

**STİREN-ETİLEN/BUTİLEN-STİREN BLOK
KOPOLİMERİ ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN
HAZIRLANMASI VE MODİFİKASYONU**

**PREPARATION AND MODIFICATION OF
NANOCOMPOSITES BASED ON STYRENE-
ETHYLENE/BUTYLENE-STYRENE BLOCK
COPOLYMER**

Tahsin ÇAĞLAYAN

Prof. Dr. Olgun GÜVEN
Tez Danışmanı

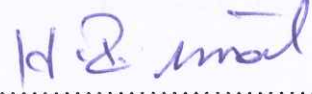
Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
DOKTORA TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2019

Tahsin ÇAĞLAYAN' ın hazırladığı **"Stiren-Etilen/Butilen-Stiren Blok Kopolimeri Esaslı Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Modifikasyonu"** adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'**nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

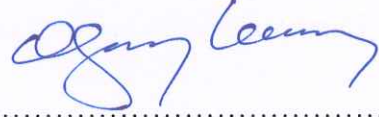
Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

Başkan



Prof. Dr. Olgun GÜVEN

Danışman



Prof. Dr. Pınar AKKAŐ KAVAKLI

Üye



Prof. Dr. Cevdet KAYNAK

Üye



Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak / / tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. MenemŐe GÜMÜŐDERELİOĐLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

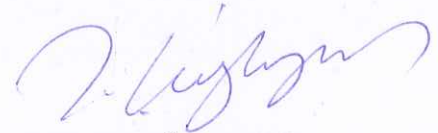
ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere ve normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum tüm eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

08/02/2019



Tahsin ÇAĞLAYAN

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI


Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

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

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan "*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi Ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu geçici kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

08/02/2019


Tahsin ÇAĞLAYAN

ÖZET

STİREN-ETİLEN/BUTİLEN-STİREN BLOK KOPOLİMERİ ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE MODİFİKASYONU

Tahsin ÇAĞLAYAN

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Olgun GÜVEN

Şubat 2019, 107 Sayfa

Son yıllarda termoset kauçukların yerine stirenik termoplastik elastomerlerin kullanımında artışlar gözlenmektedir. Termoplastik elastomerler (TPE) termoplastik polimerler gibi erime sıcaklıklarına sahip oldukları için işlenebilen, geri dönüştürülebilen kauçuk benzeri malzemeler olarak tanımlanmıştır. Vulkanizasyon sonucu elde edilmiş kauçuklarda işlenebilme ve geri dönüşüm gibi durumlar söz konusu değildir.

Bu tez çalışmasının amacı katyonik monomerler kullanarak modifiye edilen killerle hazırlanan stiren-etilen/butilen-stiren (SEBS) blok kopolimeri esaslı kompozit malzemelerin elde edilmesi ve modifiye katkı malzemelerinin polimere kazandırdığı özelliklerin incelenmesidir. Ayrıca ticari modifiye killerle hazırlanan kompozit malzemeler ile deneysel olarak modifiye edilen killerle hazırlanan kompozit malzemelerin karşılaştırılması yapılarak bizim modifiye ettiğimiz killerin kullanılabilirliğinin incelenmesidir.

SEBS blok kopolimerinin tek başına işlenmesi zor olduğu için polipropilen (PP) ve parafinik yağ (PY) ile karışımları hazırlanarak işlenebilirliği arttırılmıştır. Öncelikle farklı oranlarda SEBS/PP/PY karışımları hazırlanmıştır. Bu karışımların mekanik test sonuçlarına göre en uygun oran belirlenerek çalışmanın devamında kullanılacak ana matrikse karar verilmiştir. Ana matriksin farklı modifiye killer ile karışımları hazırlanmış ve katkı malzemelerinin matriks üzerindeki mekanik ve termal özelliklerine olan etkileri

gözlemlenmiştir. Elde edilen bütün karışımlar çift vidalı karıştırıcı kullanılarak eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır.

Hazırlanan kompozit malzemelerde polimer olarak kütlece %32 stiren içeren SEBS blok kopolimeri ve işlenebilirliği arttırmak için PP ve PY kullanılmıştır. Katkı malzemesi olarak saf kil montmorillonit (MMT), ticari modifiye killer ve katyonik monomerler ile modifiye edilen killer kullanılmıştır. İlk olarak MMT su varlığında katyonik monomerler [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür (METMAC) ve [3-(metakrioloamino)-propil]-trimetilamonyum klorür (MPTMAC) ile etkileştirilmiş ve iyon değiştirme reaksiyonu sonucunda monomerlerin kilin tabakaları arasına yerleşmesi sağlanmıştır. Daha sonra bu karışımlar başlatıcı varlığında termal polimerizasyon yöntemiyle farklı sürelerde polimerleştirilerek tabakalı yapının modifikasyonu yapılmıştır. Yapılan X-ışını kırınımı (XRD) analizi sonucunda Bragg eşitliğiyle tabakalar arası mesafeler hesaplanmıştır.

Hazırlanan kompozit malzemelerin yapısal karakterizasyonu XRD ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile yapılmıştır. XRD ile modifiye edilmiş tabakalı yapının polimer matriks içerisindeki dağılımı incelenmiş ve tabakalar arası mesafeleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ticari modifiye killer ile hazırlanan örneklerin aralanmış tabakalı (intercalated) yapıya, katyonik monomerler ile modifiye edilen killer ile hazırlanan örneklerin ise hem aralanmış tabakalı yapıya hem de yapraklanmış (exfoliated) yapıya sahip oldukları görülmüştür. Bu sonuçlar TEM analizinden elde edilen görüntüler ile desteklenmiştir. Kilin matriks içerisinde dağılması sonucu polimerin serbest hacim boşluklarında meydana gelen değişim PALS ölçümleriyle incelenmiştir. Sonuçlara göre matriks ile modifiye kil tabakaları arasındaki etkileşimlerin artmasıyla daha sıkı (compact) bir yapı oluşmakta ve boşluk hacimlerinde azalmalar görülmektedir.

Hazırlanan malzemelerin mekanik testleri yapılarak katkı malzemesinin SEBS blok kopolimerine olan etkisi incelenmiştir. Sonuçlara göre deneysel olarak modifiye edilen killerle hazırlanan kompozit örneklerin mekanik değerlerinin ticari modifiye killerle hazırlanan örneklere göre daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Aynı örneklerin termal davranışları incelendiğinde, modifiye edilmiş kil katkılı malzemelerin bozunmalarının daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Stiren-etilen/butilen-stiren (SEBS), montmorillonit, nanokompozit, mekanik test, TEM, XRD, PALS.

ABSTRACT

PREPARATION AND MODIFICATION OF NANOCOMPOSITES BASED ON STYRENE-ETHYLENE/BUTYLENE-STYRENE BLOCK COPOLYMER

Tahsin ÇAĞLAYAN

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Olgun GÜVEN

February 2019, 107 Pages

In recent years, increases are observed the use of thermoplastic elastomers instead of thermoset rubbers. Thermoplastic elastomers (TPE) are defined as rubber like materials which can be processed and recyclable, because they have melting points like thermoplastic polymers. Processability and recyclable is not possible for rubbers which obtained as a result of vulcanization.

The aim of this study is to investigate the properties of polymers which gained by using modified additives and obtained styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) block copolymer based composite materials which are prepared with modified clays using cationic monomers. Also, it is investigated to availability of our modified clay by comparison composite materials which are prepared by commercial modified clays according to the composite materials which are prepared by our modified clays.

Since the SEBS block copolymer is difficult to process alone, it is possible to prepare the blends with polypropylene (PP) and paraffinic oil (PO) to improve the processability. Firstly, SEBS/PP/PO mixtures were prepared in different ratios. According to the mechanical test results of these mixtures, the most appropriate ratio was determined and the main matrix to be used in the continuation of the study was decided. Mixtures of the master matrix with different modified clays were prepared and their effects on the

mechanical and thermal properties of the additives were observed. All mixtures were prepared by melt blending method using twin screw mixer.

SEBS block copolymer containing 32% by mass of styrene were used as polymer, PP and oil were used to increase the processability in the prepared composite materials. Pure clay montmorillonite (MMT), commercial modified clays and modified clays which are prepared by cationic monomers were used as additives. Firstly, MMT was interacted with [2- (methacryloxy) ethyl] -trimethylammonium chloride (METMAC) and [3- (methacryloamino) -propyl] -trimethylammonium chloride (MPTMAC) in the presence of water and the monomers were deposited between the layers of the clay as a result of the ion exchange reaction. Then, these mixtures were polymerized at different times by thermal polymerization method in the presence of initiator to provide modification of the layered structure. As a result of X-ray diffraction (XRD) analysis, the distances between the layers were calculated by using Bragg equation.

The structural characterization of the prepared composite materials was done by XRD and transmission electron microscope (TEM). The distribution of modified layered structure was investigated with XRD in the polymer matrix and the distances between the layers were calculated. According to the obtained results, the samples prepared with commercially modified clays are intercalated structure, the samples prepared with modified clays using cationic monomers were found to have both intercalated structure and exfoliated structure. These results were supported by images obtained from TEM analysis. The change in the free volume holes of the polymer as a result of the distribution of the clay within the matrix was investigated by PALS measurements. According to the results, more compact structure were formed and decreasing were seen in the free volume holes with increasing interaction between matrix and modified clay layers.

The effect of the additives on SEBS block copolymer was investigated by performing mechanical test of prepared materials. According to the results, the mechanical values of the composite samples prepared by our modified clays were found to give better results than the samples prepared with commercial modified clays. When the thermal behavior of the same samples were examined, the degradation of the modified clay doped materials was obtained at higher temperatures.

Keywords: Styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS), montmorillonite, nanocomposite, mechanical test, TEM, XRD, PALS.

TEŞEKKÜR

Öncelikle, tüm tez çalışmam boyunca her zaman yol gösterici olan ve desteğini esirgemeyen danışmanım ve değerli hocam Prof. Dr. Olgun GÜVEN'e sonsuz sabrı, anlayışı ve emekleri için teşekkür etmek istiyorum.

Reometre ölçümlerindeki katkılarından dolayı Prof. Dr. Murat ŞEN'e;

Çalışmalarım sürecinde beni her zaman destekleyen ve yardımını hiçbir zaman esirgemeyen çok sevdiğim meslektaşım ve ablam Dr. Öğr. Üyesi Meshude AKBULUT SÖYLEMEZ'e;

XRD çalışmalarındaki katkılarından dolayı Prof. Dr. Abidin TEMEL ve teknisyen Gülay KILIÇ'a;

Çalışmalarım süresince manevi olarak destek veren başta Doç. Dr. Murat BARSBAY, Dr. Feyza KIRAÇ, Dr. S.Duygu SUTEKİN ve grubumuz üyelerine;

İyi-kötü günümde yanımda olan, desteğini esirgemeyen arkadaşlarım Recep ÜZEK, Okan İÇTEN, Serhat TİLKİ ve Demet ÖZER'e;

Hayatım boyunca yanımda olamasalar da desteklerini esirgemeyen canımdan çok sevdiğim annem ve aileme;

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi çalışma dönemim boyunca desteği ve sabrıyla yanımda olan çok sevdiğim sevgili eşim Esmâ ÇAĞLAYAN'a;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER.....	viii
ŞEKİLLER.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Plastikler.....	3
2.3. Termoplastik Elastomerler.....	4
2.3.1. Termoplastik Elastomerlerin Sınıflandırılması.....	6
2.3.2. Stirenik Tabanlı Termoplastik Elastomerler.....	7
2.4. Polimerik Kompozitler.....	13
2.5. Katkı Malzemesi Olarak Nanodolguların Hazırlanması.....	15
2.5.1. Montmorillonitin Yapısı.....	15
2.5.2 Montmorillonitin Modifikasyonu.....	17
2.6. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması.....	19
2.6.1. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Yapısı.....	19
2.7. Polimer/Kil Nanokompozit Sentez Yöntemleri.....	22
2.7.1. Yerinde (In-situ) Polimerizasyon Yöntemi.....	22
2.7.2. Çözeltide Harmanlama Yöntemi.....	23
2.7.3. Eriyik Harmanlama Yöntemi.....	24
2.8. Nanokompozit Yapıların Karakterizasyonu.....	25
2.9. SEBS Kompozit Çalışmaları.....	27
3. DENEYSEL KISIM.....	29
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	29
3.3. Yöntem.....	30
3.3.1. Montmorillonitin Modifikasyonu.....	30
3.3.2. Karışımların Hazırlanması.....	31
3.4. Deneysel Ölçümler.....	34
3.4.1. ATR-FTIR Ölçümleri.....	34
3.4.2. Mekanik Test Ölçümleri.....	34

3.4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri.....	34
3.4.4. X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri.....	34
3.4.5. Geçirimli Elektron Mikraskobu (TEM) Ölçümleri	35
3.4.6. Pozitron Yok Olma Ömrü Spektroskopisi (PALS) Ölçümleri.....	35
3.4.7. Eriyik Akış Hızı Ölçümleri.....	36
3.4.8. Reometre Ölçümleri.....	36
3.4.9. Sertlik Testi	37
3.4.10. Aşınma Testi Ölçümü	37
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	39
4.1. Montmorillonit'in Modifikasyonu	39
4.2. Mekanik Test Sonuçları.....	41
4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları	58
4.4. X-Işını Kırınımı (XRD) Sonuçları	67
4.5. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Sonuçları.....	73
4.6. Pozitron Yok Olma Ömrü Spektroskopisi (PALS) Sonuçları	77
4.7. Eriyik Akış Hızları Sonuçları.....	83
4.8. Reolojik Ölçüm Sonuçları.....	85
4.9. Sertlik Testi Sonuçları	89
4.10. Aşınma Testi Sonuçları.....	90
5. SONUÇLAR.....	94
6. KAYNAKLAR	98
ÖZGEÇMİŞ.....	107

ÇİZELGELER

Çizelge 2.1. Farklı polimerlere ait Me değerleri [22].	11
Çizelge 2.2. Stirenik blok kopolimerlere eklenen bileşenlerin malzemenin özelliklerine etkisi [24].	12
Çizelge 2.3. Killerin tabaka sayılarına göre sınıflandırılması [32].	16
Çizelge 3.1. Matrikste kullanılan maddeler ve kimyasallar.	29
Çizelge 3.2. Katkı malzemesi ve modifikasyon için kullanılan kimyasallar.	30
Çizelge 3.3. Hazırlanan karışımların içerikleri.	32
Çizelge 3.4. Hazırlanan karışımların içerikleri.	33
Çizelge 4.1. SEBS blok kopolimerinin PP ve PY ile hazırlanan farklı oranlardaki ana karışımlarının mekanik test sonuçları.	43
Çizelge 4.2. SEBS/PP/PY ana matriksinin Na-MMT ve farklı modifiye killer kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin kütlece %1, %3 ve %5 kil katkısı ile elde edilen mekanik test sonuçları.	51
Çizelge 4.3. SEBS/PP/PY ana matriksi ve kütlece %5 farklı modifiye killerle hazırlanmış kompozit malzemelerin farklı dozlarda ışınlanması sonucu elde edilen sonuçlar.	56
Çizelge 4.4. Na-MMT ve diğer modifiye killerle farklı kil katkı miktarlarında hazırlanan kompozit örneklerin termogravimetrik analizi sonucunda elde edilen bozunma sıcaklıkları. (Polimerizasyon sürelerine denk gelen kütlece % oranları METMAC 18 saat (%40), METMAC 24 saat (%43), METMAC 36 saat (%46), MPTMAC 18 saat (%35), MPTMAC 24 saat (%42), MPTMAC 36 saat (46))	60
Çizelge 4.5. Kil içerisinde oluşan polimer miktarının TGA ile elde edilen ve gravimetrik olarak hesaplanan kütlece % oranları.	67
Çizelge 4.6. Na-MMT, ticari modifiye killer I44 P, I31 PS ve METMAC, MPTMAC yüklü monomerleriyle termal yöntemle 18, 24, 36, 48 saat süreyle polimerleştirilerek modifiye edilen killerin tabakalar arasındaki mesafenin sayısal değerleri ve SEBS/PP/PY-Na-MMT, SEBS/PP/PY-I44 P, SEBS/PP/PY-I31 PS, SEBS/PP/PY-METMAC 18, 24, 36 saat ve SEBS/PP/PY-MPTMAC 18, 24, 36 saat kompozit örneklerinin tabakalar arası mesafelerinin sayısal değerleri.	72

