

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SEBS/HALLOYSİT NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİLMESİ VE
UYUMLAŞTIRICI KULLANIMININ ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nazlı ARMAN

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sinan ŞEN
İkinci Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Emre TEKAY

TEMMUZ 2019

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SEBS/HALLOYSİT NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİLMESİ VE
UYUMLAŞTIRICI KULLANIMININ ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Nazlı ARMAN
165101005**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sinan ŞEN
İkinci Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Emre TEKAY**

TEMMUZ 2019

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 165101005 numaralı Yüksek Lisans **Nazlı ARMAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**SEBS/Halloysit Nanokompozitlerin Üretilmesi ve Uyumlaştırıcı Kullanımının Etkileri**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

İkinci Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi Emre TEKAY**
Yalova Üniversitesi

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

Dr. Öğr. Üyesi Emre TEKAY
Yalova Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Alper KAŞGÖZ
Yalova Üniversitesi

Doç. Dr. Gökhan ÇAYLI
İstanbul Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Fırat İLKER
Boğaziçi Üniversitesi

Teslim Tarihi : **05/07/2019**
Savunma Tarihi : **2019**

Ailem'e,

ÖNSÖZ

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim süresince, bilgi ve tecrübelerini cömertçe paylaşan sayın hocam Prof. Dr. Sinan Şen'e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında yardımına ihtiyaç duyduğum her anımda, desteğini, bilgisini ve sabrını esirgemeyen sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Emre Tekay'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin gerçekleştirilmesinde sağladığı finansal destekten (Proje No: 2018/YL/0012) dolayı Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Malzeme testlerimi yapabilmem için bana kapılarını açan Boğaziçi Üniversitesi Polimer Araştırma Merkezi'ne ve Prof. Dr. Nihan Nugay'a,

Hayatımın her anında yanımda olan AİLEM'e ve beni her konuda destekleyen değerli arkadaşım Salih Doğu'ya teşekkür ederim.

Mayıs 2019

Nazlı Arman
(Polimer Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Termoplastik Elastomerler	4
2.1.2 Stirenik Blok Kopolimerleri.....	5
2.1.3 SEBS Blok Kopolimeri	6
2.2 Polimer Nanokompozit Hazırlamada Kullanılan Dolgu Malzemeleri	7
2.2.1 Nanokiller.....	8
2.2.2 Halloysit Nanotüp	9
2.3 Polimer Nanokompozitler	10
2.3.1 Polimer Nanokompozitlerin Yapısı ve Üretim Yöntemleri	11
2.4 Arayüzey Etkileşiminin Arttırılması	14
2.4.1 Kilin yüzey modifikasyonu	14
2.4.2 Bağlayıcı ajan kullanımı	15
2.5 Nanokompozitlerin Karakterizasyonu.....	15
2.5.1 X-Işını Kırınımı (XRD)	16
2.5.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM).....	16
2.5.3 Dinamik Mekanik Analiz (DMA).....	16
2.5.4 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	17
2.6 Literatür Araştırması	18
3. MATERYAL VE METOD.....	20
3.1 Malzemeler.....	20
3.2 Halloysit Nanotüplerin Kriyoskopik Genişletme Metoduyla Modifikasyonu .	20
3.3 Kriyoskopik Genişletme Metodu ile Organofilik Modifikasyonu Yapılan HNT'lerin Karakterizasyonu	21
3.4 SEBS/Org-HNT ve SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT Nanokompozitlerinin Çözelti Yöntemiyle Hazırlanışı	21
3.5 SEBS/Org-HNT ve SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu.....	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	24
4.1 HNT ve Org-HNT Nanodolgularının Karakterizasyonu.....	24
4.1.1 Saf HNT ve organofilikleştirilmiş HNT nanodolgularının SEM analizleri	24

4.1.2 Saf HNT ve modifiye edilmiş HNT dolgularının TG analizleri	25
4.1.3 Saf HNT ve modifiye edilmiş HNT dolgularının XRD analizleri	26
4.2 Saf SEBS Elastomerinin EDAX ve SEM Analizleri.....	28
4.2.1 SEBS/Org-HNT ve SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerinin morfolojik karakterizasyonları	29
4.3 SEBS/Org-HNT ve SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerinin statik (tensil mekanik) ve dinamik mekanik özellikleri	32
4.3.1.1 Statik çekme mekanik testi.....	32
4.3.1.2 Dinamik mekanik analiz.....	37
4.4 SEBS, SEBS/Org-HNT ve SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerinin termogravimetrik analizleri	40
5. SONUÇLAR	44
6. KAYNAKÇA	46
ÖZGEÇMİŞ	52

KISALTMALAR

SEBS	: Poli(stiren-b-(etilen-ko-butilen)-b-stiren)
SEBS-g-MA	: Maleik anhidrit aşılanmış Poli(stiren-b-(etilen-ko-butilen)-b-stiren)
SBS	: Stiren bütadien stiren
SIS	: Stiren izopren stiren
SBC	: Stirenik blok kopolimer
COPA	: Poliamid elastomer blok kopolimer
COPE	: Polieter ester elastomer blok kopolimer
NBR	: Bütadien akrilonitril kauçuğu
TPE	: Termoplastik elastomer
HNT	: Halloysit nanotüp
CNT	: Karbon nanotüp
MMT	: Montmorillonit
XRD	: X-ışınımı Kırınımı
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskop
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskop
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
EDAX	: Enerji Dağılımı X-Ray Analizi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Stirenik blok kopolimerlerin sentezi.	6
Çizelge 3.1 : Çözelti yöntemiyle üretilen SEBS/Org-HNT ve SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerine ait kompozisyonlar.	23
Çizelge 3.2 : Sıcak pres cihazı nanokompozit üretim şartları	23
Çizelge 4.1 : Saf HNT ve Org-HNT'ye ait XRD analiz sonuçları	28
Çizelge 4.2 : SEBS, SEBS/Org-HNT ve sabit uyumlaştırıcı oranına (10phr SEBS-g-MA) sahip SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitinin çekme mekanik özellikleri.	35
Çizelge 4.3 : SEBS ve 3phr Org-HNT ve farklı oranlarda uyumlaştırıcı içeren SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerinin statik mekanik özellikleri.	37
Çizelge 4.4 : SEBS, SEBS-3H ve SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerinin dinamik mekanik analiz sonuçları.....	40
Çizelge 4.5 : SEBS ve 3phr Org-HNT ve farklı oranlarda uyumlaştırıcı içeren SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerinin termogravimetrik analiz sonuçları.	41

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Stirenik Kopolimerin Morfolojisi.....	6
Şekil 2.2 : SEBS-g-MA'nın kimyasal gösterimi.	7
Şekil 2.3 : Geometrilerine göre nanodolgu malzemelerinin sınıflandırılması.....	8
Şekil 2.4 : Halloysit nanotüpün kimyasal yapısı.	10
Şekil 2.5 : Kil tabakalarının polimer içerisinde dağılımı.....	12
Şekil 2.6 : Çözeltide harmanlama tekniği.....	12
Şekil 2.7 : In-situ polimerizasyon yöntemi.....	13
Şekil 2.8 : Eriyik harmanlama yöntemi.	14
Şekil 2.9 : DMA sinüsoidal gerilim-gerinim davranışları	17
Şekil 3.1 : CTAB molekülünün kimyasal yapısı.....	21
Şekil 4.1 : Saf HNT ve Org-HNT dolgularının düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.....	25
Şekil 4.2 : Saf ve Org-HNT nanodolgularının TGA sonuçları.	26
Şekil 4.3 : Saf HNT ve Org-HNT nanodolgularının DTG eğrileri.....	26
Şekil 4.4 : Saf HNT ve Org-HNT nanodolgularının X-Işını Difraktogramları.	27
Şekil 4.5 : SEBS elastomeri düşük (1000 x) ve yüksek (20000 x) magnifikasyon SEM görüntüleri ve EDAX Analizi (1000 x).	28
Şekil 4.6 : Yakılmış SEBS numunesinden kalan kalıntının SEM ve EDAX Analizleri.....	29
Şekil 4.7 : SEBS/Org-HNT ikili nanokompozitlerinin farklı magnifikasyonlardaki sahip SEM görüntüleri.	30
Şekil 4.8 : Farklı Org-HNT oranlarına sahip ve % 10 SEBS-g-MA katkılı SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri.....	31
Şekil 4.9 : Farklı oranlarda uyumlaştırıcı içeren % 3 Org-HNT dolgulu SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.....	32
Şekil 4.10 : SEBS/Org-HNT ikili nanokompozitlerin gerilim-gerinim eğrileri.....	34
Şekil 4.11 : Sabit uyumlaştırıcı oranında (10 phr SEBS-g-MA) hazırlanan SEBS üçlü nanokompozitlerin gerilim-gerinim eğrileri.....	35
Şekil 4.12 : Sabit dolgu oranında (3 phr Org-HNT) VE farklı oranlarda uyumlaştırıcı içeren üçlü nanokompozitlerin gerilim-gerinim eğrileri.	36
Şekil 4.13 : SEBS ve SEBS nanokompozitlerinin tan delta-sıcaklık eğrileri.....	39
Şekil 4.14 : SEBS ve SEBS nanokompozitlerinin depolama modülü-sıcaklık eğrileri.	39
Şekil 4.15 : SEBS ve SEBS/Org-HNT ikili nanokompozitlerinin TGA termogramları.	41
Şekil 4.16 : SEBS ve SEBS/Org-HNT ikili nanokompozitlerinin türevsel TGA (DTG) termogramları.	41
Şekil 4.17 : SEBS ve SEBS nanokompozitlerinin TGA termogramları.....	42
Şekil 4.18 : SEBS ve SEBS nanokompozitlerinin türevsel TGA (DTG) termogramları.	42

SEBS/HALLOYSİT NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİLMESİ VE UYUMLAŞTIRICI KULLANIMININ ETKİLERİ

ÖZET

Poli(stiren-b-(etilen-ko-butilen)-b-stiren) (SEBS) termoplastik elastomeri, mühendislik plastikleri ile hazırlanan blend ve kompozitlerinin, tokluğunu ve darbe dayanımı arttırmak için kullanılmaktadır. Termoset elastomerler kadar iyi kimyasal dayanıma sahip olmamasına rağmen benzer mekanik özellikler sergilemesi sayesinde, otomotiv ve beyaz eşya endüstrisinde termoset elastomerlere alternatif oluşturmaktadır. Literatürde SEBS'in ısı ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için, SEBS matrisli ve tabakalı yapıda organofilik nanokil ve karbon nanotüp içeren (CNT) içeren nanokompozitler ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmada, SEBS termoplastik elastomerinin zayıf mekanik mukavemetinin geliştirilmesi amacıyla, halloysit nanotüp (HNT) kullanılmıştır. HNT dolgusu, setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) ile “kriyoskopik genişletme/modifikasyon” yöntemi ile modifiye edilerek organofilik HNT (Org-HNT)'ye dönüştürülmüştür. Org-HNT'nin karakterizasyonu, XRD, SEM ve TG analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir..

SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerinin üretiminde, çözeltide harmanlama yöntemi tercih edilmiştir. Test numunelerinin üretilmesinde sıcak pres makinası (hot press) kullanılmıştır. SEBS-g-MA uyumlaştırıcısı kullanımı ile nanotüplerin intertübüler etkileşimini azaltılıp, matris içerisinde daha iyi dağılmasına yardımcı olacağı düşünülmüştür. Hazırlanan nanokompozitlerin morfolojisi SEM görüntüleme tekniği ile analiz edilmiştir. Polimer matris-nanotüp etkileşiminin ısı ve mekanik özelliklere olan etkisinin belirlenmesi için statik mekanik, ve dinamik mekanik analizler ile ısı gravimetrik analizler gerçekleştirilmiştir. SEBS nanokompozit hazırlamada sadece 3 phr Org-HNT kullanıldığında çekme dayanımının SEBS'e göre yaklaşık %380, tokluğunun ise %30 arttığı bulunmuştur. 3 phr Org-HNT yanında 15 phr SEBS-g-MA kullanıldığında ise üretilen nanokompozitin çekme dayanımı % 370, tokluğu %115 artmıştır. Termogravimetrik analiz sonuçlarına göre, SEBS nanokompozitlerin üretiminde Org-HNT dolgusu ve SEBS-g-MA uyumlaştırıcısının birlikte kullanılmasıyla kompozitlerin ısı kararlılıkları saf SEBS'e göre daha yüksek bulunmuştur. Dinamik mekanik analiz sonuçlarına göre, üçlü nanokompozitler arasında 3 phr Org-HNT ve 10 phr SEBS-g-MA uyumlaştırıcısı içeren nanokompozitin -70 ile +120 °C arasında en yüksek sönümlene özelliğine sahip olduğu bulunmuştur. Düşük sıcaklıklarda, uyumlaştırıcı içeren bütün kompozitlerin depolama modül değerleri, SEBS/HNT ikili kompozite ve saf SEBS polimerine göre daha yüksek bulunmuştur. Nanokompozitlerin +25 °C deki sönümlene parametreleri saf SEBS e kıyasla çok değişmezken, depolama modülleri yaklaşık % 100 artmıştır. Statik ve dinamik mekanik analiz sonuçlarına göre, sertlik-tokluk/sönümlene dengesini kurmada en yüksek performansı, 3 phr Org-HNT ve 10 phr SEBS-g-MA uyumlaştırıcısı dolgulu nanokompozitin sağladığı bulunmuştur.

PRODUCTION OF SEBS/HALLOYSITE NANOCOMPOSITES AND EFFECT OF USING SEBS-g-MA COMPATIBILIZER

SUMMARY

Poly (Styrene-b- (ethylene-co-butylene) -b-styrene) (SEBS) thermoplastic elastomer is used to increase the toughness and impact strength of blends and composites prepared with engineering plastics. Although it does not have as good chemical resistance as the thermoset elastomers, it has an alternative to thermoset elastomers in the automotive and white goods industry due to its similar mechanical properties. In the literature, there are studies related to nanocomposites containing SEBS matrix and organophilic layered silicate based nanoclay and carbon nanotube (CNT) in order to improve the thermal and mechanical properties of SEBS. In this study, halloysite nanotube (HNT) was used to improve the weak mechanical strength of SEBS thermoplastic elastomer. The HNT filler was modified with cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) by using the cryoscopic expansion / modification method and transformed into organophilic HNT (Org-HNT). Characterization of Org-HNT was carried out by XRD, SEM and TG analysis methods.

In the production of SEBS / SEBS-g-MA / Org-HNT nanocomposites, the solution mixing method was preferred. Hot press/compression molding were used to produce test samples. By using SEBS-g-MA compatibilizer, it was thought that intertubular interactions of the nanotubes decrease and this help to disperse the nanotubes better in the matrix. The morphology of the prepared nanocomposites was analyzed by SEM imaging technique. In order to determine the effect of polymer matrix-nanotube interaction on thermal and mechanical properties, static mechanical and dynamic mechanical analyzes and thermal gravimetric analyzes were performed. When only 3 phr Org-HNT was used in production of SEBS nanocomposite, it was found that the tensile strength increased by 380% and 30% by toughness as compared to neat SEBS matrix. When 3 phr Org-HNT together with 15 phr SEBS-g-MA was used, the tensile strength and the toughness of the produced nanocomposite increased about 370 % and 115%, respectively. According to results of thermogravimetric analyses, the thermal stabilities of the composites were found to be higher than neat SEBS when Org-HNT filler and SEBS-g-MA compatibilizeer were used together in the production of SEBS nanocomposites.

Among the ternary nanocomposites, the nanocomposite containing 3 phr Org-HNT and 10 phr SEBS-g-MA compatibilizer was found to have the highest damping property between -70 and +120 ° C. At low temperatures, the storage moduli of all the composites containing the compatibilizer was found to be higher than those of SEBS / HNT composite and neat SEBS polymer. While the damping parameters of the nanocomposites at +25 ° C are not much different compared to pure SEBS, the storage moduli were increased by about 100%. According to the results of static and dynamic mechanical analyses, the highest performance in setting the hardness-toughness / damping balance was achieved for the nanocomposite having 3 phr Org-HNT and 10 phr SEBS-g-MA compatibilizer.

1. GİRİŞ

Poli(stiren-b-(etilen-ko-butilen)-b-stiren) (SEBS) A-B-A şeklinde tekrar eden birimlerden oluşan bir triblok kopolimeridir. Çevresel şartlara dayanım, geri dönüştürülebilme, kolay işlenebilme, düşük nem absorplama ve kolayca reklendirilebilme gibi sahip olduğu avantajlı özellikleri sayesinde inşaat, otomotiv, beyaz eşya, elektrik elektronik ve spor ekipmanları gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Ürünün kullanılacağı ortam ve işleme şartlarına bağlı olarak çeşitli katkı maddeleri (kil, nanodolgu, mineraller vb.) veya farklı polimerik malzemelerle (polipropilen, polikarbonat, poliamit, vb.) hazırlanan karışımları (“blendleri”) ile SEBS’in kullanım alanları giderek artmaktadır [1].

Bu tez çalışmasında, SEBS elastomerinin göreceli olarak düşük elastik modül değerinin, doğal bir nanodolgu olan halloysit nanotüp kullanılarak artırılması amaçlanmıştır. İnorganik yapıya sahip olan halloysit nanotüplerin SEBS polimer matris içerisindeki dağılımını geliştirmek ve matris-dolgu etkileşimini arttırmak için, tüp yüzeyleri setil trimetil amonyum bromür (CTAB) kuaterner amonyum tuzu ile modifiye edilmiş ve bununla birlikte hem dolgu hem de matrisle etkileşebilecek maleik anhidrit aşılanmış SEBS (SEBS-g-MA) uyumlaştırıcısı kullanılmıştır. Polimerik bileşenlerin aynı solventte çözünebilmesi avantajından yararlanılarak, farklı oranlarda nanodolgu ve uyumlaştırıcı içeren nanokompozitler çözelti tekniğiyle yüksek hızlı harmanlama (high shear mixer) cihazı kullanılarak hazırlanmıştır. SEBS’in ısı, mekanik ve morfolojik özelliklerine dolgu ve uyumlaştırıcı oranlarının etkileri sistematik bir şekilde araştırılarak incelenmiştir.

1.1 Tezin Amacı

Tez çalışmasında, poli(stiren-b-(etilen-ko-butilen)-b-stiren) (SEBS) elastomerinin düşük elastik modül ve tokluk değerlerinin, nanodolgu ve uyumlaştırıcı ajan kullanılarak geliştirilmesi amaçlanmıştır. Hidrofilik karakterdeki HNT’ler, kriyoskopik genişleme ve modifikasyon (cryoscopic expansion/modification C-XP) yöntemi ile liyofilizatör cihazında setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) tuzu

kullanılarak, organofilik halloysit nanotüplere (Org-HNT) dönüştürülmüştür. Farklı oranlarda uyumlaştırıcı ve nanodolgu içeren SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT ve SEBS/Org-HNT nanokompozitleri hazırlanarak ideal kompozisyonun belirlenmesi hedeflenmiştir. Literatürde, SEBS'in diğer polimerlerin tokluk dayanımının arttırılmasına yönelik oldukça fazla çalışma yer almasına rağmen, nanokompozit üretiminde ana matris olarak kullanıldığı çalışmalar sınırlıdır. Bu bağlamda, gerçekleştirilen tez çalışmasıyla literatüre SEBS/Org-HNT ve SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompoziti ile ilgili çalışma sonuçlarının kazandırılması hedeflenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Termoplastik Elastomerler

1930'lu yılların başında B.F. Goodrich firmasının hazırladığı polivinilklorür/bütadien akrilonitril kauçuğu (PVC/NBR) blendi günümüzdeki termoplastik elastomerlerin (TPE) öncüsü olarak kabul edilebilmektedir. 1937 yılında ise DuPont firmasının diizosiyatant ve diol reaksiyonu ile elastomerik poliüretan üretimi üzerine başlattığı çalışmalar ve 1960'lı yıllarda B.F Goodrich, Mobay, Upjohn, Bayer firmasının katkılarıyla poliüretan önemli bir ticari ürün haline getirmiştir. Stiren-dien blok kopolimerleri ilk olarak Shell firması tarafından Kraton® ticari ismiyle piyasaya sürülmüştür. Uniroyal firması, 1974 yılında kısmi çapraz bağlanmış ve peroksit yardımıyla kürleşebilen etilen propilen dien monomeri/polipropilen blend patentini almasıyla poliolefin/elastomer blendlerinin öncüsü olmuştur [1].

