şekil 4.5. Saf PVC polimerine ait DSC termogramı: camsı geçiş sıcaklıkları	26
Şekil 4.6. HNT Katkılı PVC Kompaundlara ait DSC termogramları: camsı geçiş sıcaklıkları	29
Şekil 4.7. Saf PVC polimerinin erime pikini gösteren DSC termogramı	29
Şekil 4.8. HNT Katkılı PVC Kompaundların erime piklerini gösteren DSC termogramları	32
Şekil 4.9. HNT Katkılı PVC nanokompozit malzemelerin TGA termogramları (30-700 °C sıcaklık aralığı)	37
Şekil 4.10. HNT Katkılı PVC nanokompozit malzemelerin TGA termogramları (200-350 °C sıcaklık aralığı)	37
Şekil 4.11. HNT Katkılı PVC nanokompozit malzemelerin Türevsel TGA Eğrileri (200-400 °C sıcaklık aralığı)	38
Şekil 4.12. HNT Katkılı PVC nanokompozit malzemelerin Türevsel TGA Eğrileri (400-700 °C sıcaklık aralığı)	38



HALLOYSİT İÇEREN PVC KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ: ISIL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Polivinilklorür (PVC), endüstride en çok kullanılan termoplastik malzemelerden biridir. Yangın dayanımı, kimyasal dayanımı ve mekanik özelliklerinden dolayı birçok mühendislik uygulamasında kullanılmaktadır. PVC'nin yangına dayanıklılığı çeşitli dolgu maddeleri eklenerek artırılabilir. Bu çalışmada, PVC/Mg(OH)₂ kompozitlerinin termal ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için halloysit nanotüp (HNT) kullanılmıştır. Kompozit kompaundlar, PVC'nin, plastikleştirici, magnezyum hidroksit, HNT ve diğer işlem katkı maddeleri ile dahili bir karıştırıcıda eritilerek karıştırılmasıyla üretilmiştir. Test numuneleri, şeritler şeklinde laboratuvar tipi bir ekstrüder ile püskürtülerek hazırlanmıştır. Kompozitlerin termal özelliklerini belirlemek için DSC ve TGA analizleri yapılmıştır. Kompozitlerin kritik oksijen indeksi (LOI) değerleri ve çekme mekanik özellikleri de incelenmiştir. Yüksek magnifikasyonlu SEM görüntülerinden, Mg(OH)₂ dolgusunun büyük tabaka bloklar halinde matris içinde dağıldığı görülmüştür. Ayrıca silika nanotüplerin, kompozit içinde tekli dağılım yanında, aglomer/agregat formunda da dağılım sergilediği izlenmiştir. Mg(OH)₂ ile birlikte HNT dolgusunun kullanıldığı kompozitlerde, HNT artışı ile polimer moleküllerindeki artan segment hareketliliğindeki kısıtlamalardan dolayı 85 °C civarındaki camı geçiş sıcaklığı gözlenmemiştir. HNT içermeyen Mg(OH)₂ dolgulu kompozite kıyasla, HNT dolgulu PVC/Mg(OH)₂ kompozitlerdeki PVC kristalizasyon yüzdesinde, HNT miktarı artışı ile artış görülmüştür. Bu sonuç, HNT dolgusunun PVC kristalizasyonu için çekirdekleştirici ajan olarak davranmasına dayandırılmıştır. DSC analiz sonuçlarına göre, PVC jelleşme oranı, kompozit içerisindeki HNT oranı arttıkça azalma eğilimi göstermiştir. Dolgu olarak %100 HNT kullanıldığında, bu azalma kendini maksimum seviyede göstermiştir. PVC kompozit içerisindeki HNT oranı arttıkça elastik modül değeri artmıştır. PVC kompozitlerde HNT artışı ile azalan jelleşme oranı nedeniyle beklenen modül değerindeki azalmayı, sertlik veren HNT dolgusunun kompanse ettiği sonucuna varılmıştır. Mg(OH)₂ kullanılmayan sadece HNT içeren kompozitte ise çekme mukavemeti ve tokluk değerlerinde önemli azalma bulunmuştur. TGA analizleri sonucunda, HNT içeren kompozitlerde, sadece Mg(OH)₂ dolgusu içeren refereans kompozite kıyasla, bozunma hızlarında azalma gözlenmiş ve bu sonucun aynı kompozisyonlarda artan Td₅₀ sıcaklık değerleri ile uyumlu olduğu için ısı kararlılık artışı göstergesi olduğu düşünülmüştür. Her iki dolguyu da içeren kompozitlerin LOI analizleri sonucunda, HNT oranı arttıkça gerekli olan oksijen konsantrasyonu değerinin, sadece Mg(OH)₂ içeren kompozite kıyasla arttığı görülmüştür. Diğer yandan sadece HNT içeren kompozitin LOI değerinin, sadece Mg(OH)₂ içeren kompozite kıyasla azaldığı saptanmıştır. Sonuç olarak, PVC polimeri ile Mg(OH)₂ ve HNT dolguları beraber kullanıldığında bir sinerjistik etki oluşturmuş ve toplam dolgu miktarı içinde %10, 15 ve 20 oranında HNT kullanıldığında, iyileşmiş mekanik ve ısı özellikler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: PVC kompozit, halloysit nanotüpler, kritik oksijen indeksi, mekanik özellikler.



PRODUCTION OF PVC COMPOSITES CONTAINING HALLOYSITE: INVESTIGATION OF THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES

ABSTRACT

Polyvinylchloride (PVC) is one of the mostly used thermoplastic materials in the industry. It is used in many engineering applications due to its fire resistance, chemical resistance, and mechanical properties. The fire resistance of PVC can be improved by adding various fillers. In this study, halloysite nanotube (HNT) was used to improve the thermal and mechanical properties of PVC/Mg(OH)₂ composites. The composite compounds were produced by melt-mixing of PVC with plasticizer, magnesium hydroxide, HNT and other processing additives in an internal mixer. The test samples were prepared by spraying them with a laboratory-type extruder in the form of strips. The DSC and TGA analyzes were performed to determine thermal properties of the composites. The limiting oxygen index (LOI) values and tensile mechanical properties of the composites were also investigated. From the high magnification SEM images, it was seen that the Mg(OH)₂ filler was dispersed in the matrix as large sheet blocks. In addition, it was observed that silica nanotubes exhibited dispersion in the form of agglomerates/aggregates as well as individual separation in the composite. In the composites in which Mg(OH)₂ and HNT filler were used, glass transition temperature of around 85 °C was not observed due to the increased limitations in the segmental mobility of the polymer molecules with the increase of HNT. Compared to the HNT-free Mg(OH)₂ filled composite, the percentage of PVC crystallization in HNT filled PVC/Mg(OH)₂ composites increased with the increase in the amount of HNT. This result was based on the HNT filler acting as the nucleating agent for PVC crystallization. According to the DSC analysis results, the PVC gelation percentage tended to decrease as the HNT content in the composite increased. When 100% HNT was used as the filler, this reduction was at the maximum level. The elastic modulus value increased as the HNT content in the PVC composite increased. It was concluded that the expected decrease in elastic modulus due to the decreasing gelation ratio with the increase of HNT in PVC composites is compensated by the hardening HNT filler. A significant decrease was found in the tensile strength and toughness values of the composite containing only HNT without using Mg(OH)₂. As a result of TGA analyses, decreases in degradation rates were observed in HNT-containing composites compared to the reference composite containing only Mg(OH)₂ filler, and this result was thought to be an indicator of increase in thermal stability since it was compatible with increasing T_{d50} temperature values in the same compositions. As a result of the LOI analyzes of the composites containing both fillers, it was observed that the required oxygen concentration value increased as the HNT ratio increased compared to the composite containing only Mg(OH)₂. On the other hand, it was determined that the LOI value of the composite containing only HNT decreased compared to the composite containing only Mg(OH)₂. As a result, when PVC polymer and Mg(OH)₂ and HNT fillers were used together, a synergistic effect was created and improved mechanical and thermal properties were obtained when 10%, 15 and 20% HNT was used in the total filler amount.

Keywords: PVC composites, halloysite nanotubes, limiting oxygen index, mechanical properties.



1. GİRİŞ

PVC kompozit malzemelerin günlük hayattaki kullanım alanı sürekli olarak artmakta ve çeşitlenmektedir. Bu kullanım oranı ve çeşitliliği PVC'yi vazgeçilmez hale getirmektedir. PVC'nin en bilinen kullanım alanları ise kapı, pencere, pervaz, bahçe ve ev mobilyası, duvar ve yer kaplaması, kablo izolasyon malzemesi, ayakkabı vb. alanlardır. Yaşamımızın her alanında polimer malzemeler kullanıyoruz. Polimer malzemeler hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı polimer malzemeler makina, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda dikkat çekmektedir [1]. Modern teknolojinin de her geçen gün ilerlemesi ile polimer malzemelere olan ihtiyaç sürekli olarak artmaktadır. PVC yaygın olarak kullanılan yarı kristal termoplastiklerden biridir, işlenebilirliği kolaydır. İyi mekanik özelliklere sahip olduğu için kablo yalıtımları, su boruları, zemin ve çatı kaplamaları, ambalaj filmleri ve tabakaları gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. [2]. PVC'nin fiyat ve dayanım gibi avantajları olması kullanımını yaygınlaştırmaktadır. PVC, beyaz veya açık sarı renkli toz yapıda bir polimerdir. Standart bir PVC %53-55 klor içermektedir. PVC malzemelerin üretilmesinde ve işlenmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemler enjeksiyon, ekstrüzyon, kalenderleme ve termoforming yöntemleridir. PVC, 60°C'ye kadar işlenebilmektedir. Bu nedenle üretildiği haliyle işlenebilen bir polimer değildir. PVC'nin bu özelliğinden dolayı, içerisine ısı stabilizatörü, dolgu maddesi, alev geciktirici, renklendirici, plastikleştirici gibi farklı katkı maddeleri katıldıktan sonra şekil verilebilir. Dolgu maddeleri ilave edildikleri polimerlere pek çok olumlu özellik kazandırır. Dolgu maddeleri katıldıkları karışım içerisinde özgül ağırlık, E-modülü, baskı dayanıklılığı, sertlik, ısı dayanıklılığı gibi değerleri artırma özelliği gösterirler. Ayrıca karışıma antistatik, yanmazlık, işlem esnasında kolaylık sağlayan yumuşaklık, kayganlık, çekme önlemesi ve ekonomik avantaj gibi özellikler de verirler [3]. Bu tez çalışmasında, PVC'nin mekanik özelliklerinin ve yanma direncinin, halloysit nanotüp (HNT) nanodolgu maddesi kullanılarak artırılması amaçlanmıştır. Bununla birlikte, polimer matris (PVC), dolgu maddesi olarak magnezyum hidroksit (MDH), plastikleştirici (DOTP), kaydırıcı olarak stearik asit, alev geciktirici olarak antimon trioksit (ATO) ve ısı stabilizatörü kullanılmıştır. PVC kompozit malzemeler, dahili

kariştırıcı (internal mixer) kullanılarak eriyik harmanlama yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen kompozitlerden, laboratuvar tipi ekstrüzyon ile şerit püskürtme yöntemiyle test numuneleri hazırlanmıştır.



2. GENEL BİLGİLER

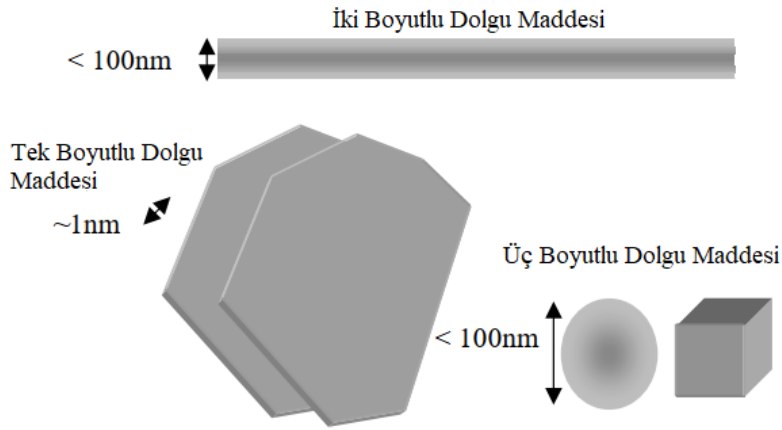
2.1. Polimer Nanokompozitler

Polimer nanokompozitler en az bir sürekli polimer matris fazı ile en az bir nanometrik ölçekte nanodolgu dağılma fazını içermektedirler [4]. Genel olarak, dolgu malzemeleri matris polimer fazından daha rijit ve sağlam özellik gösterirler. Matris faz dolgu veya elyaf fazı için bağlayıcı görevi görür [4].

İnorganik ya da organik takviye edici dolgu malzemesi nanometrik ölçekte olduğunda, polimer matris içerisinde kullanıldığında ve nanometre seviyesinde dağıldığında elde edilen malzemelere polimer nanokompozit malzeme denir. [5].

Polimer nanokompozitlerde matris faz, termoplastik, termosetler ve elastomer malzemeler olabilir. Polimer malzemenin kompozitlerde yaygın kullanılmasının nedeni, polimerin göreceli hafif olması, işleme kolaylığı, dayanıklı olması ve çoğunlukla düşük maliyet gibi özellikleridir [7].

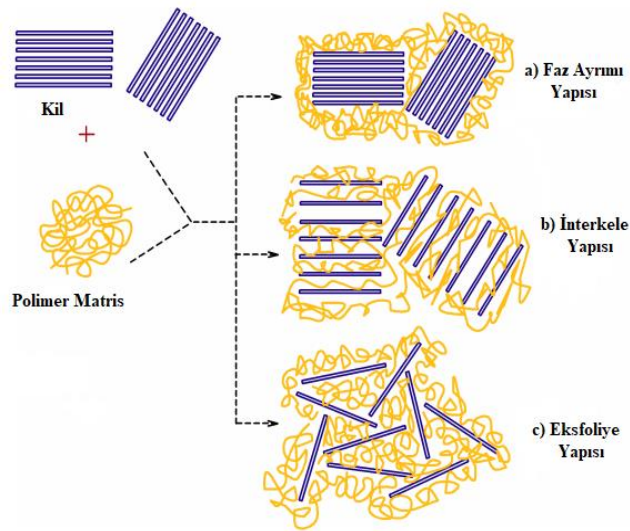
Nanodolgular geometrilerine göre üç sınıfa ayrılırlar; bir boyutu nanometrik dolgulara tabakasal kil de denir, iki boyutta nanometrik malzemelere örnek olarak, tüpsü geometrideki dolgular (HNT, CNT) örnek verilebilir ve üç boyutta nanometrik dolgulara ise küresel geometrideki silikalar örnek gösterilebilir (Şekil 2.1) [8]. Son yıllarda, akademik olarak ve endüstri tarafından düşük miktarlarda nanodolgu kullanılmasıyla mekanik özellikleri geliştirilen polimer nanokompozitlere ilgi büyük oranda artmaktadır. Az miktarda dolgulamayla polimer malzemelerin mekanik özelliklerinin gelişme nedeni, nanodolguların yüksek yüzey alanı/hacim oranlı olmalarıdır. Nanodolguların kullanıldığı kompozitlerde, elektriksel iletkenlik, bariyer, aşınma/yıpranma dayanımı, manyetik ve optik gibi özellikler de geliştirilebilmektedir [9].



Şekil 2.1. Nanometre seviyesinde dolgu maddeleri [5]

2.1.1. Polimer nanokompozit yapıları

Nano boyutlu dolguların polimer içerisindeki dağılım seviyesi polimer/nano-kil nanokompozitlerinde ısı ve mekanik özellikler üzerinde doğrudan etkilidir. Kil yapı ile matris polimer etkileşimleri ve kompozitlerin üretim yöntemi, dolguların matris içinde dağılma derecesini etkileyen en önemli parametredir. Bu dağılım tipine göre üç çeşit kompozit yapıdan (Şekil 2.2) bahsedilebilir [10].



Şekil 2.2. Nanokompozit yapı türleri [10]

Faz ayrımlı mikrokompazit: Dolgu ile matris arasındaki etkileşimler yeterli değil ise mikrokompazitler elde edilir. Polimer matris ile kil tabakaları arasında

interkelasyonun gerçekleşme imkânı olmamasından kaynaklanır. Böyle durumlarda oluşan kompozit yapı mikrokompozit olarak adlandırılır. Bu yapıda, polimer/kil kompozitinin özelliklerinde isteneni sağlayamaması ya da mevcut özelliklerinde düşüş göstermesi gözlenir [11, 12].

İnterkele nanokompozit: Tabakasal dolgu kullanımında, polimer matris moleküllerinin, nanoboyuttaki tabakaların arasına interkelasyonu sonucu, interkele nanokompozit yapısı elde edilir. Bu oluştuğı durumda, kristal yapıdaki kil/dolgunun katmanları arasındaki mesafe artmaktadır ve X-ışını difraksiyon analizi ile ölçülebilir [11, 12].