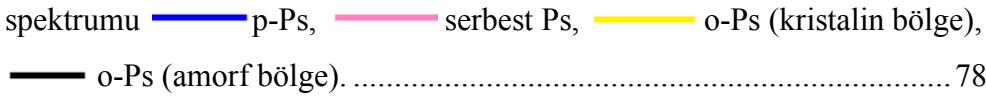
Çizelge 4.7. SEBS blok kopolimeriyle elde edilen kompozit örneklerin PAL spektrumlarının analizinden elde edilen kristalin ve amorf bölgelerdeki polimerik yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçapları (r_3 , r_4), o-Ps'ların yok olma süreleri (τ_3 , τ_4) ve o-Ps'ların şiddetlerinin (I_3 , I_4) sayısal değerleri.	79
Çizelge 4.8. SEBS blok kopolimeriyle elde edilen kompozit örneklerin yoğunluk değerleri ve aşınma testi sonuçları.....	91

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Polimerlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi.....	3
Şekil 2.2. TPE'lerin sıcaklığa bağlı sertliği [15].	5
Şekil 2.3. TPE'lerin sertlik değerlerinin termoplastik ve termoset kauçuklar ile karşılaştırılmasının şematik gösterimi [16].	5
Şekil 2.4. TPE'lerin şematik sınıflandırılması.....	6
Şekil 2.5. Blok kopolimer TPE'lerin kimyasal yapıları a) termoplastik kopoliester, b) termoplastik poliüretan, c) stirenik blok kopolimerler.....	7
Şekil 2.6. Poli(stiren-b-elastomer-b-stiren) blok kopolimerinin şematik gösterimi [19].	8
Şekil 2.7. Stirenin anyonik polimerizasyon yöntemiyle başlama ve büyüme basamaklarının gösterimi.....	9
Şekil 2.8. Stiren-butadien (S-B-Li ⁺) blok kopolimerinin anyonik polimerizasyon yöntemiyle elde edilmesi.....	9
Şekil 2.9. S-B-S ⁻ Li ⁺ blok kopolimerinin elde edilmesi ve sonlanma basamağının gerçekleştirilmesi.	10
Şekil 2.10. Polibutadien'in 1,4 ve 1,2 izomerlerinin hidrojenlenme reaksiyonu sonucunda etilen-butilen (EB) kopolimerinin elde edilmesi.	10
Şekil 2.11. Geleneksel dolgu maddesi ile nano boyutlu dolgu maddesinin polimer zincirlerinin boyutu ile karşılaştırılması (Polimer zincirinin jirasyon yarıçapı R _g = 5nm) [31].	14
Şekil 2.12. Nanokompozit ile mikrokompozit yapıların % dolgu malzemesine karşılık gelen E-Modülüs değerinin karşılaştırılması [29].	14
Şekil 2.13. Naylon 6/kil nanokompozit örneğinin % dolgu malzemesi miktarı ile gerilme dayanımı ve kopmadaki uzama değerlerinin değişimi [30].	15
Şekil 2.14. Na-Montmorillonitin yapısı [37].	17
Şekil 2.15. Kilin alkil amonyum tuzları ile iyon değişim reaksiyonu yoluyla modifikasyonu [43].	18
Şekil 2.16. Tabakalı yapının silanizasyon yöntemiyle organosilanlar ile modifikasyonu [34].	19
Şekil 2.17. Mikrokompozit yapının şematik gösterimi [45].	20
Şekil 2.18. Aralanmış Tabakalı (Intercalated) Yapının şematik gözsterimi [45].	21
Şekil 2.19. Yapraklanmış (Exfoliated) yapının şematik gösterimi [45].	22

Şekil 2.20. Yerinde (In-situ) polimerizasyon yöntemi ile polimer/kil nanokompozitlerin elde edilmesi [50].....	23
Şekil 2.21. Çözeltide harmanlama yöntemi ile polimer/kil nanokompozitlerinin elde edilmesi [52].....	24
Şekil 2.22. Eriyik harmanlama yöntemi ile polimer/kil nanokompozitlerinin elde edilmesi [53].....	25
Şekil 2.23. Farklı yapılarla sahip polimer/kil nanokompozitlerinin XRD difraktogramlarının şematik gösterimi.....	26
Şekil 3.1. [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorürün yapısı.....	30
Şekil 3.2. [3-(metakrioloamino)-propil]-trimetilamonyum klorürün yapısı.....	31
Şekil 3.3. Sandviç düzenlemesinin şematik gösterimi.....	36
Şekil 4.1. a) Na-MMT, b) MMT-METMAC (36 saat) ve c) MMT-MPTMAC (36 saat) FTIR spektrumları.....	40
Şekil 4.2. Poli[2-(metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorürün fark spektrumu ve yapısı.....	40
Şekil 4.3. Poli[3-(metakrioloamino)-propil]-trimetilamonyum klorürün fark spektrumu ve yapısı.....	41
Şekil 4.4. SEBS/PP/PY (100/30/5) karışımına ait germe-uzama grafiği.....	42
Şekil 4.5. SEBS/PP/PY karışımlarının E-Modülüs grafiği.....	44
Şekil 4.6. SEBS/PP/PY karışımlarının gerilme dayanımı grafiği.....	45
Şekil 4.7. SEBS/PP/PY karışımlarının kopmadaki uzama grafiği.....	45
Şekil 4.8. SEBS/PP/PY ve % 5 kil katkısı ile elde edilen kompozit örneklerin germe-uzama eğrileri.....	46
Şekil 4.9. SEBS/PP/PY ana matriksinin Na-MMT ve farklı modifiye killer kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin E-Modülüs değerlerinin kütlece %1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi.....	47
Şekil 4.10. SEBS/PP/PY ana matriksinin Na-MMT ve farklı modifiye killer kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin gerilme dayanımı değerlerinin kütlece %1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi.....	48
Şekil 4.11. SEBS/PP/PY ana matriksinin Na-MMT ve farklı modifiye killer kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin kopmadaki uzama değerlerinin kütlece %1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi.....	49

Şekil 4.12. SEBS/PP/PY ana matriksi ve kütlece %5 farklı modifiye killerle hazırlanmış kompozit malzemelerin E-modülüs değerlerinin farklı dozlarda ışınlanması sonucu değişimleri.....	53
Şekil 4.13. SEBS/PP/PY ana matriksi ve kütlece %5 farklı modifiye killerle hazırlanmış kompozit malzemelerin gerilme dayanımı değerlerinin farklı dozlarda ışınlanması sonucu değişimleri.....	54
Şekil 4.14. SEBS/PP/PY ana matriksi ve kütlece %5 farklı modifiye killerle hazırlanmış kompozit malzemelerin kopmadaki uzama değerlerinin farklı dozlarda ışınlanması sonucu değişimleri.....	55
Şekil 4.15. SEBS/PP/PY, SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT, SEBS/PP/PY-%5 I44 P, SEBS/PP/PY-%5 I31 PS, SEBS/PP/PY-%5 METMAC ve SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC kompozit örneklerine ait TGA eğrileri.	58
Şekil 4.16. SEBS/PP/PY, SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT, SEBS/PP/PY-%5 I44 P, SEBS/PP/PY-%5 I31 PS, SEBS/PP/PY-%5 METMAC ve SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC kompozit örneklerine ait TGA türevleri.	59
Şekil 4.17. Na-MMT'nin a) TGA eğrisi ve b) türevi.....	62
Şekil 4.18. [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür (METMAC) monomeriyle 18, 24, 36 saat termal yolla yerinde polimerizasyon yöntemiyle modifiye edilen Na-MMT ler ile saf poli(METMAC)'ın a) TGA eğrileri ve b) türevleri.	63
Şekil 4.19. [3-(metakriloamino)-propil]-trimetilamonyum klorür (MPTMAC) monomeriyle 18, 24, 36 saat termal yolla yerinde polimerizasyon yöntemiyle modifiye edilen Na-MMT ler ile saf poli(MPTMAC)'ın a) TGA eğrileri ve b) türevleri.....	65
Şekil 4.20. I31 PS ve I44 P ticari modifiye killerine ait a) TGA eğrileri ve b) türevleri.	66
Şekil 4.21. Na-MMT ve [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür (METMAC) ile termal yöntemle yerinde polimerizasyon ile modifiye edilen killerin XRD difraktogramları.	68
Şekil 4.22. Na-MMT ve [3-(metakriloamino)-propil]-trimetilamonyum klorür (MPTMAC) ile termal yöntemle yerinde polimerizasyon ile modifiye edilen killerin XRD difraktogramları.	69
Şekil 4. 23. SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT, SEBS/PP/PY-%5 I 44 P, SEBS/PP/PY-%5 I31 PS, SEBS/PP/PY-%5 METMAC (18 saat), SEBS/PP/PY-%5 METMAC	

(24 saat) ve SEBS/PP/PY-%5 METMAC (36 saat) kompozit örneklerine ait XRD difraktogramları.	70
Şekil 4.24. SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT, SEBS/PP/PY-%5 I 44 P, SEBS/PP/PY-%5 I31 PS, SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (18 saat), SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (24 saat) ve SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) kompozit örneklerine ait XRD difraktogramları.	70
Şekil 4.25. SEBS/PP/Yağ-%5 Na-MMT kompozit örneğinin TEM görüntüsü.	74
Şekil 4.26. SEBS/PP/PY-%5 I44 P kompozit örneğinin TEM görüntüsü.	75
Şekil 4.27. SEBS/PP/PY-%5 I31 PS kompozit örneğinin TEM görüntüsü.	75
Şekil 4.28. SEBS/PP/PY-%5 METMAC (36 saat) kompozit örneğinin TEM görüntüsü.	76
Şekil 4.29. SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) kompozit örneğinin TEM görüntüsü.	77
Şekil 4.30. SEBS/PP/PY-% 5 METMAC nanokompoziti için elde edilen PAL spektrumu  p-Ps, serbest Ps, o-Ps (kristalin bölge), o-Ps (amorf bölge).	78
Şekil 4.31. SEBS blok kopolimeriyle elde edilen kompozit örneklerin PAL spektrumlarının analizinden elde edilen amorf bölgelerdeki boşlukların ortalama yarıçaplarının % kil miktarına karşı grafikleri.	81
Şekil 4.32. SEBS blok kopolimeriyle elde edilen kompozit örneklerin PAL spektrumlarının analizinden elde edilen kristalin bölgelerdeki polimerik yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçaplarının % kil miktarına karşı grafikleri.	82
Şekil 4.33. SEBS/PP/PY ana matriksinin Na-MMT ve farklı modifiye killer kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin eriyik akış hız değerlerinin kütlece % 1, % 3 ve % 5 kil katkısı ile değişimi.	84
Şekil 4.34. SEBS/PP/PY ana matriksinin Na-MMT ve farklı modifiye killerin kütlece %5 katkı kullanılarak hazırlanan örneklerinin farklı doz miktarlarında ışınlanması sonucu elde edilen eriyik akış hız sonuçları.	85
Şekil 4.35. SEBS/PP/PY ana matriksi, Na-MMT ve farklı modifiye killerin kütlece %5 katkısı ile hazırlanan örneklerin depolama modülüs (G') değerlerinin deformasyon oranı ile değişimi.	86

Şekil 4.36. SEBS/PP/PY ana matriksi, Na-MMT ve farklı modifiye killerin kütlece %5 katkısı ile hazırlanan örneklerin depolama modülüs (G') değerlerinin salınım frekansı ile değişimi.	88
Şekil 4.37. SEBS/PP/PY ana matriksi, Na-MMT ve farklı modifiye killerin kütlece %5 katkısı ile hazırlanan örneklerin kayıp modülüs (G'') değerlerinin salınım frekansı ile değişimi.	88
Şekil 4.38. SEBS/PP/PY ana matriksi, Na-MMT ve farklı modifiye killerin kütlece %5 katkısı ile hazırlanan örneklerin tan δ değerlerinin salınım frekansı ile değişimi.	89
Şekil 4.39. SEBS/PP/PY ana matriksinin Na-MMT ve farklı modifiye killer kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin Shore A sertlik değerlerinin kütlece %1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi.	90
Şekil 4.40. SEBS blok kopolimeriyle elde edilen kompozit örneklerin aşınma testi sonuçlarının % kil miktarına karşı grafikleri.	93

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

SEBS	Stiren-etilen/butilen-stiren
PP	Polipropilen
PY	Parafinik Yağ
TPE	Termoplastik Elastomer
TPU	Termoplastik Poliüretan
EPDM	Etilen-propilen-dien monomer
SBS	Stiren-butadien-stiren
SIS	Stiren-izopren-stiren
EB	Etilen/butilen
PS	Polistiren
PE	Polietilen
PVOH	Polivinil alkol
PEO	Polietilen oksit
MA	Maleik anhidrit
MMT	Montmorillonit
VMT	Vermikulit
LAP	Laponit
SP	Saponit
METMAC	[2-(Metakriolioksi)-etil]-trimetil amonyum klorür
MPTMAC	[3-(metakrioloamino)-propil]-trimetilamonyum klorür
DVB	Doğrusal viskoelsatik bölge
FTIR	Fourier Transform Infrared
PAL	Pozitron Yok Olma Ömrü

PALS	Pozitron Yok Olma Ömrü Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
o-Ps	orto-Pozitronyum
p-Ps	para-Pozitronyum
Phr	Per hundred rubber
kGy	Kilogray

1. GİRİŞ

Son yıllarda nanokompozitler oldukça geniş bir araştırma alanı olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak, davranışları ve özellikleri açıkça anlaşılmadığından endüstriyel uygulamaları yeterli seviyeye ulaşamamıştır. Bu nedenle nanokompozitler özellikle otomotiv, gıda ambalajı, yapı malzemeleri, elektronik cihazlar gibi birçok endüstriyel alanda öncelikli araştırma ve geliştirme konusu olmuştur [1]. Bu konudaki ilk ticari çalışmalar Toyota firması tarafından naylon6/kil kompozit örnekleri kullanılarak yapılmıştır [2]. Bu çalışmanın sonuçlarından sonra polimerik nanokompozit çalışmaları oldukça yaygınlaşmış ve katkı malzemelerinin farklı polimerlere olan etkileri geniş bir şekilde incelenmeye başlanmıştır.

Polimerlere kil, grafen, grafen oksit, zeolit, metal oksit gibi çeşitli katkı maddeleri eklenerek malzemenin termal, mekanik, elektriksel, yanma gecikmesi, gaz geçirgenliği gibi birçok özelliğinin iyileşmesi sağlanmaktadır. Katkı malzemesini polimer matriks içerisinde düzgün bir şekilde dağıtarak bu özelliklerde geleneksel katkılara göre maksimum iyileşmeler elde edilmektedir [3, 4, 5].

Katkı malzemeleri arasında kil düşük fiyatı, çok yönlülüğü ve hazır kullanılabilirliği nedeniyle nanokompozitler için uygun anorganik katkılar olarak ifade edilmiştir. Montmorillonite (MMT), vermikulit (VMT), laponit (LAP) ve saponit (SP) polimer-kil nanokompozit hazırlanmasında en çok kullanılan killerin başında gelmektedir. Bu killer arasında montmorillonit yüksek iyon değişim kapasitesi, yüksek yüzey alanı, küçük tanecik boyutuna sahip olmasından dolayı en çok tercih edilen katkı malzemelerinin başında gelmektedir [6, 7].

Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kil ile polimerler arasında uyumsuzluk meydana gelebilir. Bu durum killerin hidrofilik, polar yapıya, birçok polimerin ise hidrofobik, apolar yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Killeri kısa zincirli katyonik organik yapılarla modifikasyon ile organofilik hale getirilerek veya uyumlaştırıcılar kullanılarak bu durumun üstesinden gelinebilir. Böylece polimer ile kil arasındaki etkileşimler artırılmış olur.