Termoplastik elastomerlerin en önemli avantajı yapısında çapraz bağ bulundurmamasına rağmen vulkanize kauçuğa benzer mekanik özelliklere sahip olmasıdır. Bu sebeple TPE'ler enjeksiyon ve ekstrüzyon gibi termoplastik işleme yöntemleri ile tekrar tekrar ve vulkanize kauçuklarla karşılaştırıldığında görece daha kolay şekillendirilebilmektedir. Termoplastik elastomerler, sert ve yumuşak faz bileşenlerinden oluşan iki fazlı sistemler olarak bilinmektedir. Yumuşak faz; polibutadien, poli (etilen-ko-alken), poliizobütlen, poli (oksietilen), poli (ester), polisiloksan veya tipik elastomerlerin herhangi biri olabilirken, sert faz; polistiren, poli (metil metakrilat), üretan, iyonomer-poli(etilen-ko-akrilik asit) (sodyum, Mg, Zn tuzu), etilen propilen dien monomer ve floropolimerlerden oluşabilmektedir [2]. TPE'ler yapısal olarak; multi-blok kopolimerler ve blendler (karışım) olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Stirenik blok kopolimerler (SBC'ler), poliamit/elastomer blok kopolimerleri (COPA'lar), polieter ester/elastomer blok kopolimerleri (COPE'ler) ve termoplastik poliüretanlar (TPU'lar) multi-blok kopolimerler arasında yer alır [1].

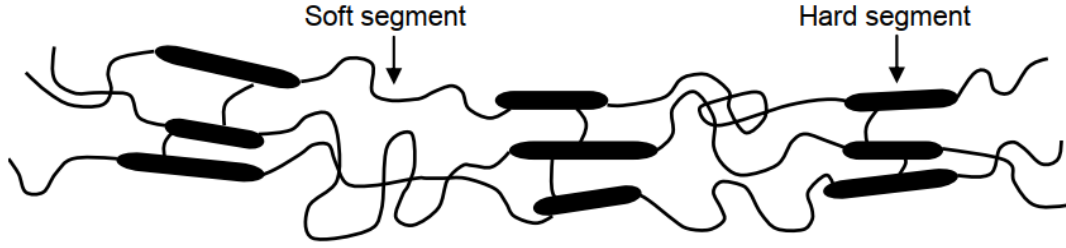
Termoplastik elastomer blendlerine PP/PA/SEBS, PP/SEBS, HDPE/PS/SEBS örnek verilebilmektedir [3-5].

2.1.2 Stirenik Blok Kopolimerleri

Yirminci yüzyılın sonlarında dünya genelinde toplam termoplastik elastomer tüketiminin %45'ine yakın bir bölümünü stirenik blok kopolimerler kapsamaktadırlar. Stirenik blok kopolimerler (SBC'ler) temel olarak A-B-A yapısına sahip triblok kopolimerlerdir. Burada “A” polistiren bloku ve “B” ise elastomerik bloku temsil etmektedir. A-B-A dizilimi, polimer matris içerisinde sert polistiren faz ve yumuşak elastomer faz olmak üzere iki ayrı fazın oluşmasına sebep olmaktadır. Elastomerik segment genellikle polibütadien ve polizopren gibi bir polidien yapıdan oluşmaktadır. Stirenik termoplastik elastomer ailesinin en çok kullanılan polimerleri; stiren bütadien stiren (SBS), stiren-(etilen-butilen)-ko-stiren (SEBS) ve stiren izopren stiren (SIS)dir [1].

Malzemenin mekanik ve kimyasal özellikleri; elastomerin çeşidi, kütlece stiren/elastomer oranı ve kopolimeri oluşturan birimlerin dizilimi ile doğrudan ilişkilidir. A-B-A (stiren-elastomer-stiren) şeklinde belirli bir sıralama ile tekrar eden birimler rastgele sıralama gösteren birimlerin aksine, birbirlerinden ayrı iki faz oluşmasına neden olmaktadır (Şekil 2.1). Faz-ayrımly yapı içerisinde homojen olarak dağılmış olan amorf (elastomer) ve kristalin (stiren) fazlar nedeniyle iki ayrı camı geçiş sıcaklığı (T_g) gözlenmektedir. Oda sıcaklığında stirenik faz sert ve sağlamken, elastometik faz elastik ve kolayca uzayabilmektedir. Kopolimer moleküllerinin uç gruplarındaki stiren blokları, moleküller arası fiziksel çapraz bağlar oluşturmaktadır. Fiziksel çapraz bağ, vulkanize elastomerlerde bulunan kimyasal çapraz bağ ile karşılaştırıldığında daha düşük kararlılığa sahiptir. SBC'ler ısıtıldıklarında polistiren bloklar yumuşar ve yüksek sıcaklıklarda akışkan hale gelen malzeme, soğutulduğunda ise polistiren bloklarının tekrar sert ve düzenli haline geri dönmesiyle katılaşmaktadır [1].

SIS ve SBS blok kopolimerleri; stiren, bütadien veya izopren monomerleri kullanılarak yaygın olarak anyonik polimerizasyon ile sentezlenmektedirler ve Çizelge 2.1'de bazı stirenik kopolimerlerin ısı geçiş sıcaklıkları yer almaktadır. Sentez reaksiyonu sırasında genellikle inert hidrokarbon içeren, sikloheksan ve toluen gibi çözücüler kullanılmaktadır.



Şekil 2.1 : Stirenik Kopolimerin Morfolojisi [1].

Bununla birlikte istenilen molekül ağırlık değerine ulaşmak için oksijen, su veya herhangi bir istenmeyen reaksiyona neden olabilecek safsızlıklar ortamdaki uzaklaştırılmalıdır. Stirenik kopolimerlerin sentezinde aşağıda yer alan üç yöntem kullanılmaktadır;

1. Sıralı (“Sequential”) polimerizasyon, molekülün bir ucundan başlar ve diğer ucunda sonlandırılır.
2. Birleşme (“Coupling”) polimerizasyon, sıralı polimerizasyon şeklinde başlatılır. Polimerizasyon, iki ayrı reaktif polimer zincirinin bir bağlayıcı ajan ile birleştirilmesiyle sonlandırılır.
3. Çok fonksiyonlu başlatıcı (“Multifunctional initiation”) polimerizasyon, birden fazla aktif gruba sahip başlatıcı kullanımıyla molekülün merkezinde başladığı ve uç grubunda devam ettiği polimerizasyondur [1].

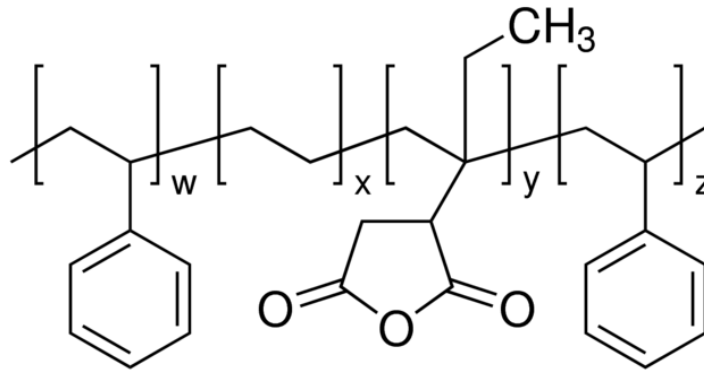
Çizelge 2.1 : Stirenik blok kopolimerlerin ısı özellikleri [1].

Blok Kopolimer Tipi	Amorf Faz Tg, °C	Kristalin Faz Tg, °C
SBS	-90	95
SIS	-60	95
SEBS	-60	95

2.1.3 SEBS Blok Kopolimeri

SEBS, vulkanize kauçuk ile benzer fiziksel özelliklere sahip olması nedeniyle termoplastik elastomerler içerisinde oldukça önemli bir yere sahiptir. SEBS, sahip olduğu özelliklerden dolayı otomotiv (“spoiler”), oyuncak, sızdırmazlık ekipmanları (conta, araç ön cam contası) gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. Elastomerik bileşenler polimer harmanlarının işlenebilirliğini, çekme dayanımını, sertliğini, ısı ve kimyasal direncini iyileştirebilirken; bazen bu özelliklerin kötüleşmesine de sebep olabilmektedir. SEBS, kimyasal olarak çapraz bağlanmış elastomerlerle karşılaştırıldığında, yağ direnci oldukça zayıftır [6].

SEBS blok kopolimeri Akrilonitril Bütadien Stiren(ABS), Polietilen Tetraftalat(PET), Polistiren(PS), Polikarbonat(PC) gibi polimerler ile hazırlanan blendlerinde kullanılarak, ana malzemenin mekanik ve ısı özellikleri geliştirilmiştir [7, 8]. Polar yapılı polimerler ile SEBS blok kopolimerinin karışabilirliğini arttırmak için maleik anhidrit aşılanmış SEBS (SEBS-g-MA) kullanılmaktadır ve kimyasal yapısı Şekil 2.2’de yer almaktadır [9]. Bununla birlikte, polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit aşılanmış SEBS’in kullanılması durumunda, hem polimer-dolgu arayüzey etkileşimi arttırılmakta hem de nanokompozitin mekanik dayanımının gelişmesi sağlanmaktadır [10-12].



Şekil 2.2 : SEBS-g-MA kimyasal gösterimi.

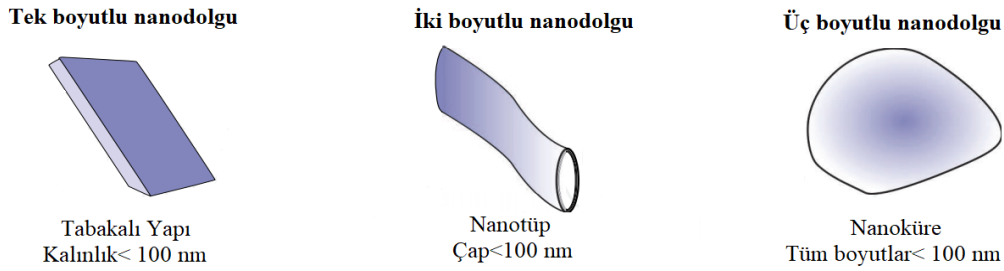
2.2 Polimer Nanokompozit Hazırlamada Kullanılan Dolgu Malzemeleri

Karbon siyahı, silika ve diatomite dolgu maddeleri içeren polimer nanokompozitlerin üretimi otuz yıl öncesine dayansa da nano boyuttaki dolguların karakterizasyonu ve etkileri tamamen anlaşılamamıştır. Bu konudaki ilk aydınlatıcı çalışma 1993 yılında Toyota firmasının desteğiyle Usuki ve arkadaşlarının poliamit-6 polimeri ile nanokil kullanarak yayınladıkları makaledir. Bu çalışmayı takiben termoset ve termoplastik polimerlerin özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yıllar içerisinde kullanılan dolgu maddesi çeşitliliği artış göstermiştir. Günümüzde, yaygın olarak nanokil, karbon nanotüp, POSS gibi nanodolguları içeren çalışmalar yapılmaya devam etmektedir. Nanodolgu malzemesinin geometrisi ve kimyasal yapısı, polimer matris-nanodolgu arayüzey etkileşimini doğrudan etkilemektedir [9]. Nano boyuttaki dolgular aşağıda şekillerine göre sınıflandırılmıştır;

-Tek-boyutta nanometrik nanodolgunlar: Kalınlığı 100 nm'den az olan plaka veya tabakalı yapıdadır

-İki-boyutta nanometrik nanodolgunlar: Çapı 100 nm'den az olan nanotüp veya nano-fiber yapıdadır.

-Üç-boyutta nanometrik nanodolgunlar: Çapı 100 nm'den az olan küresel yapılarıdır.



Şekil 2.3 : Geometrilerine göre nanodolgu malzemelerinin sınıflandırılması [9].

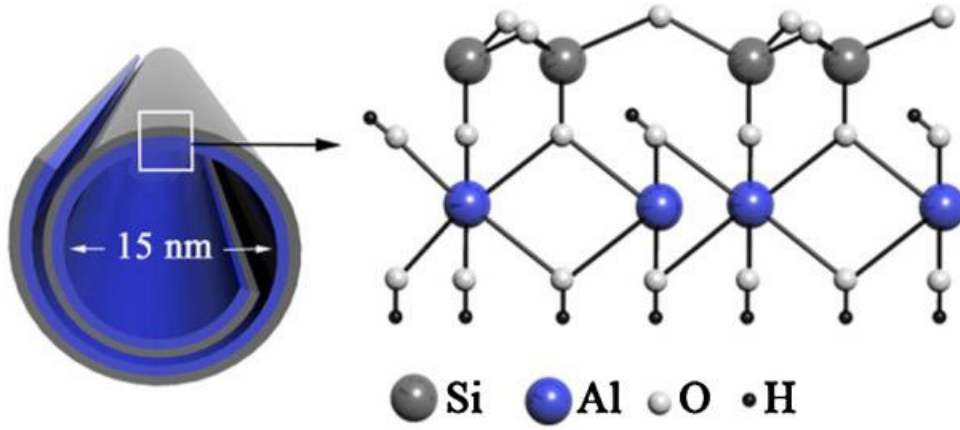
2.2.1 Nanokiller

Tabakasal yapıdaki nanodolgu maddeleri, doğal veya sentetik killer ve geçiş metallerinin fosfatlarını kapsamaktadır. En yaygın kullanılan tür filasilikatlardır (simektitler) ve nanometrik kalınlıkta kristal yapıya sahiptirler. Killer, kristal yapılarına ve ayrıca iyonların miktarına ve konumuna göre sınıflandırılır. Filosilis ailesinin üyeleri: kaolinit, bentonit, klorit ve saponit, polisilikat ailesinin üyeleri: kenyaıt, megadiit, kanemiit, zeolit ve florohektoit, çift katmanlı hidroksit ailesinin üyesi: hidrokalzit olarak sayılabilir. En yaygın kullanılan tür ise $(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2, nH_2O$ kapalı formülüne sahip bentonit kilidir. Yapısında bulunan sodyum (Na^+) iyonları sayesinde su molekülleri kil tabakaları arasında girerek, kilin şişmesine neden olmaktadır. İnorganik yapıda olan kilin yüzeyi silan, amonyum bromür, amonyum klorür gibi bileşenler içeren organik moleküllerle modifiye edilerek, kilin polimer ile olan etkileşimi arttırılmaktadır. Polipropilen nanokompozitlerin içerisinde kuaterner amonyum tuzu ile modifiye edilmiş nanokil yaygın olarak kullanılmaktadır. Nanokil yüzeyinin kimyasal olarak modifiye edilmesinin yanı sıra, kil tabakalarının birbirinden uzaklaştırılması ile arayüzey alanının arttırılması ve bu sayede daha güçlü bir matris-dolgu malzemesi etkileşimi sağlanabilmektedir [2].

2.2.2 Halloysit Nanotüp

“Halloysite” ismi, 1882’de Belçika’da madeni keşfeden kişinin ismi “Omaliusd Halloy” kelimesinden türemiştir. Halloysit nanotübün yapısı, Berthier tarafından kaolin grubunun 1:1 kil minerali olan dioctahedral şeklinde tanımlanmıştır. Halloysit nanotüp (HNT) tropik ve subtropikal bölgelerin topraklarında bulunan ve doğal olarak oluşan bir nanodolgudur. HNT’nin doğal yatakları, Brezilya, Yeni Zelanda, Çin, Kore, Japonya, ABD, Türkiye, Fransa gibi birçok ülkede bulunur. Halloysit nanotüp doğal olarak oluşan ampirik formül $Al_2Si_2O_5(OH)_4nH_2O$ ile alüminosilikat kil mineralleridir. İçerdiği elementler kaolin kili ile aynı olup geometrisi Şekil 2.4’te yer almaktadır. Temel olarak alüminyum, silisyum, oksijen ve hidrojen elementlerinden oluşmaktadır. Dış çapı 40-100 nm aralığında, iç çapı ise 10-90 nm aralığında değişmektedir [1]. Halloysit nanotübün yoğunluğu ($2.14-2.59 \text{ g/cm}^3$) diğer dolgu maddelerine (talk, kalsit, montmorillonit, kaolinit) göre daha düşüktür [13].

HNT, dış yüzeyi negatif yüklü siloksan (Si-O-Si) gruplarından, iç yüzeyi pozitif yüklü alüminol (Al-OH) gruplarından oluşan içi boş tüpsü geometriye sahiptir. Bu sayede kullanılacağı yere göre tabakalı yapıdaki killer gibi asit veya baz çözeltileri içerisinde kolayca farklı kimyasal yapılar ile modifiye edilebilmektedir [14, 15]. Ancak benzer kimyasal yapıya sahip tabakalı yapıdaki nanokiller ile karşılaştırıldığında, HNT’nin yüzeyinde göreceli olarak daha düşük konsantrasyonda hidroksil grubun bulunması sebebiyle, HNT’nin yüzey reaktivitesi daha düşüktür [16]. HNT, karbon nanotüp ile benzer geometride olmasına rağmen, karbon nanotüplerin birbirleri arasında oluşan güçlü Van der Waals etkileşimi, matris içerisindeki dağıtımını zorlaştırmaktadır. HNT’nin dış yüzeyinde bulunan siloksan ve az miktardaki hidroksil grupları, karbon nanotüplerle kıyaslandığında göreceli düşük çekim kuvveti oluşturmaktadır ve bu sayede nanotüplerin birbirinden ayrılmasını daha kolay hale getirmektedir. Halloysit nanotüpler, yüksek boy/en oranı sayesinde polimer matris-dolgu etkileşimini artırarak polimerin mekanik özelliklerinde önemli ölçüde iyileşme sağlamaktadır [17]. Bununla birlikte, HNT yüksek sıcaklıklarda ($400-600 \text{ }^\circ\text{C}$) bozunması ve toksik etki oluşturmaması sebebiyle halojen bazlı alev geciktiricilere alternatif oluşturmaktadır. Ayrıca HNT’ler polimer matris içerisinde ısı taşınımını engelleyerek polimer matrisinin genleşmesini de sınırlandırmaktadır [10, 17, 18].



Şekil 2.4 : Halloysit nanotüpün kimyasal yapısı [19].

Halloysit nanotüpün doğada bulunması, karbon nanotüple benzer geometride olup daha düşük maliyetli olması, farklı kimyasal yapılarla modifiye edilebilmesi, oldukça hafif olması, matris içerisinde kolayda dağıtılabilmesi ve toksik olmaması önemli özellikleri arasında sayılabilir. Bütün bu özellikleri sayesinde halloysit nanotüp dolgu maddesi biyomedikal uygulamalardan, membran teknolojileri ve otomotiv endüstrisine kadar birçok farklı alanla kullanılmaktadır [9, 11, 12, 14].

2.3 Polimer Nanokompozitler

Polimer matris içerisinde inorganik veya organik dolguların en az bir boyutunun nano ölçekte olduğu yapılar nanokompozit olarak adlandırılmaktadır [20]. Metal veya seramik matrisli nanokompozitlerle karşılaştırıldığında, polimer matrisin düşük maliyet, üretim kolaylığı, neredeyse sınırsız sayıdaki matris-dolgu maddesi kombinasyonları gibi avantajlar sağlaması nedeniyle son yıllarda bu alanda birçok çalışma yapılmıştır. Polimer nanokompozitler otomotiv, havacılık, tekstil, elektronik, biyomedikal uygulamalara kadar çeşitli alanlarda kendisine kalıcı bir yer edinmiştir [21].