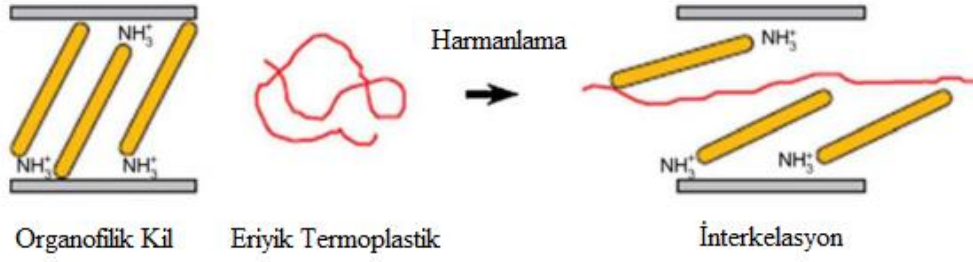
Eksfoliye nankompozit yapısı: Tabakasal formdaki dolgu katmanların matris içinde nanometrik boyutta ince dağılımlar gösterdiği ve dolgunun delaminasyonunun gerçekleştiğı bir nanokompozit yapısıdır. Bu yapı ile polimer/kil nanokompozitin termal ve mekanik gibi özelliklerinde yüksek artış görülür [11, 12].

2.1.2. Polimer nanokompozitlerin hazırlanması

Polimer/kil nanokompozitlerinin üretilmesi, kil tabakalarının birbirinden ayrılması ve polimer matris içerisinde homojen bir şekilde dağılımı ile gerçekleşir. Nanokompozitler, interkele sistemleri, eksfoliye sistemler yada interkele/eksfoliye sistemlerinin birlikte bulunduğu sistemleri içerisine alır. Bu yapılar, nanokompozitlerin mekanik, termal, elektriksel ve diğer özellikleri etkiler [11].

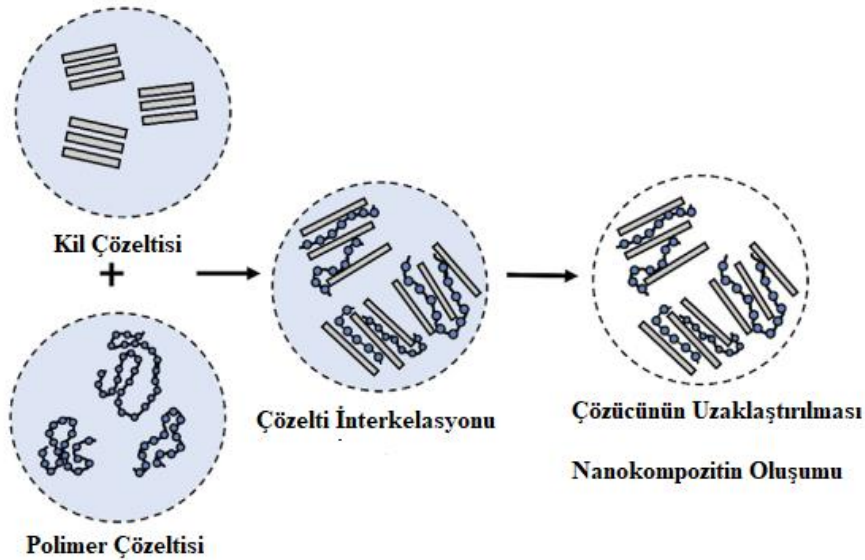
Polimer/kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında, eriyik interkelasyon, çözelti interkelasyonu ve in-situ polimerizasyon olmak üzere üç yöntem kullanılır.

Eriyik interkelasyon, polimer/kil nanokompozitleri için en yaygın kullanılan yöntemdir ve endüstri için de uygun olduğundan büyük avantaj sağlar. Diğer yöntemlere göre en önemli avantajı herhangi bir çözücüye gerek duyulmamasıdır. Eriyik interkelasyon; tabakalı silikatın, polimer matris ile polimer matrisin erime noktasının üzerinde bir sıcaklıkta kesme gerilimi altında karıştırılması ile gerçekleşir (Şekil 2.3) [14, 15].



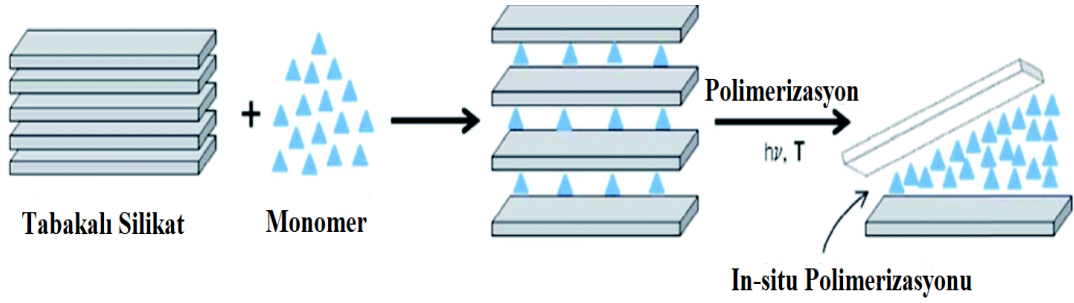
Şekil 2.3. Eriyik interkelasyon [12]

Çözelti interkelasyonunda, önceden hazırlanmış bir polimer çözeltisi, dolgu/kil ile karıştırılır. Bu yöntemde, polimer matrisin sorunsuz çözünebildiği ve aynı zamanda kil tabakalarının şişebildiği bir çözücü sistemi ile gerçekleşir. Eğer tabakasal bir kil kullanılıyorsa, tabakasal silikat kili ilk olarak çözücü içerisinde şişirilir, daha sonra polimer matris de bu çözücü içerisinde çözünür. Polimer ile silikat kil çözeltileri birbiriyle karıştırıldığında, polimer zincirleri, silikat tabakalarının arasındaki çözücü ile yer değiştirir. Çözücü sistemden uzaklaştırıldığında, polimer zincirleri, silikat tabakalarının arasında kalır ve polimer/kil nanokompoziti elde edilir (Şekil 2.4). Bu yöntemin ticari, çevresel ve ekonomik açıdan kullanımı zor ve kısıtlıdır [16,17].



Şekil 2.4. Çözelti interkelasyonu [13]

In-situ polimerizasyon yönteminde, eğer tabakasal silikat killeri kullanılıyorsa, monomerler kil katmanları arasında dağılır ve ardından polimerizasyonları gerçekleşir. İlk önce tabakasal silikat, sıvı monomer veya bir monomer çözeltisi içerisinde şişirilir ve böylece tabakalar arasında monomerlerin yerleşmesiyle polimerizasyon gerçekleştirilerek polimer nanokompozit oluşumu sağlanır (Şekil 2.5) [16,17].



Şekil 2.5. In-situ polimerizasyonu [14]

Polimerizasyonu başlatmanın birkaç yolu vardır bunların başlıcaları, ısı ile yada radyasyon ile, uygun bir başlatıcının difüzyonu veya şişirme aşamasından hemen önce kil tabakaları arasında katyon değişimi yöntemiyle sabitlenmiş olan bir organik başlatıcı yada katalizör ile başlatılabilir [11].

Bu tez çalışmasında, PVC kompozit hazırlamak amaçlı, tabakasal silikat yerine $Mg(OH)_2$ ve tüpsü geometrideki Halloysit nanotüpleri kullanılmıştır. PVC kompozitleri, PVC polimerinin bu iki dolgu ve diğer katkı maddeleri ile eriyik harmanlanması yöntemi ile hazırlanmıştır.

2.2. Polivinil Klorür (PVC) Kompozitler

Global ölçekte PVC 30 milyar üstünde bir yıllık üretim hacmine sahiptir. Çok sayıda farklı dolgu ile karışabildiğinden, PVC'nin kullanım alanı geniştir ve o bu birleşme ile esnek ya da rijit ürünler oluşturabiliyor olmasıdır. Bu özelliği dolayısıyla pazardaki payı artmaktadır. PVC ekstrüzyon, enjeksiyon döküm ve çözelti teknikleri gibi birçok teknik ile işlenebilmesi, düşük maliyet, iyi fiziksel, kimyasa ve korozyon özellikleri sebebiyle global bir polimerdir. Kablo izolasyonu, boru, profil, ambalaj ve medikal ürünler gibi geniş alanı vardır. [32]

PVC amorf bir plastiktir. Normal şartlarda %53-55 klor içerir. Beyaz renki toz halindedir. Kristallerim boyutları stabildir. Bu özelliği ile erime noktası ve camsı geçiş noktası yüksektir. Camsı geçiş sıcaklığı polimerleşme yöntemine göre değişmekle birlikte 65-85 °C arasındadır. Halojen içeriğinden dolayı aleve karşı dirençlidir. Asit, baz, su, alkol ve benzin gibi kimyasallara karşı dayanıklıdır. [33]

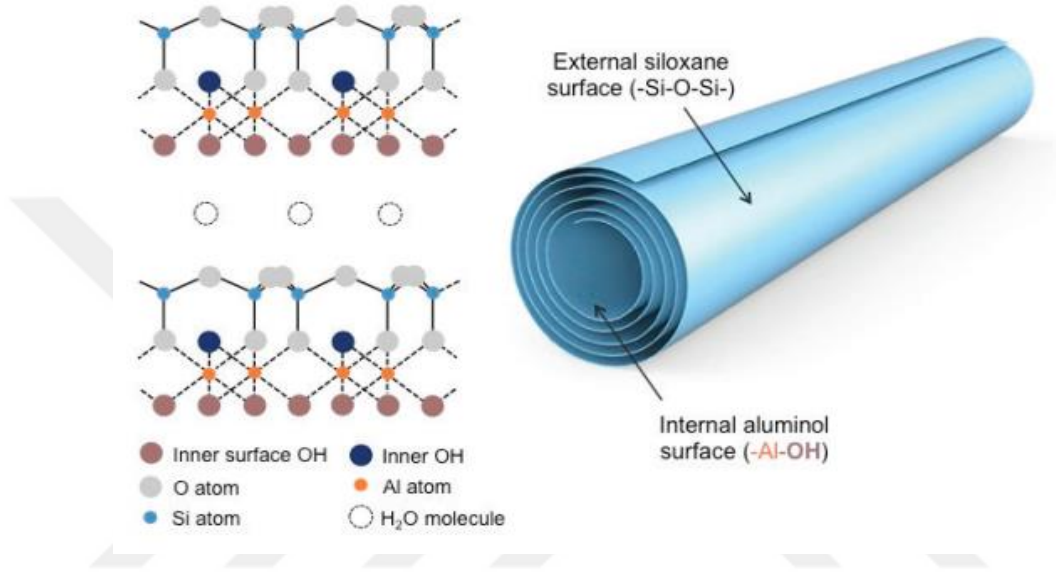
Maliyetinin düşüklüğü, kimyasal olarak kararlı olması, biyouyumluluğu, sterilize edilebilir olması ve çok geniş alanlarda kullanılabilir olmasından dolayı PVC kompozit malzemelerde matris görevi görmektedir. Isıl kararlılığının düşük olması dezavantajı nedeniyle, belli başlı uygulama alanlarında kısıtlanmaktadır. Diğer yandan ilave dolguların kullanılmasıyla malzemenin termal bozunma sıcaklıkları arttırılabilmektedir [34].

Polimerlerin çekme mukavemeti, darbelere karşı dayanımı, ısıl direnci, boyutlarındaki kararlılığı vb. özelliklerinin arttırılması amaçlı dolgu ve lif güçlendiricileri kullanılmaktadır.

Dolgu destek sistemleri bunların en çok kullanılanlarındadır. Bu sistem genel olarak plastiklerin maliyetini düşürmek amacıyla kullanılmaktadır. Mika tozu, kil, CaCO_3 , Mg(OH)_2 , $\text{Al}_2(\text{OH})_3$, HNT vb. mineral dolgu maddeleri, oluşturulan kompozit malzemelerin ısıl iletkenlik özelliğini artırır, soğutma esnasında oluşabilecek şekil değişimini yada bozulmasını azaltır ve kalıplama için harcanan zamanı azaltır. Dolgu malzemelerinin kullanımıyla birlikte oluşan kompozitlerin tensil mukavemet değerlerinde optimum miktarda ve doğru dolgu kullanımıyla malzemenin çekme mukavemetinde artmalar elde edilebilir [35]

2.3. Halloysit Nanotüp

Halloysit nanotüpler (HNT); kaolinit ile aynı kimyasal bileşime sahiptirler. Silika nanotüpler, içleri boş, mikron boyutlarda uzunluğu ve nanometre boyutunda çapı olan tüpsü şekildedirler ve alümina-silikat mineralleri olarak ta adlandırılırlar. [34, 35]. Silika nanotüpler tetrahedral ve oktahedral tabakalar içerir [36, 37]. Silika nanotüplerin geometrisi Şekil 2.6’da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Halloysit nanotüpün yapısı [19]

Silika nanotüpler doğada tüpsü geometride kendiliğinden oluşan tabakasal kaolinin tüpsü formundadırlar [20].

Alümina-silikat tabakaları oktahedral katman üzerine kıvrılmış bir yapı oluşturmaktadırlar [21]. Silika nanotüplerin (HNT) doğal rezervleri ülkemizde ve Amerika başta olmak üzere diğer farklı ülkelerde de mevcuttur [35,37,41].

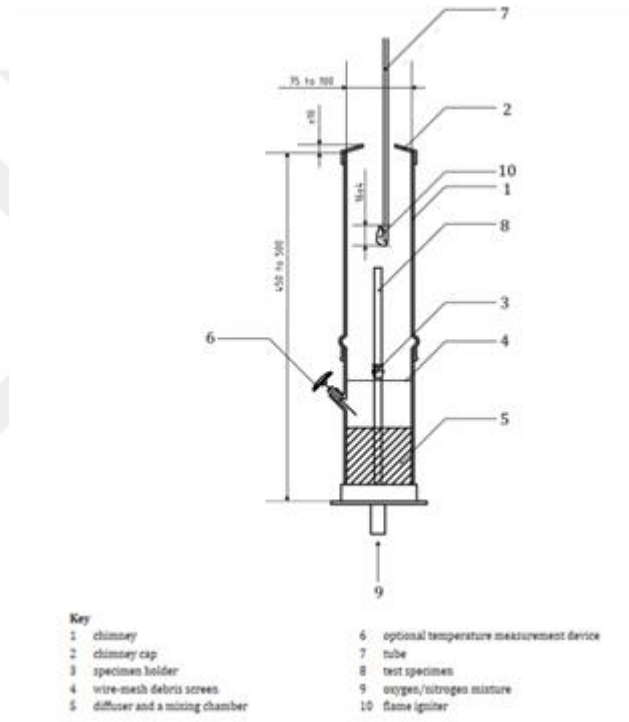
Silika nanotüpler siloksan ve silanol dış yüzeyleri ile alüminol iç yüzey fonksiyonellikleri ile çok sayıda farklı çalışma alanlarında kullanılmaktadır. Bu dolgular nanometrik iç ve dış çaplara ve mikrometre mertebesinde uzunluklara sahiptirler [40, 42].

Silika nanotüpler, biyomalzemelerde katkı maddesi olarak, kozmetikler ile ev ve kişisel bakım ürünlerinde, iyon değişimi özelliği ile atık su temizlemede ve kompozit hazırlamada güçlendirici malzeme olarak endüstride ve literatürde yerini almıştır [40, 42].

2.4. Polimer/Dolgu Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

2.4.1. Limit Oksijen İndeks (LOI)

LOI testi, yanıcı maddelerin tutuşması ve tutuşma gerçekleştikten sonra yanmayı sürdürebilmesi için ortamda olması gerekli minimum oksijen miktarını belirlemek için uygulanır. Normalde, atmosfer %20,8 oksijen ve %78 azot içerir. Malzemelerin atmosfer koşullarında yanma davranışları. LOI test mekanizmasının şematik görüntüleri ve numunenin formuna bağlı olarak farklı numune tutucular Şekil 2.7’de ifade edilmiştir.



Şekil 2.7. LOI test için ISO 4589-2’ye göre test aparatı [30]

ISO 4589-2 standardına göre, LOI testi için farklı test numunesi boyutlarının hazırlanması Şekil 2.8’de tanımlanmıştır. Hazırlanan numuneler 180 saniye yanmaya devam eder veya bu süre içerisinde kalıp numunesinin yanma uzunluğu 50 mm’yi geçerse numune testten geçemez.

Test specimen form ^a	Dimensions			Typical use
	Length mm	Width mm	Thickness mm	
I	80 to 150	10 ± 0,5	4 ± 0,25	For moulding materials
II	80 to 150	10 ± 0,5	10 ± 0,5	For cellular materials
III ^b	80 to 150	10 ± 0,5	≤ 10,5	For sheet materials "as received"
IV	70 to 150	6,5 ± 0,5	3 ± 0,25	Alternative size for self-supporting moulding or sheet materials, for electrical purposes
V ^b	140 ⁰ ₋₅	52 ± 0,5	≤ 10,5	For flexible film or sheet
VI ^c	140 to 200	20	0,02 to 0,10 ^d	For thin film "as received"; limited to the film that can be rolled by the specified rod ^d

Şekil 2.8. LOI Test için ISO 4589-2 standartına göre numune ölçüleri [26]

LOI testi, malzemelerin yanma davranışına göre sınıflandırılmasını sağlar. Havadaki oksijen içeriği %20,8 olduğu için LOI değeri %21,0'ın altında olan malzemeler kolay yanan malzemeler olarak tanımlanır. LOI değeri %21,0'ın üzerine çıktığında yanma yavaşlar. LOI değeri %26,0-28,0'ı aştığında malzemelerin alev geciktirici olduğu kabul edilir. LOI testi gerçek bir yangın durumunu temsil etmese de malzemeleri nicel olarak değerlendirmemize olanak tanır. [18].