Termoplastik elastomerler (TPE), vulkanizasyon sonucu elde edilmiş kauçukların aksine, işlenebilir ve geri dönüştürülebilir oldukları için kauçuk benzeri malzemeler olarak tanımlanmaktadırlar. Bu malzemelerin yapıları incelendiğinde sert plastik bölgelere bağlı

yumuşak elastomer bölgelerden oluştuğu görülmektedir. Bu sebepten dolayı termoplastik elastomerler erime sıcaklığına sahiptirler [8]. Son yıllarda termoplastik elastomerler konusunda yapılan çalışmalar ile vulkanize edilmiş kauçuğun yerini alması amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, stirenik termoplastik elastomerler sınıfında yer alan otomotiv parçaları, spor eşyaları, bebek malzemeleri gibi birçok alanda kullanılan stiren-etilen/butilen-stiren (SEBS) blok kopolimerine katkı malzemesinin etkileri incelenmiştir [9]. Öncelikle SEBS blok kopolimerinin tek başına işlenmesi zor olduğu için farklı oranlarda polipropilen (PP) ve parafinik yağ (PY) ile karışımları hazırlanmış ve mekanik test sonuçlarına göre en uygun oran seçilerek ana matriks bileşimi belirlenmiştir. Katkı malzemesi olarak montmorillonit (MMT) ve modifiye killer kullanılarak farklı oranlarda kompozit malzemeler eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Tabakalı yapı ile polimer arasındaki etkileşimi artırmak için kil modifiye edilmiştir. Modifikasyon işleminde alkil amonyum tuzları yerine katyonik monomerler kullanılmış ve yerinde (in-situ) termal polimerizasyon yoluyla modifikasyon gerçekleştirilmiştir. Ayrıca modifiye ettiğimiz killerle karşılaştırma yapmak için ticari modifiye killer kullanılmıştır.

Hazırlanan kompozit örneklerin yapılarının belirlenebilmesi için X-ışını kırınımı (XRD) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ölçümleri yapılmıştır. Kilin matriks içerisinde dağılması sonucu polimerin serbest hacim boşluklarında meydana gelen değişim PALS ölçümleriyle incelenmiştir. Katkı malzemesinin polimerin sertlik, aşınma özelliği ve eriyik akış hızı üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Ayrıca kullanılan killerin polimer matrikse olan etkilerinin incelenebilmesi için mekanik testleri ve termogravimetrik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Son olarak kompozit örneklerin reolojik ölçümleri yapılarak katkı malzemesinin polimerin viskoelastik davranışları üzerindeki etkileri incelenmiştir.

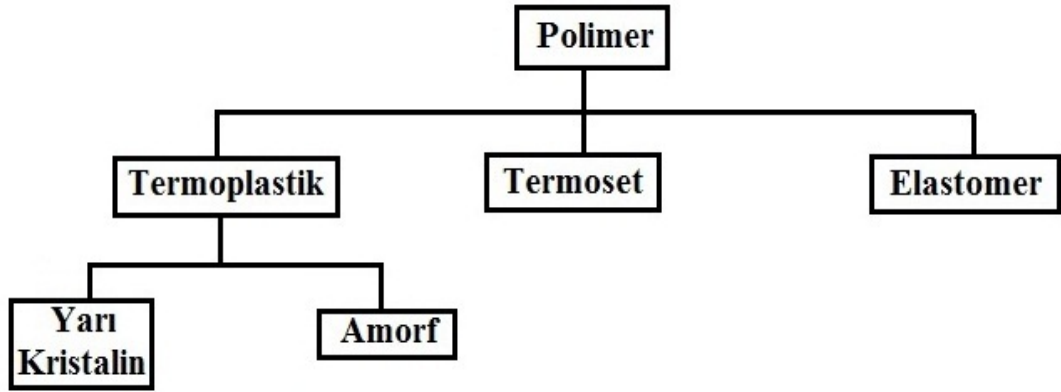
Bu tez çalışmasında saf kil katyonik monomer ile yerinde (in-situ) polimerizasyon ile modifiye edilmiş ve ticari modifiye killerin yerine kullanımı amaçlanmıştır. Bu sebeple modifiye ettiğimiz killeri kullanarak hazırlanan kompozit malzemelerin ve ticari modifiye killer ile hazırlanan kompozit malzemelerin sonuçları karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre modifiye ettiğimiz killerin ticari modifiye killerin yerine kullanılabilirliği gösterilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Plastikler

Plastikleri oluşturan polimerler çok geniş bir yelpazeye sahip oldukları için çok değişik özelliklere sahiptirler. Petrolün daha ekonomik hale gelmesiyle plastikler özellikle metal, ahşap, yün gibi birçok malzemenin yerini almıştır veya bu malzemelerin tamamlayıcıları olarak kullanılmaktadır. Plastiklerin kolay işlenebilmeleri onların kullanımını her geçen gün daha da artırmıştır. Plastiklerin en büyük özelliklerinden biri hafif olmalarıdır. Bu sebeple otomotiv ve uçak parçaları, inşaat malzemeleri, spor eşyaları gibi birçok alanda hafif malzemeler olarak kullanılmaktadır [10].

Plastik malzemeler onları oluşturan polimerlerin molekül yapılarına ve bağlanma mekanizmalarının türlerine göre termoplastikler, termosetler ve elastomerler olarak sınıflandırılabilirler.



Şekil 2.1. Polimerlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi.

Termoplastikler ısıtıldığı zaman eriyebilen ve yeniden şekillendirilebilen polimerlerdir. Eritilebildikleri için kalıplama ve ekstrüzyon gibi yaygın kullanılan yöntemlerle her türlü şekillendirilebilirler. Termoplastik polimerler kendilerine özgü bir camsı geçiş sıcaklığına sahiptirler. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), camsı (sert) davranıştan kauçuğumsu (yumuşak) davranışa geçiş sıcaklığıdır. Termoplastikler kristalin bölgelere de sahiptirler ise erime sıcaklıkları da (T_e) vardır. Polimerler genellikle bir tek molekül ağırlığında (polidispers) bulunmadıkları için geniş bir erime sıcaklığı aralığına sahiptirler. Termoplastikler de kendi içlerinde yarı kristalin ve amorf yapılar olarak iki gruba ayrılırlar. Amorf yapılarda polimer zincirleri gelişigüzel bir şekilde bulunmaktadırlar. Yarı kristalin yapılarda ise hem kristalin bölgeler hem de amorf bölgeler bir arada bulunmaktadırlar [10, 11, 12].

Termosetler genellikle sentetik reçineler olarak bilinen çapraz bağlı yapıya sahip kimyasal reaksiyonlarla veya ısı yoluyla katılaştıran polimerlerdir. Bozunmadan tekrar eritilmeleri ya da yumuşatılmaları mümkün değildir. Bu sebeple ısı ile işlemle bir kez şekil verildikten sonra tekrar ısıtıp şekil vermek imkansızdır [11, 12].

Elastomerler çekme ile yüksek oranda uzama gösterebilen ve bu kuvvet kalktığına tekrar eski haline dönebilen esnek ve elastik malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlar elastomere bu özelliğini kazandırmıştır [12, 13].

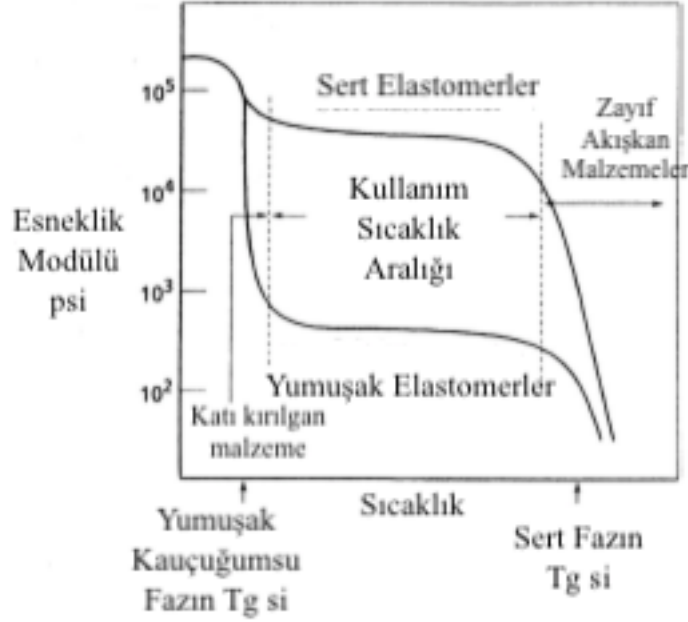
2.3. Termoplastik Elastomerler

Termoplastik elastomerler (TPE), mevcut polimer pazarında yüksek büyüme potansiyeline ve uygulanabilirliğine sahip olan bir malzeme türüdür. TPE'lerin endüstriye girişi 1950'lerin sonlarında termoplastik poliüretanların (TPU) kullanımıyla gerçekleşmiştir. 1965'te Shell firması ticari stiren-dien blok kopolimerlerini geliştirmiş ve tanıtmıştır. 1970'lerde ticari kopolimerler ile polipropilenin (PP) karışımları ve etilen-propilen-dien monomer (EPDM) bu alanın büyümesine destek vermiştir. Bu dönemde TPE'lerin hem plastik hem de kauçuk endüstrisinde parlak ve ümit verici bir geleceği olacağı anlaşılmıştır. Sonuç olarak bu alanda yapılan araştırmalar ve çalışmalar sonucunda TPE'lerin günümüze kadar çeşitli alanlarda kullanımı ve ticarileşmesi sürekli olarak artmıştır.

TPE'ler, termoplastik polimerler ile termoset kauçukların özelliklerini bir araya getiren malzeme grubu olarak tanımlanmaktadır. Bu sebeple bu malzemelerde termoplastik polimerlerin kolay işlenebilme ve geri dönüşüm özellikleri ile kauçukların elastiklik özelliği bir arada bulunmaktadır. TPE'ler iki yapısal birim içermektedir. Bunlardan biri yumuşak ve düşük Tg değerine sahip amorf kısım, diğeri ise yumuşak bölgeler için fiziksel çapraz bağlar gibi davranan yüksek Tg'ye sahip ve sert kısımdır. Bu iki kısmın birbiri içine girmesini engellemek için termodinamik olarak birbiriyle uyumsuz olmalıdırlar. Bu yüzden TPE'ler iki fazlı morfolojik yapıya sahiptirler [14].

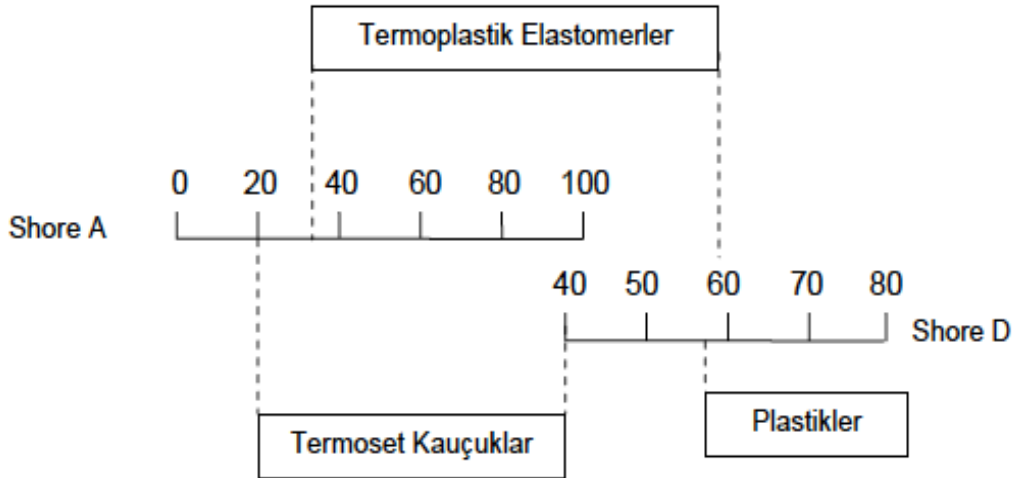
Elastomerik fazın Tg'sinin altındaki sıcaklıklarda her iki fazda serttir bu nedenle malzeme katı ve kırılıdır. Elastomerik fazın Tg'sinin üstündeki sıcaklıklarda malzeme vulkanize kauçuk gibi yumuşak ve elastiktir. Sıcaklık arttıkça sert faz eriyene kadar modülüs nispeten sabit kalır. Bu noktadan sonra malzeme akışkandır. Bu durumda TPE'lerin kullanım sıcaklık aralığı elastomerik fazın Tg'si ile sert fazın erime sıcaklığı (Te) veya Tg'si arasında yer almaktadır. Bütün termoplastik elastomerler (TPE) erime

sıcaklığına (T_e) sahiptirler. Bu sebepten dolayı erime sıcaklığı üzerinde eriyik hale geldikleri için termoplastiklerin işlenme yöntemleriyle çalışılmaktadır [15].



Şekil 2.2. TPE'lerin sıcaklığa bağlı sertliği [15].

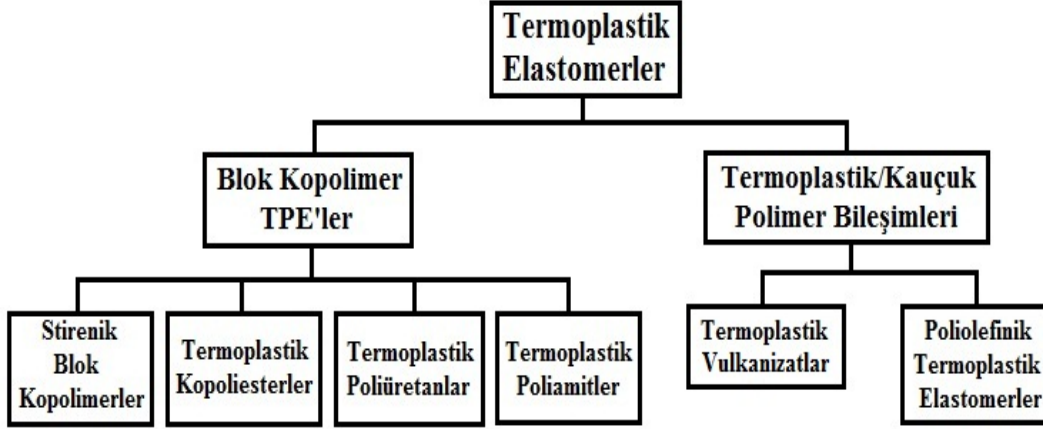
TPE'lerin hem termoplastiklere hem de kauçuklara benzer davranış sergilediğini göstermenin yollarından biride malzemeleri sertlik değerleri açısından incelemektir. Şekil 2.3'e bakıldığında TPE'lerin termoplastik ve termoset kauçuk malzemelerle olan sertlik değerleri karşılaştırılmaktadır. TPE'lerin sertlik aralığına bakıldığında diğer iki malzeme arasındaki boşluğu doldurduğu görülmektedir.



Şekil 2.3. TPE'lerin sertlik değerlerinin termoplastik ve termoset kauçuklar ile karşılaştırılmasının şematik gösterimi [16].

2.3.1. Termoplastik Elastomerlerin Sınıflandırılması

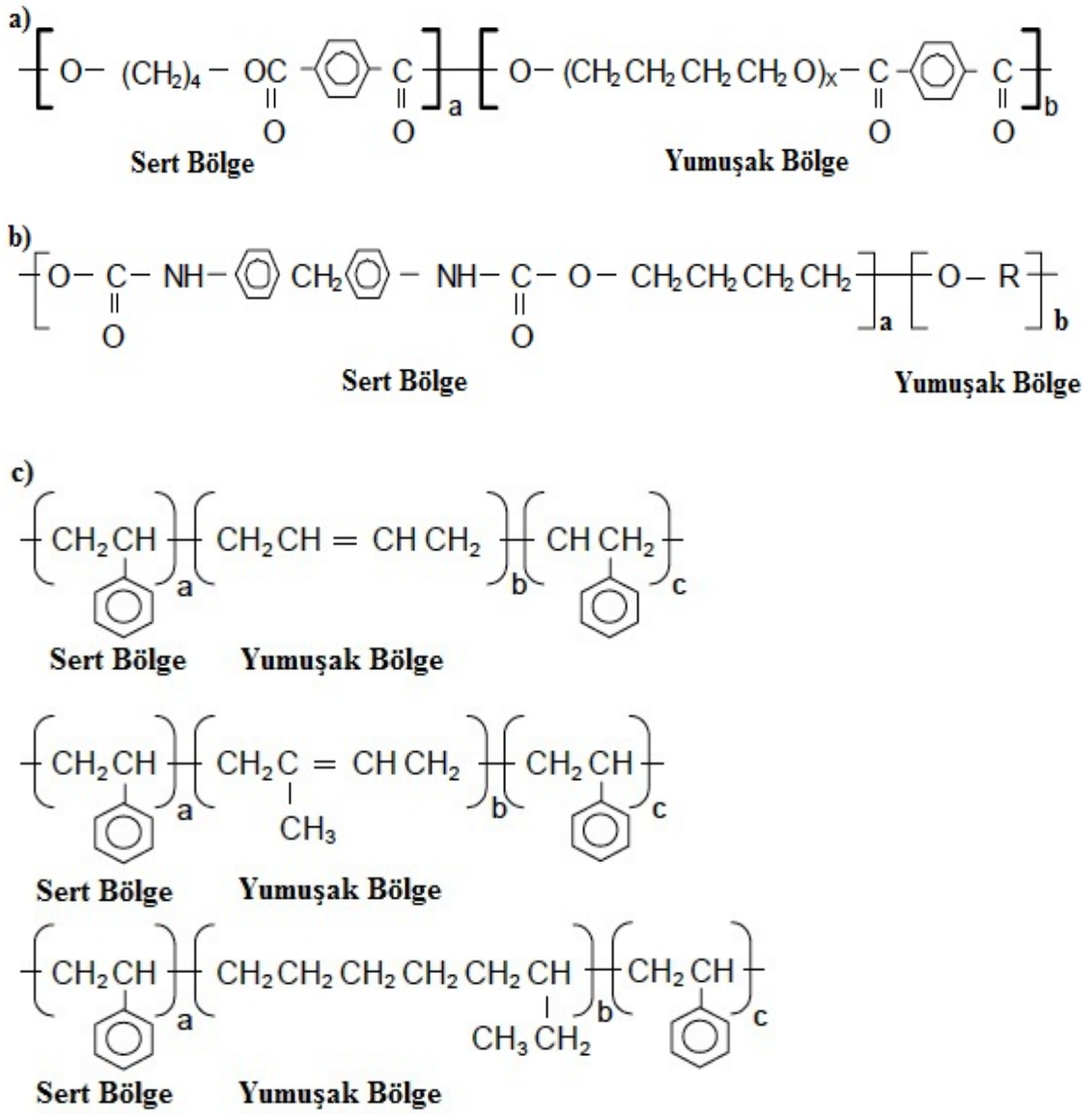
TPE'ler kimyasal yapılarına ve morfolojilerine göre blok kopolimerler ve termoplastik/kauçuğumsu polimer bileşimleri olarak iki ana gruba ayrılmaktadır. Bütün TPE çeşitleri yumuşak, elastik ve sert, kırılğan iki veya daha fazla fazın bir araya gelmesiyle oluşmaktadır [17].