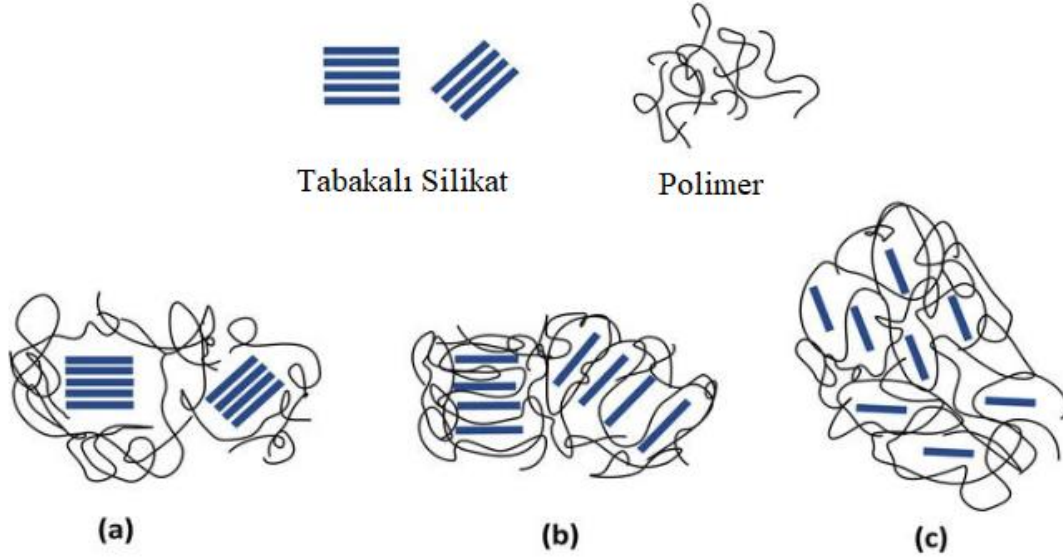
Birçok nanokompozit matris ve dolgu maddesi adı verilen en az iki bileşenden oluşmaktadır. Genellikle kullanılan dolgu maddesi polimer matristen daha güçlü ve sert bir yapıya sahiptir, bu sayede matrisin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanmaktadır. Dolgu maddesinin kaç tane boyutunun nanometre aralığında olduğuna bağlı olarak üç sınıfa ayrılmaktadırlar. Üç boyut nanometrik olduğunda: küresel silika, iki boyut nano boyutta olduğunda: tüpsü yapıdaki halloysit nanaotüp veya karbon nanotüp ya da fiberler (selüloz), sadece bir boyut nanometre aralığında

olduğunda: tabaka (montmorilonit) geometrisine sahiptir. Polimer nanokompozit üretiminde, polimerin kimyasal yapısının yanı sıra kullanılacak dolgu maddesinin geometrik ve kimyasal yapısı, iyi bir matris-dolgu maddesi ara yüzey etkileşimi için hayati önem taşımaktadır. Organik yapıdaki polimerler ile inorganik yapıli dolgu maddelerinin iyi bir arayüzey etkileşimi oluşturmaları beklenemeyeceğinden çeşitli yöntemlerle dolgu maddesinin yüzey modifikasyonu yapılmaktadır. Ayrıca polimer matris içerisinde amorf ve kristalin fazların homojen dağıtılması da nanokompozitin özelliklerini etkilemektedir [22].

2.3.1 Polimer Nanokompozitlerin Yapısı ve Üretim Yöntemleri

Polimer nanokompozitlerin üretim yöntemleri ve matris/dolgu arayüzey etkileşimlerinden bahsedilirken genellikle tabakasal silikatlardan yararlanılır. Tabakalı yapıdaki nanosilikatların kalınlığı ortalama 1 nm olup uzunlukları 10-1000 nm arasında değişmektedir. Geleneksel kompozitlerle karşılaştırıldıklarında kütlece aynı miktarda kullanılmalarına rağmen nanodolguların yüzey alanı, mikro boyuttaki nanodolgulara kıyasla çok daha fazladır. Polimer nanokompozitler, nanodolgunun polimer matris içerisindeki dağılımına göre üç alt başlıkta incelenmektedir. Kimyasal olarak uyumlu olmayan organik yapıli polimer ve inorganik kil birlikte kullanıldığında, kil tabakaları kendi aralarındaki güçlü etkileşimlerden dolayı birbirlerine yapışarak aglomeratlar oluşturur. Bu yapılar, nano ölçekte tabakalı kil kullanılmasına rağmen ‘mikrokompozit’ olarak değerlendirilirler (Şekil 2.5 a). Kil tabakalarının aralarına polimer zincirlerinin girmesiyle, kil tabakaları birbirlerinden uzaklaşır. Polimer matris moleküllerinin kil tabakalarının aralarına girmesiyle, kil tabakaları birbirlerinden kısmi olarak uzaklaşır ve bu yapı interkele nanokompozit olarak isimlendirilir. Böylelikle, polimer matris içerisinde kil tabakalarının belirli bir düzen içerisinde homojen dağıtılması sağlanır (Şekil 2.5 b). Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girerek, tabakaların birbirinden tamamen ayrılıp farklı yönlerde homojen bir şekilde dağılması durumunda ise eksfoliye nanokompozit elde edilir ve maksimum seviyede polimer/kil arayüzey alanına ulaşılmış olur (Şekil 2.5 c) [5, 6].

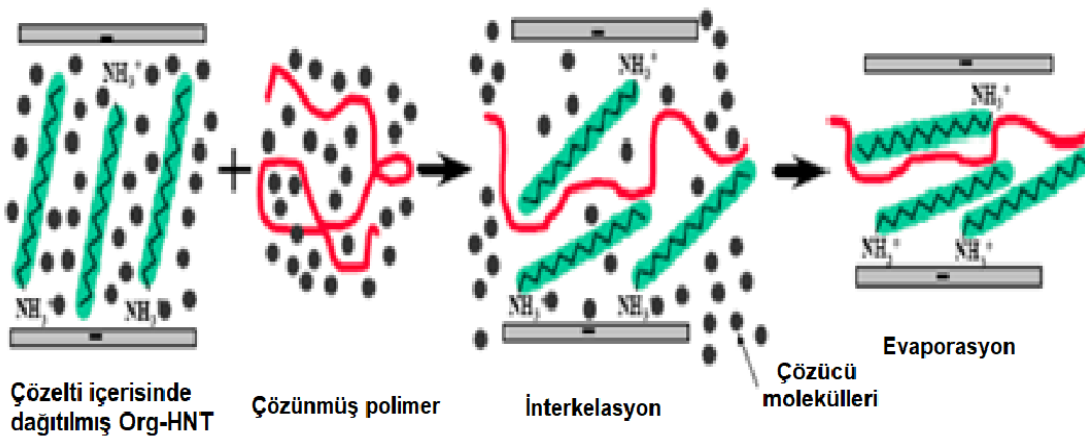
İdeal bir nanokompozit eldesinde, kilin yük dağılımı, boyutları, yüzey modifikasyon yöntemi ve modifiye ajanın kimyasal yapısının yanı sıra, polimer zincirlerinin kimyasal yapısı, zincir uzunluğu ve polaritesinin göz önünde bulundurulduğu birçok çalışma yapılmıştır ve halen çalışmalara devam edilmektedir.



Şekil 2.5 : Kil tabakalarının polimer içerisinde dağılımı [7].

Kullanılan bileşenler kadar nanokompozit üretim yöntemleri de kompozit morfolojisini etkilemektedir. Polimer nanokompozitleri hazırlamada genel olarak üç farklı yöntem kullanılmaktadır:

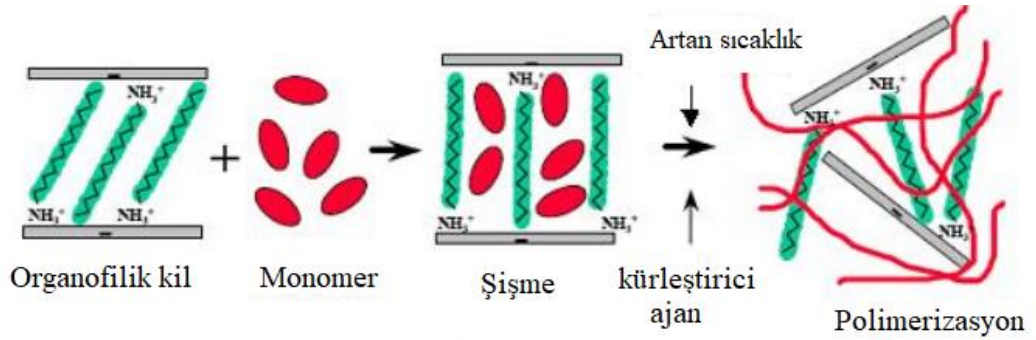
Çözeltide harmanlama yöntemiyle nanokompozit hazırlama: Polimer, dolgu maddesi (tabakalı, küresel, tüpsü geometriye sahip) ve uygun bir çözücünün kullanılarak hazırlandığı bir yöntemdir. İşlem sıralamasında su, tetrahidrofur, toluen veya kloroform gibi çözücüler içerisinde kullanılacak dolgu maddesinin homojen dağıtılması sağlanır. Başka bir kapta aynı tür çözücü kullanılarak polimer çözeltisi hazırlanır.



Şekil 2.6 : Çözeltide harmanlama tekniği [23].

İki karışım bir araya getirildiğinde, birbirinden uzaklaşan kil tabakaları arasında polimer zincirleri nüfus eder ve homojen bir karışım elde edilir. Son basamakta ortamdaki çözücünün uzaklaştırılmasıyla polimer-kil nanokompoziti elde edilmiş olur (Şekil 2.6). Bu üretim yöntemi, laboratuvar ölçekli üretimlere uygundur, aynı çözücü içerisinde hem polimerin çözünebildiği hem de kil tabakalarının birbirlerinden ayrılabilirdiği kombinasyonların sınırlı olma durumu en önemli iki dezavantajıdır [23].

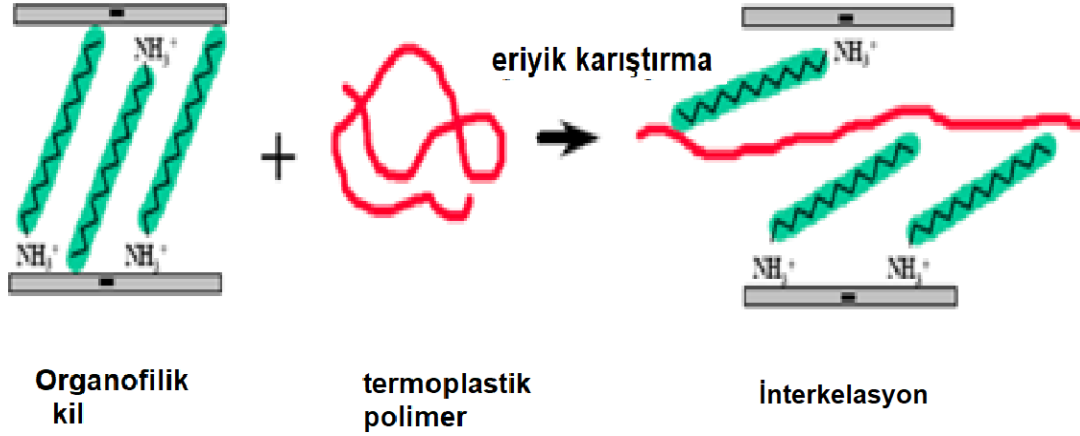
In-situ Polimerizasyon (“eş-anlı polimerizasyon”): Monomerlerin kullanıldığı nanokompozit sentez yöntemidir. Çözelti ortamında veya kütle polimerizasyonu ile kil tabakalarının arasında diffüzlenen monomerler, ısı veya ışık ile aktive edilen başlatıcılar kullanılarak polimerleştirilir. Polimer zincirlerinin kil tabakalarının arasında molekül ağırlıklarının artmasıyla kil tabakaları birbirinden iyice uzaklaşarak matris içerisinde farklı yönlerde dağılırlar (Şekil 2.7). Bu yöntemle poliamit, polistiren, poliolefin ve polietilen tereftalat matrisli nanokompozitler üretilmektedir [24, 25]. Proses şartlarına uygun monomerlerin kısıtlı olması ve polimerizasyon reaksiyonunun kontrol edilmesinin zor olması gibi dezavantajları mevcuttur. Yöntemin avantajı ise; sıvı monomer içerisinde nano-dolgunun kolaylıkla dağıtılabilmesidir [26].



Şekil 2.7 : In-situ polimerizasyon yöntemi [27].

Eriyik Harmanlama (“melt intercalation”): Erimiş halde bulunan polimer matris içerisinde herhangi bir çözelti kullanılmadan, nano-dolgunun karıştırılması ilkesine dayanmaktadır (Şekil 2.8). Bu yöntem sanayi ölçekli üretimlerde enjeksiyon ve ekstrüzyon gibi işleme yöntemleriyle yüksek miktarlarda üretime imkanı sağlamaktadır. Bu yöntemin en büyük avantajı toksik etkiye sebep olabilecek çözücü kullanımına ve sonradan çözücünün ortamdaki uzaklaştırılması gibi iki aşamalı proses sorunlarını ortadan kaldırmasıdır. Eriyik harmanlama yönteminde kullanılacak

organofilikleştirilmiş nano-dolgunun, polimerin erime sıcaklığında ısı olarak stabil olması beklenmektedir. Bu yöntem için uygun özelliklere sahip bazı polimerler diğer nanokompozit üretim yöntemleri için uygun olmamaktadır [7].



Şekil 2.8 : Erişik harmanlama yöntemi [27].

2.4 Arayüzey Etkileşiminin Arttırılması

2.4.1 Kilin yüzey modifikasyonu

Kilin yüzey modifikasyonu işlemi; inorganik yapıllı kil yüzeyinin, çeşitli kimyasallar kullanılarak organik yapıllı polimer matris ile uyumlu hale getirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Pozitif iyon değişimi yönteminde amonyum tuzları (tetrametilamonyum, hegzadesilamin, oktadesilamonyum bromür, vb.) oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Kilin organofilikleştirilmesi işlemi birbirinden farklı üç şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Bunlardan birincisi; katı halde bulunan surfaktanın ısı yardımıyla, katı haldeki kil tabakaları arasına diffüz ettirilmesi şeklinde gerçekleştirilir. İkinci yöntemde, konsantrasyonu bilinen pozitif yüklü organik molekül içeren çözelti içerisinde kilin dağıtılması sağlanır. Üçüncü yöntemde ise tuz ve kil çözücü içerisinde karıştırılarak modifikasyon gerçekleştirilir ve en çok kullanılan yöntemdir. Kullanılan amonyum tuzunun, içeriğindeki alkil gruplarının sayısı, boyutu, şekli ve organik grubun taşıdığı iyon gibi özellikleri kil yüzeyinin modifikasyonunu etkilemektedir. Amonyum tuzlarına ek olarak fosfonyum tuzları (tetrabütilfosfonyum bromit, metiltrifenilfosfonyum bromit, vb.) ve polar organik moleküller de (polietilen glikol eter, dodesilpiridinyum klorid vb.) kil yüzeyi modifikasyonunda kullanılmaktadır [28].

2.4.2 Bağlayıcı ajan kullanımı

Bağlayıcı ajanlar, nanokompozit üretiminin yanı sıra polimer-polimer karışımlarının hazırlanmasında arayüzey etkileşiminin artırılması amacıyla da büyük ölçekli üretimlerde sıklıkla tercih edilmektedir. Bağlama ajanları genel olarak, hidroksil, amin grupları veya halojenler ile modifiye edilmiş oligomerlerdir. Bu moleküllerin ana zincirleri karbonlardan oluştuğu gibi siloksan bağlarından da oluşabilmektedir. Yapılarında bulundurdıkları polar gruplar sayesinde kil yüzeyindeki siloksana bağlı oksijen atomuyla hidrojen bağları oluştururlar. Düşük molekül ağırlıklı polimer matris gibi davranmaları sebebiyle, hem polimer matris ile iyi bir etkileşim oluştururlar hem de hidrojen bağı oluşturdukları kil tabaklarının birbirlerinden uzaklaşmalarına yardımcı olurlar. Maleik anhidrit aşılanmış oligomerik poliolefinler oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [27, 28].

2.5 Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Nanokompozitlerin içerisinde kullanılan nanodolgunun polimer matris arasındaki ilişkinin analiz edilmesinde çeşitli ölçüm teknikleri kullanılmaktadır. Kullanılan nanodolgunun polimer matris içerisinde nasıl konumlandığını ve sonuç kompozitlerin performans özelliklerini belirlemek adına aşağıda yer alan görüntüleme teknikleri kullanılmaktadır.

-XRD (X-ışınımı Kırınımı/Difraksiyon)

-TEM (Geçirimli Elektron Mikroskop)

-AFM (Atomik Kuvvet Mikroskop)

-SEM (Taramalı Elektron Mikroskop)

Isıl, elektriksel iletkenlik, mekanik ve optik özelliklerinin incelenmesinde aşağıda yer alan test yöntemleri kullanılmaktadır.

-TGA (Termogravimetrik Analiz)

-DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)

-Yanma Davranışının İncelenmesi (Konik kalorimetre ve UL 94)

-DMA (Dinamik Mekanik Analiz)

-Statik Mekanik (Çekme, Basma, Esneklik) Analizler

-Optik Mikroskobu

2.5.1 X-Işını Kırınımı (XRD)

X ışını kırınımı, Bragg yasasını kullanarak yapısal silikat katmanları arasındaki boşlukların belirlenmesini sağlar. Silikat tabakalarının birleşmesi ve delaminasyon tabakalar arasındaki boşlukların boyutlarını değiştirir, bu nedenle polimer difüzyonu ile tabakalar arasındaki mesafenin artışı nanokompozit yapının oluştuğunu gösterir. Kırınım açısındaki bir azalma, silikat tabakası mesafesindeki artışa karşılık gelir. Malzemenin kimyasal ve kristal yapısı hakkında bilgi veren bir yöntemdir [29]

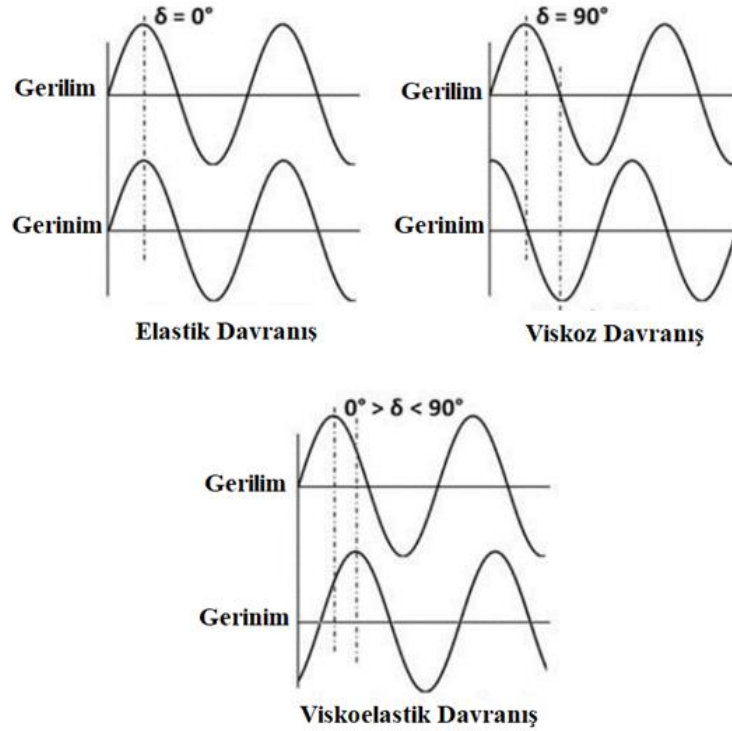
2.5.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Yüksek enerjili ve belirli bir noktada yoğunlaştırılmış elektron demeti, numune yüzeyine çarptığında elektronların bir kısmı analizi yapılan yüzey atomlarıyla elastik çarpışma gerçekleştirerek geri yansır, buna karşılık ikincil elektronlar numune yüzeyinde etkileşimler nedeniyle gerçekleşen elastik olmayan çarpışmalardan doğarlar ve geri saçılan elektronlardan daha düşük enerjiye sahiptirler. Düşük enerjili ve yüzeyden elde edilen ikincil elektronlar sayesinde numunenin yüzey topografyası hakkında bilgi edinilirken, geri saçılan elektron ile morfolojik ve kristalografik bilgiler edinilmektedir. Gönderilen elektronların malzemede yer alan, atomlarla çarpışması sonucu karakteristik Auger elektron spektroskopisi ve X ışınları ile kimyasal yapı tayini de yapılabilmektedir. Özellikle polimerler gibi yalıtkan malzemelerin yüzeyinde yüklü elektronların iletilebilmesi için altın ve platin gibi metaller plazma haline getirilerek numunenin topografik özelliklerini bozmayacak kalınlıkta numune yüzeyine kaplanır [29].

2.5.3 Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Dinamik mekanik analiz (DMA), periyodik strese maruz kalan bir malzemenin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verdiği cevabı ölçen çok yönlü bir termal analiz tekniğidir. Sinüsoidal bir kuvvet uygulayarak malzemenin sertliğini ve sönümlediği kuvvet miktarını, sıcaklık, zaman ve frekansın bir fonksiyonu olarak analiz eder. Ayrıca, polimer ve kompozitlerinin, moleküler yapısının, malzeme özelliklerinin ve camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Sertlik derecesine uygun geotmeride numune seçimi doğru sonuçların elde edilmesinde önem teşkil

etmektedir. Belirtilen herhangi bir sıcaklıkta kayıp modülünün (E'') depolama modülüne (E') oranı sönümlleme faktörü (damping factor) veya faz açısının tanjantı (" $\tan \delta$ ") olarak tanımlanmaktadır. İdeal elastik malzemeye uygulanan kuvvet ile malzemenin verdiği cevap aynı anda gerçekleştiğinden faz açısının tanjantı sıfıra eşittir. Viskoz malzemede ise faz açısı 90° 'ye eşittir. Viskoelastik malzemede ise faz açısı 0 ile 90° arasındadır (Şekil 2.7). Viskoelastik malzemenin elastik davranışını, depolama modülü, viskoz davranışını kayıp modülü temsil etmektedir. Viskoz kısım, bir malzemenin enerjiyi ısı şeklinde dağıtabilme yeteneğinden sorumludur. Malzemeye uygulanan dinamik kuvvetten elde edilen depolama modülü (E') ve kayıp modül (E'') değerlerinden kompleks modül elde edilmektedir. Faz açısının tanjantı malzemenin sönümleyebileceği enerji miktarı hakkında bilgi verir ve sıcaklığa göre değişiklik göstermektedir [30].