Test sonucu için ISO 4589-2'ye kabul kriterleri Şekil 2.9'da verilmiştir.

Test specimen form	Ignition procedure	Alternative criteria ^a	
		Period of burning after ignition s	Extent of burning ^b
I, II, III, IV and VI	A Top surface ignition	180	50 mm below the top of the specimen
	B Propagating ignition	180	50 mm below the upper reference mark
V	B Propagating ignition	180	80 mm below the upper reference mark (on the frame)

Şekil 2.9. LOI Test için ISO 4589-2 standartına göre kabul kriterleri [26]

2.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM, malzemelerin morfolojik karakterizasyonu için gerekli bir cihazdır. SEM analizi bir elektron demetinin numune yüzeyine odaklanarak tarama yapması gerçekleşir. Bu yöntemde, bir katod ışını tüpünden gelen bir ışınla senkronize olarak elektronlar malzeme yüzeyine gönderilir. [22]. Analiz öncesi, malzeme yüzeyi platin veya altın gibi malzemelerle ince bir tabaka halinde kaplanarak iletken hale getirilir.

2.4.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC, polimer malzemenin kendine özgü sıcaklıklardaki termal geçişlerini saptamada kullanılır. Ayrıca yarı kristal malzemelerde kristal yüzdesi değerleri hesaplanabilir [22]. Geçiş sıcaklıklarından yararlanılarak polimerin ne tür bir alaşım veya kopolimer olduğu da anlaşılabilir. Bu test için, malzeme inert bir atmosferde sabit bir ısıtma hızı ile ısıtılırken, malzemeye gönderilen ısı akışı ile sıcaklık arasında bir grafik elde edilir.

2.4.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA tekniği polimer malzemelerin ısıl kararlılıklarının ve ısıl bozunma mekanizmalarının saptanması için kullanılır [23]. İki farklı şekilde gerçekleştirilir. Oksidatif bozunma, oksijen gazı varlığında, oksidatif olmayan bozunma ise inert bir gaz akışı altında araştırılır. Bu test için, malzeme sabit ısıtma hızında yaklaşık 600-700 °C lere kadar ısıtılır.

2.4.5. Çekme testi

Tensile test, polimer malzemenin tek ekseninde veya iki ekseninde sabit bir hızda çekilerek, kopma/kırılma noktasında dayandığı gerilimi ölçmek için gerçekleştirilir. Ayrıca bu test ile tensil modül, kopmadaki uzama değeri, akma verimi, akma dayanımı ve tokluk gibi diğer mekanik test sonuçları elde edilir. Malzemeyi çekme hızı, testin gerçekleştirildiği sıcaklık gibi değişkenler ise sonuçları etkilemektedir [24].

3. MALZEME VE YÖNTEMLER

3.1. Malzemeler

PVC Reçinesi (Maxichem Primex P250 BB, K70), DOTP (Plastifay Plastsoft Di Oktil Tereftalat), Mağnezyum Hidroksit (Likya Mineral Ultracarb LH15C20), Halloysit nanotüp (Eczacıbaşı-Esan ESN HNT), Antimontrioksit (Anadolu Antimon Maden), Ca/Zn Stabilizatör (Dolunay Kimya CZ1170), malzemeleri tedarik edilmiştir.

3.2. HNT Katkılı PVC Nanokompozitlerin Üretimi

Genel olarak bir PVC kablo formülasyonu aşağıdaki gibidir.

PVC FORMÜLASYONU

1. Polivinil Klorür
2. Plastifiyanlar
3. Stabilizatörler
4. Kaydırıcılar
5. Dolgu Maddeleri
6. Mukavemet Artırıcılar
7. Proses Yardımcıları
8. Pigmentler

PVC kompaund eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmıştır. Öncelikle hammaddeler tartılarak hazır hale getirilmiştir. Hammaddelerden DOTP yağı haricindekiler katı ve toz halinde kullanılmıştır.

Hazırlanan katı haldeki hammaddeler, mikser (Henschel Karıştırıcı) yüklenmiştir. Henschel karıştırıcı (dahili karıştırıcı) içine toz karışım konulduktan sonra, kapak contası yerleştirilmiş ve cihazın kapağı kapatılmıştır. Henschel devir vidası yavaş yavaş çevrilerek, kuru karışımın 2000-2500 devir/dakikaya gelmesi sağlanmıştır ve kuru karışım sıcaklığı 80°C'ye gelinceye kadar bu devirde karıştırma devam ettirilmiştir. Karışım sıcaklığı 80°C'ye gelince, cihazın deviri 800'e düşürülmüş ve karıştırma işlemi durdurulmuştur. Daha sonra DOTP yağı, karıştırıcı içerisine dahil edilmiştir ve cihaz yeniden çalıştırılmıştır. Karışım, sıcaklık 6-8 dak. içinde 110°C'ye

gelince, devir tekrar 800'e düşürülmüş ve karıştırma işlemi durdurulmuştur. Hazırlanan karışım bir kaba alınmış ve laboratuvar tipi ekstruderde püskürtülmek üzere hazır hale getirilmiştir.

Hazırlanan karışım, bir laboratuvar tipi ekstruderde (Brabender AEV 331) şerit şeklinde püskürtülerek hem yüzey kontrolü hemde mekaniksel testleri yapacak hale getirilmiştir.

Kullanılan ekstrüder 4 adet sıcaklık bölgesine sahiptir. Hazırlanan karışımlar, Çizelge 3.1'de verilen sıcaklık parametreleri ve numune tipinde hazırlanmıştır.

Çizelge 3.1. Ekstrüder sıcaklık ve numune tipi bilgileri

Malzeme Cinsi	Püskürtme Sıcaklıkları (°C) 1.- 2.- 3.- 4. Bölgeler	Çekme Hızı (Devir/Dakika)	Takılacak Püskürtme Kafası
PVC (Toz-Granül)	165-180-180-200	50- 70	Şerit

Çizelge 3.2. PVC nanokompozitlerin kompozisyonları

Malzeme	PVC Resin + Plastifiyan + Diğer Katkılar %	Mg(OH)₂ (%)	HNT (%)
Kompaund 1	69	31	-
Kompaund 2	69	29,45	1,55
Kompaund 3	69	27,90	3,10
Kompaund 4	69	26,35	4,65
Kompaund 5	69	24,80	6,20
Kompaund 6	69	-	31

PVC kompaund (Kompaund 1), % 43 PVC Resin, % 20 Plastifiyan, % 31 Magnezyum Hidroksit, % 2 stabilizatör, % 3 antimontrioksit ve % 1 kaydırıcı içermektedir. Bu çalışmada bileşenlerin oranları sabit tutulmuştur. $Mg(OH)_2$ oranı ise HNT katkısı ile değişkenlik göstermiştir. Kompaund 1, referans PVC kompozit malzemesidir.

Kompaund 2’de tüm bileşen oranları sabit tutulmuş % 31’lik $Mg(OH)_2$ oranı % 5 azaltılmış ve bu oran kadar kompozit içerisine HNT katılmıştır.

Kompaund 3’te tüm bileşen oranları sabit tutulmuş % 31’lik $Mg(OH)_2$ oranı % 10 azaltılmış ve bu oran kadar kompozit içerisine HNT katılmıştır.

Kompaund 4’de tüm bileşen oranları sabit tutulmuş % 31’lik $Mg(OH)_2$ oranı % 15 azaltılmış ve bu oran kadar kompozit içerisine HNT katılmıştır.

Kompaund 5’te tüm bileşen oranları sabit tutulmuş % 31’lik $Mg(OH)_2$ oranı % 20 azaltılmış ve bu oran kadar kompozit içerisine HNT katılmıştır.

Kompaund 6’da tüm bileşen oranları sabit tutulmuş % 31’lik $Mg(OH)_2$ oranı tamamı reçeteden çıkartılmış ve bu oran kadar kompozit içerisine HNT katılmıştır.

Üretilen malzemelerdeki bileşenlerin oranları, sabit dolgu yüzdelerinde değişen seriler Çizelge 3.2’de verilmiştir.

3.3. HNT Katkılı PVC Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

PVC matris içindeki $Mg(OH)_2$ ve nanotüp dağılımları SEM analizleri ile araştırıldı. Numunelerin kırık yüzeyleri platin kaplama yapıldıktan sonra Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) cihazı (ESEM-FEG/EDAX) ile incelendi.

PVC kompozit malzemelerin çekme testleri 20 kN yük hücresi içeren “Zwick/Roell Z050” (Almanya) cihazı ile 100 mm/dk hızla oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

PVC kompozit malzemelerin ısı gravimetrik analizleri (TGA); TA Q50 marka TGA cihazı (TA Instruments, New Castle, ABD) ile gerçekleştirdi. TGA analizleri 10°C/dk ısıtma hızıyla, azot atmosferi altında yapıldı.

PVC kompozitlerin ısı geçişleri ile kristalizasyon değerlerinin bulunması amaçlı Diferansiyel Taramalı Kalorimetrik (DSC) analizler, TA DSC-Q100 cihazı (TA Instruments, New Castle, ABD) yardımıyla azot atmosferi altında gerçekleştirildi. Numuneler, 10°C/dk hızla 240°C’ye kadar ısıtıldı ve malzemelerin erime sıcaklıkları

(T_m), endotermik pik maksimumdan elde edildi. Malzemelerdeki PVC kristalizasyon yüzdesi değerleri (X_c) endotermik erime entalpileri ve Eşitlik-3.1 kullanılarak hesaplandı.

$$Kristalizasyon \% = \frac{\Delta H_A + \Delta H_B}{\Delta H_{100} \times w_{PVC}} \times 100 \quad (3.1)$$

Eşitlikte ΔH_f ve ΔH_{fo} sırasıyla örneğin ve %100 kristalin PVC ait erime entalpileridir. WPVC kompozit içerisindeki PVC'in ağırlık kesrini belirtmektedir. ΔH₁₀₀ değeri 51 J/g olarak alınmıştır [36]

Bu çalışmadaki PVC Jelleşme miktarı (%), kompaundların endotermik piklerin alanlarından aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır [37].

$$\text{PVC Jelleşme \%} : \frac{\text{Alan A}}{(\text{Alan A} + \text{Alan B})} \times 100$$

Alan A, ikincil kristalitlerin erime pikinin alanını (mJ), Alan B ise birincil kristalitlerin erime pikinin alanını (mJ) göstermektedir.

PVC kompozit malzemelerin limit oksijen testi numuneleri, 185 °C'de 5 dk basınçsız ve 3 dk 200 bar basınç altında "Testform HPPRESS-600" (Türkiye) bekletilerek hazırlandı. Testler, hazırlanan bu numuneler ile oda sıcaklığında "Fire Test Technology Oxygen Index" (İngiltere) cihazı ile gerçekleştirildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

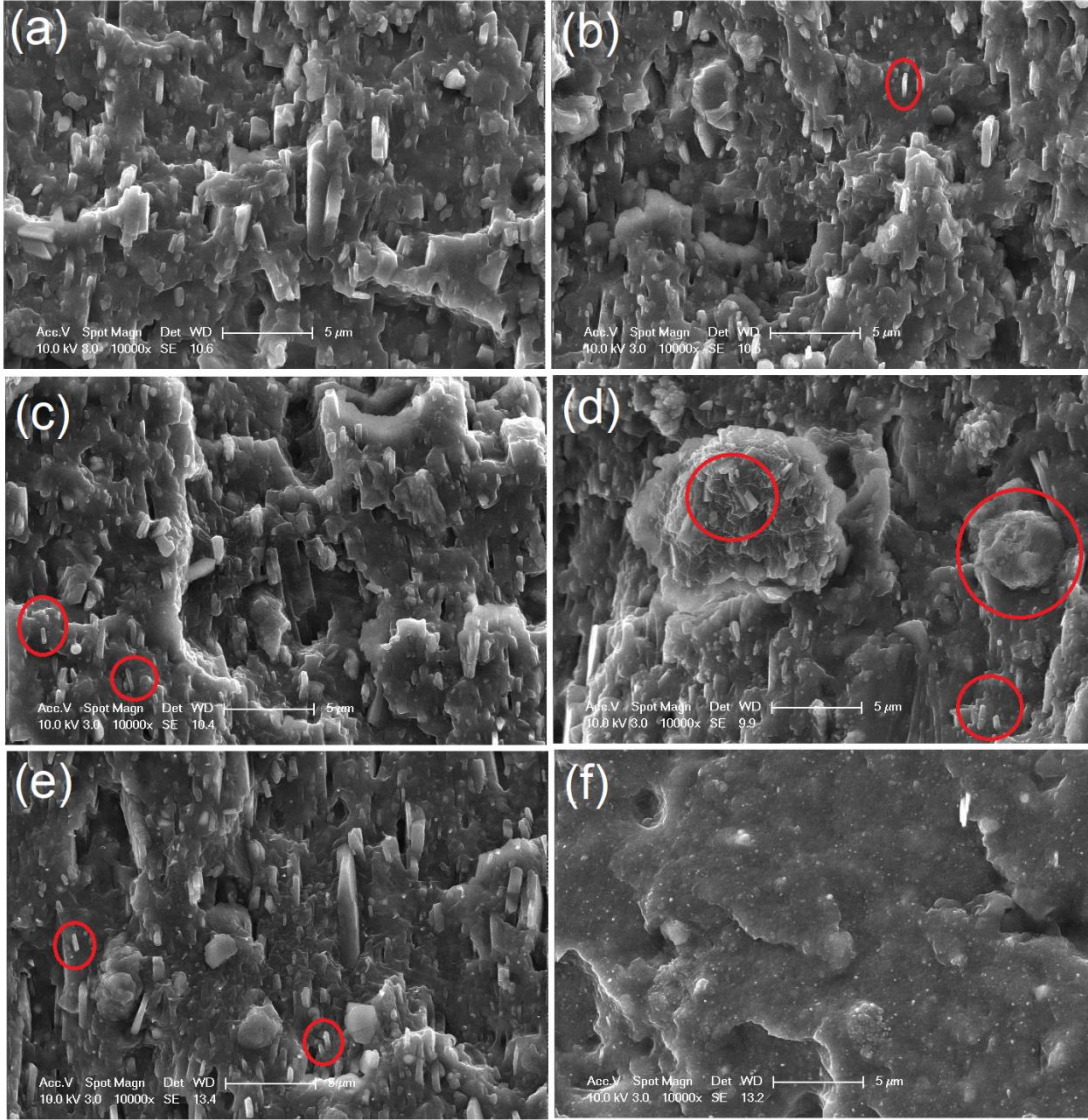
4.1. HNT Katkılı PVC Nanokompozitlerin Morfolojik Analizleri

Mg(OH)₂ katkılı PVC kompozit (Kompaund 1) ve HNT katkılı kompozitlerin (Kompaund 2-6) kırık yüzey morfolojileri SEM analizi ile incelenmiş ve farklı magnifikasyonlardaki (10000x, 20000x, 50000x) görüntüler Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 de sunulmuştur. SEM görüntüleri incelendiğinde, Mg(OH)₂ içermeyen Kompaund 6 kompoziti (Şekil 4.1f) hariç, diğer kompozitlerde çok sayıda küçük kırık içeren heterojen bir kırık yüzeyinin olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, kullanılan dolguların çatlak ilerlemesine durdurmasına/saptırmasına ve engebeli bir kırık yüzeye yol açmasına bağlanabilir. Yüksek magnifikasyonlu SEM görüntülerinden (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3) Mg(OH)₂ dolgusunun büyük tabaka bloklar halinde matris içinde dağıldığı görülmektedir. Ayrıca HNT dolgusunun, kompozit içinde tekli dağılmasının yanında, aglomer/agregat formunda (Şekil 4.1d) da yer aldığı izlenmiştir.