Şekil 2.4. TPE'lerin şematik sınıflandırılması.

Şekil 2.4'deki sınıflandırmaya göre TPE'lerin bazı türlerinin morfolojisine genişçe bakabiliriz. Blok kopolimer TPE'lerde sert kristalin bölgeler kauçuğumsu bölgelerle sanal çapraz bağlar gibi etkileşime girerek bu malzemelerin genel esnekliğini sağlarlar. Yumuşak elastik bölgelerdeki zincir hareketlilikleri sert bölgelere göre daha fazladır. Bu sebepten dolayı termoplastik bölgeler kauçuğumsu bölgelerdeki zincir hareketliliklerini engellemektedir. Bu durum kauçuğun zincir hareketinin vulkanizasyonu sonucunda kükürt çapraz bağları ile kısıtlanmasına benzetilebilir [18].

Blok kopolimer TPE'leri daha iyi açıklamak amacıyla termoplastik kopoliesterler, termoplastik poliüretanlar, termoplastik poliamitler ve stirenik blok kopolimerlerin kimyasal yapılarının örnekleri verilmiştir.



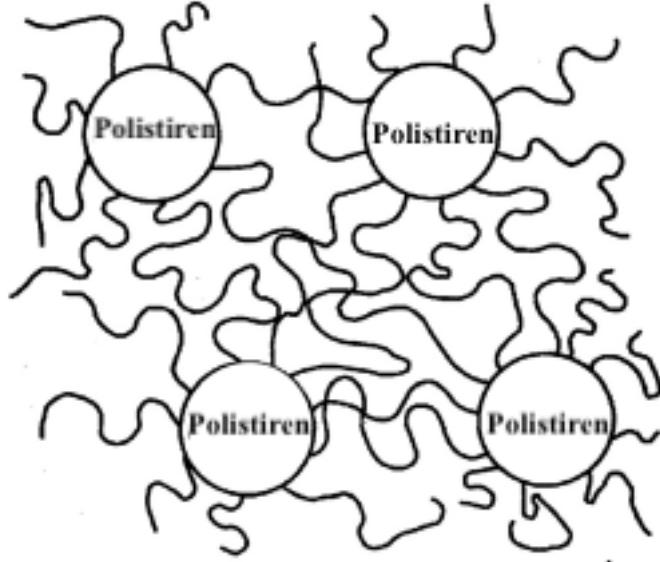
Şekil 2.5. Blok kopolimer TPE'lerin kimyasal yapıları a) termoplastik kopoliester, b) termoplastik poliüretan, c) stirenik blok kopolimerler.

2.3.2. Stirenik Tabanlı Termoplastik Elastomerler

Stirenik blok kopolimerler A-B-A türü basit moleküller olarak ifade edilmektedir. Burada A oda sıcaklığında sert olan termoplastik polistiren bölgeyi, B ise yumuşak elastomerik bölgeleri temsil etmektedir. Bu fazlar birbirlerine blok kopolimerizasyon ile kimyasal olarak bağlanmıştır. Polibutadien, poliizopren, polietilen butilen gibi polimerler stirenik blok kopolimerlerin elastomerik bölgesini oluşturan en çok tercih edilen yapılardır. Bu blok kopolimerler poli(stiren-b-butadien-b-stiren) (SBS), poli(stiren-b-izopren-b-stiren) (SIS), poli(stiren-b-etilen-butilen-b-stiren) (SEBS) şeklinde ifade edilmektedirler. Bu blok kopolimerler iki farklı faza sahip oldukları için gelişigüzel kopolimerlerden farklıdır. Bu iki faz kendini oluşturan homopolimerlerin birçok özelliğini bir arada

bulundurmaktadır. Bu blok kopolimerler gelişigüzel blok kopolimerlerin aksine stirenik ve elastomerik faza ait iki tane camsı geçiş sıcaklığına sahiptirler. Bunun sonucunda oda sıcaklığında stirenik bölgeler sert ve güçlü, elastomerik bölgeler ise yumuşak ve elastik özellikler sergilemektedir. Şekil 2.6'da görüldüğü üzere polistiren bölgeler ađ yapı içerisindeki elastomerik bölgedeki zincirleri bir arada tutan fiziksel çapraz bağlar gibi davranmaktadırlar.

Bu yapı kauçukların vulkanizasyon ile çapraz bağlanması sonucu elde edilen üç boyutlu ađ yapıya benzemektedir. Çapraz bağlı kauçuklar tersinmezdir. Ancak TPE'lerde böyle bir durum söz konusu değildir. Malzeme ısıtıldığında eriyik hale gelir, tekrar soğutulduğunda ise sertleşir ve üç boyutlu ađ yapısını geri kazanır. Sonuç olarak TPE'lerde meydana gelen ađ yapılar tersinir özellik göstermektedir.



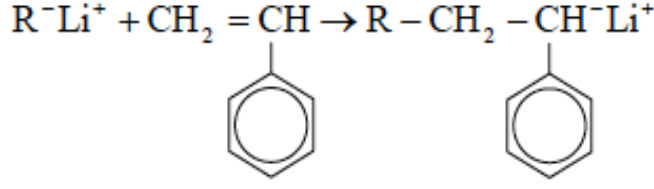
Şekil 2.6. Poli(stiren-b-elastomer-b-stiren) blok kopolimerinin Şematik gösterimi [19].

Poli(elastomer-b-stiren-b-elastomer) veya poli(stiren-b-elastomer) gibi yapılar sürekli bir ađ yapıya sahip olmadıkları için TPE olarak davranmazlar. Bu blok kopolimerler daha dayanıksızdır ve vulkanize olmamış kauçuk malzeler gibi davranmaktadır. Sürekli bir ađ yapıya sahip olması için elastomerik bölgelerin her iki kısmında stirenik bölgeler içerisinde hareketsiz hale getirilmesi gerekmektedir [19].

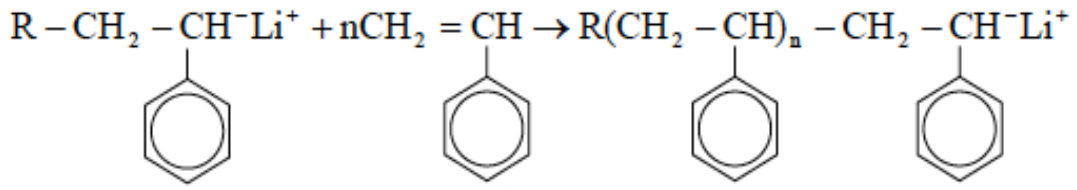
2.3.2.1. Stirenik Termoplastik Elastomerlerin Sentezi

Stiren blok kopolimer malzemeleri genelde anyonik polimerizasyon yöntemiyle alkil lityum başlatıcısı (R-Li) varlığında üretilmektedir. Başlama basamağında monomer ve başlatıcı Şekil 2.7'de verilen genel tepkimeye uygun olarak etkileşir. Başlatıcının negatif

yüklü kısmı doğrudan monomere katılarak ilk anyonik aktif merkezi oluşturmaktadır. Daha sonra büyüme basamağı adımı monomer molekülleri ard arda zincir ucundaki iyon çifti arasına yerleşir.



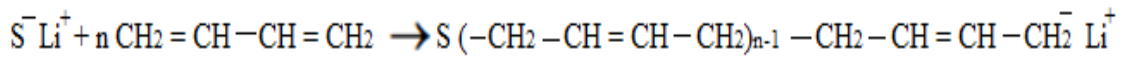
Başlama Basamağı



Büyüme Basamağı

Şekil 2.7. Stirenin anyonik polimerizasyon yöntemiyle başlama ve büyüme basamaklarının gösterimi.

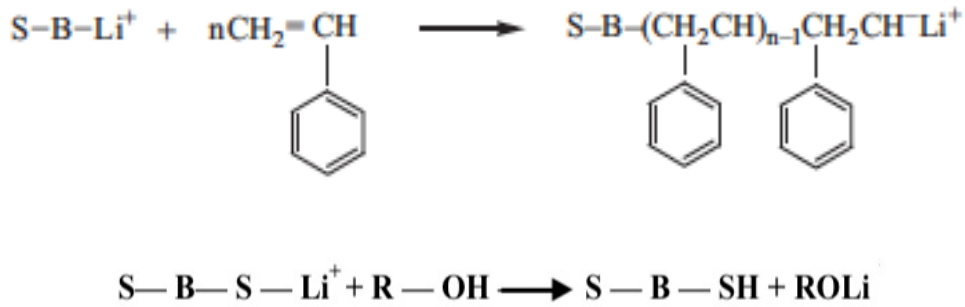
Saf ortamlarda gerçekleştirilen anyonik polimerizasyon sistemlerinde polimer zincirlerindeki anyonik merkezler, aktifliklerini uzun süre korumaktadırlar. Bu yüzden yaşayan polimerler olarak adlandırılırlar. Böyle bir ortama sonradan benzer veya farklı bir monomer katıldığında zincir büyümesi yeniden başlar. Ortama butadien gibi farklı bir monomer eklenirse reaksiyon Şekil 2.8'deki gibi gerçekleşir ve polimerizasyon devam eder. Şekil 2.7'de büyüme basamağındaki ürün S⁻Li⁺ şeklinde tanımlanırsa ortama butadien eklendikten sonraki ürün S-B-Li⁺ olarak ifade edilebilir.



Şekil 2.8. Stiren-butadien (S-B-Li⁺) blok kopolimerinin anyonik polimerizasyon yöntemiyle elde edilmesi.

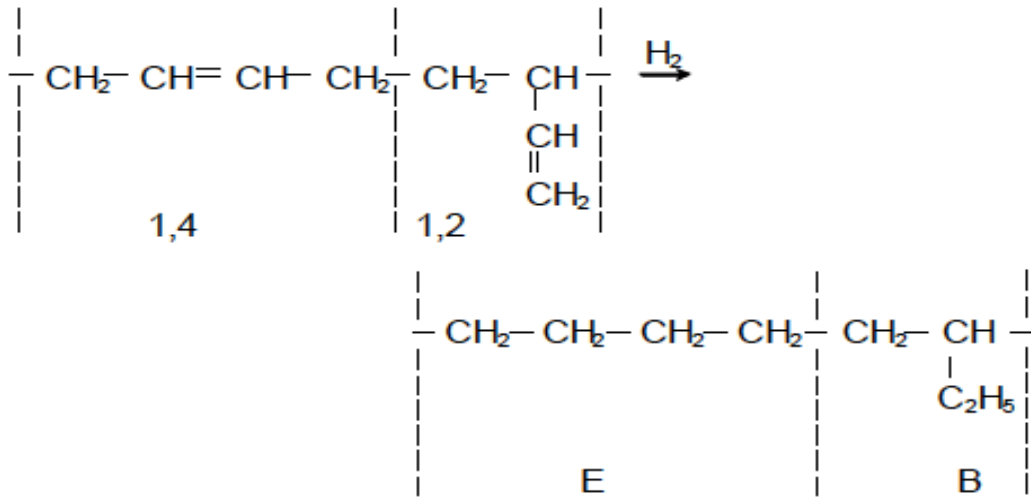
Şekil 2.9'da gösterildiği üzere bu ürüne (S-B-Li⁺) stiren monomeri eklenerek polimerizasyon devam ettirilir ve S-B-S⁻Li⁺ ürünü elde edilir. Anyonik polimerizasyonda sonlanma tepkimeleri gözlenmez. Büyüme basamağı monomerler tükenene kadar devam eder. Sonlanma basamağı su, alkol gibi dışarıdan ortama katılan maddeler veya sistemde bulunabilecek safsızlıklardan dolayı gerçekleşir. S-B-S⁻Li⁺ ürününün bulunduğu ortama

alkol (R-OH) eklenerek reaksiyon gerçekleştirilir. Bunun sonucunda S-B-SH ve LiOR oluşur ve reaksiyon sonlandırılır.



Şekil 2.9. S-B-S⁻ Li⁺ blok kopolimerinin elde edilmesi ve sonlanma basamağının gerçekleştirilmesi.

Anyonik polimerizasyon yöntemiyle stiren, butadien ve izopren polimerleştirilebilir ve poli(stiren-butadien-stiren) (SBS) ve poli(stiren-izopren-stiren) (SIS) ticari boyutta elde edilmektedir. Bu blok kopolimerlerin elastomer bölgelerinde monomerlerden gelen çift bağ bulunmaktadır. Bunlar reaktif bağlardır ve ürünün kararlılığını düşürmektedir. Bunun önüne geçmek için polibutadien bölgesi 1,4 ve 1,2 izomerlerinin karışımı olarak üretilmektedir. Hidrojenlenme reaksiyonuyla polibutadien izomerleri etilen-butilen kopolimerlerine (EB) dönüşerek bozunmaya karşı yüksek dayanımlı poli(stiren-etilen/butilen-stiren) (SEBS) blok kopolimerleri elde edilmektedir [20, 21].



Şekil 2.10. Polibutadien'in 1,4 ve 1,2 izomerlerinin hidrojenlenme reaksiyonu sonucunda etilen-butilen (EB) kopolimerinin elde edilmesi.

2.3.2.2. Stirenik Termoplastik Elastomerlerin Özellikleri

Stirenik blok kopolimerlerin eriyik haldeki akma davranışları yakın molekül ağırlıklı homopolimerlere göre daha yüksek değerlere sahiptir. Stirenik blok kopolimerler süreklilik gösteren iki farklı fazdan oluştuklarından dolayı eriyik akışkan haldeyken bunları dağıtmak için daha fazla enerji gerekmektedir.

Eğer stiren oranı sabit tutulursa çevre sıcaklığında toplam molekül ağırlığının modülüs değerine etkisi ya çok azdır ya da hiç yoktur. Bu durum elastomer fazın modülüs değerinin, elastomer fazdaki zincir takılmaları arasındaki molekül ağırlığına (Me) ters orantılı olmasıyla açıklanmaktadır. Modülüs değeri toplam molekül ağırlığından etkilenmemektedir. Farklı polimerlere ait Me değerleri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Tablodaki değerler incelendiğinde S-I-S blok kopolimerlerinin S-B-S ve SEBS blok kopolimerlerine göre daha yumuşak yapıda olduklarının söylenmesi mümkündür.

Çizelge 2.1. Farklı polimerlere ait Me değerleri [22].

Polimer Çeşidi	Me
Poliizopren	6100
Polibutadien	1900
Poli(etilen-butilen)	1660

Stirenik blok kopolimerlerde sert bölgeki stiren oranı arttıkça yapı daha sert ve daha katı bir hal almaktadır. Stiren oranının artmasıyla ürün yumuşak, zayıf, kauçuğumsu malzemeden dayanıklı elastomerlere daha sonrada sert ve camsı, kırılğan termoplastik bir yapıya dönüşmektedir.