Şekil 2.9 : DMA sinüsoidal gerilim-gerinim davranışları [30].

2.5.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Malzemede zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, kütleinde meydana gelen değişimlerin belirlenmesinde kullanılır. Sabit hızla ısıtılır ve kütle değişiminin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlendiği gibi, sabit sıcaklıkta belirli bir zaman aralığında kütle değişimi zamanın bir fonksiyonu şeklinde de ölçülebilmektedir. Bozunma veya yükseltgenme reaksiyonları kütle kaybına neden olmaktadır. Polimer

nanokompozitlerde kullanılan dolgu maddesinin, polimer matrissin ısıl kararlılığına olan etkisi bu yöntemle sıcaklığın fonksiyonu olarak kütledeki değişimle analiz edilebilmektedir [31].

2.6 Literatür Araştırması

SEBS ve SEBS-g-MA polimerleri matris ve uyumlaştırıcı olarak literatürde farklı çalışmalarda kullanılmıştır.

S. T. Lim araştırma grubu, S. T. Lim araştırma grubu, saf stiren-etilen-bütilen-stiren (SEBS) kopolimerinin ısıl özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla maleik anhidrit gibi herhangi bir uyumlaştırıcı ajan kullanılmadan, çözücü yöntemiyle farklı kompozisyonlarda SEBS/organofilik montmorillonit nanokompoziti hazırlamışlardır. Polimer matris ile dolgu maddesi arasındaki fiziksel ve yapısal özelliklerinin irdelenmesi amacıyla, X-ışını difraksiyonu (XRD), dinamik reolojik özellikler, termogravimetrik analiz (TGA) testleri yapılmıştır. Nanokompozitin ısıl dayanımındaki artışın, dolgu maddesi miktarı ile doğru orantılı olduğu belirtilmiştir. Nanokompozit üretiminde organofilik montmorillonit yanında PP-g-MA ve SEBS-g-MA olmak üzere iki farklı uyumlaştırıcı kullanılmıştır. Kütlece %7 org-MMT ve % 20 oranında SEBS-g-MA içeren nanokompozit, PP-g-MA içeren nanompozitten daha yüksek yırtılma direnci sergilenmiştir [32].

Wen-Chic Chen araştırma grubu, SEBS/organofilik modifiye edilmiş montmorillonit (O-MMT) nanokompoziti eriyik harmanlama metoduyla hazırlamışlardır. İki farklı uyumlaştırıcının (maleik anhidrit aşılansız SEBS ve maleik anhidrit aşılansız polipropilen(PP)) dolgu maddesinin dağıtılmasına olan etkisi incelenmiştir. Uyumlaştırıcı kullanılarak hazırlanan nanokompozitlerde dinamik mekanik ve reolojik özelliklerin uyumlaştırıcı içermeyen kompozisyona göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. PP-g-MA uyumlaştırıcısının kullanıldığı kompozisyonunun Young's modülü ve çekme dayanımı değerlerinin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Kütlece %7 Org-MMT içeren nanokompozitin Young's modül değeri, saf SEBS' e göre %196 oranında iyileşme göstermiştir. Org-MMT kil kompozisyonlarında kütlece sabit %20 oranında uyumlaştırıcı (SEBS-g-MA ve PP-g-MA) kullanılmıştır [33].

Young-Wook Chang araştırma grubu, SEBS/tabakalı kil nanokompozitleri, eriyik harmanlama metoduyla dahili karıştırıcı (internal mixer) kullanarak üretmişlerdir ve uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit aşılanmış SEBS kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, montmorillonit kili kuaterner amonyum tuzu ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirildikten sonra kullanılmıştır. Çekme testleri sonucunda maksimum uzama SESB/SEBS-g-MA/MMT oranı 80:20:10 olan kompozisyonunda gözlemlenirken, 95:5:10 kompozisyonunda ise maksimum gerilme dayanım değerlerine ulaşılmıştır [34].

S.-M. Lai araştırma grubu, SEBS/MMT/uyumlaştırıcı nanokompozitlerini eriyik harmanlama metoduyla hazırlamışlardır. Uyumlaştırıcı olarak PP-g-MA ve SEBS-g-MA kullanılmıştır. Kompozisyonların hazırlanmasında, kil oranı matrisin kütlece %5 oranında sabit tutularak, uyumlaştırıcının oranları değiştirilmiş ve kilin dağılımı ve mekanik özelliklere olan etkisi incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçlarına göre; kütlece %20 oranında SEBS-g-MA ve kütlece %10 PP-g-MA kullanıldığında killerin matris içinde homojen şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir [35].

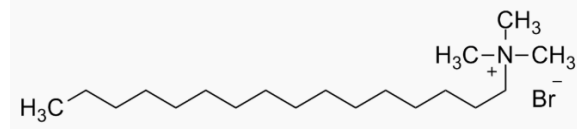
Halloysit nanotüp, karbon nanotüp ile benzer geometride olduğundan, polimer nanokompozitin mekanik ve termal özelliklerinde artış sağlanmaktadır. HNT'nin üretim maliyeti ve temini tabakasal nanokil kadar düşük ve kolay değildir ancak karbon nanotüp eldesi kadar maliyetli değildir [36]. Poliamit, polistiren, polipropilen, polietilen, poliüretan, kauçuklar, polimetilmetakrilat ve vinil polimerler matrislerinde az miktarda HNT killeri kullanılarak ideal kompozisyonların elde edilebildiği bilgisi literatürde yer almaktadır. HNT'nin matris içerisinde homojen bir şekilde dağıtılması, eş-anlı polimerizasyon, eriyik harmanlama ve çözelti tekniği gibi tekniklerle de sağlanmıştır [37].

Bu projede ise, literatürde yer almayan yeni SEBS/HNT ve SEBS/SEBS-g-MA/HNT ikili ve üçlü nanokompozitler üretilmiştir. Sonuçlar, uyumlaştırıcı kullanımı ve dolgulama derecesi açısından irdelenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Malzemeler

Ağırlıkça %32 stiren içeren ve Taipol 6151 ticari kodlu stiren-etilen-bütillen-stiren (SEBS) blok kopolimeri (viskozite: 25°C ve ağırlıkça %10 toluen çözelti içerisinde 1700 cP) Enplast Plastik firmasından temin edilmiştir. Ağırlıkça %30 stiren ve %1,8 maleik anhidrit içeren FG1901G ticari kodlu maleik anhidrit aşılansmış SEBS blok kopolimeri (SEBS-g-MA) (viskozite: 25°C ve ağırlıkça %25 toluen çözelti içerisinde 1000 cP) Kraton Corporation firmasından temin edilmiştir. Katyon değişim kapasitesi 20 meq/100 olan halloysit nanotüpler Esan-Eczacıbaşı firmasından, modifikasyon ajanı setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve tetrahidrofuran (THF) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.



Şekil 3.1 : CTAB molekülünün kimyasal yapısı.

3.2 Halloysit Nanotüplerin Kriyoskopik Genişletme Metoduyla Modifikasyonu

Kullanılan HNT'nin katyon değişim kapasitesinden yararlanılarak 0,1 g CTAB 40 ml deiyonize su içerisinde 50 °C'de manyetik karıştırıcı kullanılarak 10 dk süreyle karıştırıldı ve çözünmesi sağlandı. Daha sonra CTAB çözeltisinin üzerine 2 g HNT eklenerek 3 saat daha karıştırıldı. Çözelti -20°C'de 6 saat süreyle donduruldu. Donan çözelti liyofilizatöre yerleştirildi ve 72 saat süresince suyun süblimleşme işlemi gerçekleştirildi. İşlem sonunda kuru Org-HNT nanodolgusu elde edildi ve desikatörde muhafaza edildi [32].

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

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

HNT ve Org-HNT’lerin Termogrametrik Analizleri (TGA) Seiko TG/DTA 6300 (Seiko Instruments, Tokyo, Japonya) cihazıyla 25-600 °C sıcaklık aralığında inert azot gazı atmosferinde 10 °C/dk hızında ısıtılarak yapılmıştır. HNT nanokilinin modifikasyon öncesi ve sonrası morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (ESEM-FEG/EDAX Philips XL-30 microscope, Philips, Eindhoven, Hollanda) ile belirlenmiştir.

3.4 SEBS/Org-HNT ve SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT Nanokompozitlerinin Çözelti Yöntemiyle Hazırlanışı

Nanokompozit bileşenlerinde SEBS ve SEBS-g-MA bileşenleri THF çözücüsü içerisinde çözündüğünden ve daha sonrasında çözücünün kolayca uzaklaştırılabilmesi sebebiyle çözücü yöntemi tercih edilmiştir. Her 1 gr katı kütle için 10ml THF kullanılarak sırasıyla, Org-HNT, SEBS-g-MA ve SEBS manyetik karıştırıcı yardımıyla kapalı bir kap içerisinde homojen karışım elde edilinceye kadar karıştırıldı. Öncelikli olarak farklı oranlarda Org-HNT içeren, Org-HNT/SEBS ikili nanokompozitler hazırlandı. Kullanılan bileşen oranları SEBS polimer matrisin ağırlığı baz alınarak phr olarak belirlendi. Org-HNT (3 phr) içeren nanokompozit için; Org-HNT, THF içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında 750 rpm’de 2 saat karıştırıldı. Daha sonra SEBS eklenmesi ile, çözeltinin karıştırma hızı 250 rpm’ e kadar düşürölerek SEBS’in çözünmesi ve HNT dolgusu ile harmanlanması için 2 saat boyunca karıştırıldı. Daha homojen karışım sağlanması amacıyla planet (“centrifugal revolution/planetary rotation”) yüksek hızlı karıştırıcı (KuraboMazerustar-KK250, Japonya) ile 1500 rpm hızla 15 dakika boyunca karıştırıldı. Homojen hale gelen polimer-nanokil çözeltisi teflon kalıplara dökölerek çeker ocağın içerisinde 8 saat bekletildi, daha sonra numune içerisindeki THF’in tamamen uzaklaşması için, 2 saat 70 °C sıcaklığındaki vakum etüvde bekletildi. Hazırlanan farklı kompozisyonlardaki kompozitler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Elde edilen nankompozitler sıcak pres makinesi (Gülnar Makine-Türkiye) kullanılarak  izelge 3.2’de belirtilen parametreler ile 5 cm kenar uzunluğuna ve 1 mm kalınlığa sahip  elik kalıp kullanılarak plaka halinde  ekillendirildi.

Çizelge 3.1 : Çözelti yöntemiyle üretilen SEBS/Org-HNT ve SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerine ait kompozisyonlar.

Malzeme	SEBS	Org-HNT (phr)	SEBS-g-MA (phr)
SEBS	100	-	-
SEBS-1H	100	1	-
SEBS-3H	100	3	-
SEBS-5H	100	5	-
1H-10SMA	100	1	10
3H-10SMA	100	3	10
5H-10SMA	100	5	10
3H-5SMA	100	3	5
3H-15SMA	100	3	15
3H-20SMA	100	3	20

Çizelge 3.2 : Sıcak pres cihazı nanokompozit üretim  artları.

Isıtma		Soğutma	
Süre (saniye)	Basınç (Bar)	Süre (saniye)	Basınç (Bar)
120	40	100	80

3.5 SEBS/Org-HNT ve SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT Nanokompozitlerinin

Karakterizasyonu

Polimer matrisin morfolojisi SEM (Philips XL-30 microscope, Hollanda) analizi ile incelendi. SEM görüntüleri, sıvı azot altında kırılan numunelerin kırık yüzeylerinden elde edildi.

Çekme testleri 1 kN yük hücresi ile donatılmış Zwick/Roell (Almanya) marka test cihazı ile gerçekleştirildi. Test numuneleri 50x5.0x1.0 mm³ boyutlarında kesildikten sonra 50 mm/dk çekme hızıyla oda sıcaklığında test edildi.

Termogravimetrik (TG) analizler 30 – 550  C sıcaklığı aralığında 10  C/dk ısıtma hızıyla inert azot gazı atmosferinde gerçekleştirildi.

Nanokompozitlerin dinamik mekanik analizleri (DMA); Q800, TA Instruments analizör (TA Instruments, New Castle, ABD) cihazı kullanılarak tek destekli e me (single cantilever bending) modunda sabit 1 Hz frekansı ile 10  C/dk ısıtma hızıyla -

90 °C ile 140 °C aralığında azot atmosferi altında gerçekleştirildi. Analizler 50x8.0x1.0 mm³ boyutlarına sahip test numuneleri ile yapıldı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

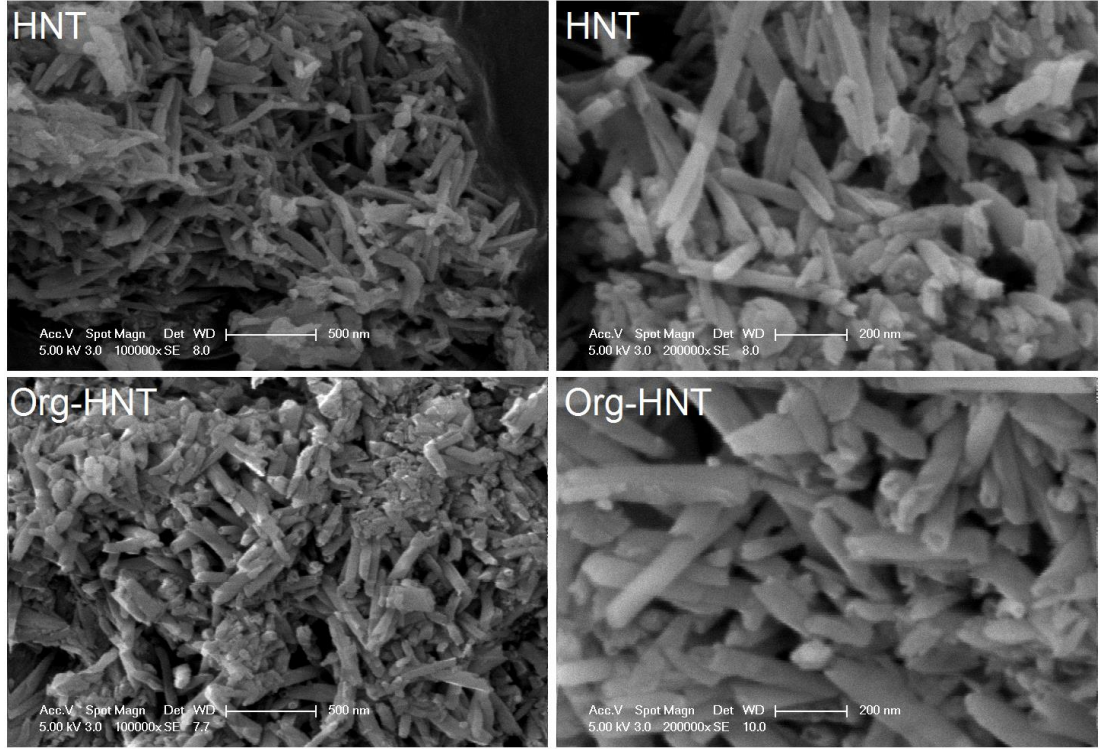
4.1 HNT ve Org-HNT Nanodolgularının Karakterizasyonu

4.1.1 Saf HNT ve organofilikleştirilmiş HNT nanodolgularının SEM analizleri

Saf-HNT ve CTAB tuzu ile yüzeyi modifiye edilmiş Org-HNT'e ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 4.1'de yer almaktadır. CTAB molekülündeki kısa karbon zincirleri, polimer nanokompozit hazırlamada, nanotüplerin polimer matriks ile olan etkileşimini arttırırken aynı zamanda, nanotüplerin yüzeyini kılıf gibi kaplayarak birbirleri arasında oluşturdukları intertübüler etkileşimlerin de azalmasına yardımcı olmaktadır. Bu sayede Org-HNT'lerin polimer matriks içerisinde daha iyi bir şekilde dağılabilir.

Düşük magnifikasyonlu görüntüler incelendiğinde (Şekil 4.1), birbirine çok yakın ve agregat şeklinde bulunan saf HNT'lerin liyofilizasyon işlemi ile organofilik modifikasyondan sonra tüpsü yapılarını korudukları ve birbirlerinden göreceli olarak uzaklaştıkları görülmektedir (Şekil 4.1). Yüzeyin modifiye edilmesinin bir sonucu olarak tüpler arası etkileşimleri azalan HNT'lerin polimer matris içerisinde daha iyi dağılım sergileyeceği ve matrisle daha iyi etkileşimler kurabileceği düşünülmüştür.

Yüksek büyütme oranındaki görüntüler incelendiğinde ise modifikasyon işleminden sonra bazı nanotüplerin uc kısımlarının genişleyerek deforme oldukları görülmüştür (Şekil 4.1). Bu durum, liyofilizasyon işlemi sırasında kil tabakaları arasına girmiş ve tabakaları birbirinden uzaklaştıran katı suyun ortamı terketmesi sırasında yerini, HNT'lerin yüzeylerinde olduğu gibi uç kısımlarında da bulunan silanol gruplarıyla etkileşen CTAB moleküllerine bırakmasından kaynaklanıyor olabilir [32].



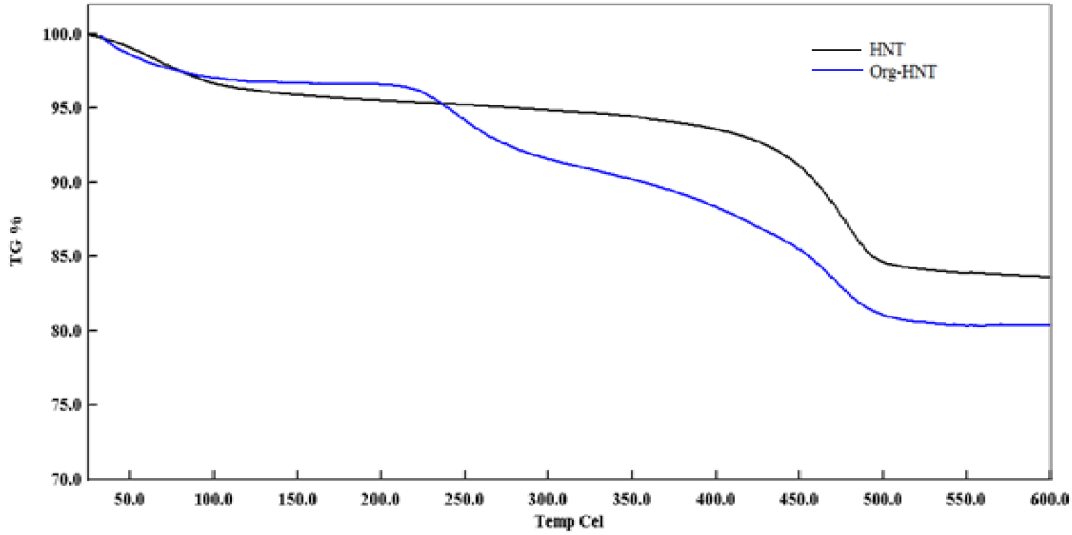
Şekil 4.1 : Saf HNT ve Org-HNT dolgularının düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.