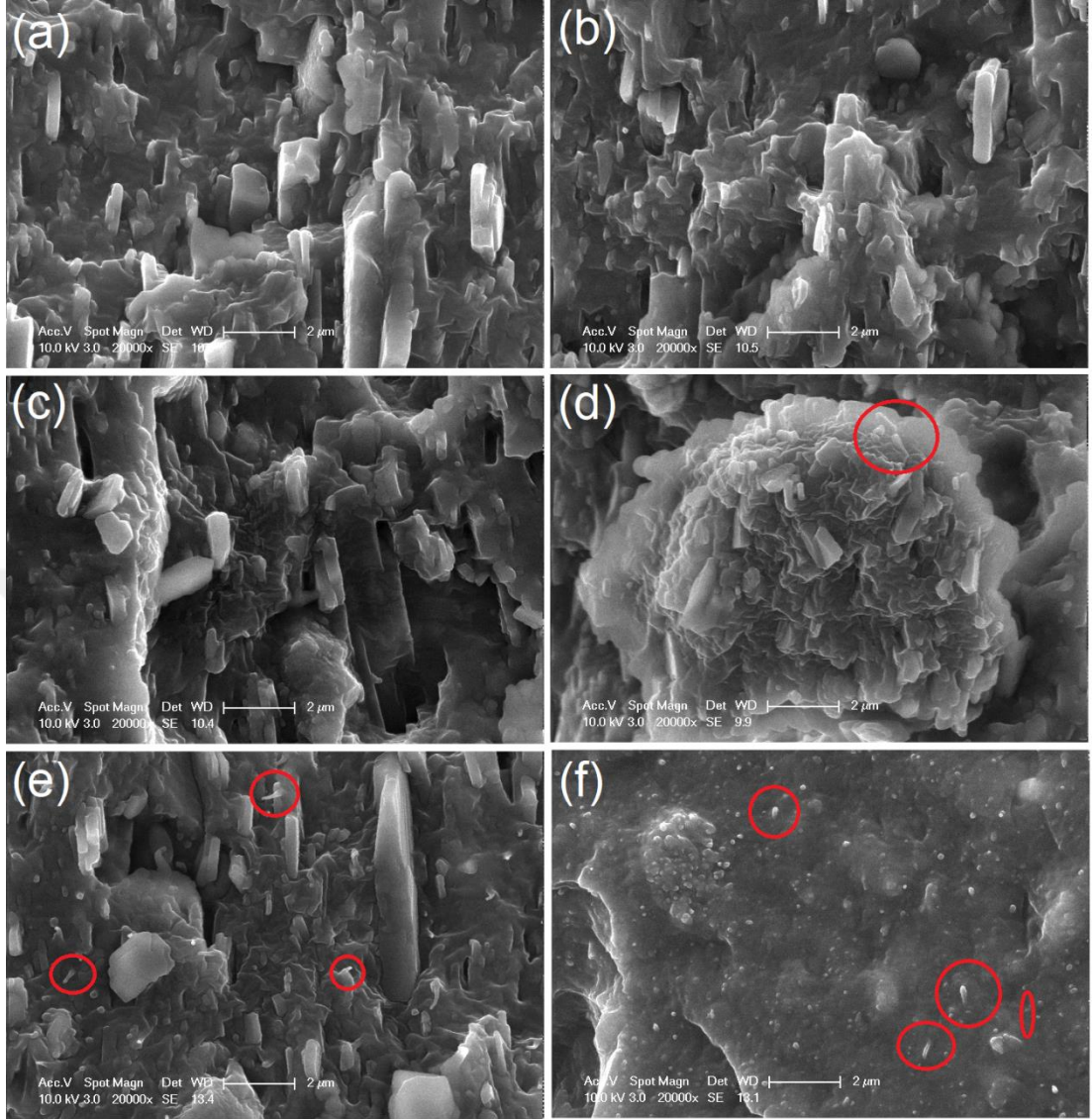
Üretilen kompozitlerde malzeme yüzeyindeki partiküllerin kimyasal yapısının aydınlatılması için seçilmiş SEM görüntülerinden partikül üzerinde EDAX analizi yapılmış ve yarı kantitatif analiz sonuçları Şekil 4.4 de verilmiştir. Kompaund 1 malzemesinin SEM ve EDAX analizleri (Şekil 4.4a) sonucunda Mg ve O ağırlık yüzdelerinin yüksek olması ve göreceli yüksek Mg piki ile seçilen blok formundaki partikülün Mg(OH)₂ olduğu sonucuna varılmıştır.

Diğer yandan Kompaund 2 malzemesinde görülen agregat/aglomerat haldeki partikülün EDAX analizi sonucunda, alumina silikat formundaki HNT dolgusuna ait yüksek Si ve Al ağırlık yüzdeleri ve pik değerleri bulunmuştur (Şekil 4.4b)

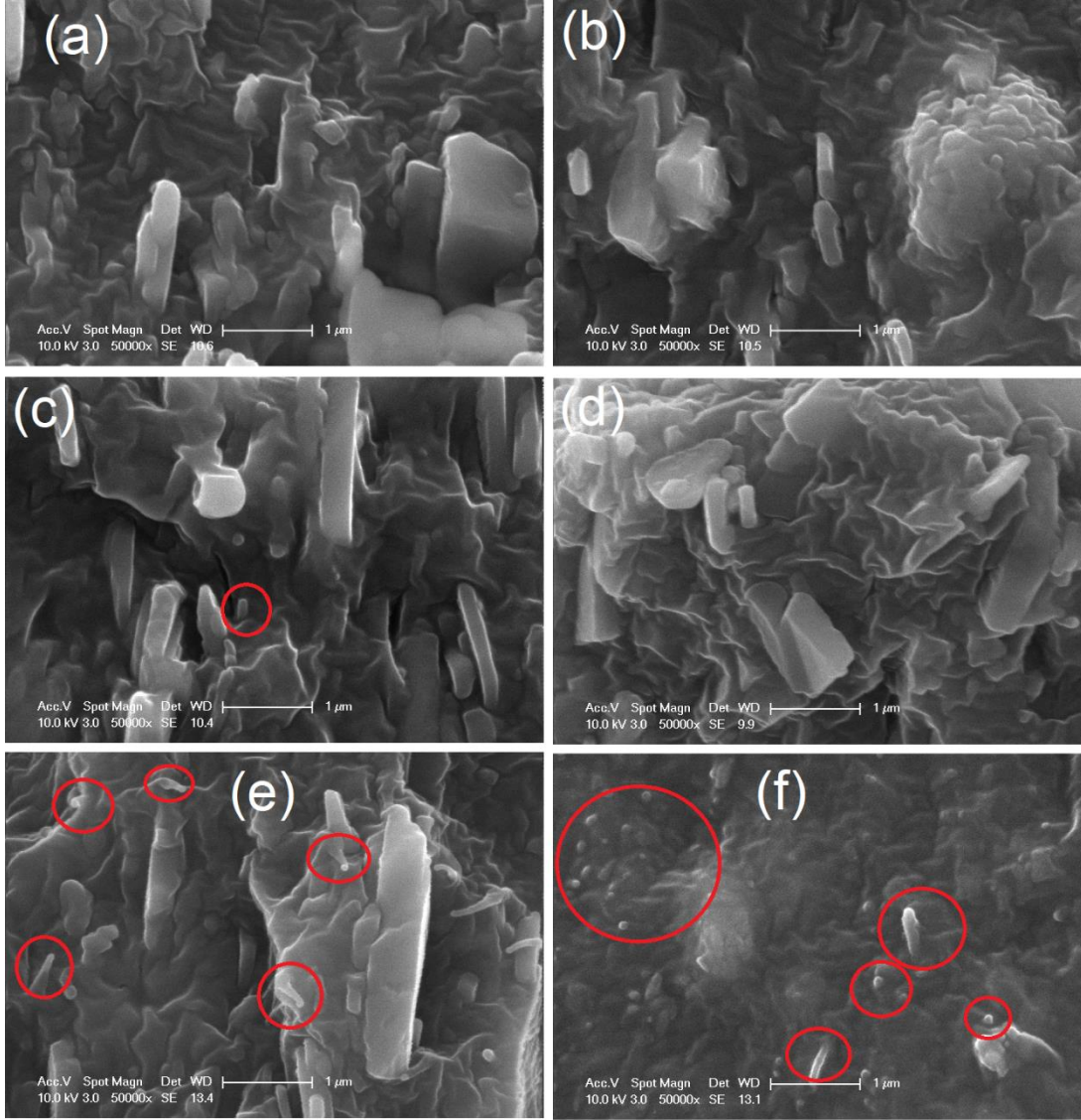
PVC matris içinde HNT dolgusunun agregat/aglomer formunda dağılması (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3), kullanılan silika nanotüplerin saf halde olması, yüzeylerinin organofilikleştirilmemesine ve bu nedenle PVC matrisi için etkileşecek yeterli yüzey alanına sahip olmamasına dayandırılabilir. Diğer yandan, az oranda silika nanotüpün tekli bir dağılım sergilediği gözlenmiştir (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3). Bu sonuç ise, Mg(OH)₂ ile etkileşen nanotüplerin, tubular etkileşimlerinin azalması ile birbirinden ayrılmasına bağlanabilir.



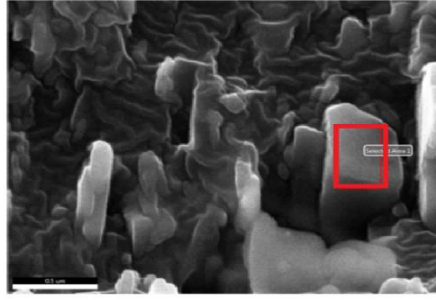
Şekil 4.1. HNT dolgulu PVC nanokompozitlerin kırık yüzey SEM görüntüleri (Mag:10 000x): (a) Kompaund 1, (b) Kompaund 2, (c) Kompaund 3, (d) Kompaund 4, (e) Kompaund 5 ve (f) Kompaund 6



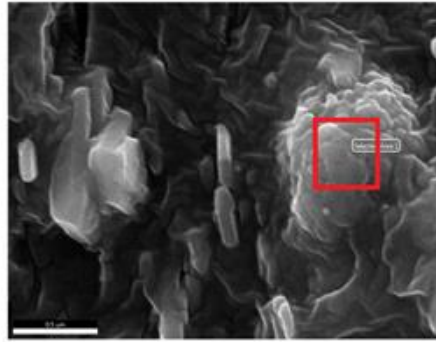
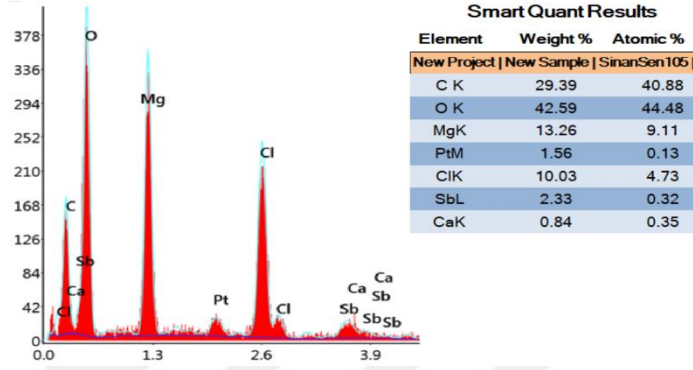
Şekil 4.2. HNT dolgulu PVC nanokompozitlerin kırık yüzey SEM görüntüleri (Mag:20 000x): (a) Kompaund 1, (b) Kompaund 2, (c) Kompaund 3, (d) Kompaund 4, (e) Kompaund 5 ve (f) Kompaund 6



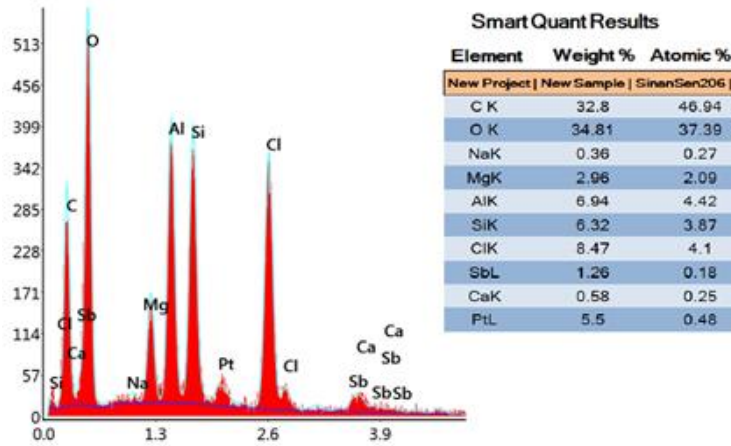
Şekil 4.3. HNT dolgulu PVC nanokompozitlerin kırık yüzey SEM görüntüleri (Mag:50 000x): (a) Kompaund 1, (b) Kompaund 2, (c) Kompaund 3, (d) Kompaund 4, (e) Kompaund 5 ve (f) Kompaund 6



(a)



(b)



Şekil 4.4. (a) Kompaund 1 ve (b) Kompaund 2 numunelerinin SEM görüntüleri ve seçilmiş bölgelerinin EDAX Analizleri.

4.2. HNT Katkılı PVC Nanokompozitlerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetrik Analizleri

DSC ve TGA gibi termal analiz teknikleri yardımıyla PVC malzemenin sırasıyla ısı geçişleri ve ısı kararlılığı konusunda bilgi elde etmek mümkündür [26]. Genel olarak PVC kompaundlar, toz formundaki PVC standardına göre daha yüksek Tg ve Tm gösterir. Genel olarak bunun nedeni, PVC kompaund üretiminde, kullanılan PVC hammaddelerine stabilizatör katkı maddelerinin eklenmesi ve bu katkıların Tg ve Tm'yi saf PVC'nin Tg ve Tm değerlerine kıyasla daha yüksek sıcaklığa kaydırmasıdır. Plastifiyan içeren PVC kompaundlar ise diğer PVC ürünlerine göre daha fazla jelleşme ve daha düşük Tg gösterirler. [27,28,29,30].

Bu çalışmada PVC malzemelerinin DSC analizleri bir sıcaklık taraması ile gerçekleştirilmiş ve Tg ve Tm sıcaklıkları ile kristalizasyon miktarları ve jelleşme miktarları bulunmuştur. DSC analiz sonuçları, Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2 de sunulmuştur. Camsı geçiş sıcaklıklarını gösteren DSC termogramları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 da verilmiştir. Malzemelerin erime pik ve sıcaklıklarını gösteren DSC termogramları ise Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 de sunulmuştur. Çizelge 4.1'den izlendiği gibi, malzemelerde birden fazla camsı geçiş sıcaklığı saptanmıştır. 55 ve 100 °C değerlerindeki camsı geçiş sıcaklıklarında kompozitlerde önemli bir değişim olmamıştır. HNT miktarının yüksek olduğu kompozisyonlarda 85 °C civarındaki camsı geçiş gözlenmemiş, bunun nedeni, HNT artışı ile polimer moleküllerindeki artan segment hareketliliğindeki kısıtlamalardır denilebilir. Diğer yandan, saf PVC nin 86.12 °C deki camsı geçişi, Kompaund 1 ve Kompaund 2 malzemesinde az da olsa daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Üretilen kompaund malzemelerde, saf PVC ye göre kristal yüzdesi değerlerinde Mg(OH)₂ ve HNT kullanımıyla azalma olmuştur. Bunun nedeni, yüzeyde Si-O-Si ve Si-OH, kenar/köşe ve lümen yüzeyinde Al-OH fonksiyonları bulunan HNT dolgusunun, bu gruplar aracılığı ile PVC nin C-Cl grubu ile dipol-dipol türde polar etkileşimler kurması ve bu nedenle PVC moleküllerinin yeterince paketlenemeyip, kristal yüzdesindeki azalmaya bağlanabilir. Diğer yandan Mg(OH)₂ dolgusuyla da benzer etkileşimler olabilir. HNT içermeyen Mg(OH)₂ dolgulu Kompaund 1 malzemesine kıyasla, kompozitlerdeki PVC kristalizasyon yüzdesinde, Kompaund 6 hariç, HNT miktarı artışı ile artış görülmüştür. Bunun nedeni ise, HNT dolgusunun PVC kristalizasyonu için çekirdekleştirici ajan olarak

davranmasına bağlanabilir. Kompaund 6 kompozitinde ise çok yüksek orandaki HNT lerin kendi içerisindeki yoğun etkileşimi nedeniyle nükleant etkisini verimli bir şekilde gerçekleştirmede düşünebilir. Bu durum, dolgu kompozisyonunda HNT artışı ile birincil kristallerin erime sıcaklığının artması ve sadece HNT kullanılan Kompaund 6'nın erime sıcaklığındaki azalma ile de uyumludur.

DSC tekniği PVC jelleşme miktarını değerlendirmek için en iyi tekniktir. DSC tekniği PVC jelleşme miktarını değerlendirmek için en iyi tekniktir. PCV polimerinin standart işleme sıcaklıkları (185-205 °C) kristal yapısının hepsini eritmek için yeterince yüksek değildir.

Proses sırasında erimeyen kristal faz birincil kristalitler (primary crystallites) olarak bilinir. Kristalitlerin kısmi erimesi, makromoleküllerin birincil kristalitlerin sınırlarından difüzyonuna neden olur. Kristalitlerin erimiş kısmı daha sonra soğuma ile yeniden kristalleşir ve yeni kristalitlere ikincil kristalitler (secondary crystallites) denir. İkincil kristalitler, birincil kristalitlerin içinde değil, aynı zamanda arayüzeylerinde oluşur. Sonuç olarak, proses edilmiş PVC'de ilk partikül yapısı kısmen ortadan kalkar ve kristalitlerle bağlanmış üç boyutlu makromoleküler ağ yapı oluşur. Bu ağ yapının mekanik mukavemetinin ise, PVC nin mekanik özelliklerini güçlü bir şekilde etkilediği bilinmektedir. Proses edilmiş PVC nin DSC analizi ise, iki erime piki vermektedir. Düşük sıcaklıkta ikincil kristalitler erirken, daha yüksek sıcaklıkta birincil kristaller erimekte ve iki pikin ortasındaki sıcaklık (interpeak temperature), gerçek erime/proses sıcaklığı olarak tanımlanır [38].

Xu ve çalışma grubu, PVC nin jelleşme oranındaki artışın, malzemenin elastik modül ve mekanik mukavemet (kopma mukavemeti) değerlerinde artış gözlemlendiği rapor etmişlerdir. Bunun nedeni, ikincil kristal oluşumu ile elde edilen 3 boyutlu jel yapısına bağlanmıştır [39].