Elastomer bölgelerin yapısı stirenik blok kopolimerlerin birçok özelliğini etkilemektedir. Hem polibutadien hem de poliizopren monomer birimlerinde birer tane çift bağa sahip oldukları için kimyasal tepkimelere kolaylıkla girebilmektedir. Bu durum S-B-S ve S-I-S blok kopolimerlerin termal ve oksidatif kararlılıklarını kısıtlamaktadır. Diğer taraftan poli(etilen-butilen) elastomer bölgesi hidrojenleme reaksiyonuyla elde edildiği için, SEBS blok kopolimerleri diğerlerine göre daha kararlı yapılarıdır [22, 23].

2.3.2.3. Stirenik Termoplastik Elastomer Karışımlarının Eldesi

Birçok termoplastiğin aksine, stirenik termoplastik elastomerler nadiren saf malzeme olarak ürünlerde kullanılmaktadır. Stirenik termoplastik elastomerler geleneksel

vulkanize kauçuklar gibi gerekli fiziksel ve mekanik özellikleri elde edebilmek için çeşitli katkılarla işlenerek kompozit halinde elde edilmektedirler.

Stirenik blok kopolimerleri 33 Shore A ile 55 Shore D sertlik aralığında elde edilebilmektedir. Bu sebeple stirenik blok kopolimerlerle hazırlanan kompozitler yaygın kullanım alanına sahiptirler. Elde edilen karışımlar farklı oranlarda değişik katkı malzemeleri içermektedir ve yaklaşık kütlece %60 civarında termoplastik elastomerden oluşmaktadır. Karışımlarda kullanılan katkı malzemeleri termoplastik elastomerlerden daha ucuz olduğu için elde edilen kompozitlerin maliyeti düşmektedir. Ekonomik açıdan incelendiğinde bu karışımların hazırlanması büyük bir öneme sahiptir.

Çizelge 2.2’de görüldüğü üzere parafinik yağlar (PY) ve polistiren (PS), polietilen (PE), polipropilen (PP) gibi termoplastik polimerler stirenik TPE’lerin işlenebilirliklerini arttırmaktadır. Ancak PY karışımları daha yumuşak hale getirmektedir. PY yüksek aromatik içeriğe sahip oldukları için polistiren bölgeleri plastikleştirirler. Bu sebeple karışım içerisinde miktarları düşük tutulmaktadır. Kil, grafen, grafen oksit, zeolit, metal oksit gibi çeşitli katkı malzemeleri eklenerek malzemenin mekanik, termal ve fiziksel birçok özelliğini iyileştirilmektedir [24].

Stirenik blok kopolimerleri oluşturan yumuşak elastomer bölgeler dien yapısı içeriyorsa, oksijen ve UV ışınlarına karşı kararsızdırlar. Böyle bir durumda kullanım yerine bağlı olarak bu malzemelere oksidatif ve UV bozunmalarına karşı antioksidantlar katkı olarak eklenmektedir. SEBS doygun elastomer bölgelere sahip olduğu için antioksidantlara katkı olarak gerek duyulmamaktadır.

Çizelge 2.2. Stirenik blok kopolimerlere eklenen bileşenlerin malzemenin özelliklerine etkisi [24].

Özellik	Bileşen				
	Parafinik Yağlar (PY)	Polistiren (PS)	Polietilen (PE)	Polipropilen (PP)	Katkılar
Sertlik	Azalıır	Artar	Artar	Artar	Çok az artar
İşlenebilirlik	Artar	Artar	Artar	Artar	Değişken
Maliyet	Azalıır	Azalıır	Azalıır	Azalıır	Azalıır

2.4. Polimerik Kompozitler

Polimerler düşük termal dayanımı ve zayıf mekanik özellikleri gibi sınırlamalardan dolayı genellikle ürünlerde saf hallerinde kullanılmamaktadır. Bu nedenle polimerler kil, zeolit, grafen, karbon nanotüpler, lifler gibi anorganik katkı maddelerinin yapı içerisinde homojen bir şekilde dağıtılmasıyla kompozit malzemeler halinde elde edilmektedirler. Çoğu zaman, daha iyi özelliklere ulaşmak için sürekli polimerik matrikse katılan birkaç katkı maddesinden oluşan çok fazlı sistemler olarak bulunurlar. Katkı malzemeleri polimer matrikse aşağıdaki özellikleri kazandırmaktadır [25, 26].

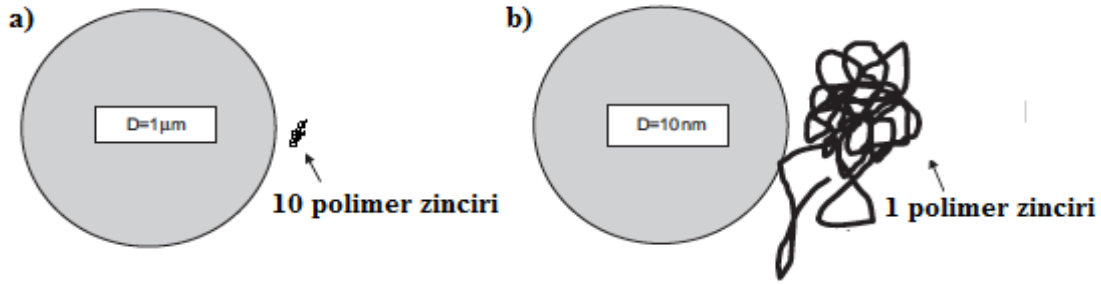
- Gelişmiş bariyer özellikleri,
- Yanma geciktirme,
- Mekanik özelliklerinin iyileşmesi,
- Gaz geçirgenliğinin düşürülmesi,
- İletken özelliklerinin iyileştirilmesi,
- Düşük maliyet,
- Gelişmiş ürün görünümü.

Katkı maddelerinin polimer matriks içerisindeki dağılımı mikrometre aralığında gerçekleştiği durumlarda bu malzemeler mikrokompozit olarak adlandırılmaktadır. Bu yapılarda, kompozit malzemenin özelliklerini belirgin bir şekilde iyileştirebilmek için çok miktarda dolgu maddesinin yapıya katılması gerekmektedir. Bu durumda, şeffalık kaybı, kompozit malzemenin ağırlık ve hacim artışı, kırılma gibi dezavantajlar ortaya çıkmaktadır [27, 28].

Kompoziti oluşturan katkı maddesinin en az bir boyutunun nanometre (<100 nm) mertebesinde olduğu malzemeler nanokompozit olarak adlandırılmaktadır. Polimer nanokompozitler modülüs, mukavemet, dayanıklılık ve termal bariyer gibi üstün özelliklere sahip olmasından dolayı geleneksel dolgularla hazırlanan mikrokompozitlere göre endüstride daha fazla tercih edilmektedir. Ayrıca düşük yoğunlukları ve kolay işlenebilirliği de bu malzemelerin avantajlarından biridir. Nano ölçekli dolgu malzemeleri yüksek arayüzey etkileşimlerinden dolayı yapı içerisinde iyi bir dağılıma göstermektedirler. Bu sebeple polimerlere üstün özellikler kazandırmaktadır.

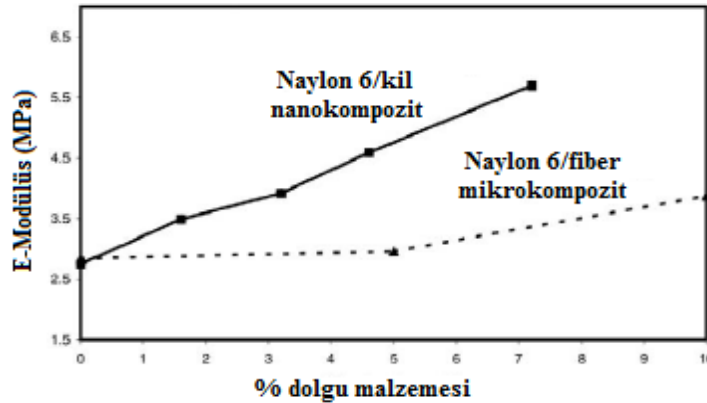
Şekil 2.11'e bakıldığında geleneksel dolgu maddesi ile nano boyuttaki dolgu maddesinin polimer zincirinin boyutu ile karşılaştırılması gösterilmektedir. Geleneksel dolgu

maddesi ile polimer zincirleri arasındaki arayüzey etkileşimlerinin, nanoboyutlu dolgu maddelerine göre daha düşük olduğu söylenebilmektedir.



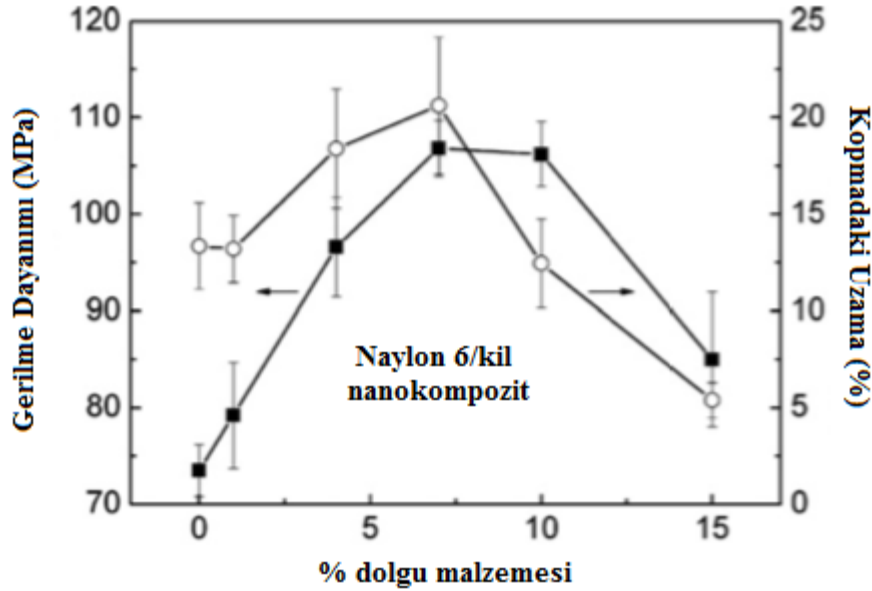
Şekil 2.11. Geleneksel dolgu maddesi ile nano boyutlu dolgu maddesinin polimer zincirlerinin boyutu ile karşılaştırılması (Polimer zincirinin jirasyon yarıçapı $R_g=5\text{nm}$) [31].

Polimer/kil kompozitleri bu alanda en yaygın şekilde çalışılan konuların başında gelmektedir. Bu yapılar killerin polimer matrisinde iyi bir şekilde dağılmasıyla elde edilmektedir. Killerin en belirgin özelliklerinden birisi yüksek yüzey alanına sahip olmasıdır. Bu özelliğinden dolayı polimer ile dolgu malzemesi arasındaki etkileşimler artmaktadır. Bu sebeple kompozit malzemelerde, kütlece fazla miktarda geleneksel dolgu maddesi (%20-40) kullanılarak mekanik ve termal özelliklerdeki iyileşme istenilen düzeyde elde edilememektedir. Nanokillerin kütlece çok düşük yüzde oranlarında (%1-5) bile polimerin elastik modülüsü, gerilme dayanımı, gaz geçirgenliği, ısı bozunma sıcaklığı ve yanma gecikmesi gibi özelliklerinde ürünlerin optik homojenliğini etkilemeden iyileşmeler meydana gelmektedir [29, 30]. İstenen polimer nanokompozit özelliklerini elde etmek için, kil minerallerinin yapısı, ön muamele ve işleme metodu dikkatle seçilmelidir.



Şekil 2.12. Nanokompozit ile mikrokompozit yapıların % dolgu malzemesine karşılık gelen E-Modülüs değerinin karşılaştırılması [29].

Nano boyutlu dolgu malzemesi miktarı belli bir orandan sonra polimerin özelliklerinde beklenen iyileştirmeyi gösterememekte ve azalmalar meydana gelmektedir. Bu durum polimer ile nano boyutlu dolgu malzemesinin etkileşiminin belli bir orandan sonra azaldığını göstermektedir. Bu gibi durumlarda dolgu malzemesi polimer içerisinde iyi dağılamamaktadır (Şekil 2.13) [29, 30].



Şekil 2.13. Nylon 6/kil nanokompozit örneğinin % dolgu malzemesi miktarı ile gerilme dayanımı ve kopmadaki uzama değerlerinin değişimi [30].

Polimerlerin katkı malzemeleri kullanılarak hazırlanan kompozitleri başlıca üç ana bileşenden meydana gelmektedir. Bunlar, ana matriksi oluşturan polimer, nano ölçekli katkı malzemesi ve gerektiği durumda polimer ile katkı malzemesi arasındaki arayüzey etkileşimlerini arttırmak için kullanılan uyumlaştırıcılardır.

2.5. Katkı Malzemesi Olarak Nanodolguların Hazırlanması

2.5.1. Montmorillonitin Yapısı

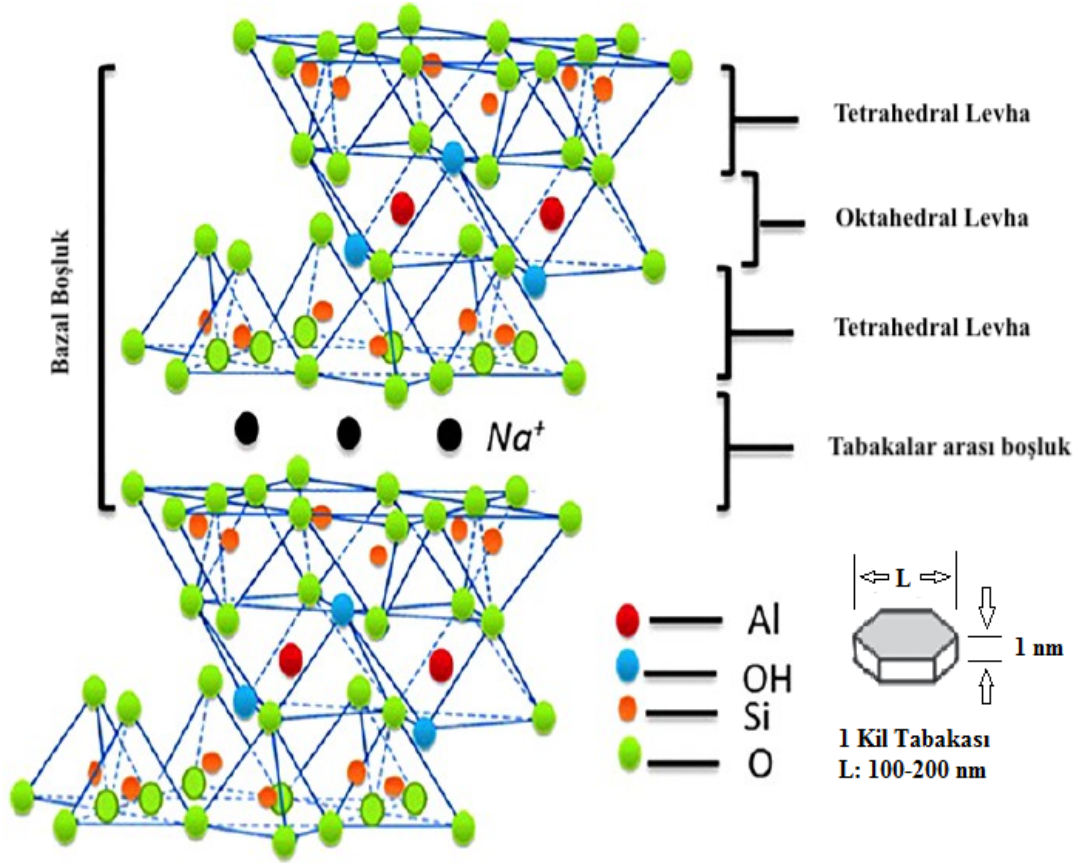
Killer kendilerini oluşturan tabaka sayılarına göre üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar iki tabakalı 1:1, üç tabakalı 2:1 ve karışık olarak adlandırılan 2:1:1 yapılarıdır. İki tabakalı yapıda birim hücre tetrahedral ve oktahedral katmandan oluşmaktadır. Bu yapılarda tabakalar arasında yüksek elektriksel çekim kuvveti olduğu için tabakaların birbirinden ayrılması oldukça zordur. Karışık tipteki tabakalı yapılarda tetrahedral ve oktahedral katman sayısı farklılık göstermektedir. Üç tabakalı yapılar ise iki tetrahedral ve bir oktahedral katmandan oluşmaktadır [32].