4.1.2 Saf HNT ve modifiye edilmiş HNT dolgularının TG analizleri

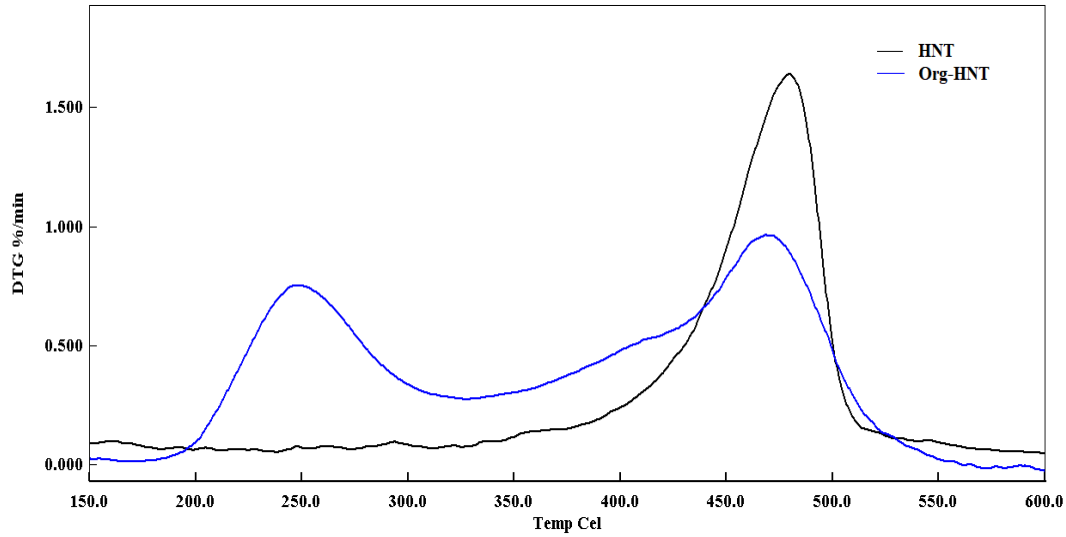
Saf HNT ve modifiye edilmiş HNT nanodolgularının termogravimetrik analiz eğrileri Şekil 4.2’de yer almaktadır. İnorganik ve polar yapıdaki HNT’ler nem absorblayabilme potansiyeline sahiptir ve termogramlarda 100°C’ye kadar olan ağırlık kaybı nanotüplerin absorpladıkları nemi kaybetmelerinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte organik ve apolar alkil zincire sahip CTAB molekülüyle kaplanmış Org-HNT’lerin aynı koşullarda saklanan saf HNT’lere göre daha az nem absorbladığı görülmektedir. Org-HNT’ye ait eğrinin 200-400°C aralığındaki ağırlık kaybı, kil ile etkileşime girerek nanotüp yüzeyine tutunan CTAB molekülünün bozunmasından kaynaklanmaktadır. Analiz sonucunda bozularak kil yüzeyinden ayrılan CTAB moleküllerine ait ağırlık kaybı %5 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç kullanılan CTAB molekülünün kil ile etkileşime girdiğini ve kil yüzey modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Saf HNT ve Org-HNT eğrilerinde 400-500°C sıcaklık aralığında görülen ağırlık kaybı ise kilin kristal yapısındaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır [38].

Saf HNT ve Org-HNT nanodolgularına ait türevsel eğriler (DTG) (Şekil 4.3) incelendiğinde, Org-HNT’nin 200-300°C aralığında yer alan geniş pik CTAB

molekölünün bozunmasından kaynaklanmaktadır. Eğrilerin 400-500°C aralığında kristal su kaybı Org-HNT’de saf-HNT’e göre daha yavaş gerçekleşmiştir. Bu durum, CTAB molekülünün bozunma ürünlerinin kil yüzeyini kaplaması sonucunda kristal su moleküllerinin kili terketmelerini kısıtlanmasından kaynaklanabilir. Sonuç olarak, TGA (Şekil 4.2) ve DTG (Şekil 4.3) analizleri kil yüzey modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini doğrulamaktadır.



Şekil 4.2 : Saf ve Org-HNT nanodolgularının TGA sonuçları.



Şekil 4.3 : Saf HNT ve Org-HNT nanodolgularının DTG eğrileri.

4.1.3 Saf HNT ve modifiye edilmiş HNT dolgularının XRD analizleri

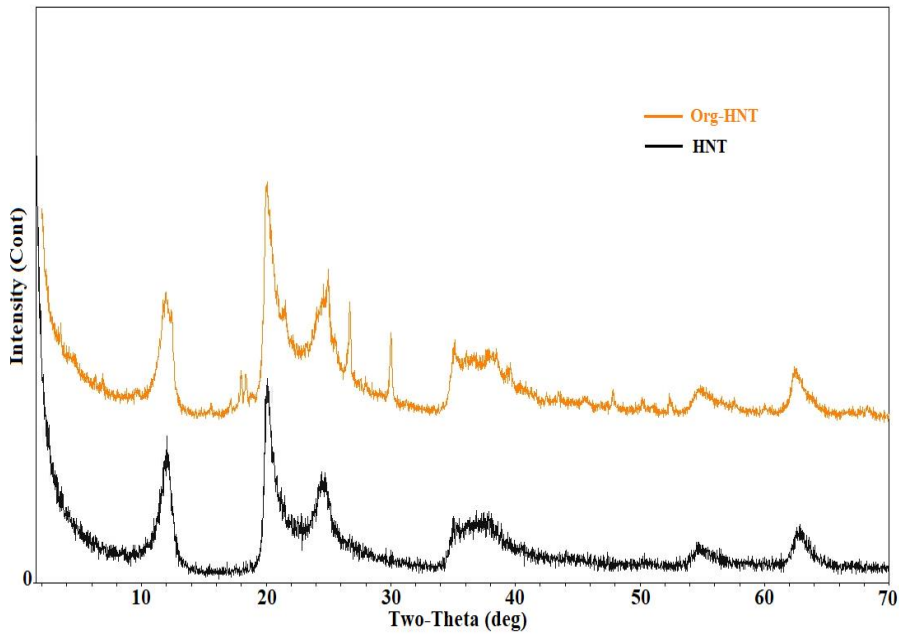
Şekil 4.2’ de Org-HNT ve modifiye edilmemiş HNT nanodolgularına ait X-ışını kırınım difraktogramları yer almaktadır. Saf HNT’ye ait üç karakteristik pik

bulunmaktadır bunlar; $2\theta = 12.16^\circ$, 20.02° ve 24.48° [39] pikleridir ve Org-HNT'nin aynı bazal düzleme ait sonuçları (Çizelge 4.1) ile karşılaştırıldığında yüzey modifikasyonu sonrasında HNT'lerin tüpsü geometrisinin korunduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1 : Saf HNT ve Org-HNT'ye ait XRD analiz sonuçları.

Düzlem	HNT	Org-HNT
$d_{001}, \text{\AA}^a$	7.27 ($12,16^\circ$)	7.41 ($11,92^\circ$)
$d_{020}, \text{\AA}^a$	4.43 ($20,02^\circ$)	4.40 ($20,12^\circ$)
$d_{002}, \text{\AA}^a$	3.63 ($24,48^\circ$)	3.63 ($24,45^\circ$)

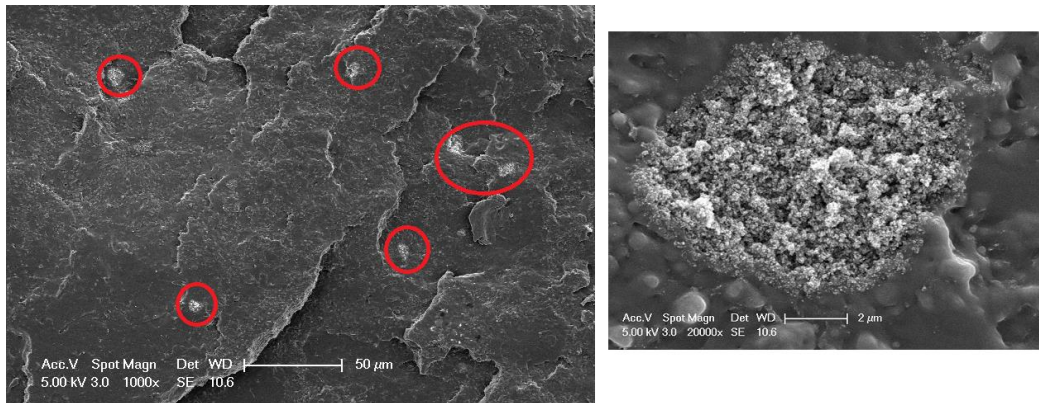
Org-HNT'nin d_{001} bazal düzlemine ait $2\theta = 11.92^\circ$ pikine karşılık gelen 7.41 Å'luk tabakalar arası boşluk değerine sahip olduğu bulunmuştur. Aynı bazal düzleme ait modifiye edilmemiş HNT'ye ait tabakalar arası boşluk değeri (7.27 Å) ile karşılaştırıldığında tabakalar arası mesafenin modifikasyon sonrasında az da olsa arttığı görülmektedir. Bu durum, CTAB moleküllerinin liyofilizasyon işlemi sırasında kil tabakaları arasına yerleşerek kil tabakalarını birbirinden uzaklaştırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.4 : Saf HNT ve Org-HNT nanodolgularının X-Işını Difraktogramları.

4.2 Saf SEBS Elastomerinin EDAX ve SEM Analizleri

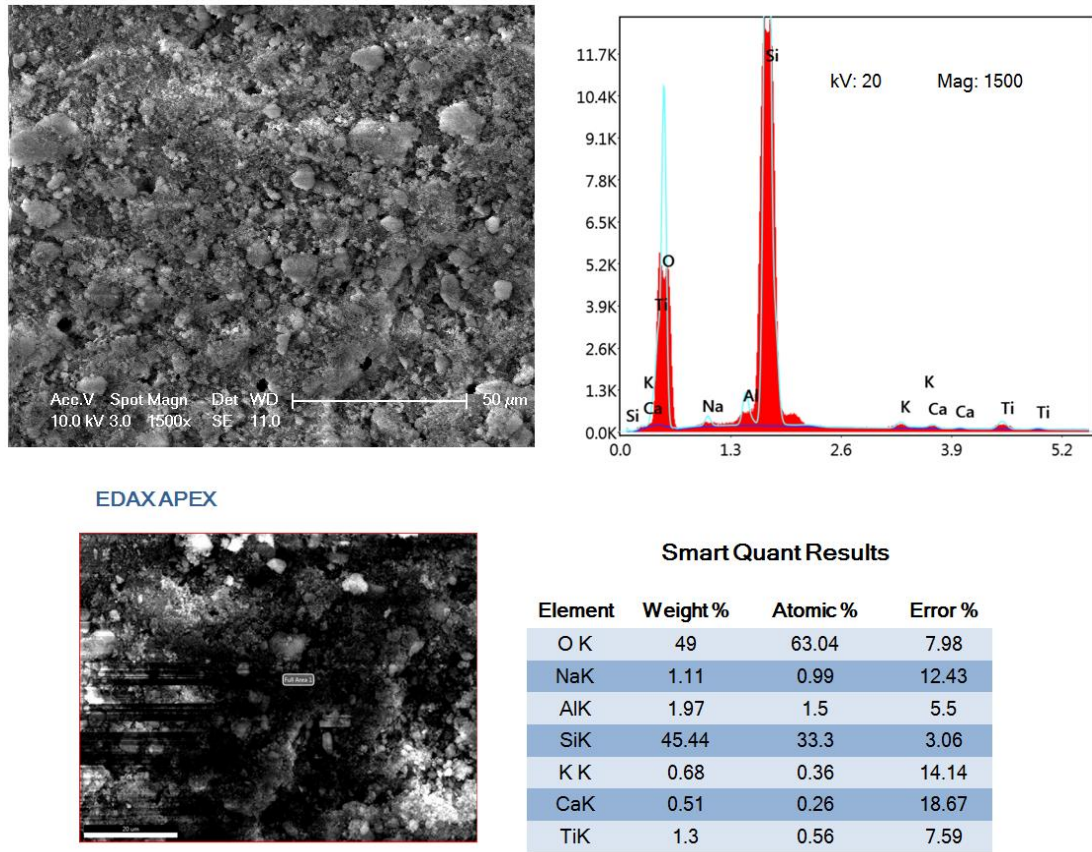
Temin edilen saf SEBS elastomerinin SEM görüntüleri (Şekil 4.5) incelendiğinde malzeme yüzeyinde beya partiküllerin olduğu farkedilmiştir. SEBS elastomerinin 1000 x magnifikasyondaki SEM görüntüsünden tüm alan EDAX analizi sonucu da yapılmış ve yaklaşık Si yüzdesi 0.74 bulunmuştur. Bu beyaz taneciklerin kimyasal yapısının aydınlatılması amacıyla bir miktar SEBS numunesi kül fırınında 600 °C’de yakılmış ve yakma işleminden geriye kalan beyaz renkli kalıntının SEM ve EDAX analizleri (Şekil 4.6) sonucunda silisyum ve oksijen elementlerinin atomik yüzdelерinin silisyum dioksit (SiO₂) oranına çok yakın olduğu görülmüştür. Yüksek miktarlarda üretilen SEBS elastomerinin, üretimi aşamasında taneciklerin birbirlerine yapışmasını önlemek amacıyla silisyum dioksit (silika) dolgusunun yapışmazlık (“anti-sticking”) ajan olarak kullanıldığı bilinmektedir [40, 41]. EDAX sonuçları ve SEBS elastomerinin SEM görüntülerinden yola çıkarak Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 de yer alan beyaz partiküllerin silika dolgusu olduğu sonucuna varılmıştır.



EDAX APEX Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %
New Project New Sample Area 313 Full Area 1		
C K	96.18	97.34
O K	3.08	2.34
Si K	0.74	0.32

Şekil 4.5 : SEBS elastomeri düşük (1000 x) ve yüksek (20000 x) magnifikasyon SEM görüntüleri ve EDAX Analizi (1000 x).

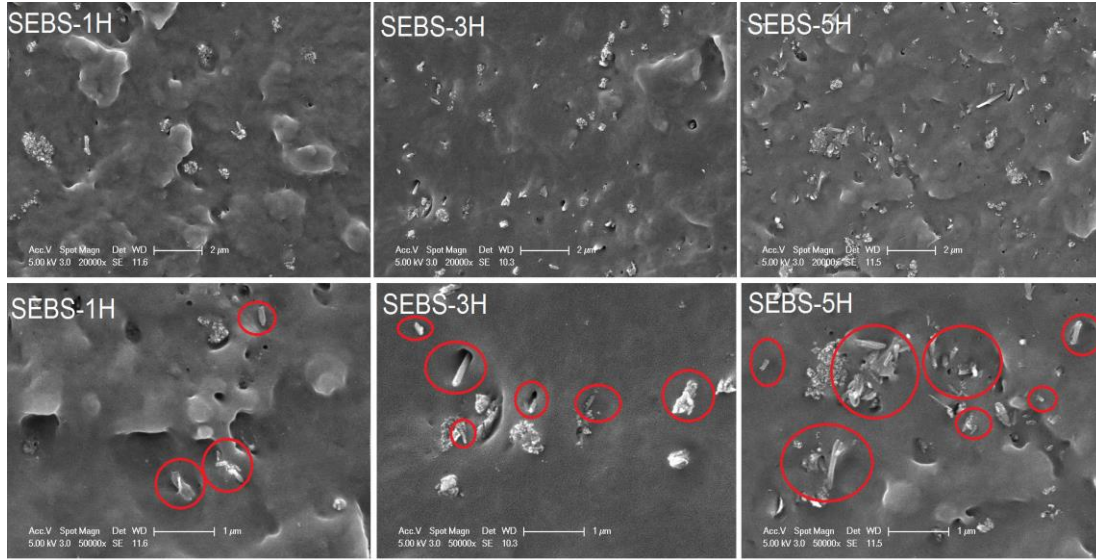


Şekil 4.6 : Yakılmış SEBS numunesinden kalan kalıntının SEM ve EDAX Analizleri.

4.2.1 SEBS/Org-HNT ve SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerinin morfolojik karakterizasyonları

Hazırlanan naokompozitlerde nanotüplerin dağılımını incelemek amacıyla, numunelerin sıvı azot altında kırılan yüzeylerinin SEM analizleri yapılmıştır. Farklı oranlarda (1, 3, 5 phr) sadece Org-HNT içeren ikili nanokompozitlere ait SEM görüntüleri Şekil 4.7’te verilmiştir. Hem düşük hem de yüksek magnifikasyonlu görüntülerden izlenebildiği gibi, SEBS-1H ve SEBS-3H nanokompozitlerinde SEBS-5H nanokompozitine kıyasla, daha homojen bir nanotüp dağılımı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, SEBS matrisinde yer alan ve yapışmazlık ajanı olarak kullanılan silika dolgusunun, kısmi olarak nanotüpler etrafında/üzerinde yer alması, nanotüplerin matris içinde dağılımına da katkıda bulunmuş olabilir. Bu durumda sırasıyla küresel ve tüpsü geometrideki silika/HNT hibrit dolgu takviyeli kompozit yapının oluştuğu da söylenebilir. HNT miktarına göre çok daha az orandaki ve küçük boyuttaki silikanın, HNT dolgusu ile sinerjistik bir etki yaratması söz konusudur. SEBS-5H ikili nanokompozitinde ise HNT miktarının artması sonucunda, ince

dağılmış nanotüplerin varlığı yanında, nanotüplerin bir araya gelerek oluşturdukları agregatlar da görülmektedir. Özellikle yüksek magnifikasyonlu görüntüler izlendiğinde, kırık yüzeylerde HNT'lerin matristen çıkması (pull out) tür tokluk/darbe arttırıcı kırılma mekanizması da gözlenmiştir [42, 43].

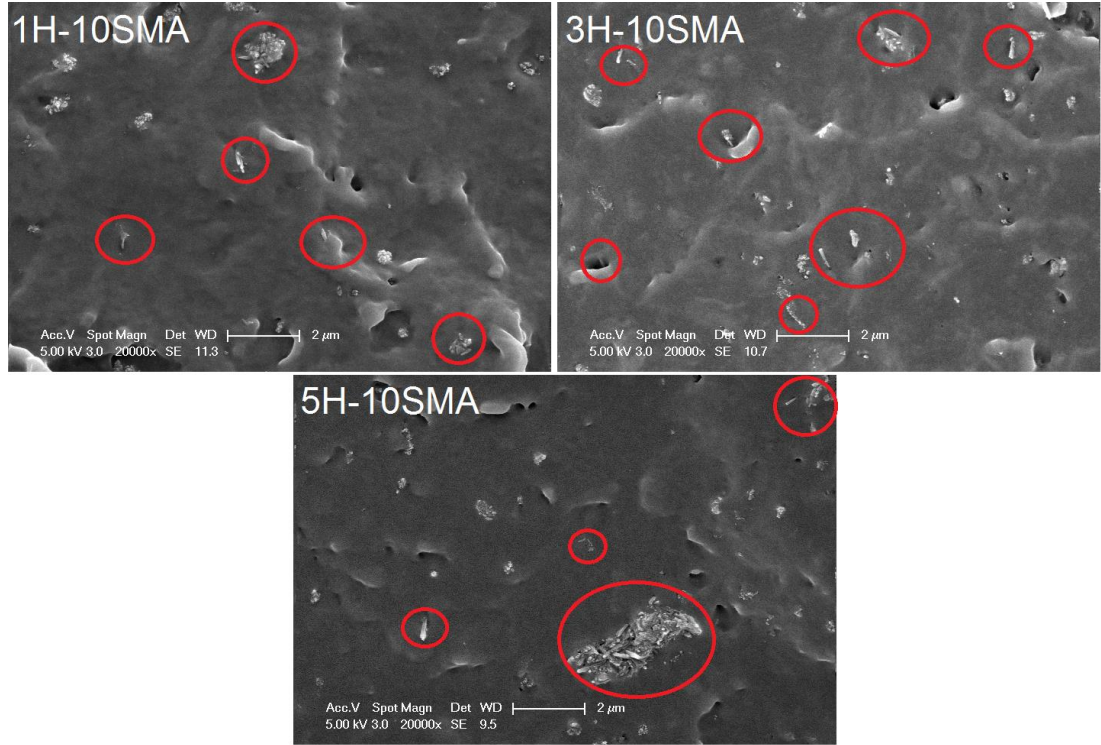


Şekil 4.7 : SEBS/Org-HNT ikili nanokompozitlerinin farklı magnifikasyonlardaki sahip SEM görüntüleri.

Şekil 4.8’de, sabit uyumlaştırıcı oranında (10 phr SMA) ve değişen Org-HNT oranlarına (1-3 phr) sahip üçlü SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerine ait kırık yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Bu nanokompozitler arasında 1 ve 3 phr Org-HNT içerenlerde uyumlaştırıcı kullanımı ile HNT dolgusunun iyi bir dağılım sergilediği görülmektedir [33]. Nanotüplerin tüpler arası etkileşiminin azaltılması, uyumlaştırıcının yapısında bulunan maleik anhidrit grupları ile nanotüplerin yüzeyi arasındaki hidoren bağı ve dipol-dipol etkileşimlere dayandırılabilir [44, 45]. Diğer yandan, aynı uyumlaştırıcı SMA miktarında 5 phr Org-HNT dolgu kullanıldığında, SEBS-5H ikili nanokompozite benzer şekilde (Şekil 4.8), agregat oluşumları gözlenmiştir. Sonuç olarak, 10 phr SMA kullanımının bu yüksek dolgulama derecesinde (5 phr Org-HNT) intertubular etkileşimleri kıramadığı söylenebilir.