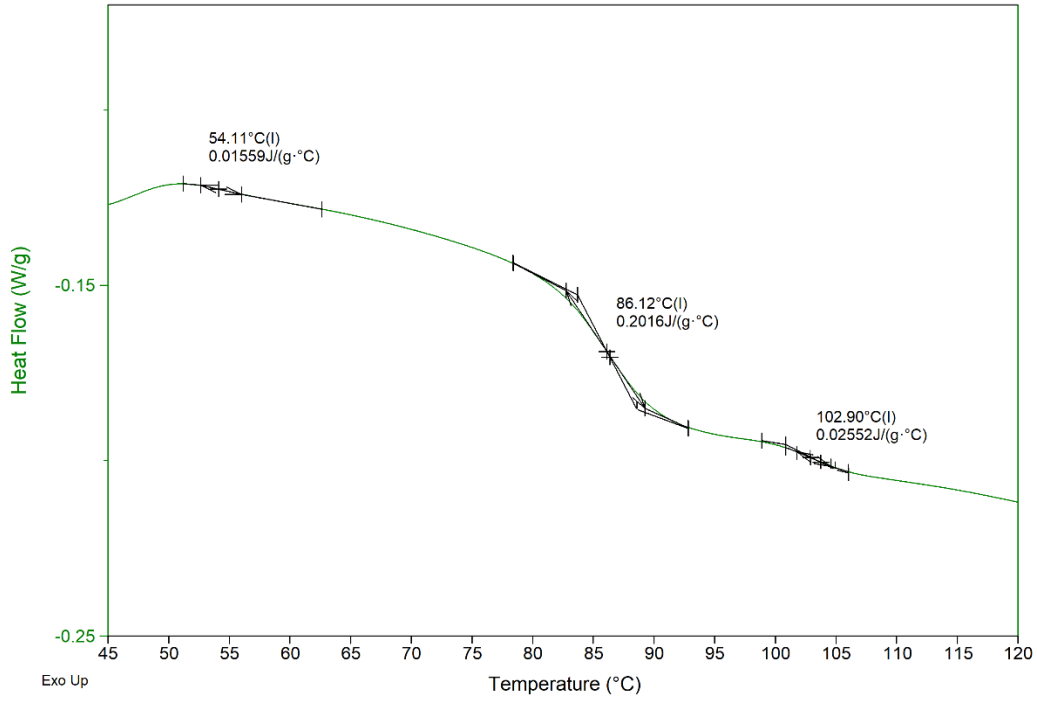
Bu çalışmada, PVC jelleşme oranı, kompozit içerisindeki HNT oranı arttıkça azalma eğilimi göstermiştir. Bu sonuç, proses sıcaklığında kısmi eriyen birincil kristallerin makromoleküllerinin, soğuma sırasında ve HNT varlığında, nanotüp-PVC polar etkileşimleri nedeniyle yeniden kristallenememesinden kaynaklanmaktadır denilebilir. Dolgu olarak % 100 HNT kullanıldığında, bu azalma kendini maksimum seviyede göstermiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. HNT Katkılı PVC nanokompozitlerin DSC analiz sonuçları

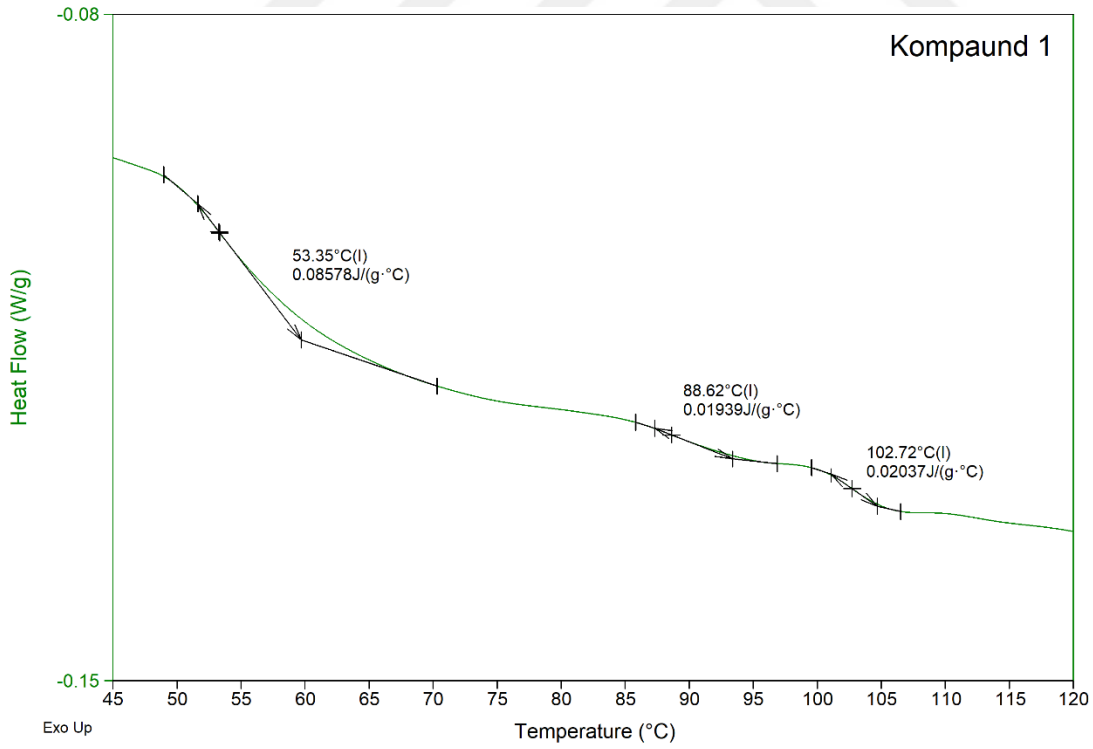
Malzeme	T _{g1} (°C)	T _{g2} (°C)	T _{g3} (°C)	T _{mA} (°C) (ikincil kristalitle r)	T _{mB} (°C) (birincil kristalitle r)	PVC Jelleş me %	Kristali zasyon (%)
Saf PVC	54,11	86,12	102,90	-	174.49	-	35.82
Kompaund 1 (Original)	53.35	88.62	102.72	148.62	193.66	91.32	7.50
Kompaund 2 (%5 HNT)	52.20	89.88	103.22	150.23	194.023	86.86	5.71
Kompaund 3 (%10 HNT)	52.16	-	103.58	145.86	205.10	79.20	8.87
Kompaund 4 (%15 HNT)	52.50	-	104.08	152.52	225.47	62.69	16.21
Kompaund 5 (%20 HNT)	52.19	-	103.73	154.14	216.46	54.70	17.75
Kompaund 6 (%100 HNT)	52.21	-	104.24	149.56	181.27	11.38	9.50

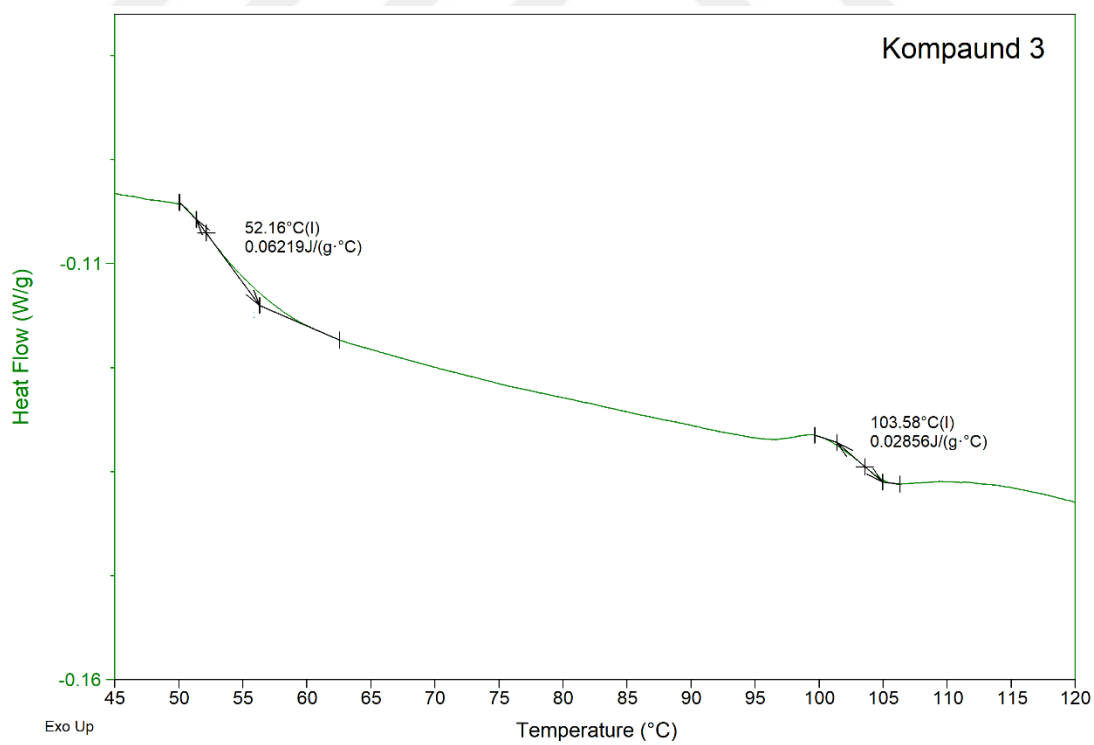
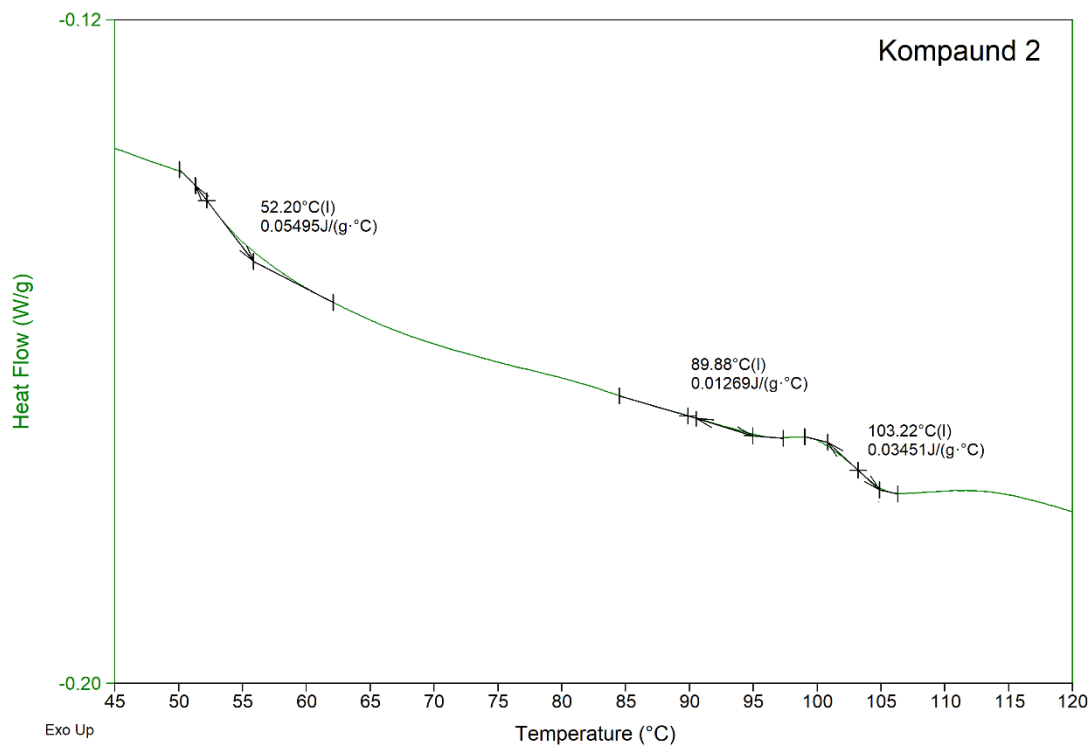
Çizelge 4.2. HNT Katkılı PVC nanokompozitlerin Erime Pik Alanları ve Entalpileri

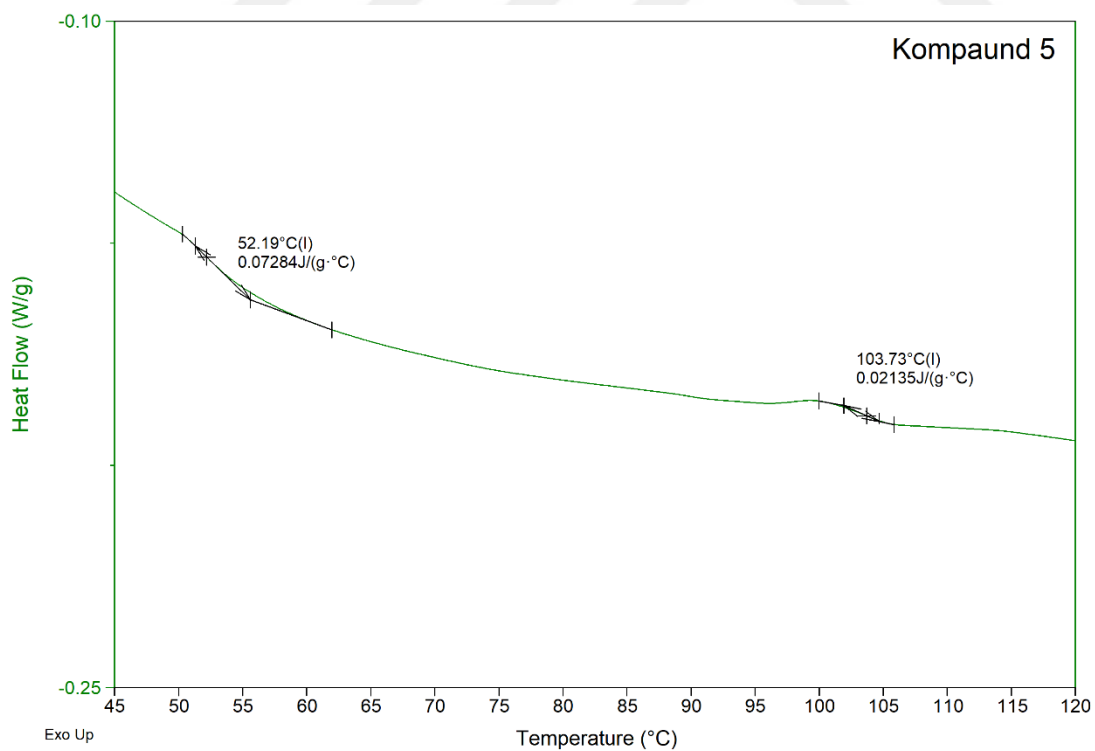
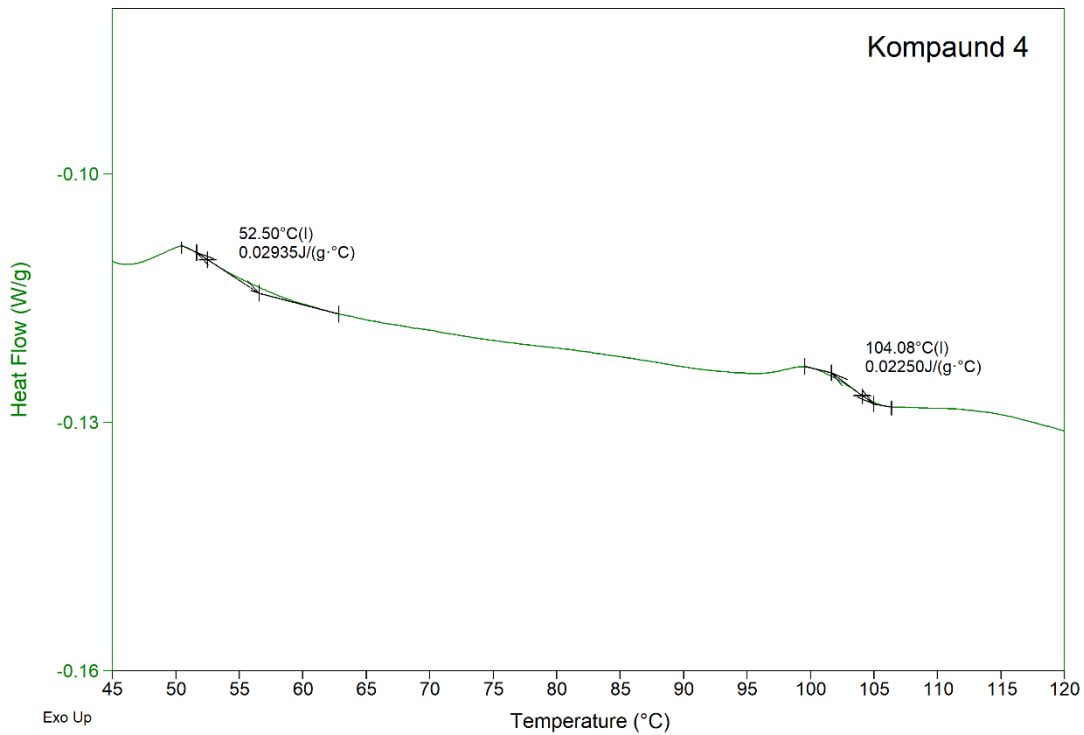
Malzeme	Pik Alan A (ikincil kristalitler) (mJ)	Pik Alan B (birincil kristalitler) (mJ)	ΔH_A (J/g) (ikincil kristalitler)	ΔH_B (J/g) (birincil kristalitler)
Saf PVC	-	35.13	-	7.808
Kompaund 1 (Original)	7.024	0.6677	1.493	0.1421
Kompaund 2 (%5 HNT)	5.784	0.8744	1.066	0.1785
Kompaund 3 (%10 HNT)	6.432	1.689	1.530	0.4022
Kompaund 4 (%15 HNT)	10.87	6.467	2.214	1.320
Kompaund 5 (%20 HNT)	10.16	8.411	2.117	1.752
Kompaund 6 (%100 HNT)	0.5573	4.339	1.203	0.8678