Çizelge 2.3. Killerin tabaka sayılarına göre sınıflandırılması [32].

Tabaka Sayısı	Kilin Türü
1:1 Tabakalılar	Kaolinit, halloysit, rektorit, krisotil
2:1 Tabakalılar	Montmorillonit, saponit, laponit, hektorit, bentonit
2:1:1 Tabakalılar	Klorit, donbasit, sudoit, kamosit

Montmorillonit (MMT) , polimer nanokompozitlerin elde edilmesinde en çok tercih edilen 2:1 tabakalı yapıya sahip kolay genişleyebilen smektit grubundaki kil mineralleri grubuna aittir. Bu yapıda iki tane silika tetrahedral bölge arasında alüminyum veya magnezyum hidroksitten oluşan bir tane oktahedral bölgenin bir araya gelmesiyle tabakalar oluşmaktadır. Bu tabakalar düzenli şekilde istiflenerek bir araya gelirler ve birbirini tekrarlayan sıralı kitap şeklinde tabakalı yapılar oluşturmaktadır. Bu tabakalı yapıda galeri veya tabakalar arası boşluk olarak adlandırılan yaklaşık 1 nm civarında boşluklar bulunmaktadır. Şekil 2.14'de gösterildiği gibi her bir tekrarlayan birimin kalınlığı d-aralık veya temel aralık olarak bilinmektedir. Tabakalı yapının d-aralık değeri X-ışını difraktometresi tarafından ölçülebilmektedir [33, 34].

Tetrahedral bölgelerdeki Si^{+4} iyonlarının Al^{+3} iyonlarıyla yer değiştirmesi ve oktahedral bölgelerdeki Al^{+3} iyonlarının Mg^{+2} iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu tabakalı yapının yüzeylerinde fazla negatif yükler oluşmaktadır. Bu negatif yük fazlalığını dengelemek için kilin tabakaları arasındaki boşluklarda Na^+ , Ca^{+2} gibi pozitif yüklü iyonlar yer almaktadır. Diğer taraftan, MMT yüzeyinin hidrofilik özelliği su ve diğer polar moleküllerin kil tabakaları içindeki galerilerin arasına girmesine izin vermektedir. Son zamanlarda MMT yüksek katyon değişim kapasitesi, şişme ve genişleme özelliği, yüksek yüzey alanı, kolay bulunabilirlik, düşük maliyet ve yüksek derecede aralanma/yapraklanma özelliklerine sahip olmasından dolayı polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında en çok tercih edilen tabakalı yapıların başında gelmektedir [35, 36, 37].



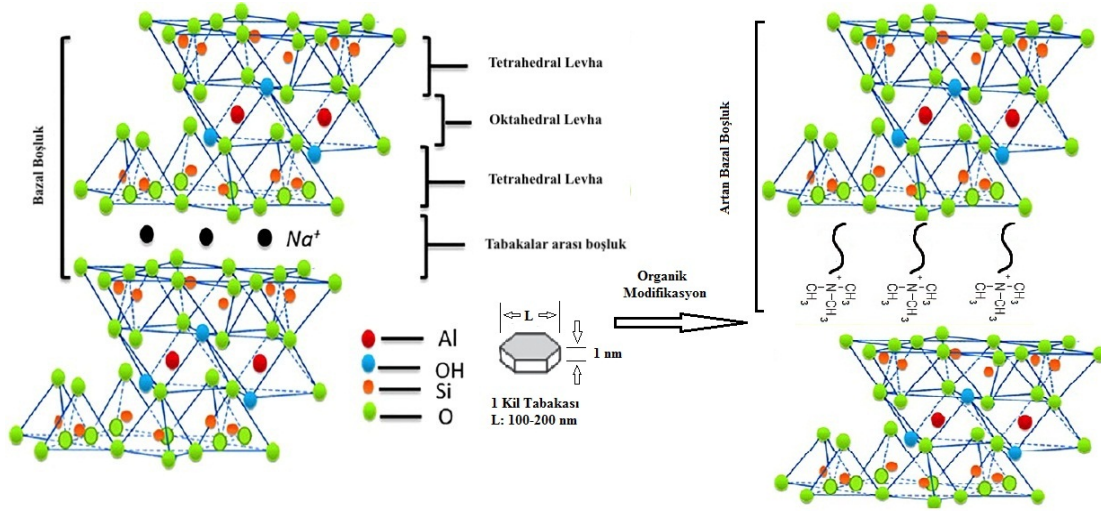
Şekil 2.14. Na-Montmorillonitin yapısı [37].

2.5.2 Montmorillonitin Modifikasyonu

Kompozit malzeme elde edilmesinde kullanılan polimerlerin çoğu hidrofobik özellik göstermektedir. Tabakalı silikatların hidrofilik özelliklerinden dolayı polimerler saf haldeki MMT ile uyumlu değildir ve polimer matrisi içerisinde tabakalı yapı dağılmamaktadır. Bu durum polimer matrisine göre daha güçlü kohesiv etkileşim oluşturma eğilimi gösteren MMT'in yüksek yüzey enerjisiyle ilgilidir. Bunun sonucunda polimer zincirlerin tabakalı yapının boşluklarına yerleşmesi engellenmektedir [38]. Bu sebeple hidrofilik tabakalı yapılar modifiye edilerek organofilik hale getirilir ve hidrofobik polimerle olan uyumu arttırılır. MMT'in modifikasyonu sonucunda tabakalar arası mesafelerde artış gözlenmektedir. Bu durumda tabakalar arasındaki kohesiv enerji zayıflamaktadır ve polimer zincirlerinin bu boşluklara yerleşmesini kolaylaştırmaktadır [39].

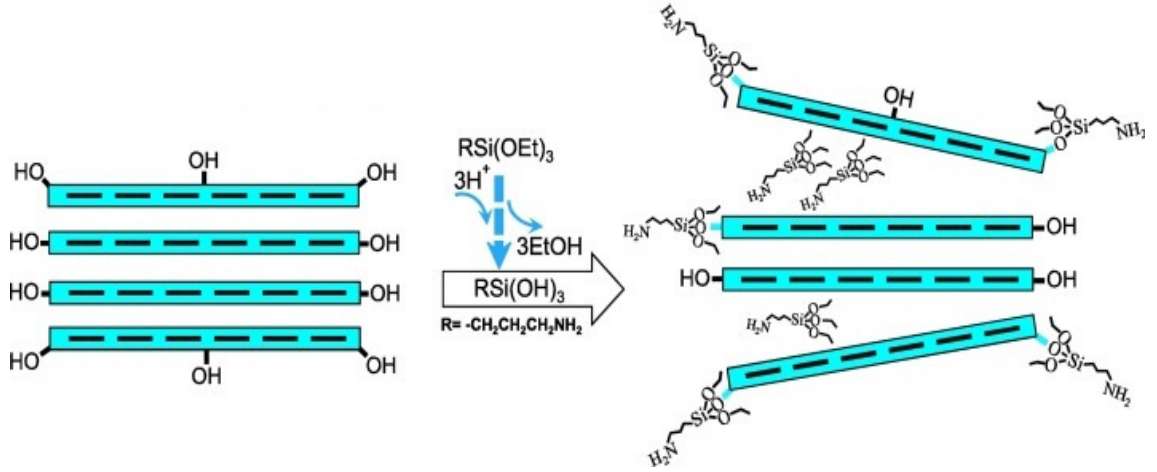
Temel olarak tabakalı yapıların fonksiyonelleştirilmesi fiziksel ve kimyasal modifikasyon olarak ikiye ayrılmaktadır. Kil yüzeyini fiziksel olarak modifiye etmek için kullanılan en geleneksel yaklaşımlardan biri, galerilerdeki boşluklarda bulunan değişebilir katyonlar ile alkil amonyum iyonları gibi katyonik yüzey aktif maddeler

arasındaki iyon değişim reaksiyonu yoluyla hidrofilik kil organofilik hale getirilmesidir (Şekil 2.15) [40, 41]. Bununla birlikte, alkil amonyum iyonları kil yüzeyiyle etkili bir bağlantı içermediğinden yüksek işleme sıcaklıklarında bozunmalar meydana gelebilmektedir. Bu durum yüksek erime sıcaklığına sahip polieterimit gibi polimerlerin kullanımında sınırlamalar getirmektedir [42].



Şekil 2.15. Kilin alkil amonyum tuzları ile iyon değişim reaksiyonu yoluyla modifikasyonu [43].

Bu nedenle, sililleme veya silanizasyon olarak adlandırılan katmanlı yüzeylerin alternatif kovalent organik fonksiyonelleştirilmesi, polimerlerin kille uyumluluğunu iyileştirmek için uygulanabilir bir teknik olarak dikkat çekmektedir. Silan aşılama reaksiyonu olarak bilinen silanizasyon, tabakalı yüzey ile silan grubu içeren hidrofobik bileşen arasında kovalent bağ oluşumunu içermektedir. Bu yöntemle hazırlanan modifiye tabakalı yapıların termal kararlılığı fiziksel yolla modifiye edilen tabakalı yapılara göre daha iyidir [37]. Organosilanlar, silan grubunun aşılama sonucu kil yüzey enerjisinin düşmesinden dolayı polimer matriks ile MMT arasındaki yüzeylerin etkileşimini artırmak için bir ana köprü görevi görmektedir. Bu sebeple tabakalı yapı polimer matriks içerisinde daha iyi dağılmaktadır [44]. Organosilan arayüzey modifiye edicileri $RSiX_3$ genel formülüne sahiptir. Burada R hidrofobik fonksiyonel grubu, X ise hidroliz sırasında ayrılan grubu temsil etmektedir. Öncelikle organosilanlar silanol oluşturmak için kil yüzeyi üzerindeki su ile hidrolize maruz kalmaktadırlar. Oluşan silanoller tabakalı yapının yüzeyindeki uygun gruplarla kovalent bağ oluşturarak organosilanlanmış killer oluşturmaktadır (Şekil 2.16) [34].



Şekil 2.16. Tabakalı yapının silanizasyon yöntemiyle organosilanlar ile modifikasyonu [34].

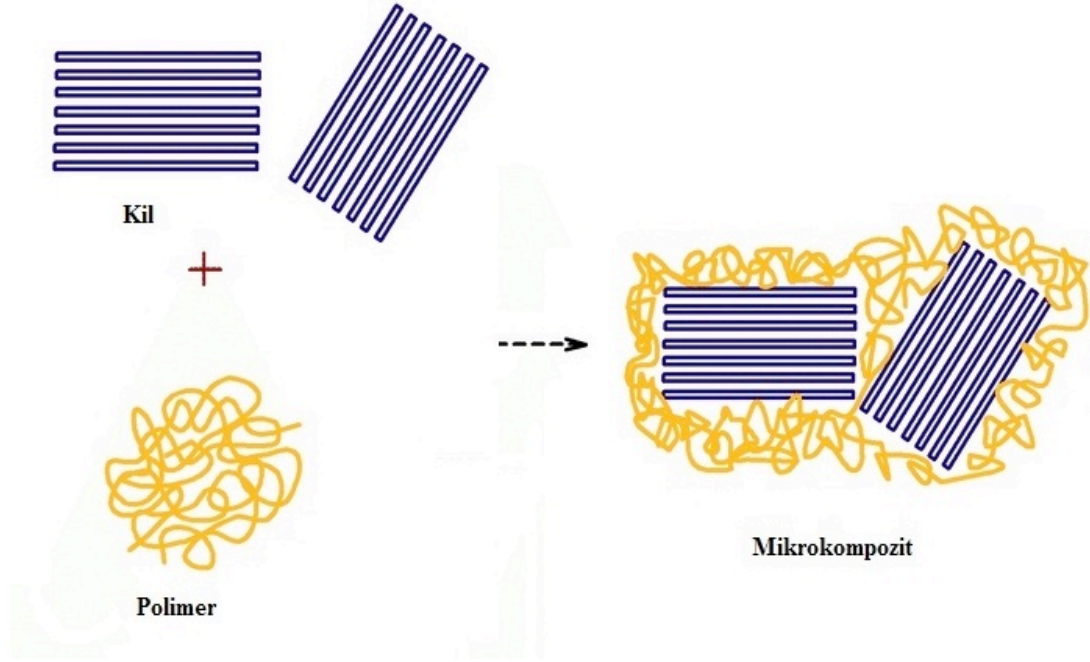
2.6. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması

2.6.1. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Yapısı

Killerin tabakalı yapılarının polimer matrisi içerisindeki dağılımlarına ve arayüzey etkileşimlerine göre polimer/kil nanokompozitlerinin yapısı belirlenmektedir. Polimerin yapısı, yüzey modifikasyonunun boyutu ve polimer nanokompozit üretim metodu tabakalı yapıların ana matrisi içerisindeki dağılımını büyük ölçüde etkilemektedir. Bu faktörlerden dolayı polimer/kil nanokompozitlerinin yapısı üç ana gruba ayrılmaktadır. Bunlar mikrokompozit yapı, aralanmış tabakalı (intercalated) yapı ve yapraklanmış (exfoliated) yapılarıdır [45].

2.6.1.1. Mikrokompozit Yapı

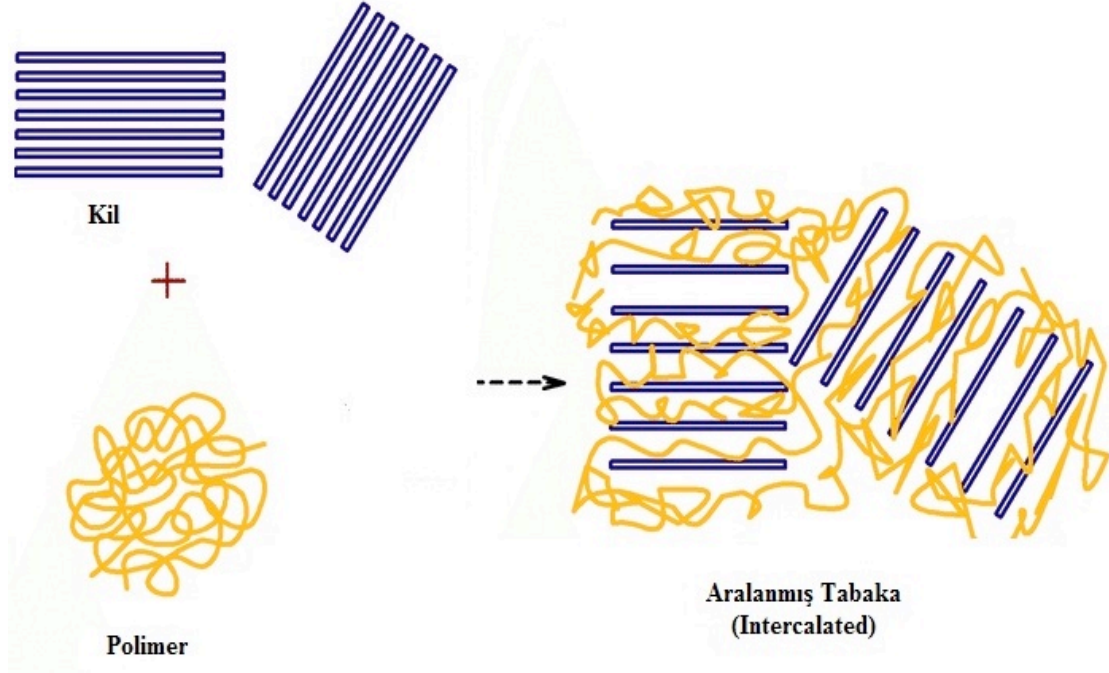
Polimerin ve tabakalı silikatların herhangi bir fiziksel karışımı her zaman nanokompozit oluşturmamaktadır. Bu durum polimer karışımlarına benzemektedir. Polimer ile tabakalı silikatlar arasındaki arayüzey etkileşimlerinin zayıf olduğu yapılarıdır. Tabakalı yapılar polimer matrisi içerisinde faz ayrımı şeklinde dağılmaktadır. Ancak polimer zincirleri zayıf etkileşimden dolayı tabakalar arasında yerleşmemektedir (Şekil 2.17). Mikrokompozit yapıların mekanik ve termal dayanımları oldukça zayıftır [46].



Şekil 2.17. Mikrokompozit yapının şematik gösterimi [45].