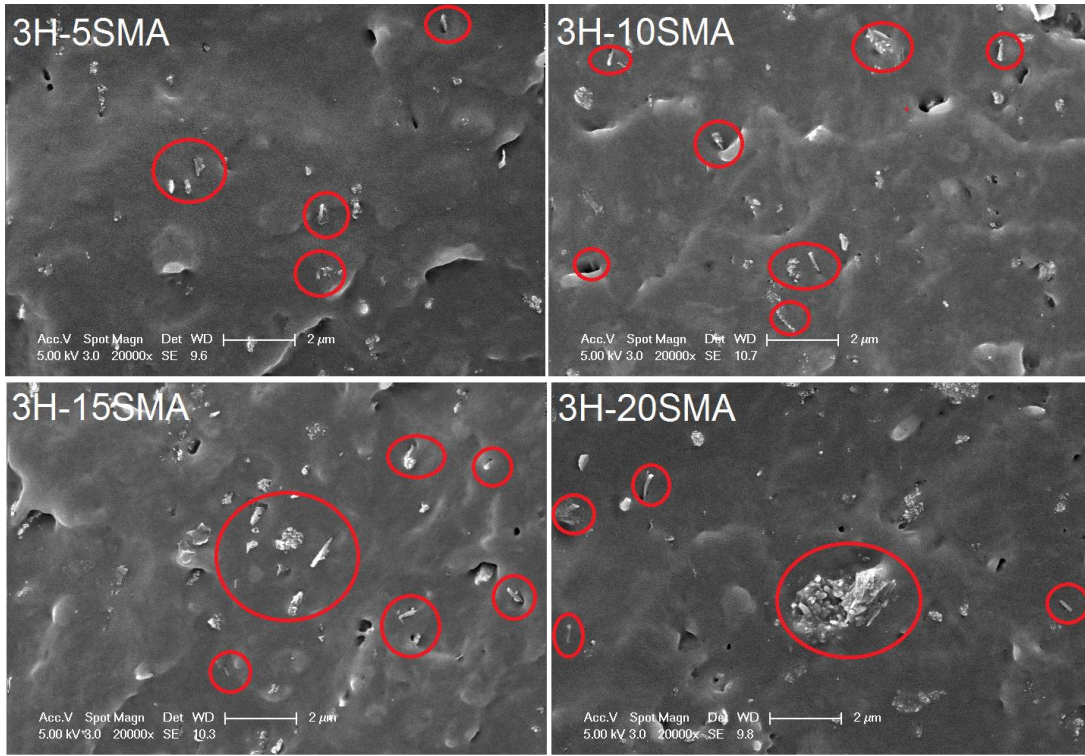
Şekil 4.9, sabit nanodolgu (3 phr Org-HNT) ve değişen oranlarda uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin kırık yüzey SEM görüntülerini göstermektedir. Uyumlaştırıcı miktarının sırasıyla 5, 10 ve 15 phr olduğu 3H-5SMA, 3H-10SMA ve 3H-15SMA nanokompozitlerinde ve nanotüplerin iyi bir dağılım sergilediği görülmektedir. 3H20SMA nanokompozitinde ise uyumlaştırıcı miktarının daha çok

olmasına rağmen ilginç bir şekilde nanotüp agregatlarının olduğu görülmektedir (Şekil 4.9).



Şekil 4.8 : Farklı Org-HNT oranlarına sahip ve % 10 SEBS-g-MA katkılı SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri.

Bu durum iki türlü açıklanabilir; Birinci durumda, ana matris olan SEBS polimerine göre daha düşük viskoziteye sahip uyumlaştırıcının 20 phr olarak kullanımı neticesinde çözelti konsantrasyonunu düşürmesi ve HNT'lerin çökmesi nedeniyle bir araya gelmesinden kaynaklanabilir. Diğer bir neden olarak, yüksek miktarda SEBS-g-MA uyumlaştırıcısı kullanıldığında MA grupları üzerinden kendi moleküller arası etkileşimi daha yoğun olabilir ve bu nedenle, nanotüp eksfoliasyonunu istenen düzeyde sağlanamamıştır denilebilir. Ayrıca çok sayıda SEBS-g-MA molekülünün, MA grupları üzerinden daha çok sayıda nanotüpü enkapsüle etmesi ve HNT dolgu köprüleri ile birbirine bağlanması da bir ihtimaldir. kendi arasında etkileşime daha yüksek gire Bu sonuçlardan yola çıkılarak, nanokompozit içerisindeki uyumlaştırıcı miktarının optimum değer aralıkları dışında kullanılması durumunda, nanotüplerin aglomerat oluşumunu tetiklediği sonucu çıkarılabilir.



Şekil 4.9 : Farklı oranlarda uyumlaştırıcı içeren % 3 Org-HNT dolgulu SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.

4.3 SEBS/Org-HNT ve SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerinin statik (tensil mekanik) ve dinamik mekanik özellikleri

4.3.1.1 Statik çekme mekanik testi

SEBS/Org-HNT ikili nanokompozitlerine ait statik çekme testi sonuçları Çizelge 4.2 de yer almaktadır. Hazırlanan SEBS/Org-HNT ikili nanokompozitlere ait elastik modül, çekme dayanımı, tokluk ve kopma uzaması değerleri saf SEBS ile karşılaştırıldığında daha yüksek bulunmuştur. Maksimum elastik modül değeri yaklaşık %387'lik artışla SEBS-3H kompozitinde elde edilirken maksimum tokluk değeri SEBS-5H kompozitinde elde edilmiştir. Org-HNT nanodolgunun 3 phr oranında kullanıldığında, SEBS-5H'a göre matris içinde daha homojen dağılmış olması (Şekil 4.7) ile SEBS matrisi daha etkin bir şekilde takviye etmesi ve bunun sonucunda kısıtlanmış moleküler hareketi nedeniyle elastik modül ve mukavemet değerlerinin geliştiği söylenebilir. Bununla birlikte kırılma sırasında nanotüplerin polimer matristen çıkmaları ("pull-out") (Şekil 4.7) kırılma sırasında fazladan enerji absorplanmasına katkıda bulunmuş olabilir. Hem kopma mukavemeti hem de kopma uzamasındaki gelişme tokluk değerlerini geliştirmiştir. Tokluk değeri kil miktarı ile

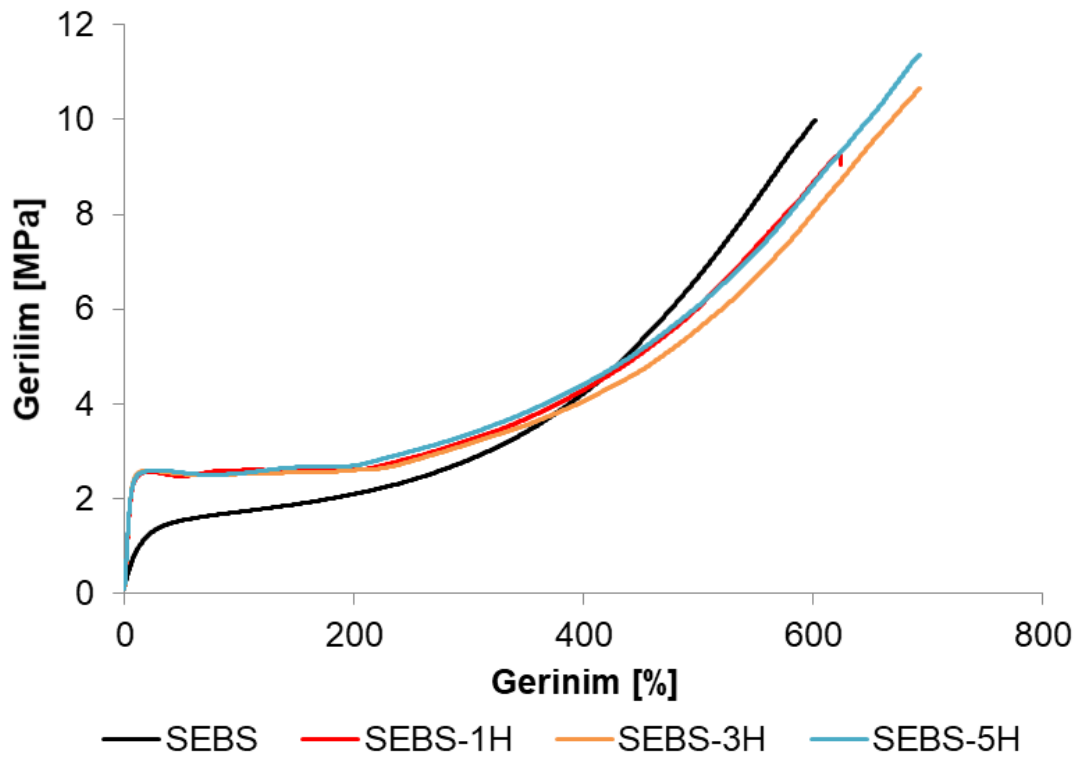
orantılı bir şekilde artarken, elastik modül değeri aynı şekilde gelişme göstermemiştir. SEBS-5H kompozitinde modül değeri SEBS-3H kompozitinin modül değerinden daha düşük bir değer sergilemiştir. Bu durum, Şekil 4.7’de açıkça görüldüğü üzere SEBS-5H nanokompozitinde HNT’lerin agregatlar şeklinde dağılmasına ve polimer matris-nanodolgu arayüzeyinin dolayısıyla etkileşimin, SEBS-3H nanokompozitine göre daha düşük olmasından kaynaklanabilir [46]. Üretilen ikili kompozisyonlar kendi aralarında kıyaslandığında tokluk-sertlik dengesinin SEBS-3H nanokompozitinde kurulduğu söylenebilir. SEBS/Org-HNT nanokompozitlerin gerilim-gerinim eğrileri Şekil ‘de verilmiştir.

Uyumlaştırıcı kullanımının SEBS/Org-HNT kompozitlerinin özelliklerine olan etkisini görmek için öncelikle sabit oranda SEBS-g-MA (10 phr) içeren SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT üçlü nanokompozitleri hazırlandı. Uyumlaştırıcı oranı sabit tutularak farklı oranlarda kil içeren SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT (1, 3, 5 phr) nanokompozitlerinin çekme mekanik özelliklerinin tamamında, saf SEBS’e göre gelişme olduğu görülmektedir. Üçlü nanokompozitlere ait elastik modül değerleri ikili nanokompozit muadilleriyle karşılaştırıldığında daha düşük değerlere sahiptir (Çizelge 4.2). Bu durum, daha düşük molekül ağırlığına ve %1 daha az striren içeriğine sahip SEBS-g-MA kullanımından kaynaklanmış olabilir. Bununla birlikte, SEBS/HNT oranına bağlı olarak uyumlaştırıcının phr şeklinde kullanımıyla kompozitlerdeki SEBS/kil oranı artmıştır ve bu durum elastik modülün azalmasına neden olmuş olabilir. Bununla birlikte, 3H-10SMA nanokompozitinde hem ikili hem de üçlü kompozisyonlara göre en yüksek çekme dayanımı, kopma uzaması ve tokluk değerleri elde edilmiştir. Sabit uyumlaştırıcı oranında (10 phr SEBS-g-MA) hazırlanan üçlü nanokompozitlerin gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4.11’de verilmiştir. Saf SEBS ile karşılaştırıldığında bu kompozisyonda sırasıyla kopma dayanımında yaklaşık %75 , kopma uzamasında %28 ve tokluk değerinde %103’lük artışlar bulunmuştur. Bu durum Org-HNT nanodolgunun uyumlaştırıcı üzerindeki polar maleik anhidrit ile olan etkileşimi sayesinde homojen dağılım sergilemesi (Şekil 4.7) ve en yüksek seviyede polimer matrisi takviye etmesinden kaynaklanmaktadır denilebilir. Diğer yandan aynı orandan uyumlaştırıcı içeren ancak daha yüksek miktarda HNT dolgusuna sahip 5H-10SMA kompozitinin modül, mekanik dayanım ve tokluk değerleri, 3H-10SMA nanokompozitine göre daha düşük bulunmuştur. Bu

sonuç, 5H-10SMA nanokompozitinde göreceli daha büyük HNT agregatlarına dayandırılabilir [46].

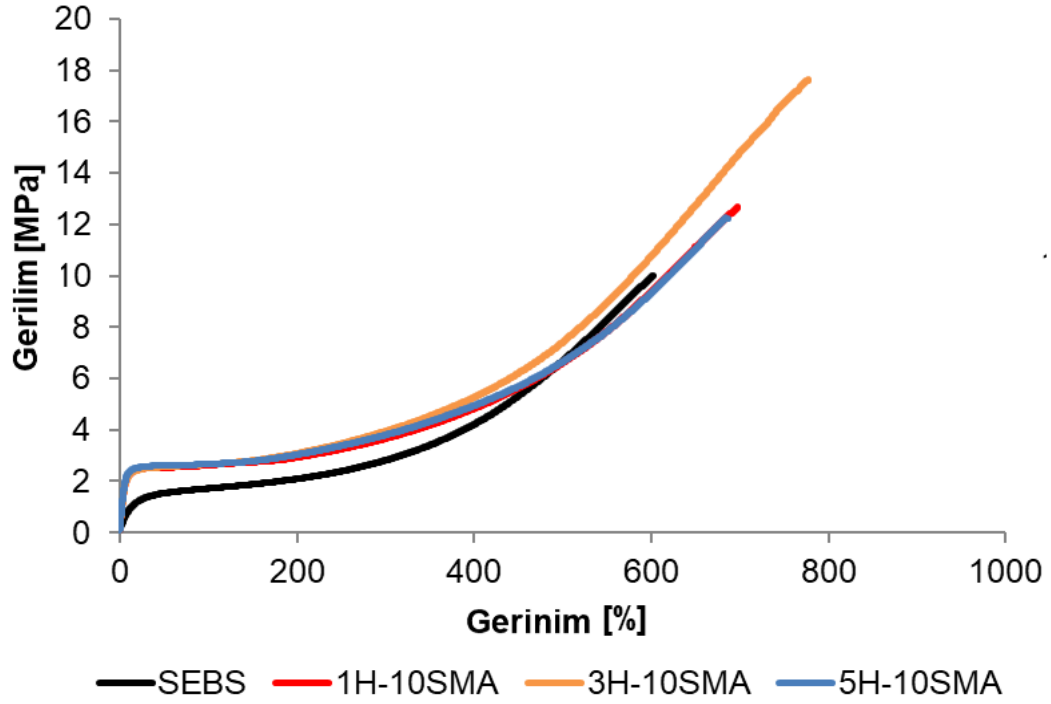
Çizelge 4.2 : SEBS, SEBS/Org-HNT ve sabit uyumlaştırıcı oranına (10 phr SEBS-g-MA) sahip SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerinin çekme mekanik özellikleri.

Mazleme	Elastik Modül E (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması ϵ_B (%)	Tokluk W_B (Nmm)
SEBS	9,99±0,86	9,76±0,31	597,30±30,96	4110,65±201,48
SEBS-1H	42,71±1,78	8,28±1,11	606,80±29,73	4237,59±148,25
SEBS-3H	48,64±3,54	10,30±1,10	676,97±30,47	5119,78±288,62
SEBS-5H	42,16±4,19	11,48±0,13	709,13±23,17	6011,78±111,18
1H-10SMA	38,49±3,0	13,61±0,82	721,46±22,28	6945,10±316,29
3H-10SMA	42,32±5,98	17,10±0,69	764,11±23,55	8368,68±221,64
5H-10SMA	40,60±4,87	12,41±0,27	691,83±24,58	5831,15±162,31



Şekil 4.10 : SEBS/Org-HNT ikili nanokompozitlerin gerilim-gerinim eğrileri

Sabit uyumlaştırıcı oranıyla elde edilen iyileştirilmiş özellikler kapsamında, 3 phr Org-HNT, optimum kil yükleme derecesi olarak seçilmiş ve bu kil miktarı sabit tutularak uyumlaştırıcı miktarının kompozit özelliklerine etkisini daha detaylı incelemek için farklı oranlarda SEBS-g-MA içeren nanokompozitler hazırlanmıştır.



Şekil 4.11 : Sabit uyumlaştırıcı oranında (10 phr SEBS-g-MA) hazırlanan SEBS üçlü nanokompozitlerin gerilim-gerinim eğrileri.

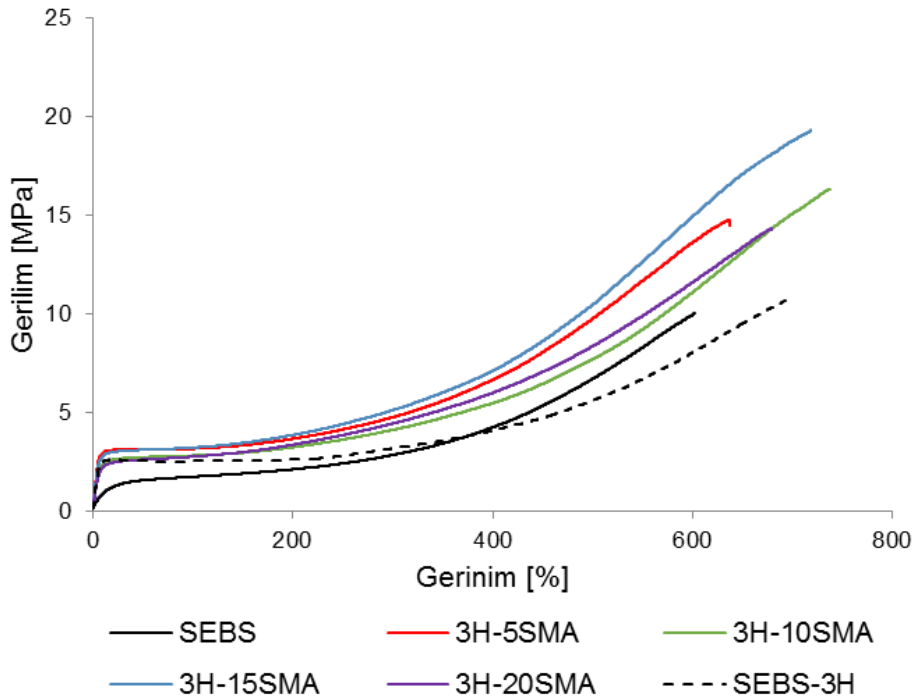
Çizelge 4.3’de sabit 3 phr Org-HNT ve değişen oranlarda uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlere ait statik çekme testi sonuçları verilmiştir. Sabit dolgu oranında (3 phr Org-HNT) ve farklı oranlarda uyumlaştırıcı içeren üçlü nanokompozitlerin gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4.11’de verilmiştir. Üretilen farklı oranlarda uyumlaştırıcı içeren bütün nanokompozitlere ait elastik modül, çekme dayanımı, kopma uzaması ve tokluk değerleri saf SEBS’le karşılaştırıldığında daha yüksektir. Elastik modül değerleri karşılaştırıldığında en yüksek değer 3H-5SMA kompozitinde en düşük değerin ise 3H-20SMA kompozitinde elde edilmiştir. Bu durum saf SEBS’e göre daha düşük molekül ağırlığına ve stiren oranına (daha düşük sertlik) sahip uyumlaştırıcı miktarının, kompozisyon içerisindeki miktarının artmasından kaynaklanmış olabilir. Bununla birlikte 3H-15SMA kompozisyonunda modül değeri 3H-5SMA ile karşılaştırılabilir düzeyde kalmakla birlikte çekme dayanımı ve tokluk değerlerinde saf SEBS’e göre sırasıyla yaklaşık %102 ve %116 artışlar elde edilmiştir. En yüksek tokluk ve kopma uzaması değerlerine 3H-20SMA nanokompoziti sahip olsa da bu kompozitin modül ve çekme dayanımı değerleri 3H-15SMA kompozitine göre daha yüksek oranda uyumlaştırıcı içermesinden dolayı daha düşük bulunmuştur. 3H-20SMA ile elde edilen mekanik dayanım ve modüldeki

düşüş, bu kompozitte gözlenen büyük nanotüp agregatların varlığına da dayandırılabilir (Şekil. 4.8).

Çekme testi sonuçları, SEBS termoplastik elastomerinin mekanik özelliklerinin sadece Org-HNT nanodolgu ile takviye edilerek geliştirilebileceği gibi SEBS-g-MA uyumlaştırıcısı kullanılması durumunda dolgu ve matris arasındaki etkileşimin daha da arttırılabileğini göstermiştir.

Çizelge 4.3 : SEBS ve 3 phr Org-NNT ve farklı oranlara uyumlaştırıcı içeren SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerinin statik mekanik özellikleri.