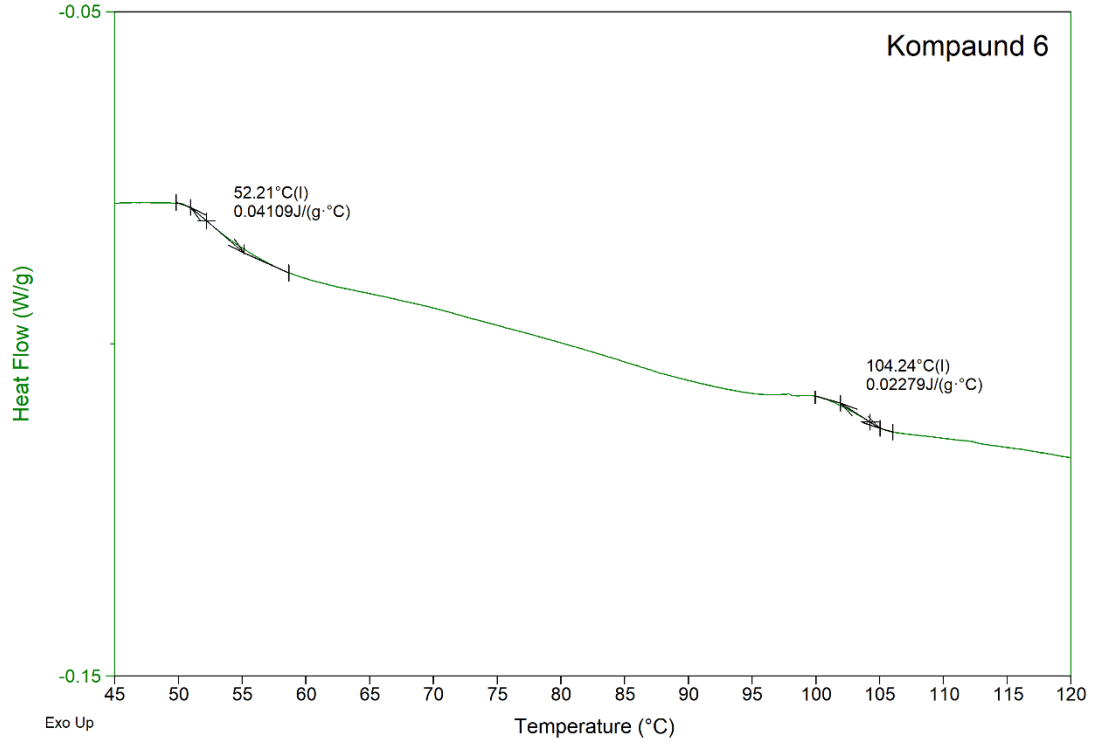


Şekil 4.5. Saf PVC polimerine ait DSC termogramı: camı geçiş sıcaklıkları

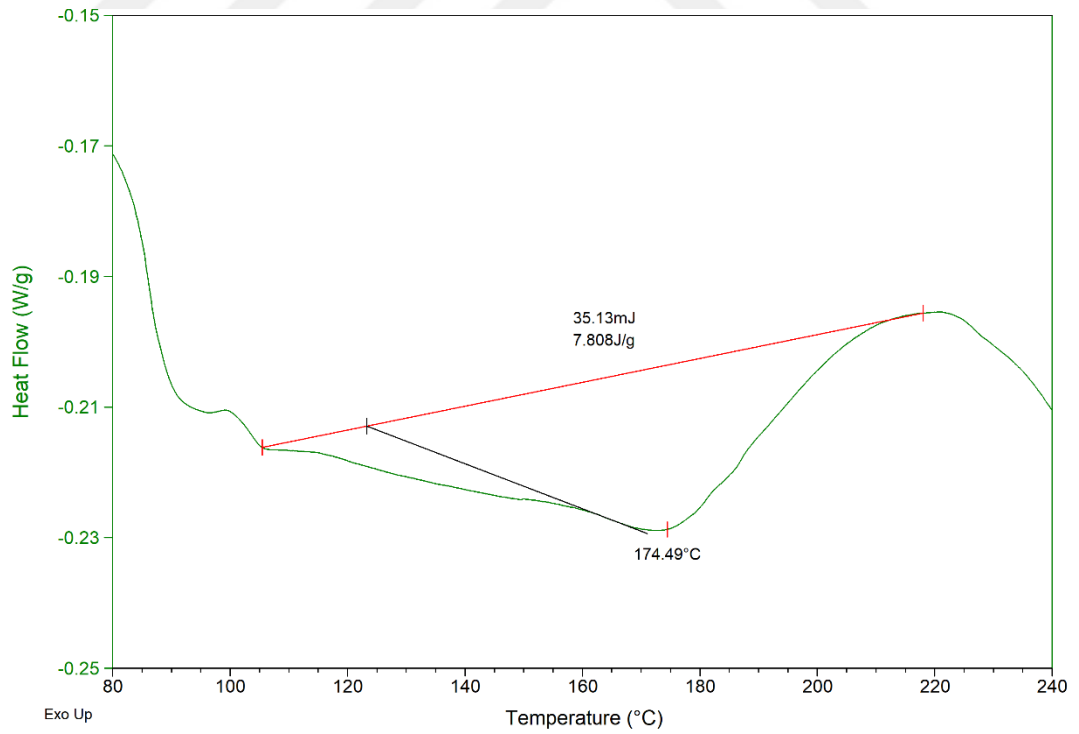




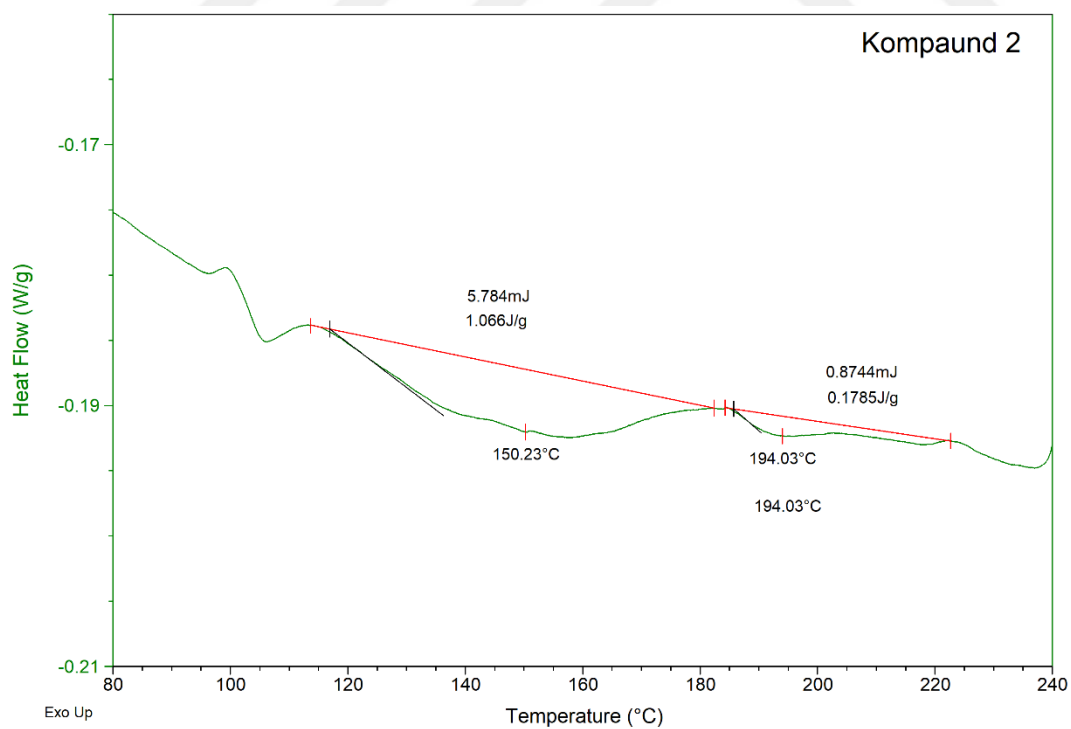
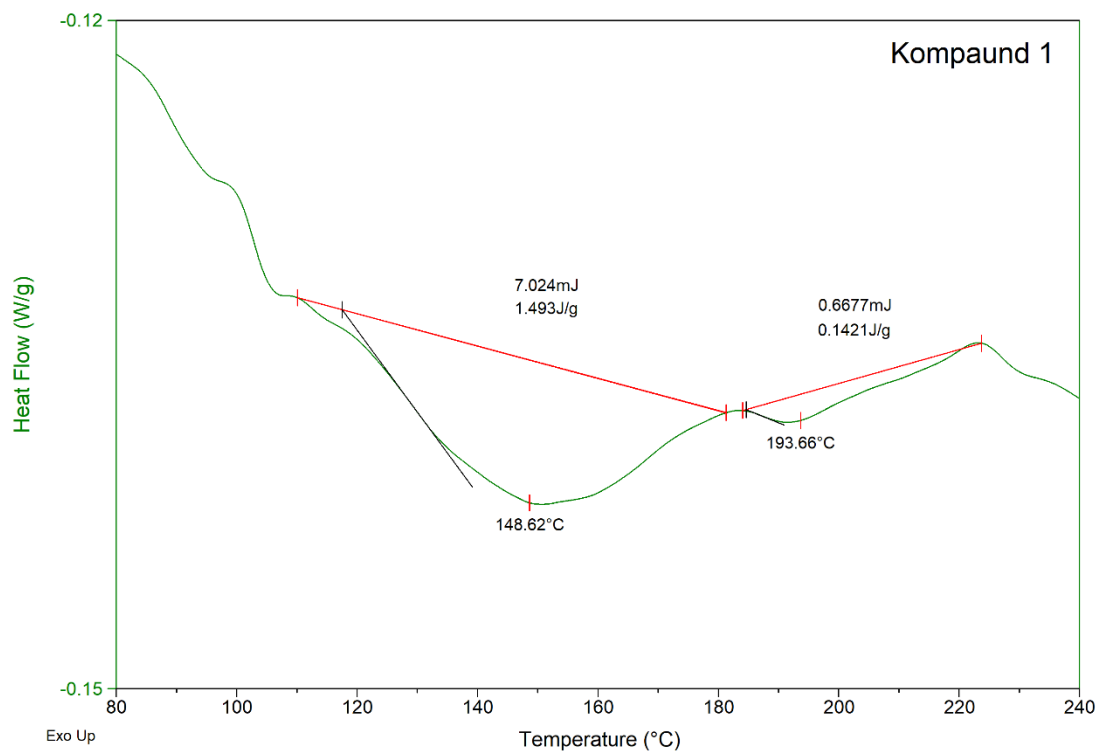


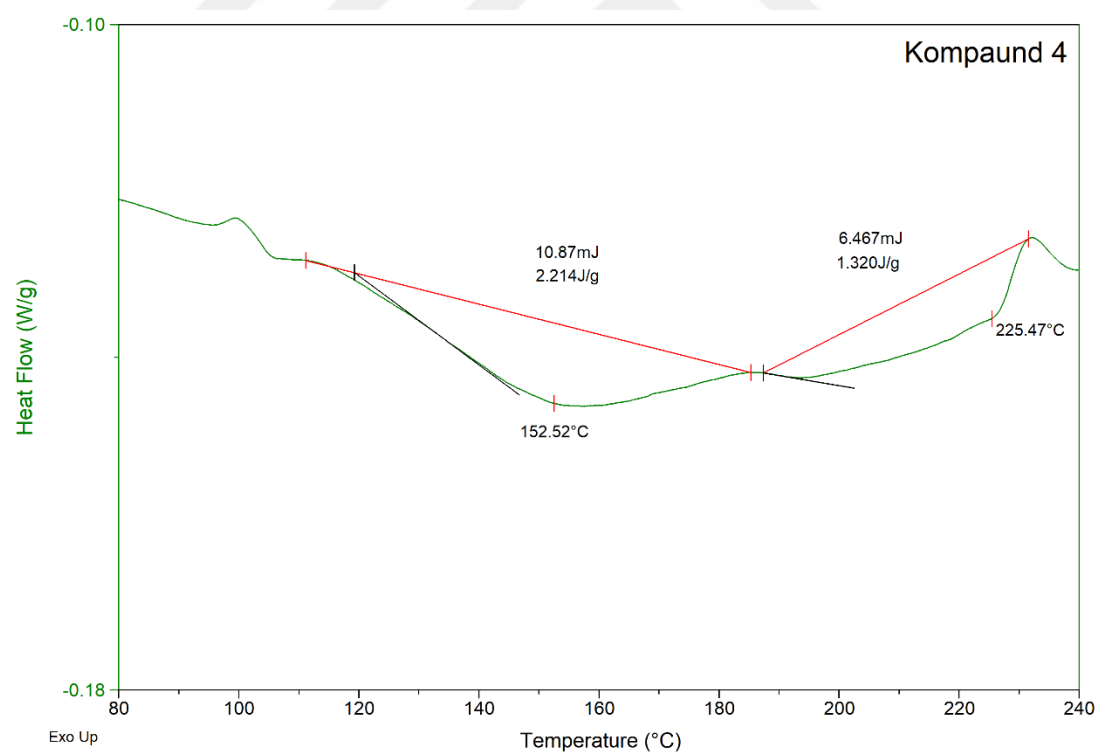
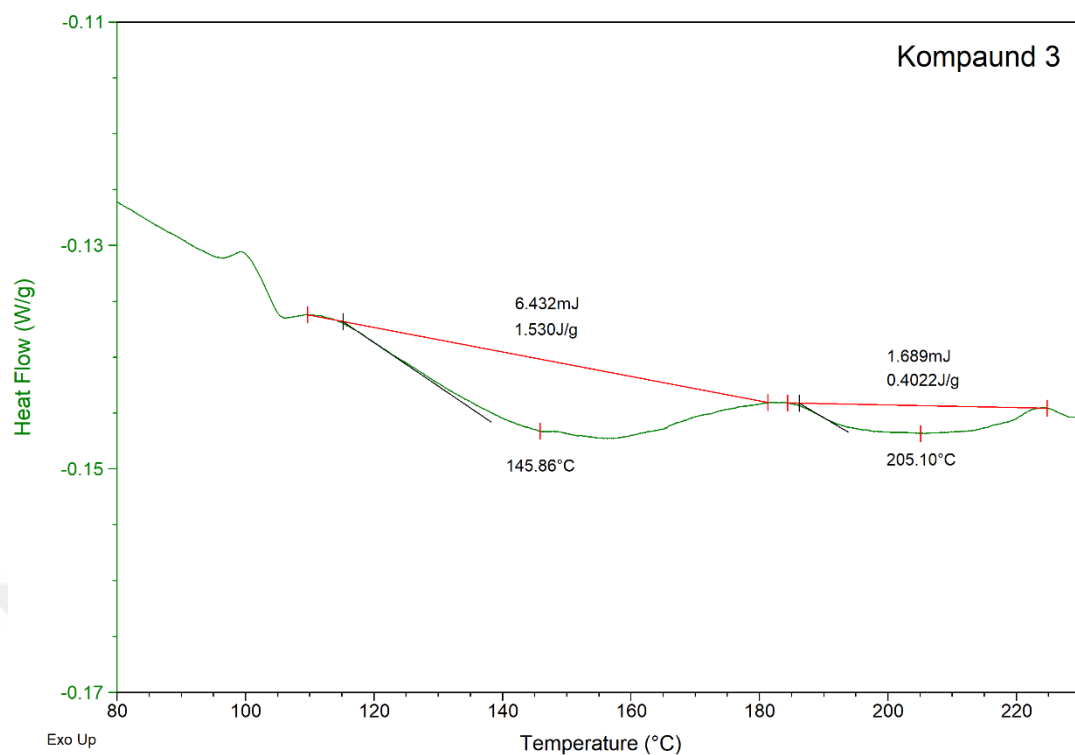