2.6.1.2. Aralanmış Tabakalı (Intercalated) Yapı

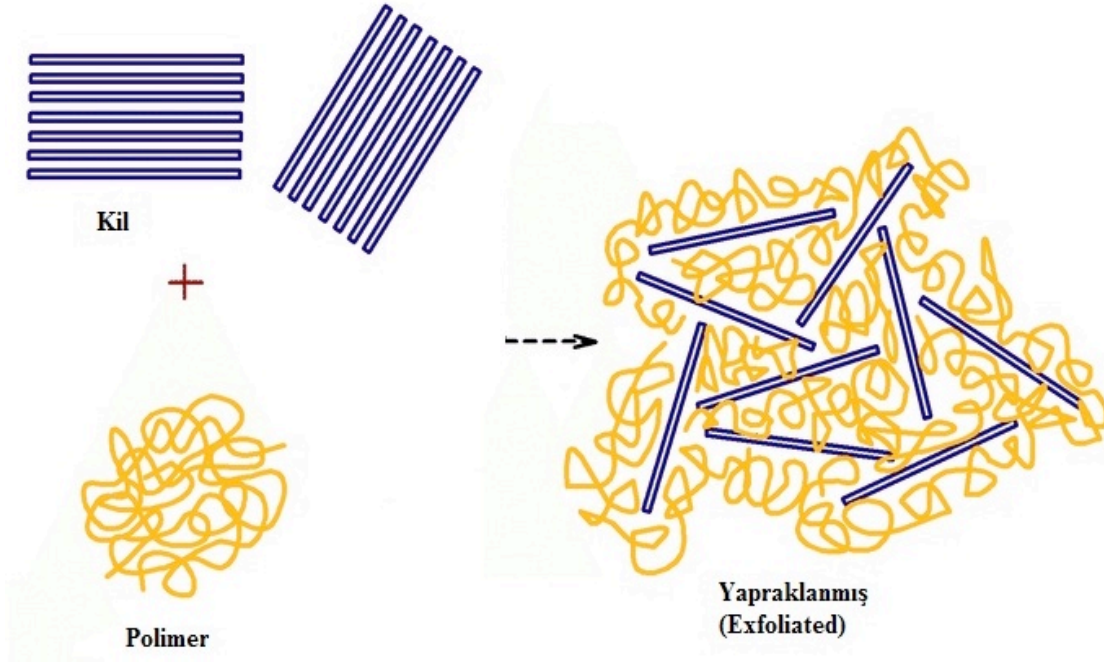
Bu yapılarda polimer ile tabakalı yapılar arasındaki arayüzey etkileşimleri mikrokompozit yapılara göre daha iyi durumdadır. Polimer zincirleri killerin tabakalarının arasına yerleşmeye başladığı yapılardır. Tabakalar birbirinden ayrılmaya başlamaktadır, ama tabakaların kristal yapısında herhangi bir bozulma meydana gelmemektedir (Şekil 2.18). Killerin kristal yapısını koruduğu için X-ışını kırınımı (XRD) ile bu yapılar karakterize edilebilmektedir. Bu sebeple yapıların tabakalar arası mesafeleri 2-4 nm aralığında değişmektedir. Aralanmış tabakalı yapıya sahip malzemelerin mekanik ve termal dayanımları mikrokompozit yapılara göre daha fazladır [47].



Şekil 2.18. Aralanmış Tabakalı (Intercalated) Yapının şematik gösterimi [45].

2.6.1.3. Yapraklanmış (Exfoliated) Yapı

Bu yapılarda polimer ile tabakalı silikatlar arasındaki arayüzey etkileşimlerinin en fazla olduğu malzemelerdir. Killerin tabakalı yapıları polimer matrisi içerisinde tamamen dağılmaktadır ve kilin kristalin yapısı bozulmaktadır (Şekil 2.19). Bu sebeple XRD karakterizasyonunda tabakalı silikatlara ait herhangi bir difraktogram görülmemektedir. Aynı oranda katkı maddesi içeren yapraklanmış yapıya ait bir malzemenin mekanik ve termal özellikleri aralanmış tabakalı yapıya ait bir malzemeye göre daha üstün özellikler göstermektedir. Bundan dolayı polimer/kil nanokompozitleri hazırlanırken mümkün olduğunca yapraklanmış yapıya sahip malzemeler elde edilmek istenmektedir [48, 49].



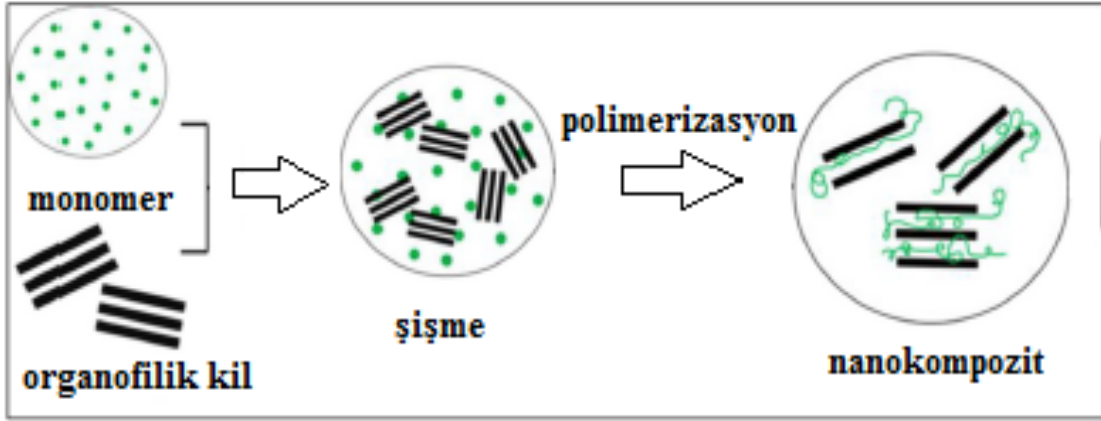
Şekil 2.19. Yapraklanmış (Exfoliated) yapının şematik gösterimi [45].

2.7. Polimer/Kil Nanokompozit Sentez Yöntemleri

Polimer/kil nanokompozitlerin sentez yöntemleri hazırlanış prosesine göre yerinde (in-situ) polimerizasyon, çözeltide harmanlama ve eriyik harmanlama olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.

2.7.1. Yerinde (In-situ) Polimerizasyon Yöntemi

Yerinde polimerizasyon, sıvı monomer veya monomer çözeltisi içinde organomodifiye kil tabakasının şişmesini içermektedir. Bu yöntemde monomerler tabakalar arası boşluklara yerleşmektedir ve daha sonra uygun bir teknikle polimerizasyon gerçekleştirilmektedir. Polimerizasyon uygun başlatıcı varlığında ısı yoluyla veya radyasyon kaynağı ile gerçekleştirilebilmektedir. Elde edilen uzun polimer zincirleri tabakalı yapıyı matriks içerisinde dağıtarak nanokompozit yapısı elde edilmektedir (Şekil 2.20). Bu yöntem birçok monomer türüne uyumluluğunun yanı sıra yapraklanmış nanokompozit oluşturma potansiyeli ve yeteneğinden dolayı polimer/kil nanokompozit yapı elde edilmesinde geniş bir şekilde kullanılmaktadır [50, 51].

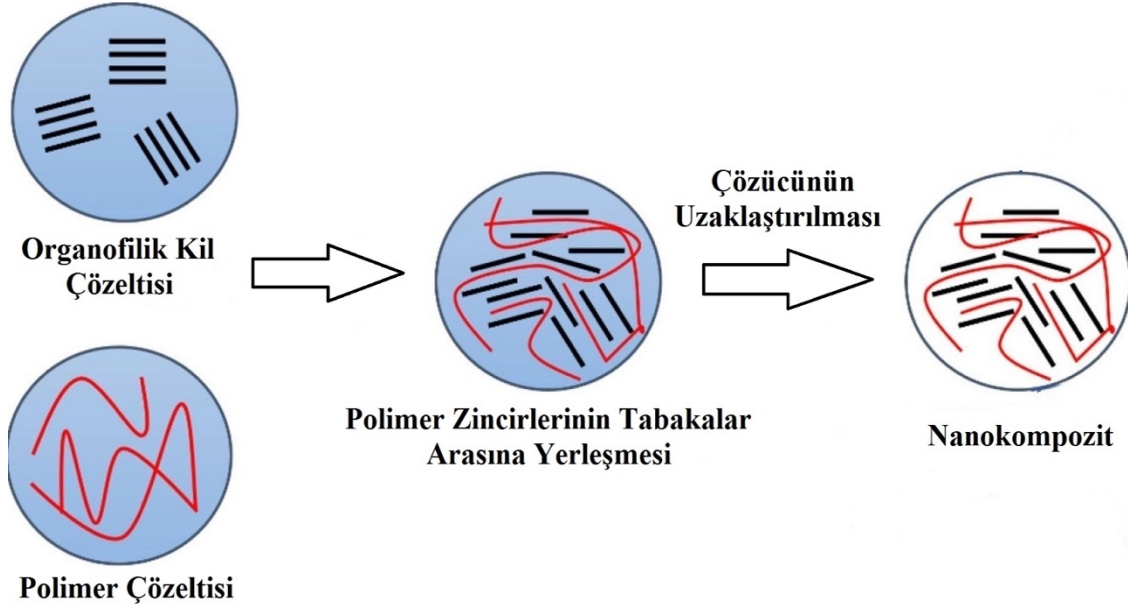


Şekil 2.20. Yerinde (In-situ) polimerizasyon yöntemi ile polimer/kil nanokompozitlerin elde edilmesi [50].

2.7.2. Çözeltide Harmanlama Yöntemi

Bu çözültide harmanlama yönteminde, polimer/kil nanokompozitlerini hazırlamak için polimerin çözünür olduğu ve kilin dağılabildiği uygun bir çözücü sistemi (kloroform, toluen veya su gibi) gerekmektedir. Öncelikle bu yöntemde killerin tabakalarının genişleyebilmesi için uygun bir çözücü ortamında şişmesi gerekmektedir. Daha sonra tabakalı silikat çözeltisi polimer çözeltisi ile karıştırılmaktadır. Polimer zincirlerinin tabakalar arasındaki çözücü ile yer değiştirmesi sağlanmaktadır. Daha sonra, çözücünün (çöktürme veya vakum altında) buharlaştırılması sonucunda bir sandviç düzenlemede birbirini izleyen inorganik ve organik tabaka ile düzenli çok katmanlı bir şekilde biçimlendirilmiş bir kompozit oluşumu ile sonuçlanmaktadır (Şekil 2.21) [52].

Bu yöntemde, toluen, tetrahidrofur, asetonitril gibi çözücüler kullanıldığı için olası sağlık, maliyet ve çevre sorunları gibi nedenlerden dolayı ticari olarak kullanılması çok fazla tercih edilmemektedir. Fakat bu metod polivinil alkol (PVOH), poli(etilen oksit) (PEO) gibi suda çözünen polimerler için daha uygundur. Ayrıca polaritesi düşük olan veya hiç olmayan polimerler için de bu yöntem tercih edilmektedir [50].



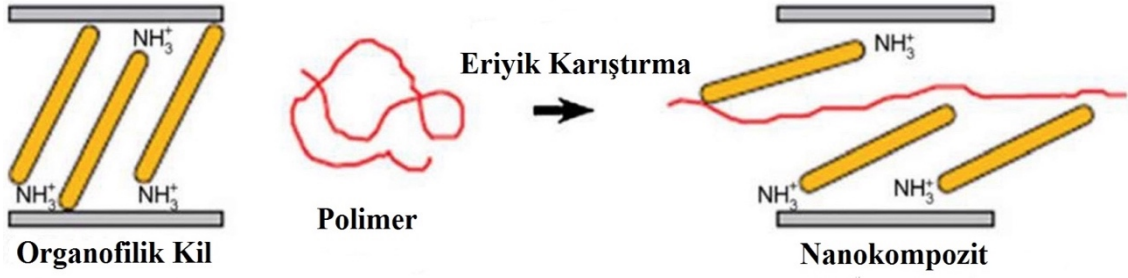
Şekil 2.21. Çözeltide harmanlama yöntemi ile polimer/kil nanokompozitlerinin elde edilmesi [52].

2.7.3. Eriyik Harmanlama Yöntemi

Bu yöntemde, eriyik haldeki termoplastik polimer ile organokilin ekstrüder veya karıştırıcı yardımıyla harmanlanarak kompozit malzemeler elde edilmektedir. Harmanlanmış ürün nanokompozit üretmek için polimer camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta tavlanamaktadır. Şekil 2.22’de gösterildiği gibi tavlama sırasında, eriyik haldeki polimer zincirleri killerin tabakaları arasına yerleşmektedir [53].

Teknolojik açıdan önemli birçok polimer için hem yerinde polimerizasyon hem de çözeltide harmanlama yönteminde ne uygun bir monomer ne de uyumlu polimer/kil çözücü sistemi her zaman mümkün olmadığından bazı sınırlamalar meydana gelmektedir. Bu sebeple eriyik harmanlama yöntemi en çok tercih edilen yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntemde çözücü kullanılmadığı için çevre dostudur. Bu sebepten dolayı düşük maliyete sahiptir ve endüstride çok fazla tercih edilmektedir. Bu yöntemle nanokompozit elde etmek ticari olarak yeni fırsatlar sunarak nanokompozitlerin endüstriyel anlamda çok geniş bir şekilde kullanılmasına olanak sağlamaktadır [54].

Tabakaların dağılımını en üst düzeye çıkarmak için eriyik harmanlama işlemi sırasında işleme parametrelerinin dikkate alınması gerekir. Bu parametrelerin (karıştırma hızı, sıcaklık, karıştırma zamanı) değişimi tabakaların polimer matrisi içerisindeki dağılımını etkilemektedir. Ayrıca polimerin molekül ağırlığı, polaritesi gibi özellikleride organik ve anorganik faz arasındaki ilişkiyi etkilemektedir [55].



Şekil 2.22. Eriyik harmanlama yöntemi ile polimer/kil nanokompozitlerinin elde edilmesi [53].

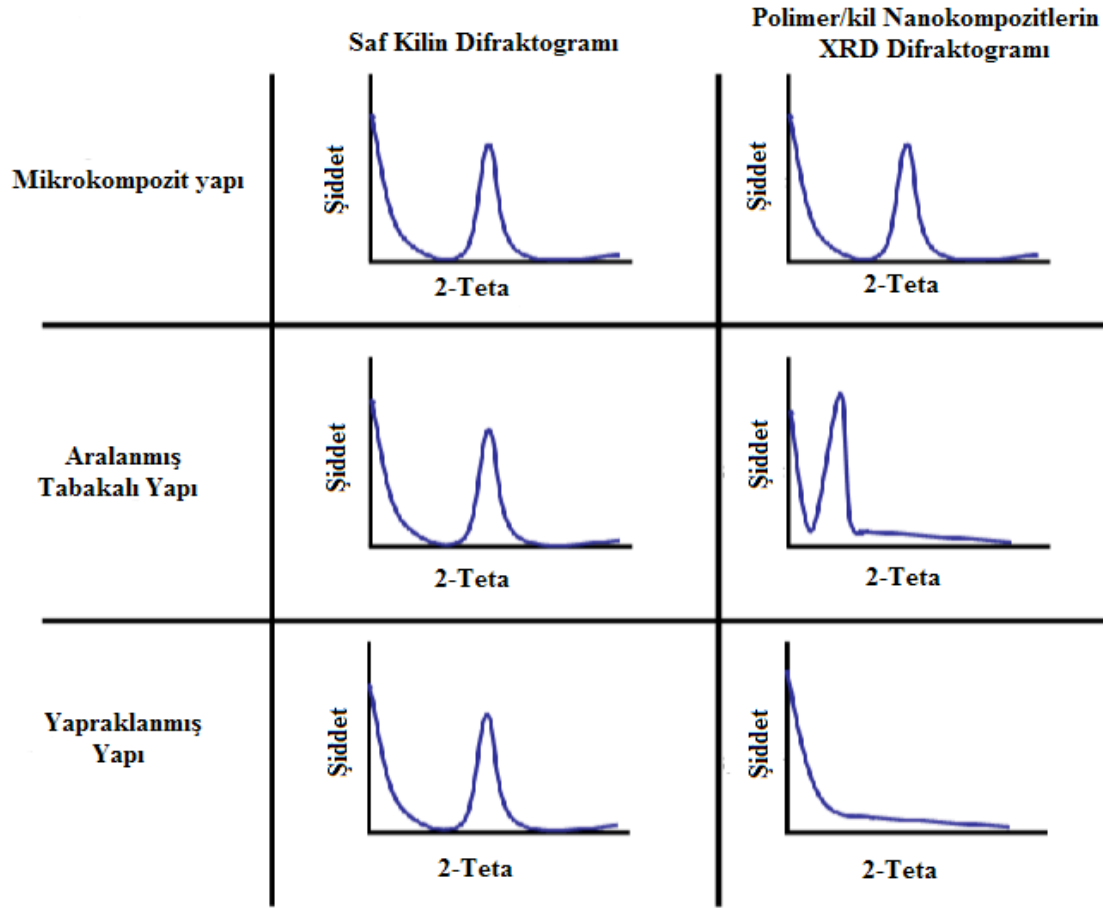
2.8. Nanokompozit Yapıların Karakterizasyonu

Genellikle, polimer nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonunda X-ışını kırınımı (XRD) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) birbirini tamamlayıcı yöntemler olarak kullanılmaktadır. Çalışma kolaylığı ve kullanılabilirliği nedeniyle, XRD, polimerik matriks içinde nano dolgu maddesinin dağıtılmasından sonra ortaya çıkan hibrid yapıyı araştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. XRD analizinden elde edilen difraktogram piki takip edilerek nanokompozit yapının türü (mikrokompozit, aralanmış tabakalı yapı, yapraklanmış yapı) belirlenmektedir. Ayrıca, polimer eriyik harmanlama yönteminin kinetik özelliklerini incelemek içinde kullanılabilir [56].