Mazleme	Elastik Modül E (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması ϵ_B (%)	Tokluk W_B (Nmm)
SEBS	9,99±0,86	9,76±0,31	597,30±30,96	4110,65±201,48
3H-5SMA	47,88±7,32	14,16±0,56	637,81±1,12	6445,93±161,49
3H-10SMA	42,32±5,98	17,10±0,69	764,11±23,55	8368,68±221,64
3H-15SMA	46,97±4,64	19,71±1,18	705,07±16,18	8868,82±252,77
3H-20SMA	30,29±0,40	16,19±0,32	769,15±17,47	9507,66±319,43



Şekil 4.12 : Sabit dolgu oranında (3 phr Org-HNT) VE farklı oranlarda uyumlaştırıcı içeren üçlü nanokompozitlerin gerilim-gerinim eğrileri.

4.3.1.2 Dinamik mekanik analiz

Saf SEBS, SEBS-3H ve 3 phr Org-HNT içeren üçlü nanokompozitlerin dinamik mekanik özellikleri, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak DMA cihazıyla incelenmiştir. Çizelde 4.4’de analize ait sonuçlar ve Şekil 4.13’de analize ait sönümleme parametresi ($\tan\delta$)-sıcaklık ve şekil 4.14’de depolama modülü (E')-sıcaklık grafikleri ve verilmiştir. SEBS termoplastik elastomerinin yumuşak bloğu olan etilen-butilen segmente ait camsı geçiş sıcaklığı bölgesindeki $\tan\delta$ değerleri, saf SEBS ile karşılaştırıldığında daha düşük bulunmuştur. Bu durum alifatik zincire sahip CTAB molekülü ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen HNT’lerin yine alifatik yapıya sahip etilen-butilen segmentle etkileşimi sonucu yumuşak segmenti takviye ederek zincir hareketlerini kısıtlaması ve sönümleme kabiliyetini azaltmasından kaynaklanmış olabilir [47, 48]. Bununla birlikte nanotüpün takviye etkisi nanokompozitlerin etilen-butilen fazının Tg bölgesinde sönümleme sıcaklık aralığının da daralmasına neden olmuştur. Nanokompozitlerin bu bölgedeki sönümleme değerleri kendi aralarında karşılaştırıldığında en düşük sönümleme değerleri SEBS-3H ikili ve 3H-5SMA üçlü kompozitleri sergilemektedir. Bu durum HNT’lerin birbirinden uzaklaşmaması sonucu polimer molekülleriyle etkileşiminin sınırlı olması ve kil-polimer arasındaki sürtünmelerin daha az olması sonucu mekanik enerjinin daha az ısı enerjisine dönüştürülebilmesinden kaynaklanmış olabilir. Bununla birlikte kompozitlerin düşük sıcaklıktaki $\tan$ delta pik maksimumların (camsı geçiş sıcaklıklarının) daha düşük sıcaklıklara kayması ise nanotüpler arasındaki sürtünmeler ve kauçuğumsu faza geçen EB molekülleri-kil sürtünmeleri sonucu oluşan ısı ile nanotüplere yakın bölgedeki moleküllerin daha erken segment hareketlerini gerçekleştirmesinden kaynaklanabilir [49, 50]. Bununla birlikte 3H-10SMA nanokompoziti, üçlü kompozitler arasında düşük sıcaklıklarda en geniş sönümleme sıcaklık aralığına ve en yüksek sönümleme parametresine sahiptir aynı kompozitin -50 °C deki depolama modül de bütün malzemeler arasında en yüksek değerdedir. Diğer yandan, SEBS-3H ikili kompozitin düşük sıcaklıktaki depolama modül değeri, saf SEBS’ göre daha düşük bir değer alırken, uyumlaştırıcı içeren bütün kompozitler saf SEBS ve SEBS-3H ikili kompozitine göre daha yüksek depolama modül değerine sahiptir (Çizelde 4.4). Bu durum nanodolgu ve matris arasındaki etkileşimin ve nanotüp dispersiyonunun uyumlaştırıcı etkisiyle geliştirilmesinden kaynaklanmaktadır denilebilir. Nanotüp yüzeylerinin ve hatta

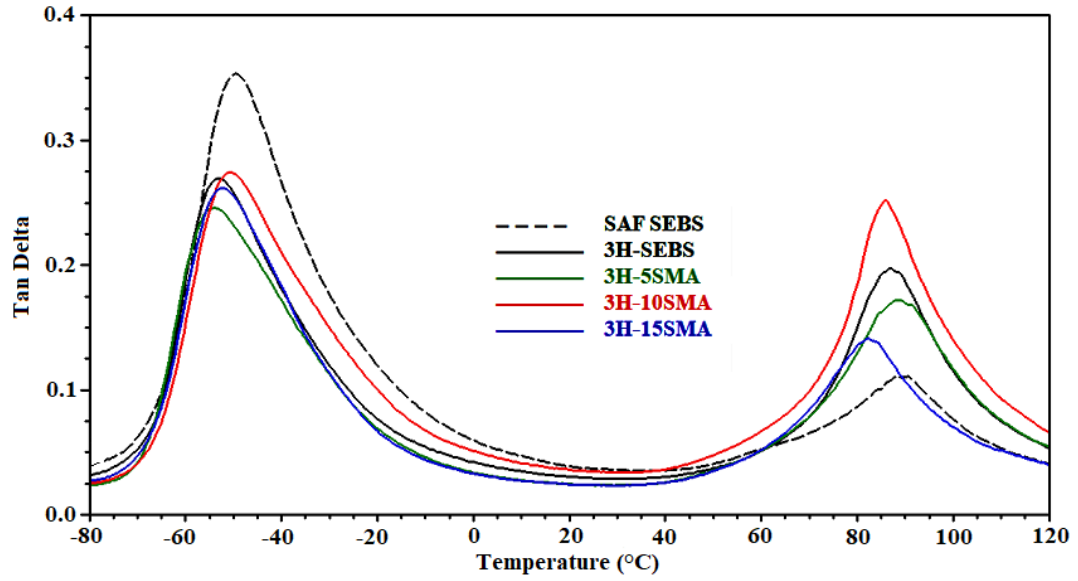
SEBS malzemesinde katkı maddesi olarak yer alan silika ile uyumlaştırıcının MA grubu ile muhtemel hidrojen bağı ve dipol-dipol etkileşimler modül değerini arttırmıştır denilebilir [45, 51].

3H10SMA nanokompoziti oda sıcaklığı ve PS bloğunun camsı geçiş bölgesini de kapsayan geniş bir aralıkta da en yüksek sönümlemeyi gerçekleştirmiştir. PS'in camsı geçiş bölgesinde bütün nanokompozitler saf SEBS'e göre daha yüksek sönümleme değerleri sergilemiştir. Bu durum, PS bloğunun da kauçuğumsu faza geçmeye başlaması ile HNT/SEBS ve HNT/SEBS-g-MA/ ve SEBS/SEBS-g-MA kil-polimer ve polimer-polimer etkileşimleri kaynaklı sürtünmeler ve HNT killeri arasındaki sürtünmelere ve bu nedenle daha çok mekanik enerjinin ısıya dönüşerek sönümlenmesine dayandırılabilir [49, 50]. PS fazının dinamik camsı geçiş sıcaklığındaki azalma da, saf SEBS den farklı olarak, kompozitlerde bahsedilen bu yüksek derecedeki sürtünmeden kaynaklı tan delta pikinin daha düşük sıcaklıklarda yükselmeye başlaması ile açıklanabilir. Ayrıca, bu bölgedeki sönümleme sıcaklık aralığı tüm kompozitlerde saf SEBS e göre daha geniştir ve iyi bir sönümleyici ("damper") performansını göstermektedir.

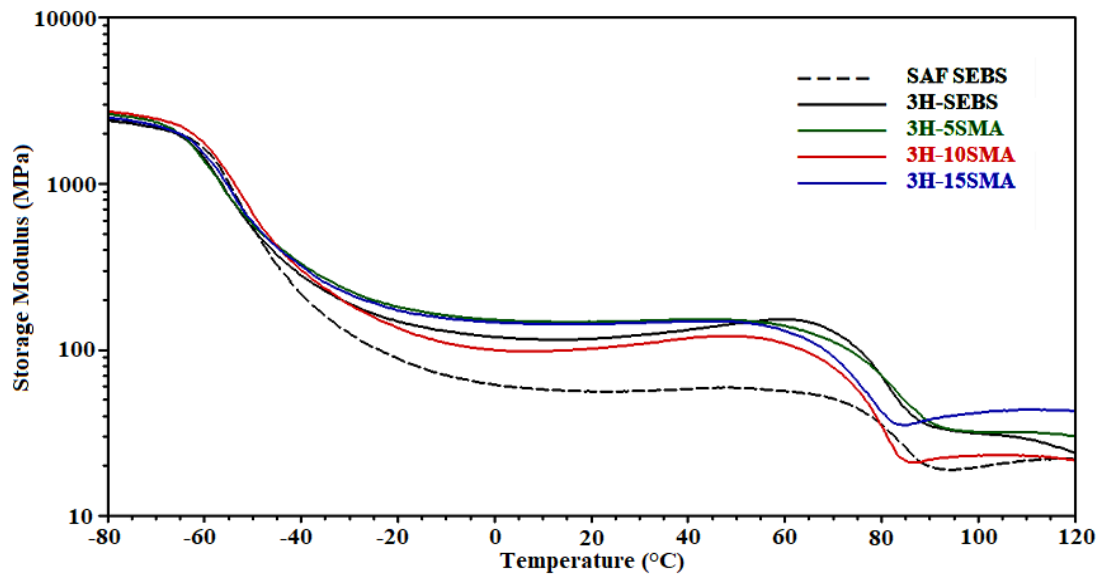
Kompozitlerin kullanım sıcaklığı olarak düşünebileceğimiz 25°C deki depolama modül değerleri saf SEBS' göre yaklaşık iki kat daha yüksek bulunmuştur (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.14). Artan depolama modülü değerleri statik çekme testi sonucunda elde edilen elastik modül değerleriyle de uyum içindedir (Çizelge 4.3). Org-HNT nanodolgununun polimer matrisi takviye etmesi neticesinde malzemenin elastik karakteri gelişmiştir. Bu bölgedeki sönümleme değerleri, saf SEBS'e göre, kompozitlerde bir miktar azalsa da, 3H-10SMA nanokompoziti için saf SEBS ile neredeyse aynıdır (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.14). Bu sonuç, SEBS elastomerinin uygulamada bilinen tokluk ve sönümleyici özelliğinin yanında deformasyona karşı direncinin de artmasını göstermektedir ki, projenin en önemli hedefine ulaşıldığının da kanıtıdır. Dinamik ve statik mekanik analiz sonuçları değerlendirildiğinde üretilen nanokompozitler arasında sertlik-tokluk dengesinin sağlayan optimum kompozitin 3H-10SMA nanokompoziti olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.4 : SEBS, SEBS-3H ve SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerinin dinamik mekanik analizleri.

MALZEME	$E'_{-50^{\circ}\text{C}}$ MPa	$T_{gEB}, ^{\circ}\text{C}$ ($\text{Tan}\delta_{\text{maks}}$)	$E'_{25^{\circ}\text{C}}$ MPa	$\text{Tan}\delta_{25^{\circ}\text{C}}$	$E'_{90^{\circ}\text{C}}$ MPa	$T_{gps}, ^{\circ}\text{C}$ ($\text{Tan}\delta_{\text{maks}}$)
SEBS	554.1	-50.00(0.35)	56.23	0.037	19.81	90.00(0.11)
SEBS-3H	534.3	-52.91(0.27)	119.30	0.029	35.10	87.07(0.20)
3H-5SMA	569.8	-53.93(0.25)	148.70	0.023	36.87	88.04(0.17)
3H-10SMA	663.2	-50.41(0.27)	104.70	0.035	21.86	85.65(0.25)
3H-15SMA	585.6	-52.51(0.26)	144.40	0.024	38.13	82.34(0.14)



Şekil 4.13 : SEBS ve SEBS nanokompozitlerinin tan delta-sıcaklık eğrileri.



Şekil 4.14 : SEBS ve SEBS nanokompozitlerinin depolama modülü-sıcaklık eğrileri.

4.4 SEBS, SEBS/Org-HNT ve SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT

nanokompozitlerinin termogravimetrik analizleri

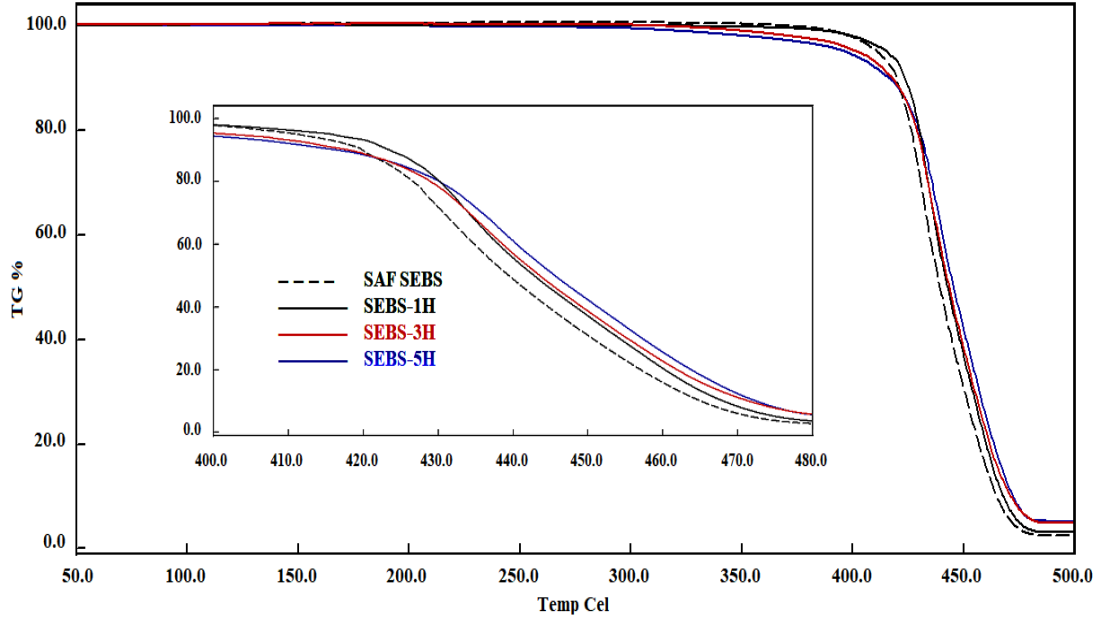
Hazırlanan nanokompozitlerin ısıl bozunma sıcaklıkları ve hızları termogravimetrik analiz yöntemiyle ve inert azot atmosferinde incelendi. Farklı miktarlarda Org-HNT ve SEBS-g-MA içeren SEBS/Org-HNT ve SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerinin saf SEBS ile karşılaştırmalı TGA termogramları Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de yer almaktadır. Çizelge 4.5’te analizlerden elde edilen sonuçlar verilmiştir. Hazırlanan nanokompozitler içinde SEBS-3H ve SEBS-5H nanokompozitlerinin ağırlığının %10’unu kaybettiği degradasyon başlangıç sıcaklık (T_{d10}) değeri Saf SEBS’e göre bir miktar daha düşüktür. Bu durum, nanotüplerin alifatik polimer molekülleri için katalitik etki yapması sonucu degradasyonu erken başlatmasından kaynaklanmış olabilir [38]. Her ne kadar ikili nanokompozitlerin başlangıç degradasyon sıcaklığı saf SEBS’e göre daha düşük bir değer olsa da, %50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık (T_{d50}), maksimum degradasyonun gerçekleştiği sıcaklık ve degradasyon hızı değerlerinde artan Org-HNT miktarıyla doğru orantılı iyileşme gözlemlenmiştir. Bu sonuç, uçucu degradasyon ürünlerinin nanotüpler tarafından engellenmesi sonucu kütle kaybını geciktirmesinden kaynaklanmış olabilir [52]. Bununla birlikte analiz sonucunda kalan kalıntı miktarının artması, HNT dolgusunun polimer matris için yanma geciktirici etkisini de doğrulamaktadır [53].

Çizelge 4.5 : SEBS ve SEBS/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozitlerinin termogravimetrik analizleri.

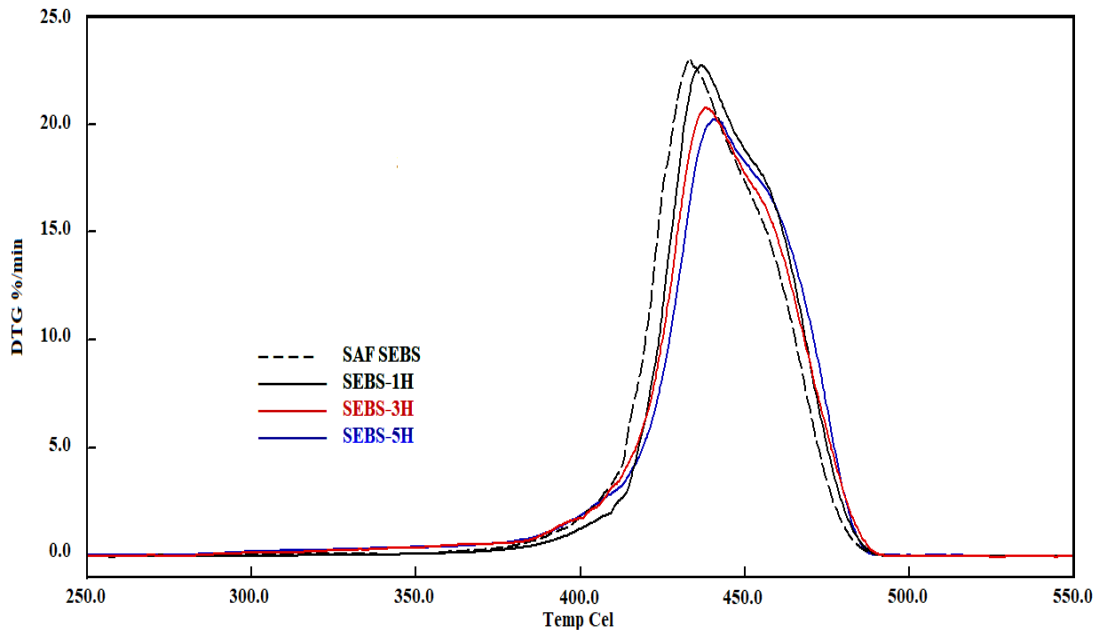
Malzeme	T_{d10} (°C)	T_{d50} (°C)	Kalıntı (%) 500 °C’de	Maks. deg. Hızı (%/dk) (Pik maks. sıcaklığı °C)
SEBS	419.7	439	2.8	23.05(433.2)
SEBS-1H	423.4	442.3	3.3	22.71(437)
SEBS-3H	416	443.3	5.2	20.75(438)
SEBS-5H	415	445.4	5.3	20.21(440.7)
3H-5SMA	428.6	450.6	10.7	23.58(452.7)
3H-10SMA	424.24	446.2	5.5	21.43(439.1)
3H-15SMA	429.6	448.4	7.4	24.6(439.7)

SEBS-g-MA uyumlaştırıcısı içeren nanokompozitlerin tamamı saf SEBS ve SEBS-3H ikili kompozitine göre daha yüksek T_{d10} , T_{d50} , kalıntı miktarı ve maksimum degradasyon sıcaklığı değerlerine sahiptir. Bu durum uyumlaştırıcı kullanımı ile HNT’lerin matris içerisinde daha iyi bir dispersiyon göstermesi sonucu uçucu