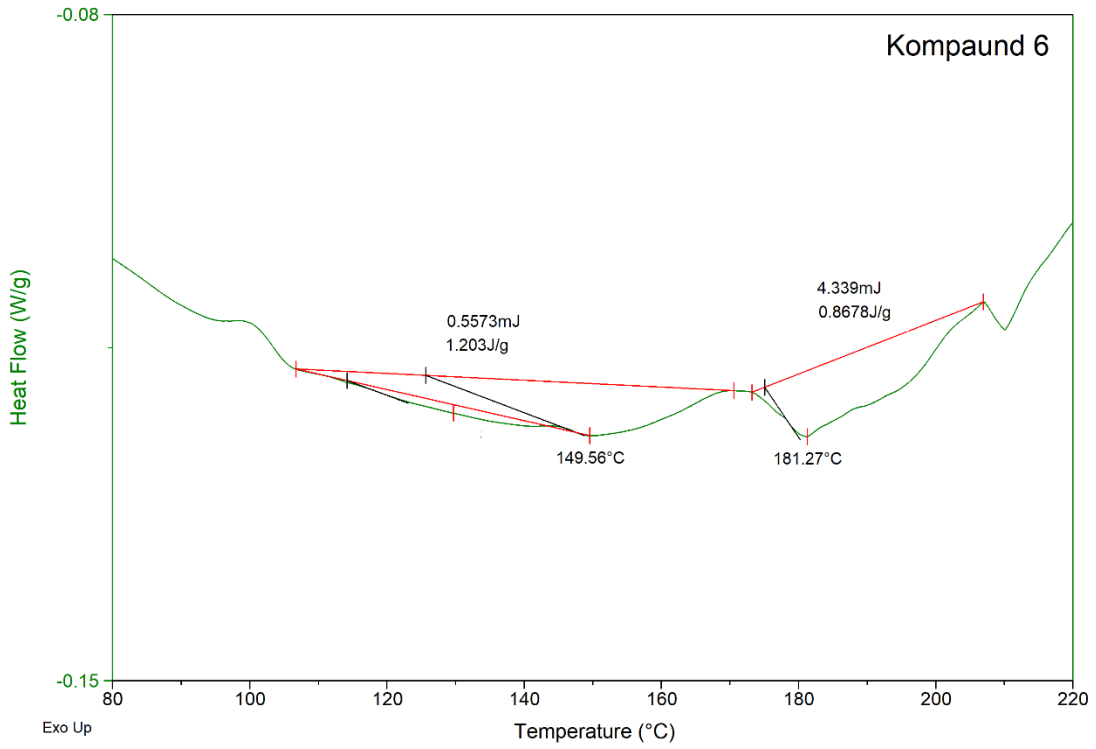
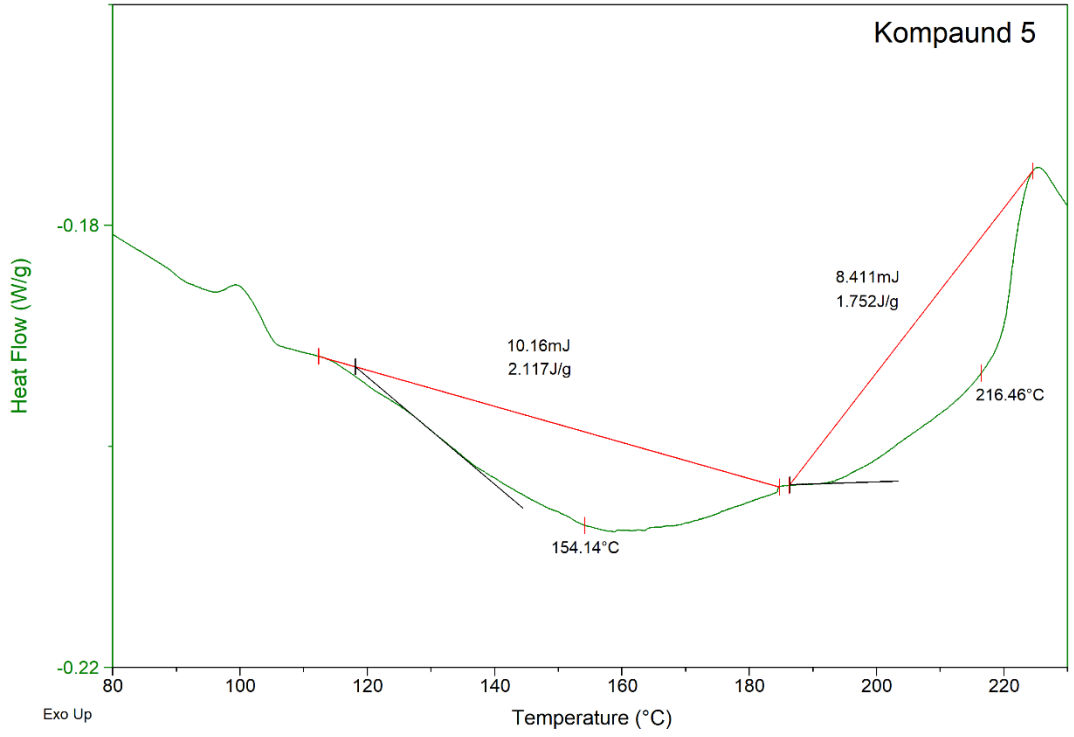
Şekil 4.6. HNT Katkılı PVC Kompaundlara ait DSC termogramları: camsı geçiş sıcaklıkları



Şekil 4.7: Saf PVC polimerinin erime pikini gösteren DSC termogramı







Şekil 4.8. HNT Katkılı PVC Kompaundların erime piklerini gösteren DSC termogramları

4.3. HNT Katkılı PVC Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri

4.3.1. Çekme testi

HNT katkılı PVC nanokompozitlerin çekme testi sonuçları Çizelge 4.3’de verilmiştir. PVC kompozit içerisindeki HNT oranı arttıkça malzemenin çekme mukavemeti değerinde bir azalma görülmüştür. PVC kompozit içerisine %100 HNT dolgulandığında çekme mukavemeti değerinde referans kompozite kıyasla (Kompaund 1) göre %34.5 lik bir değer kaybı görülmüştür. PVC kompozit içerisindeki HNT oranı arttıkça kopma uzama değeri azalma göstermiştir. PVC kompozit içerisindeki HNT oranı arttıkça elastik modül değeri artmıştır. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarla HNT oranının kompozit malzeme içerisindeki artışıyla elastik modül değerinin arttığı belirlenmiştir. [31]. PVC kompozit içerisindeki HNT oranı arttıkça tokluk değerinde anlamlı değişiklikler olmamıştır. PVC kompozit içerisine %100 HNT dolgulandığında tokluk değerinde orjinal kompozite göre azalma görülmüştür.

Diğer yandan mekanik test sonuçları DSC analizlerinden elde edilen jelleşme oranları ile karşılaştırılarak incelendiğinde, jelleşme oranının düşmesi (Çizelge 4.1) ile modül ve çekme dayanımında azalma olması beklenen bir durumdu [40].

Çekme mukavemeti değerlerinde jelleşme oranındaki azalma ile beklenen azalma görülmüştür. Ancak, Çizelge 4.1 de sunulan ve Kompaund 1’e göre artan HNT artışı ile azalan jelleşme oranına rağmen, HNT içeren tüm kompozitlerin modül değerleri Kompaund 1’e göre yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni ise HNT dolgusunun PVC için güçlendirici etki göstermesine bağlanabilir. Sonuç olarak azalan jelleşme oranından kaynaklanacak deformasyona karşı dirençteki azalmayı, sertlik veren HNT dolgusunun kompanse ettiği söylenebilir.

Çizelge 4.3. HNT Katkılı Kompozitlerin Çekme Testlerinin Sonuçları

Malzeme	Çekme Mukavemeti	Kopma Uzaması	Elastik Modül	Tokluk
	N/mm ²	%	E (MPa)	W (Nmm)
Kompaund 1 (Referans)	17,35	303,22	73,52	2804,37
Kompaund 2 (%5 HNT)	15,27	254,50	104,57	2697,52
Kompaund 3 (%10 HNT)	14,87	243,82	115,12	2539,32
Kompaund 4 (%15 HNT)	14,37	211,59	123,98	2128,64
Kompaund 5 (%20 HNT)	13,56	202,58	124,93	1953,16
Kompaund 6 (%100 HNT)	11,35	80,77	129,99	621,48

4.4. HNT Katkılı PVC Nanokompozitlerin TGA Sonuçları

HNT katkı PVC kompozit malzemelerinin TGA analiz sonuçları Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5’de verilmiştir. TGA termogramları ise Şekil 4.9-4.12’de verilmiştir. TGA sonuçları incelendiğinde kompozit malzeme içerisindeki HNT oranı arttıkça, malzemelerin ağırlığının % 10’unu kaybettiği bozunma başlangıç sıcaklığı olan Td10 değerinde bir azalma görülmüştür (Çizelge 4.4). Bu azalma, HNT dolgusunun yüzey katalitik etkisi yaparak polimerlerin bozunma hızını arttırmasına bağlanabilir. Bu katalizör etki, nanotüplerin lümen boşluğunda ve nanotüp kenarlarında yer alan Al-OH gruplarının, polimer pirolizi sırasında Brönsted aktif bölgeler olarak görev almasına dayandırılmıştır [41] [42] [43].

Diğer yandan, PVC kompozit malzemelerinde HNT oranı arttıkça Td50 değerinde ve 700 C deki kalıntı % sinde bir artış görülmüştür. Td50 değerindeki artış Kompaund 1’e göre sırasıyla %5,18, %6,71, % 8,31, % 10,97 ve %14,97’dir. 700 °C’deki kalıntı % değerindeki artış ise Kompaund 1’e göre sırasıyla % 23,54, % 24,16, % 24,24, %

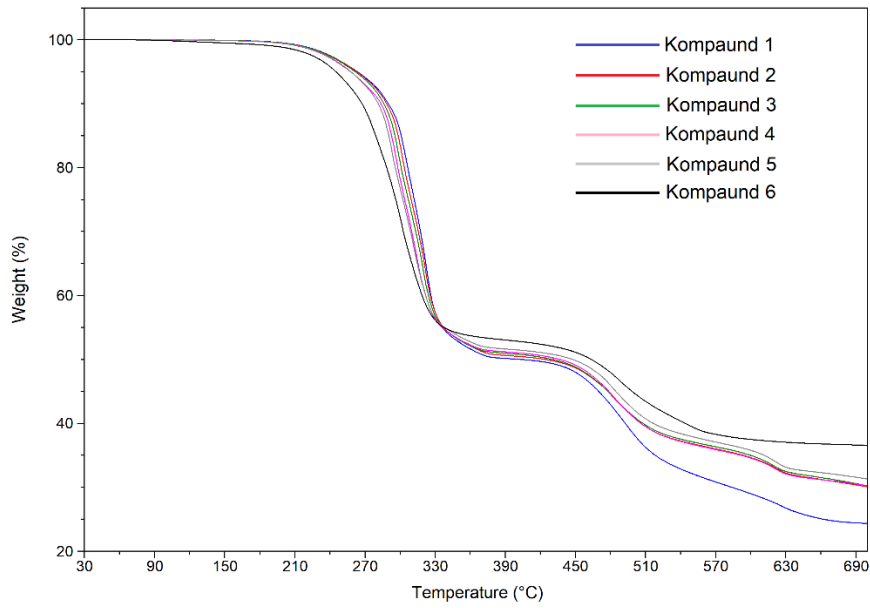
28,55 ve % 50,21'dir (Çizelge 4.4). Kompozitlerin türevsel termogram eğrilerinden elde edilen sonuçlar (Çizelge 4.5) incelendiğinde, Kompaund 1 malzemesine kıyasla genel olarak farklı sıcaklık aralıklarında gözlenen bozunma adımlarındaki bozunma hızlarında, HNT kullanımı ile azalma gözlenmiş ve bu durum, artan Td50 sıcaklıkları ile de uyumlu olup, ısı kararlılık artışının göstergesidir denilebilir. Bu sonuç, bozunma ürünlerinin nanotüp boşluğuna hapsolması ve böylelikle HNT dolgusunun etkin bir bariyer görevi görmesine ve dolayısıyla kütle transferini geciktirmesine dayandırılabilir [44] [45] [46].

Çizelge 4.4. HNT Katkılı PVC kompozitlerin TGA Termogram Sonuçları

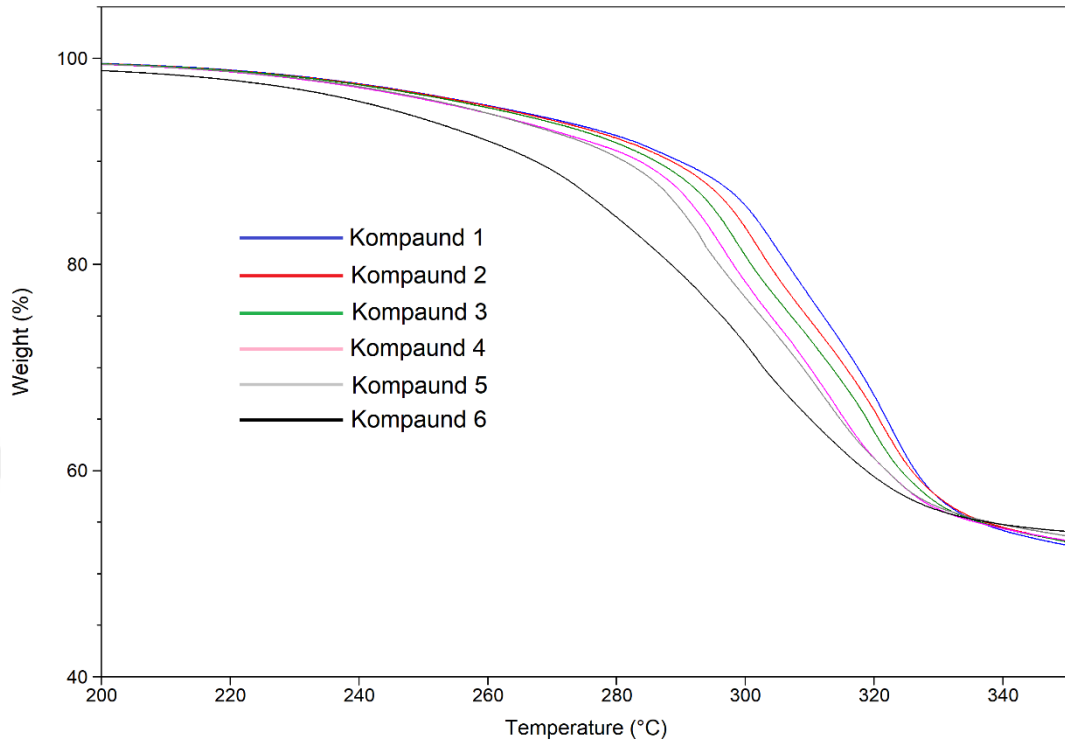
Malzeme	Td10	Td50	Kalıntı (%)
	(°C)	(°C)	700 °C'de
Kompaund 1 (Referans)	289.89	403.20	24.34
Kompaund 2 (%5 HNT)	288.58	424.08	30.07
Kompaund 3 (%10 HNT)	286.15	430.25	30.22
Kompaund 4 (%15 HNT)	283.63	436.71	30.24
Kompaund 5 (%20 HNT)	281.27	447.45	31.29
Kompaund 6 (%100 HNT)	267.46	463.57	36.56

Çizelge 4.5. HNT Katkılı PVC kompozitlerin Türevsel Termogravimetri (DTG)
Termogram Analiz Sonuçları

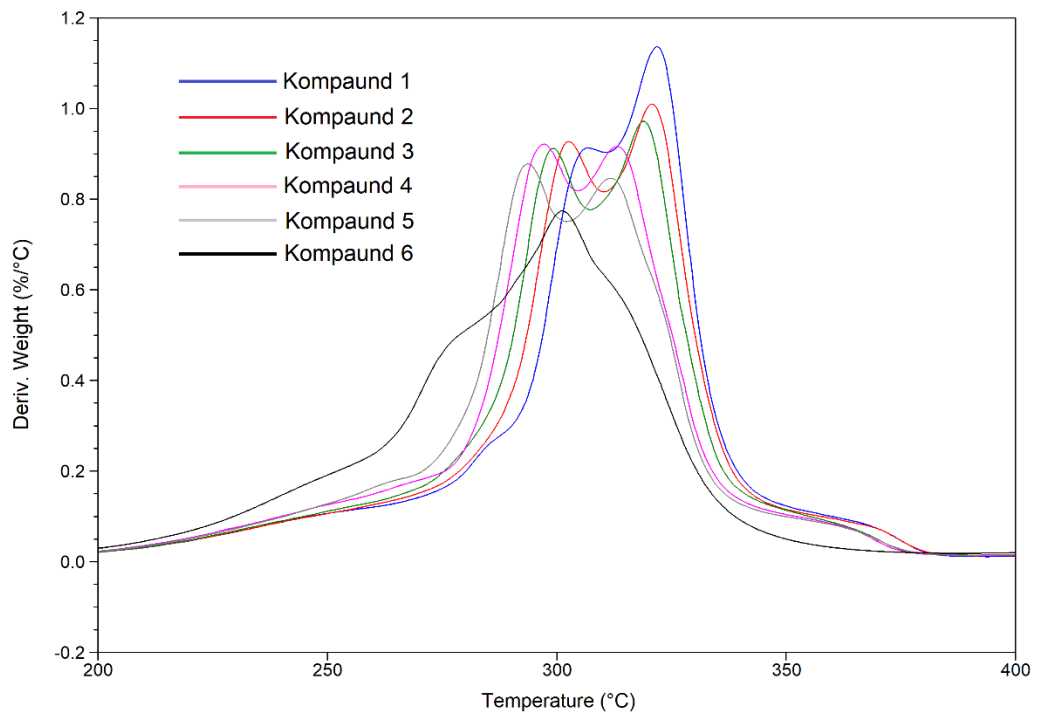
Malzeme	Bozunma Hızı (% / °C)	Bozunma Hızı (% / °C)	Bozunma Hızı (% / °C)	Bozunma Hızı (% / °C)
	(Pik Maks Sıcaklık, °C)	(Pik Maks Sıcaklık, °C)	(Pik Maks Sıcaklık, °C)	(Pik Maks Sıcaklık, °C)
Kompaund 1 (Referans)	0.911 (306.10)	1.136 (321.91)	0.238 (493.31)	0.087 (626.55)
Kompaund 2 (%5 HNT)	0.926 (302.30)	1.010 (320.69)	0.198 (481.60)	0.098 (621.83)
Kompaund 3 (%10 HNT)	0.912 (299.10)	0.972 (319.02)	0.193 (481.91)	0.102 (619.81)
Kompaund 4 (%15 HNT)	0.921 (297.10)	0.921 (297.26)	0.207 (481.84)	0.101 (621.42)
Kompaund 5 (%20 HNT)	0.878 (293.50)	0.878 (293.69)	0.205 (481.70)	0.110 (620.97)
Kompaund 6 (%100 HNT)	-	0.774 (301.22)	0.166 (487.65)	-