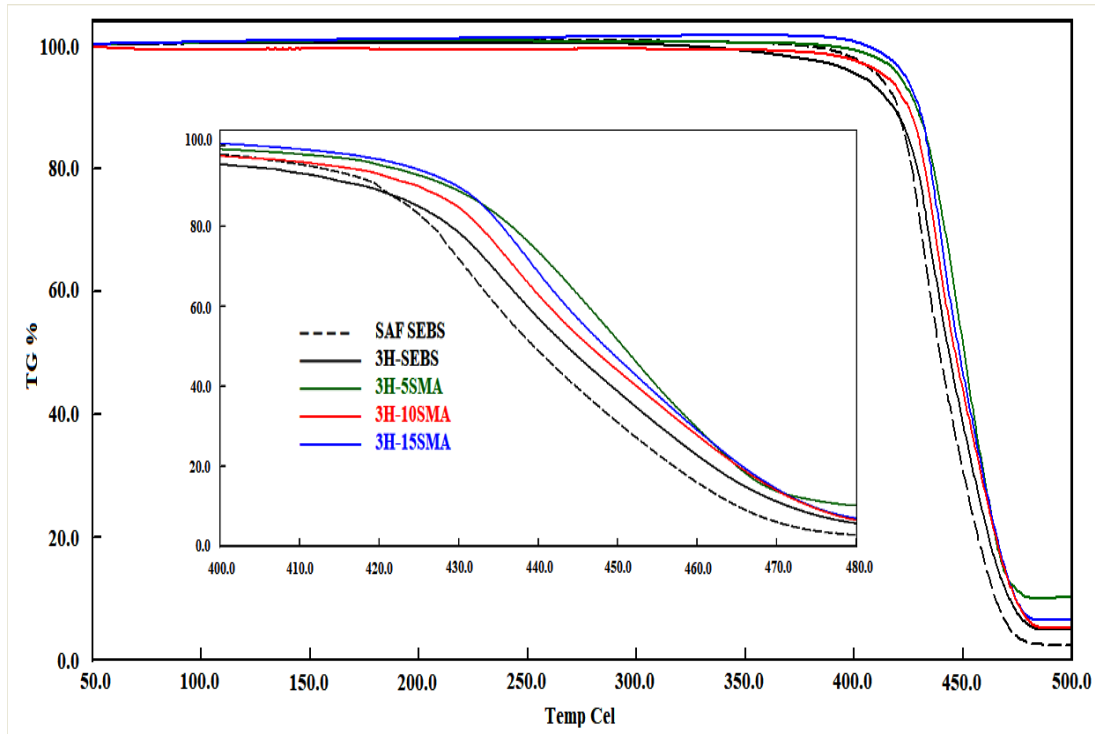
degradasyon ürünleri için kompozit içerisinde daha engebeli bir yol oluşturarak ısı bariyer özelliği göstermesi, bununla birlikte bu uçucu ürünlerin nanotüp lümenlerinde hapsolabilmesiyle açıklanabilir. SEBS-g-MA polimerinin ısı kararlılığının saf SEBS'e göre bir miktar daha iyi olması yine uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin hem saf SEBS'e hem de SEBS-3H ikili nanokompozitine göre iyi performans sergilemesine neden olmuştur denilebilir [38]



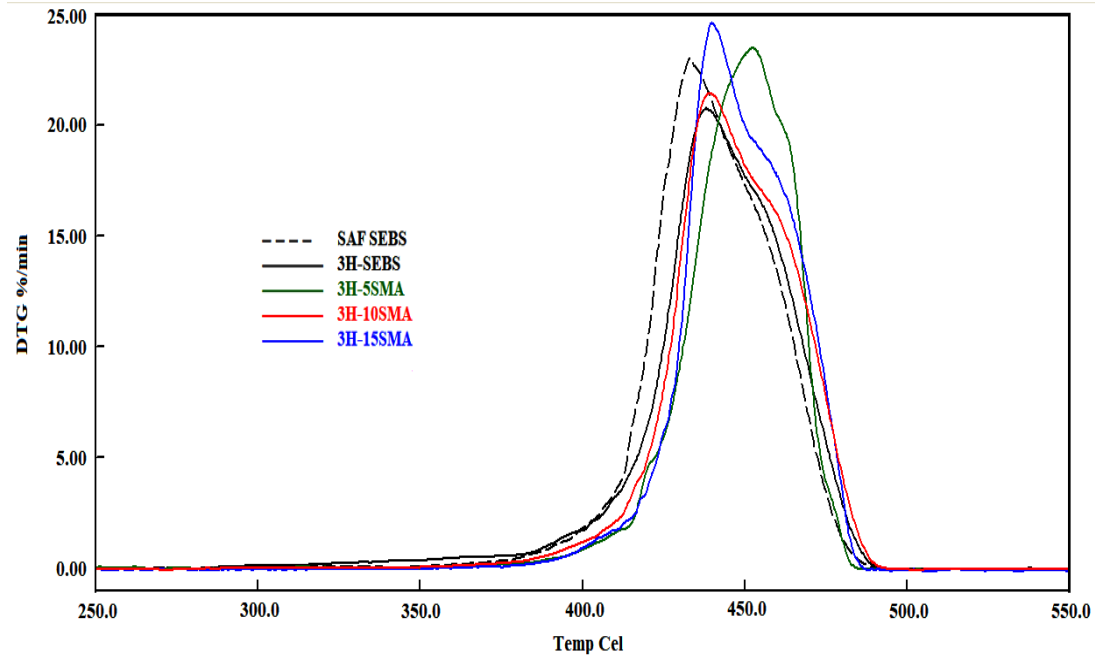
Şekil 4.15 : SEBS ve SEBS/Org-HNT ikili nanokompozitlerinin TGA termogramları.



Şekil 4.16 : SEBS ve SEBS/Org-HNT ikili nanokompozitlerinin türevsel TGA (DTG) termogramları.



Şekil 4.17 : SEBS ve SEBS nanokompozitlerinin TGA termogramları.



Şekil 4.18 : SEBS ve SEBS nanokompozitlerinin türevsel TGA (DTG) termogramları.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, HNT'nin organofilikleştirilmesi, CTAB tuzu ve kriyoskopik genişletme/modifikasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Saf HNT ve Org-HNT'nin TG, XRD ve SEM analiz sonuçları incelendiğinde, hem organofilik modifikasyonun gerçekleştiği hem de nanotüplerin birbirlerinden bir miktar uzaklaştırıldığı sonucuna varılabilir. SEBS matris içerisinde nanotüplerin dağılımı ve polimer matris-nanotüp etkileşiminin incelenmesi amacıyla farklı oranlarda Org-HNT içeren nanokompozitler hazırlandı. SEBS matrisin kütlesine göre 1,3 ve 5 phr oranlarında Org-HNT içeren nanokompozitlerin SEM sonuçlarına göre; 5 phr Org-HNT içeren nanokompozitte, görece diğer kompozitlerden daha büyük nanotüp agregatlar gözlemlendi. Sabit HNT dolgu oranı (3 phr) içeren farklı oranlarda uyumlaştırıcının kullanıldığı nanokompozitlerde ise 5, 10 ve 15 phr SEBS-g-MA kullanıldığında, nanotüplerin SEBS matris içinde homojen bir dağılım sergilediği görülmüştür. Farklı Org-HNT dolgulama oranlarında üretilen ikili nanokompozitlerin mekanik çekme dayanımı, kopmadaki uzama miktarı ve elastik modül ile tokluk değerinin, saf SEBS'e nazaran daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Nanotüp oranını 3 phr da sabit tutup, uyumlaştırıcı miktarı değiştirilerek hazırlanan kompozitlerin statik mekanik çekme testi sonuçları da saf SEBS'e göre daha yüksek, ikili kompozit muadilleriyle karşılaştırıldığında ise modül değerleri bir miktar düşük elde edilmiştir. 3 phr HNT ve 15 phr SEBS-g-MA kullanılan üçlü nanokompozitte maksimum statik mekanik performans sergilemiştir. Bu nanokompozit ile, saf SEBS'in tokluğu % 115, elastik modülü % 370 ve çekme dayanımı %102 artmıştır.

Dinamik mekanik analiz sonuçlarından uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin depolama modüllerinin saf SEBS ve SEBS-3H kompozitine göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. 3phr Org-HNT ve 10 phr SEBS-g-MA içeren SEBS üçlü nanokompozitinin düşük sıcaklıklarda en geniş sönümleme sıcaklık aralığına sahip olduğu görülmüştür. Hazırlanan bütün kompozitlerin 25 °C deki depolama modülleri saf SEBS polimerine nazaran % 100 artmıştır. Statik ve mekanik test sonuçları

karşılaştırılarak irdelendiğinde, 3phr Org-HNT ve 10 phr SEBS-g-MA içeren nanokompozitin sertlik-tokluk dengesinin sağlayan optimum kompozisyona sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

SEBS-g-MA katkılı nanokompozitlerin ısı kararlılıkları saf SEBS mazlemesine göre daha yüksektir ve T_{d10} , T_{d50} , kalıntı miktarı ve maksimum degradasyon sıcaklığı değerleri artış göstermiştir.

6. KAYNAKÇA

- [1] Jiri George Drobny, 2013: Handbook of Thermoplastic Elastomers. Elsevier p[^]pp 175-186.
- [2] Adel Zaki El-Sonbati, 2012: Thermoplastic Elastomers. InTech, p[^]pp 137-153.
- [3] A.N.Wilkinson, L.Laugel, M.L.Clemens, V.M.Harding, and M.Marin. (1999) Phase Structure in Polypropylene/PA6/SEBS Blends, Polymer.
- [4] A. K. Gupta, and S. N. Purwar. (1984) Crystallization of PP in PP/SEBS Blends and Its Correlation With Tensile Properties, Journal of Applied Polymer Science.
- [5] C. R. Lindsey, D. R. Paul, and J. W. Barlow. (1981) Mechanical properties of HDPE–PS–SEBS blends, Journal of Applied Polymer Science.
- [6] Xiaoyan Li, Jian Yang, Xiaoqing Zhou, Qian Wei, Jun Li, Biwei Qiu, Katharina Wunderlich, and Xia Wang. (2018) Effect of Compatibilizer on Morphology, Rheology and Properties of SEBS/clay Nanocomposites, Polymer Testing.
- [7] W. S. Chow, and S. S. Neoh. (2009) Mechanical, Morphological and Thermal Properties of Polycarbonate/SEBS-G-MA/Montmorillonite Nanocomposites, Polymer-Plastics Technology and Engineering.
- [8] Sonia Zulfiqar, Zahoor Ahmad, Muhammad Ishaq, Shaukat Saeed, and Muhammad Ilyas Sarwar. (2006) Thermal and Mechanical Properties of SEBS-g-MA Based Inorganic Composite Materials.
- [9] Damien M. Marquis, Éric Guillaume, and Carine Chivas-Joly, 2011: Properties of Nanofillers in Polymer. In *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*, IntechOpen, pp 261-282.
- [10] Mingliang Du, Baochun Guo, and Demin Jia. (2006) Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene), European Polymer Journal Vol. 42, pp 1362-1369.
- [11] Zhi-Xin Jia, Yuan-Fang Luo, Shu-Yan Yang, Bao-Chun Guo, Ming-Liang Du, and De-Min Jia. (2009) Morphology, Interfacial Interaction And Properties Of Styrene-Butadiene Rubber/Modified Halloysite Nanotube Nanocomposites, Chinese Journal of Polymer Science Vol. 27, pp 857-864.
- [12] Ravindra Kamble, Manasi Ghag, Sheetal Gaikawad, and Bijoy Kumar Panda. (2012) Halloysite Nanotubes and Applications: A Review, Journal of Advanced Scientific Research Vol. 3, pp 25-29.
- [13] Mingxian Liu, Zhixin Jia, Demin Jia, and Changren Zhou. (2014) Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite, Progress in Polymer Science Vol. 29, pp 1498-1525.

- [14] Yongho Joo, Yangjun Jeon, Sang Uck Lee, Jae Hyun Sim, Jungju Ryu, Sungyoung Lee, Hoik Lee, and Daewon Sohn. (2012) Aggregation and Stabilization of Carboxylic Acid Functionalized Halloysite Nanotubes (HNT-COOH), *The Journal of Physical Chemistry C* Vol. 116, pp 18230-18235.
- [15] Prakash Krishnaiah, Chantara Thevy Ratnam, and Sivakumar Manickam. (2016) Development of silane grafted halloysite nanotube reinforced polylactide nanocomposites for the enhancement of mechanical, thermal and dynamic-mechanical properties, *Applied Clay Science* Vol. 135, pp 583-595.
- [16] Peng Yuan, Daoyong Tan, and Faïza Annabi-Bergaya. (2015) Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects, *Applied Clay Science* Vol. 112-113, pp 75-93.
- [17] Anand Narayanan A G. 2016 Studies on Halloysite Nanotubes(HNT) Natural Rubber Nanocomposites for Mechanical, Thermal and Wear Properties. In *Polymer Technology*, B.S.Abdur Rahman University, India.
- [18] D.C.O. Marney, L.J. Russell, D.Y. Wu, T. Nguyen, D. Cramm, N. Rigopoulos, N. Wright, and M. Greaves. (2008) The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for ny, *Polymer Degradation and Stability* Vol. 93, pp 1971–1978.
- [19] Weng on Yah, Hang Xu, Hiroe Soejima, Wei Ma, Yuri Lvov, and Atsushi Takahara. (2012) Biomimetic Dopamine Derivative for Selective Polymer Modification of Halloysite Nanotube Lumen, *Journal of The American Chemical Society* Vol. 134, pp 12134-12137.
- [20] Garima Mittal, Vivek Dhand, Kyong Yop Rhee, Soo-Jin Park, and Wi Ro Lee. (2014) A Review on Carbon Nanotubes and Graphene as Fillers in Reinforced Polymer Nanocomposites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- [21] Masami Okamoto, 2004: Polymer/Clay Nanocomposites. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers. Vol. 8, pp 791–843.
- [22] S Anandhan, and S Bandyopadhyay, 2011: Polymer nanocomposites: from synthesis to applications. In *Nanocomposites and polymers with analytical methods*, InTech.
- [23] X Kormmann. 2000 Synthesis and Characterization of Termoset – Clay Nanocomposites. *Polymer Engineering* Lulea University of Technology Lulea Sweden.
- [24] Xu R, Manias E, Snyder Aj, and Runt J. (2001) New biomedical poly(urethane urea)-layered silicate nanocomposites, *Macromolecules* Vol., 34, pp 337-339.
- [25] S Pavlidou, and Cd Papaspyrides. (2008) A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science* Vol. 33, pp 1119-1198.
- [26] Abdullah Al-Shahrani, Ihsan Taie, Aziz Fihri, and Gasan Alabedi, 2018: Polymer-Clay Nanocomposites for Corrosion Protection. In *Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications*, IntechOpen, pp 61-79.

- [27] Zhaohui Tong. 2007 Water-based suspension of polymer nanocomposite prepared via miniemulsion polymerization. In School of Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology.
- [28] Khoulood Jlassi, Igor Krupa, and Mohamed M. Chehimi, 2017: Overview Clay Preparation, Properties, Modification. In *Clay-Polymer Nanocomposites*, Elsevier.
- [29] Q. H. Zeng, A. B. Yu, G. Q. (Max) Lu, and D. R. Paul. (2005) Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development, Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 5, pp 1575-1592.
- [30] Kholoud Jlassi, Mohammed M. Chehimi, and Sabu Thomas, 2017: Clay-Polymer Nanocomposites. Elsevier, Netherland, pp 414-418.
- [31] Paul Gabbott, 2008: Principles and Applications of Thermal Analysis. Blackwell, United Kingdom, pp 87-104.
- [32] S.-M. Lai, and C.-M. Chen. (2007) Preparation, Structure, and Properties of styrene–ethylene–butylene–styrene block copolymer/clay Nanocomposites: Part III. Effectiveness of Compatibilizers, Macromolecular Nanotechnology.
- [33] Wen-Chich Chen, Sun-Mou Lai, and Chun-Ming Chen. (2007) Preparation and Properties of styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/clay Nanocomposites: I.Effect of Clay Content and Compatibilizer Types, Polymer International.
- [34] Young-Wook Chang, Jae-Yong Shin, and Sung Hun Ryu. (2004) Preparation and Properties of styrene–ethylene/butylene–styrene(SEBS)–clay Hybrids, Polymer International.
- [35] A. Leszczynska, J. Njuguna, K. Pielichowski, and J.R. Banerjee. (2006) Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes, Elsevier Vol. 454, pp 1-22.
- [36] Ayesha Kausar. (2017) Review on Polymer/Halloysite Nanotube Nanocomposite, Polymer-Plastics Technology and Engineering.
- [37] Cesar A. G. Beatrice, Marcia C. Branciforti, Rosa M. V. Alves, and Rosario E. S. Bretas. (2010) Rheological, mechanical, optical, and transport properties of blown films of polyamide 6/residual monomer/montmorillonite nanocomposites, Journal of Applied Polymer Science Vol. 116, pp 3581-3592.
- [38] Emre Tekay. 2018 SEBS Esaslı Termoplastik Elastomer ile Uyumlaştırılmış ve Nanokil Takviyeli Propilen Nanokompozitlerin Üretimi. In Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı, pp 56-57, Yalova Üniversitesi, Yalova.
- [39] Yi He, Wei Xu, Ran Tang, Chunli Zhang, and Qiangbin Yang. (2015) pH-Responsive nanovalves based on encapsulated halloysite for the controlled release of a corrosion inhibitor in epoxy coatin, Royal Society of Chemistry Vol. 5, p 90661.
- [40] Rapra Technology Ltd, 1998: The Synthetic Elastomer Sourcebook. 1 ed.
- [41] Url-1. <https://www.aerosil.com/product/aerosil/en/industries/plastics-thermoplastics/>

- [42] Shiqiang Deng, Jianing Zhang, and Lin Ye. (2009) Halloysite–epoxy nanocomposites with improved particle dispersion through ball mill homogenisation and chemical treatments, *Composites Science and Technology* Vol. 69, pp 2497-2505.
- [43] Yueping Ye, Haibin Chen, Jingshen Wu, and Lin Ye. (2007) High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes, *Polymer* Vol. 48, pp 6426-6433.
- [44] Nuri Ain Jamaludin, Azman Hassan, Ibrahim Mohammad Inuwa, and Norhayani Othman. (2015) Mechanical and thermal properties of SEBS-g-MA compatibilized halloysite nanotubes reinforced polyethylene terephthalate/polycarbonate/nanocomposites., *J Appl Polym Sci* Vol. 132, pp 42608 (42601–42610).
- [45] Pooria Pاسبakhsh, H. Ismail, M.N. Ahmad Fauzi, and A. Abubakar. (2009) Influence of maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (MAH-g-EPDM) on the properties of EPDM nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes. , *Polymer Testing* Vol. 28, pp 548-559.
- [46] Subramanian Balakrishnan, P. Start, Dharmaraj Raghavan, and Steven D Hudson. (2005) The influence of clay and elastomer concentration on the morphology and fracture energy of preformed acrylic rubber dispersed clay filled epoxy nanocomposites, *Polymer* Vol. 46, pp 11255-11255.
- [47] Scheyla Kuester, Claudia Merlini, Guilherme M.O. Barra, Jose Carlos Ferreira Jr., Alessandra Lucas, Ana Cristina De Souza, and Bluma G. Soares. (2015) Processing and characterization of conductive composites based on poly(styrene-b-ethylene-ran-butylene-b-styrene) (SEBS) and carbon additives: A comparative study of expanded graphite and carbon black, *Composites Part B* Vol. 84, pp 236-247.
- [48] Tanmoy Rath, and Yongjin Li. (2011) Nanocomposites based on polystyrene-b-poly(ethylene-r-butylene)-b-polystyrene and exfoliated graphite nanoplates: Effect of nanoplatelet loading on morphology and mechanical properties, *Composites Part A* Vol. 42, pp 1995-2002.
- [49] Huang Weibo, and Zhan Fengchang. (1993) Studies on the dynamic mechanical and vibration damping properties of polyether urethane and epoxy composites. , *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 50, pp 277–283.
- [50] Kusmono, Z.A. Mohd Ishak, W.S. Chow, T. Takeichi, and Rochmadi. (2008) Compatibilizing effect of SEBS-g-MA on the mechanical properties of different types of OMMT filled polyamide 6, *Composites* Vol. 39, pp 1802-1814.
- [51] Nurul Ain Jamaludin, Ibrahim Mohammad Inuwa, Azman Hassan, Norhayani Othman, and Mohammed Jawaid. (2015) Mechanical and thermal properties of SEBS-g-MA compatibilized halloysite nanotubes reinforced polyethylene terephthalate/polycarbonate/nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 42608, pp 1-10.
- [52] C. Liu¹, Y. F. Luo, Z. X. Jia, B. C. Zhong, S. Q. Li, B. C. Guo, and D. M. Jia. (2011) Enhancement of Mechanical Properties of Poly(vinyl chloride) with

Polymethyl methacrylate-grafted Halloysite Nanotube, *Express Polymer Letters* Vol. 5, pp 591-603.

- [53] Gibin George, M Selvakumar, Arunjunairaj Mahendran, and S Anandhan. (2015) Structure–property relationship of halloysite nanotubes/ethylene–vinyl acetate–carbon monoxide terpolymer nanocomposites, *Thermoplastic Composite Material*, pp 1-20.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Nazlı ARMAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Bursa / 1993

E-Posta: nazliarmann@gmail.com

Lisans: Yalova Üniversitesi, Polimer Mühendisliği (2011-2016)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

▪ **Arman N., Tekay E., Şen S., 2019:** Halloysite Reinforced SEBS Based Nanocomposites: Effect of SEBS-g-MA Compatibilizer. *International Congress – Materials Science Mechanical and Automotive Engineering and Technology*, June 21-23, 2019 Cappadocia, Turkey (Poster presentation).