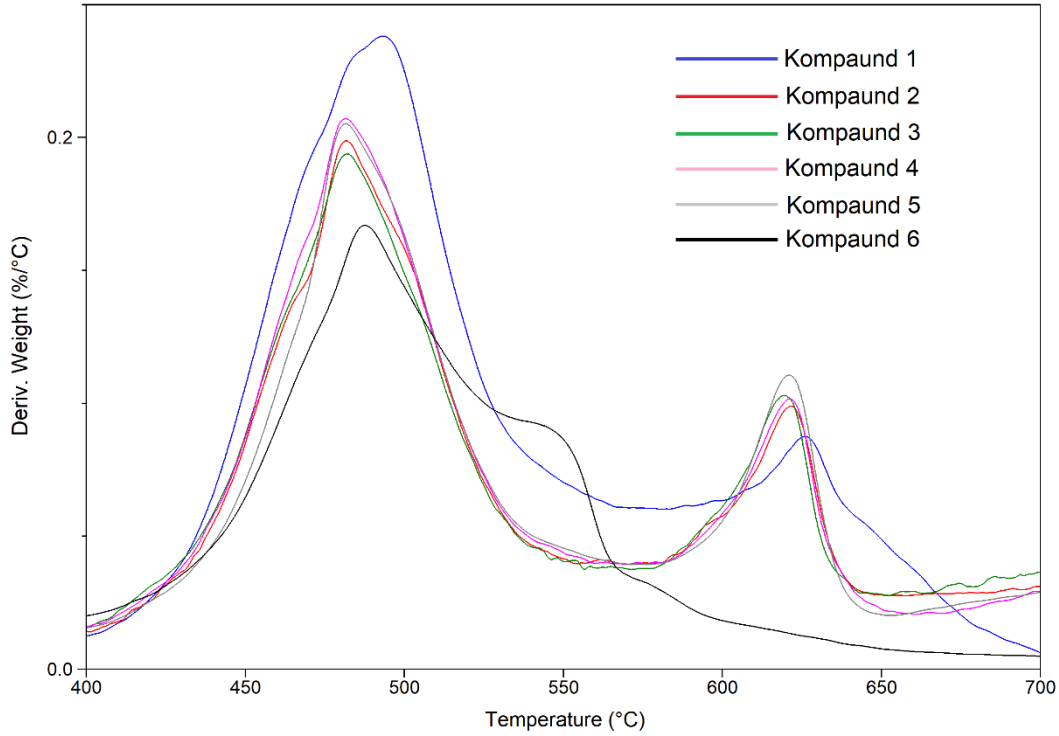
Şekil 4.9. HNT Katkılı PVC nanokompozit malzemelerin TGA termogramları (30-700 °C sıcaklık aralığı)



Şekil 4.10. HNT Katkılı PVC nanokompozit malzemelerin TGA termogramları (200-350 °C sıcaklık aralığı)



Şekil 4.11. HNT Katkılı PVC nanokompozit malzemelerin Türevsel TGA Eğrileri (200-400 °C sıcaklık aralığı)



Şekil 4.12. HNT Katkılı PVC nanokompozit malzemelerin Türevsel TGA Eğrileri (400-700 °C sıcaklık aralığı)

4.5. HNT Katkılı PVC Nanokompozitlerin Limit Oksijen İndeks (LOI)

Sonuçları

HNT katkılı PVC nanokompozit malzemelerinin LOI analiz sonuçları Çizelge 4.6’da verilmiştir. PVC kompozit malzemelerine ait LOI değerleri incelendiği zaman % 5 HNT katkısında Kompaund 1’e göre bir değişme olmadığı gözlemlenmiştir. %10 HNT katkısında ise %2,63’lük bir artış görülmüştür. % 15 ve %20 HNT katkısında her iki yüzde de aynı LOI değeri bulunmuş ve bu değer Kompaund 1’e göre %5,26’lık bir artış olarak hesaplanmıştır. % 100 HNT katkısında ise diğer kompozitlere oranla farklı bir durum gerçekleşmiş Kompaund 1’e göre LOI değeri azalmıştır bu azalma ise % 7,89’dur.

Çizelge 4.6. HNT Katkılı PVC Nanokompozitlerin LOI Sonuçları

Malzeme	Oksijen konsantrasyonu
	%
Kompaund 1 (Referans)	38
Kompaund 2 (%5 HNT)	38
Kompaund 3 (%10 HNT)	39
Kompaund 4 (%15 HNT)	40
Kompaund 5 (%20 HNT)	40
Kompaund 6 (%100 HNT)	35



5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, HNT nano dolgusu ile eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak PVC kompozitler hazırlanmıştır. Seçilmiş kompaundlarda SEM-EDAX ile yarı kantitatif analiz yapılmış ve alumina silikat yapısındaki HNT ve $Mg(OH)_2$ dolgularının lokasyonu ispatlanmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde, HNT ve $Mg(OH)_2$ katkılı PVC kompozitlerde, nanotüplerin tekli ve agregat/aglomer halinde heterojen bir dağılım gösterdiği görülmüştür. Agregat/aglomer formundaki nanotüplerin varlığı, HNT dolgusunun saf halde organofilikleştirilmemiş halde kullanılmasına bağlanabilir. İnorganik, hidrofilik karakterdeki silika nanotüplerin, PVC matris ile yeterince etkileşememesi sonucu matris içinde heterojen bir dağılım seğılediği söylenebilir. Az oranda nanotüpün PVC matris içinde tekli dağılımlar göstermesi ise, $Mg(OH)_2$ ile etkileşmeleri sonucu tüpler arası etkileşimin azalmasından kaynaklanabilir.

DSC sonuçları incelendiğinde, kompozitlerde nanotüp oranı artmasıyla, jelleşme oranının azaldığı ve buna rağmen sadece $Mg(OH)_2$ içeren referans kompozite göre, elastik modül değerlerinin yüksek olduğu ve çekme dayanımı değerlerinde ise önemli bir değişme olmadı saptanmıştır. Bu sonuç, azalan jelleşme oranı ile artan HNT güçlendirici oranının dengede olduğunu göstermektedir. DSC analizlerinden, sadece $Mg(OH)_2$ içeren kompozite kıyasla, HNT artışı ile kristalizasyon oranında bir artış görülmüş ve nanotüplerin nükleant olarak davranmasına bağlanmıştır. Çekme testi sonuçları değerlendirildiğinde, hazırlanan kompozitler arasında HNT oranı arttıkça uzama ve tokluk değerlerinin azaldığı görülmüştür. TGA analizi sonucunda, HNT oranı arttıkça kompozitlerin ağırlıklarının %50 sini kaybettikleri bozunma sıcaklıklarının (T_{d50}) ve 700 °C’de kalıntı miktarının arttığı saptanmış ve bozunma hızında da azalmalar olduğu görülmüştür. LOI analizi sonucunda, HNT oranı arttıkça gerekli olan oksijen konsantrasyonu değerinin arttığı görülmüştür. Ancak dolgu olarak tamamının HNT olduğu kompozit 6 ise LOI değeri başlangıçtan daha düşük olduğu görülmüştür.

Elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, Kompaund 3, 4 ve 5 numunelerinin referans kompozit (Kompaund 1) e göre ısıl ve mekanik özelliklerde artış sağlayan optimum kompozisyondaki malzemeler olduğu ifade edilebilir. Sonuçların daha da iyileştirilmesi, gelecekte planlanan hedef bir çalışma olarak, uygun bir kaplama ajanı ile organofilikleştirilmiş HNT dolgusunun varlığında hazırlanacak PVC kompozitleri ile sağlanabilir.

Destekleyen Kişi ve Kurum Bilgisi.

Türk Prysmian Kablo Ve Sistemleri A.Ş.







KAYNAKLAR

- [1] H. Deveci, “Karboksil gruplu stiren kopolimerleri ve modifiye polistirenlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi” Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi FBE, Konya, 1-2, 2008, 178290.
- [2] Z. Aslankılıç, "Alev geciktirici katkı maddelerinin PVC üzerindeki etkilerinin incelenmesi” YL Tezi, İstanbul Üniversitesi FBE, İstanbul, 7-8, 2008, 232315.
- [3] E. Baydar, “Farklı Dolgu Maddeli Pvc Kompozit Malzemelerinin Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi” Selçuk Üniversitesi FBE, Konya, 2016, 430315.
- [4] K. Autar, *Mechanics of Composite Materials*, 2nd ed. CRC Press, 2006.
- [5] B. P. Ajayan Pulickel, Schadler Linda, *Nanocomposite Science and Technology Nanocomposite*, 1st ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [7] I. Y. Jeon and J. B. Baek, “Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles,” *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 6, pp. 3654–3674, 2010.
- [8] S. Anandhan and S. Bandyopadhyay, “*Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications*,” in *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*, InTech, 2011, pp. 3–28.
- [9] Q. X. Zhang, Z. Z. Yu, X. L. Xie, and Y. W. Mai, “Crystallization and impact energy of polypropylene/CaCO₃ nanocomposites with nonionic modifier,” *Polymer (Guildf)*, vol. 45, no. 17, pp. 5985–5994, 2004.
- [10] R. B. Valapa, S. Loganathan, G. Pugazhenth, S. Thomas, and T. O. Varghese, “An Overview of Polymer-Clay Nanocomposites,” in *Clay-Polymer Nanocomposites*, no. January, Elsevier, 2017, pp. 29–81.
- [11] S. N. Bhattacharya, M. R. Kamal, and R. K. Gupta, *Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice*. Hanser, 2008.
- [12] A. C. Dos Ouros, M. O. De Souza, and H. O. Pastore, “Metallocene supported on inorganic solid supports”, *An unfinished history*, ” J. Braz. Chem. Soc., vol. 25, no. 12, 2014, pp. 2164–2185.
- [13] A. Mtibe, T. H. Mokhothu, M. J. John, T. C. Mokhena, and M. J. Mochane, “Fabrication and Characterization of Various Engineered Nanomaterials,” in

Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications, Elsevier Inc., 2018, pp. 151–171.

- [14] Y. Cui, S. Kumar, B. R. Kona, and D. van Houcke, “Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites,” vol. 5, no. 78, 2015, pp. 63669–63690
- [15] MULDER, K. And KNOT M., “PVC Plastic: A History of Systems Development and Entrenchment”, *Faculty of Technology, Policy and Management*, Delft University of Technology, Jaffalaan 5, NL 2628, BX, Delft, The Netherlands, *Technology in Society* 23, 2001, pp 265–286
- [16] S. SERTDEMİR, “PVC Fabrikası Optimizasyonu PVC Sıyırma Kolonu Modellemesi ve Simülasyonu” İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Sistem Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 2017, 492532.
- [17] G. KURT, “Karboksilli Diaminoetil Bağlı PVC’nin Bazı Geçiş Metalleri Komplekslerinin Sentezi” Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Niğde, 2003, 136726.
- [18] B.N. Gunaydin, “Polietilen liflerin mekanik ve alev geciktiricilik özelliklerinin geliştirilmesi İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı Nanobilim ve Nanomühendislik Bilim Dalı, Tez Savunması, İstanbul, 2020, 633587
- [19] A. Dantas de Oliveira and C. Augusto Gonçalves Beatrice, “Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller,” *Nanocomposites - Recent Evol.*, 2019.
- [20] Anand Narayanan A G, Dr. Rajesh Babu, and Dr. R. Vasanthakumari, “Studies on Halloysite Nanotubes(HNT) Natural Rubber Nanocomposites for Mechanical Thermal and Wear Properties,” *Int. J. Eng. Res.*, vol. 5, no. 3, 2016, pp. 152–156
- [21] H. Chen, J. Zhao, J. Wu, and H. Yan, “Selective desorption characteristics of halloysite nanotubes for anionic azo dyes,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 30, 2014, pp. 15389–15393
- [22] B. H. Stuart, *Polymer Analysis*, 1st ed. John Wiley & Sons, Inc., 2003.

- [23] G. Paul, *Principles and applications of thermal analysis*, 1st ed. Blackwell Publishing, 2008.
- [24] A. Gürses, *Introduction to polymer–clay nanocomposites*. Pan Stanford Publishing, 2016
- [25] B. H. Stuart, *Polymer Analysis*, 1st ed. John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [26] J. Lo’pez, R. Balart, A. Jime’nez, Influence of Crystallinity in the Curing Mechanism of PVC Plastisols Received 11 September 2002; accepted 10 April 2003
- [27] Z. Alobad, H. Saad “Effect Of Additives On The Tg, Tp And Gelation Degree Of The Pvc Products”, *International Journal of Civil Engineering and Technology, IJCIET*, 2018, pp. 2036–2043
- [28] J. Breen , A. Boersma and P.G.G. Slaats , “Long Term Performance of Existing PVC Water Distribution Systems” , *TNO Industrial Technology* , Netherland , 2004, pp 1-4.
- [29] B. Baudrit, “Bestimmung Der Mechanischen Eigenschaften Von Polyvinyl Chloride”, *Hart (PVC – U) Mittels Dynamisch – Mechanischer Anaylse (DMA)*, 2007, pp 19-21,
- [30] R.O. Ebewe, “Polymer Science and Technology”, *Department of Chemical Engineering* , University of Benin , USA , 2000, chapter 9.
- [30] ISO 4589-2, Plastics — Determination of burning behaviour by oxygen index, Second edition, 2017-04
- [31] C. Liu, Y. Luo, Z. Jia, S. Li, B. Guo, D. Jia, “*Structure and Properties of Poly(vinylchloride)/Halloysite Nanotubes Nanocomposites*” “College of Materials Science and Engineering”, South China University of Technology , Guangzhou , P.R. China b XinJiang Tianye Group Co., Ltd. , Xinjiang , Shihezi , P.R. China Accepted author version posted online: 05 Jul 2011. 2012, Published online.
- [32] Braun, D., “Recycling of PVC”, *Progress in Polymer Science*, 2002, 27, pp 2171–2195.

- [33] N.B. Taylan, “Poli(Vinil Klorür)/Poliindol kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, Ankara, 2009, 268203.
- [34] V. Sajini, J. Paul, N. Mahanta, S. Valiyaveetil, “Flexible conductive graphene/poly(vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability”, *Carbon*, 49, 2011, pp. 198–205.
- [35] H.Çetinkaya, “Bor Endüstrisi Katı Atığı-PVC Kompozit Malzemelerinin Karakterizasyonu ve Birleşim Oranlarının Malzemelerin Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni Üzerine Etkisinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı, 2012, 304553.
- [36] O. Zhang, C. Zhang, L. Wu, L. Hu, R. Hu, “Antiplasticizing effect of Moca on poly(vinyl chloride)”, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci.*, 2011.
- [37] L.A. Fillot, P. Hajji, C. Gauthier, “U-PVC gelation level assessment, part 2: Optimization of the differential scanning calorimetry technique”, *J. Vinyl Addit. Technol.*, 2006, pp. 12: 108–114.
- [38] L.A. Fillot, P. Hajji, C. Gauthier, “U-PVC gelation level assessment, part 2: Optimization of the differential scanning calorimetry technique”, *J. Vinyl Addit. Technol.*, 2006, pp. 12: 108–114.
- [39] X. Xu, S. Guo, Z. Wang, “Effect of mechanochemical degradation on gelation and mechanical properties of PVC”, *J Appl Polym Sci*, 1997, pp. 64: 2273–2281.
- [40] X. Xu, S. Guo, Z. Wang, “Effect of mechanochemical degradation on gelation and mechanical properties of PVC”, *J Appl Polym Sci*, 1997, pp. 64: 2273–2281.
- [41] B. Lecouvet, M. Sclavons, S. Bourbigot, J. Devaux, C. Bailly, “Water-assisted extrusion as a novel processing route to prepare polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites: Structure and properties”, *Polymer*, 2011, pp. 52, 4284-4295.
- [42] M. Du, B. Guo, D. Jia, “Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly (propylene)”, *Eur. Polym. J.*, 2006, pp. 42-1362-1369.

- [43] A. Marcilla, A. Gómez, S. Menargues, R. Ruiz, R. “Pyrolysis of polymers in the presence of a commercial clay”, *Polym. Degrad. Stab.*, 2005, pp. 88-456-460.
- [44] B. Wang, H.X. Huang, “Effects of halloysite nanotube orientation on crystallization and thermal stability of polypropylene nanocomposites”, *Polym. Degrad. Stab.*, 2015, pp. 98-1601-1608.
- [45] B. Lecouvet, J. Gutierrez, M. Sclavons, C. Bailly, “Structure–property relationships in polyamide 12/halloysite nanotube nanocomposites”, *Polym. Degrad. Stab.*, 2011, pp. 96-226-235.
- [46] P. Pal, M.K. Kundu, A. Malas, C.K. Das, “Compatibilizing effect of halloysite nanotubes in polar–nonpolar hybrid system”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, pp. 131, 39587.



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Bursa’da tamamladı. 2007 yılında girdiği Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümünden 2014 yılında mezun oldu. Türk Prysmian Kablo Ve Sistemleri A.Ş. firmasında Malzeme Teknolojileri Deney Laboratuvar Şefi olarak çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

- Production of Fire-Resistant Pvc Nanocomposites Having Silica Nanotubes, 2nd International Congress of Engineering and Natural Sciences Studies (ICENSS2022), May 07-09 2022 Ankara / TURKEY

DİĞER YAYIN VE ESERLER

-