XRD difraktogramından elde edilen pikin şiddetine ve açılal değerine göre katkı malzemesinin polimer matriks içerisindeki dağılımı hakkında bilgi edinilmektedir. Örneğin, XRD analizinden herhangi bir kırınım piki elde edilmemişse yapının yapraklanmış yapı olduğu düşünülmektedir. Çünkü kilin tabakalı yapısı polimer matriks içerisinde tamamen dağılmıştır. Tabakalı silikatların düzenli kristalin yapısı bozulduğunda dolayı X-ışını herhangi bir kırınımına uğramamaktadır. Sonuç olarak XRD analizinden herhangi bir pik elde edilememektedir [57].

Bunun yanı sıra, daha düşük kırınım açılarında elde edilen pikler yapının aralanmış tabakalı yapı olduğunu göstermektedir. Bu yapılarda tabakalar birbirinden boylamasına ayrıldıkları için kristalin yapısında bir bozunma görülmemektedir. Bu yapıların tersine, mikrokompozit özellik gösteren malzemelerde katkı maddesinin tabakalar arası mesafesinde belirgin bir değişiklik gözlenmemektedir. Bundan dolayı bu yapılara ait XRD difraktogramında kile ait olan pikin kırınım açısında daha düşük bölgelere kaymalar görülmemektedir (Şekil 2.23) [58, 59].

Ancak, XRD tek başına polimer nanokompozitlerin yapılarının karakterizasyonunda yeterli değildir. Bu duruma neden olarak, kilin karışık yapısı, örnek hazırlama ve kilin tabakalarının yapı içerisindeki yönlenmesi gösterilmektedir. Örneğin, karışık yapıya sahip polimer nanokompozitlerde X-ışınından gelen yansımalar tek bir bileşenden gelmediği için difraktogramın yorumlanmasında yanlışlıklar olabilmektedir. Diğer taraftan, rastgele yönlenmeli aralanmış tabakalı yapılarda XRD piklerinin olmadığı görülmektedir. Bu durumda malzemenin yapraklanmış yapı olarak yorumlanmasına sebep olmaktadır. Ayrıca, kilin yapı içerisinde kütlece çok az bulunduğu durumlarda da tabakalar arasında bir açılma meydana gelmemesine rağmen XRD pikinin görülmediği tespit edilmiştir [60].



Şekil 2.23. Farklı yapıya sahip polimer/kil nanokompozitlerinin XRD difraktogramlarının şematik gösterimi.

XRD'den elde edilen sonuçlar tek başına kesin sonuç vermeyeceğinden dolayı, genellikle nanokompozitlerin yapısını karakterize etmek için destekleyici bir yöntem olarak TEM ile birlikte tercih edilmektedirler. Yüksek çözünürlüklü iki boyutlu TEM görüntüleri nanokompozit yapıların morfolojisi, yapısal kusurları, nano yapı dağılımı, gerçek alanlar

ve bölgesel boşlukları gibi durumların aydınlatılmasında kullanılan en önemli karakterizasyon yöntemlerinden biridir. TEM'in ana avantajı, 50 ile 10.000.000 katı kadar bir büyütme görüntüsü ve tek bir örnekten hem görüntü hem de kırınım bilgisini birlikte sunmasıdır. Kavramsal olarak, kütle-kalınlık kontrast durumu tabakalı silikatların dağılımının elde edilmesinde kullanılmaktadır. Kil katmanları parlak alan görüntülerinde daha koyu görünmektedir. Çünkü esas olarak C, H ve N'den oluşan ara katman ve çevre matrisine göre Si, Al ve O gibi daha ağır elementlerden oluşmaktadır. Mikrokompozit yapıların TEM görüntüleri yapraklanmış ve aralanmış tabakalı yapılara göre daha karanlık elde edilmektedir. Mikrokompozit yapılarda tabakaların kümeleşmesinden dolayı elektron ışınları daha fazla saçılmaktadır. Yapraklanmış yapılarda ise tabakalar polimer matrisi içerisinde düzgün bir şekilde dağıldığı için TEM görüntüleri daha parlaktır. Herşeye rağmen, bu analiz tekniğinin en önemli dezavantajlarından biri örnek hazırlamanın zor olmasıdır ve tabakalı yapıların net görüntülerinin elde edilmesidir [61, 62, 63].

2.9. SEBS Kompozit Çalışmaları

SEBS blok kopolimerinin PP ve PY ile beraber hazırlanan karışımları ve bu karışımlardan katkı maddeleri kullanılarak elde edilen kompozit malzemelerin yapısal ve fiziksel özelliklerini incelemek için birçok çalışma yapılmıştır.

Yapılan bir çalışmada 3 farklı oranda SEBS/PP/PY karışımı hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışımların mekanik testleri yapılmıştır. Bu sonuçlara göre karışımdaki PY miktarının artmasıyla E-Modülüs değerinin 60 MPa'dan 5 MPa'a düştüğü görülmüştür. Aynı karışımlarda kopmadaki uzama değerlerine bakıldığında PY miktarının artmasıyla %550'den %600'e bir artış olduğu görülmektedir. Gerilme dayanımı sonuçlarında ise PY miktarının artmasıyla 12 MPa'dan 5 MPa'a bir düşüş gözlenmiştir [64].

Yapılan bir başka çalışmada SEBS blok kopolimerinin farklı uyumlaştırıcılarla kompozit malzemeleri hazırlanmıştır ve bunların mekanik, termal ve yapısal karakterizasyonları yapılmıştır. Uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit (MA) aşılansız SEBS-g-MA ve PP-g-MA kullanılmıştır. Malzemelerin TEM sonuçlarına göre her iki uyumlaştırıcı ile hazırlanan örneklerde de tabakalı silikatların homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir. Ancak malzemelerin mekanik test sonuçları incelendiğinde PP-g-MA ile hazırlanan örneklerin SEBS-g-MA'e göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir. PP-g-MA ile hazırlanan örneklerin E-Modülüs değerlerinde yaklaşık %30 civarında bir artış tespit edilirken,

gerilme dayanımı değerlerinde ise yaklaşık %28 civarında bir iyileşme elde edilmiştir [65].

Bir diğer çalışmada ise farklı modifiye ajanlarla elde edilmiş organokiller ile hazırlanmış SEBS/PP/OMMT kompozit malzemeleri elde edilmiştir. Hazırlanan örneklerin XRD ve TEM analizlerine göre aralanmış tabakalı ve yapraklanmış yapılar elde edilmiştir. Örneklerin mekanik test sonuçları incelendiğinde yapraklanmış yapıların aralanmış tabakalı yapılara göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Yapraklanmış yapılarda E-Modülüs değerinin %35 civarında iyileştiği görülürken, gerilme dayanımı değerinde %40 civarında artış tespit edilmiştir [66].

Yapılan bir diğer çalışmada ise uyumlaştırıcı olarak kullanılan farklı oranlardaki SEBS-g-MA'ın SEBS/OMMT kompozit malzemesine olan mekanik, termal ve geçirgenlik etkileri incelenmiştir. Uyumlaştırıcının eklenmesiyle katkı malzemesinin polimer matrisi içerisinde daha iyi dağıldığı XRD ve TEM analizleri sonucunda tespit edilmiştir. Örneklerin mekanik test sonuçlarına göre E-Modülüs değerinde %42 civarında bir artış gözlenirken, gerilme dayanımı değerinde %44 civarında bir artış elde edilmiştir. Termal analiz sonuçlarında ise SEBS'in maksimum bozunma sıcaklığında 30 °C'lik bir artış görülmüştür. Gaz geçirgenlik sonuçları incelendiğinde, SEBS/SEBS-g-MA/OMMT örneklerinin oksijen ve azot geçirgenliğinin SEBS e göre sırasıyla %38 ve %36 daha az olduğu gözlemlenmiştir [67].

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Matriks olarak kütüce %32 oranında stiren içeren Dynasol firmasının Calprene 6120 kodlu SEBS blok kopolimeri kullanılmıştır. SEBS blok kopolimerinin işlenebilirliğini kolaylaştırmak için polimer katkısı olarak PETKİM firmasının Petoplen EH102 kodlu polipropilen malzemesi kullanılmıştır. Karışımlarda Petroyağ firmasının WOP68 kodlu parafinik yağı kullanılmıştır. Kullanılan malzemeler ve özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Matrikste kullanılan maddeler ve kimyasallar.

Bileşiği Adı	Bileşiğin İçeriği	Eriyik Akış İndeksi (g/10dk.)
SEBS (Dynasol)	Kütüce %32 stiren Sertlik: 76 Shore A	(2.16 kg/230 °C) 1.5 g/10 dk.
Polipropilen (PP) (PETKİM)		(2.16 kg/230 °C) 9-13g/10 dk.
Parafinik Yağ (PY) (Petroyağ)	Yoğunluk: 857.6 g/cm ³ Akmazlık Değeri (40 °C): 68.2 cSt	

Kompozit malzeme hazırlamada katkı maddesi olarak Na-montmorillonit (Aldrich) kullanılmıştır. Kilin modifikasyonunda [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür (Aldrich) ve [3-(metakriloamino)-propil]-trimetilamonyum klorür (Aldrich) katyonik monomerleri kullanılmıştır. Saf kilin ve modifiye edilen killere ek olarak karşılaştırma amacı ile ticari modifiye kil olarak dimetil dialkil (C14-C18) amin ile modifiye edilmiş I44 P nanokil (Aldrich) ve 3-aminopropiltrietoksisilan ve oktadesilamin ile modifiye edilmiş I31 PS nanokil (Aldrich) kullanılmıştır. Tüm katkı malzemeleri ve modifikasyon için kullanılan kimyasallar Çizelge 3.2’de verilmiştir.

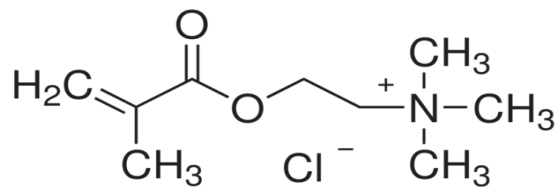
Çizelge 3.2. Katkı malzemesi ve modifikasyon için kullanılan kimyasallar.

Bileşğin Adı	Bileşğin içeriği
[3-(metakriiloamino)-propil]-trimetilamonyum klorür	Formülü: C ₁₀ H ₂₁ ClN ₂ O Molekül ağırlığı: 220,74 g/mol Yoğunluk: 1,053 g/cm ³ Konsantrasyon: ağırlıkça %50
[2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür	Formülü: C ₉ H ₁₈ ClNO ₂ Molekül ağırlığı: 207,70 g/mol Yoğunluk: 1,105 g/cm ³ Konsantrasyon: ağırlıkça %80
Montmorillonit/Nanomer PGV (Aldrich)	Formülü: H ₂ Al ₂ O ₆ Si Molekül ağırlığı: 180,1 g/mol pH: 6,0-9,0 Yoğunluk: 2,400 g/cm ³
Montmorillonit/Nanomer I31 PS (Aldrich)	Ağırlıkça ~ %5 3-aminopropiltrioksisilan, ~ %25-30 Oktadesilamin
Montmorillonit/Nanomer I44 P (Aldrich)	Ağırlıkça ~ %35-40 dimetil dialkil (C14-C18) amin

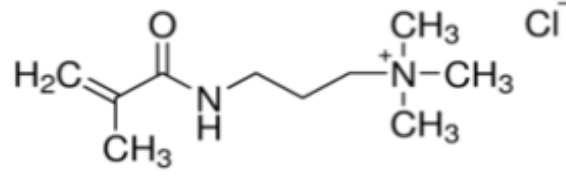
3.3. Yöntem

3.3.1. Montmorillonitin Modifikasyonu

Bu çalışmada saf montmorillonitin (MMT) modifikasyon işleminde alkil amonyum tuzları yerine Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de kimyasal yapıları verilen katyonik monomerler [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür (METMAC) ve [3-(metakriiloamino)-propil]-trimetilamonyum klorür (MPTMAC) kullanılmıştır.



Şekil 3.1. [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorürün yapısı.



Şekil 3.2. [3-(metakriloamino)-propil]-trimetilamonyum klorürün yapısı.

Katyonik monomerler su varlığında kil ile etkileştirilerek iyon değişirme tepkimesinin gerçekleşmesi için 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışıma azobisisobutironitril (AIBN) başlatıcısı eklenerek ultrasonik banyo yardımıyla termal yöntemle 65-70 °C’de polimerleştirilerek modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kil içerisinde oluşan polimerin tamamı tabakalar arasında oluşmadığından tabaka dışında kalan polimerleri uzaklaştırmak için modifiye edilen kil örnekleri bir süre çözücüde bekletilmiştir. Böylece tabakalar dışında kalan polimerler mümkün olduğunca uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Daha sonra süzme işlemi gerçekleştirilmiş ve örnekler önce oda sıcaklığında daha sonra vakum etüvünde kurutulduktan sonra öğütülmüştür. Bu işlemlerin sonucunda polimerleşmenin gerçekleştiğini gözlemek için ATR-FTIR ölçümleri alınmıştır (Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR Spectrometer). Bunun yanı sıra tabakalar arasında açılma olup olmadığını anlamak için XRD analizleri yapılmıştır (Rigaku D/Max-2200/PC XRD Cihazı).

3.3.2. Karışımların Hazırlanması

Karışımlar çift vidalı tork reometre cihazı kullanılarak kütlece farklı oranlarda hazırlanmıştır (Thermo Scientific Measuring Mixer and Extruder System, Haake PolyLab OS). Öncelikle, SEBS, PP ve PY’dan oluşan ana karışımın oranları belirlenmiştir. Nanokompozit örnekleri hazırlamada 100/30/5 phr (per hundred rubber) oranında SEBS/PP/PY içeren örneklerle çalışılmıştır. Daha sonra bu ana karışıma kütlece farklı oranlarda (%1, 3 ve 5) kil eklenerek kompozit malzemeler hazırlanmıştır. Her örnek 190 °C sıcaklıkta, 100 rpm hızında, 20 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımların listesi Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Hazırlanan karışımların içerikleri.

Bileşim No	SEBS (phr)	PP (phr)	PY (phr)
1	100	0	0
2	100	5	0
3	100	10	0
4	100	15	0
5	100	20	0
6	100	25	0
7	100	30	0
8	100	10	5
9	100	15	5
10	100	20	5
11	100	25	5
12	100	30	5
13	100	10	10
14	100	15	10
15	100	20	10
16	100	25	10
17	100	30	10

Çizelge 3.4. Hazırlanan karışımların içerikleri.

SEBS/PP/PY (%)	MMT (%)	I31PS (%)	I44P (%)	METMAC /MMT (18 saat) (%)	MPTMAC /MMT (18 saat) (%)	METMAC /MMT (24 saat) (%)	MPTMAC /MMT (24 saat) (%)	METMAC /MMT (36 saat) (%)	MPTMAC /MMT (36 saat) (%)
100									
99	1								
97	3								
95	5								
99		1							
97		3							
95		5							
99			1						
97			3						
95			5						
99				1					
97				3					
95				5					
99					1				
97					3				
95					5				
99						1			
97						3			
95						5			
99							1		
97							3		
95							5		
99								1	
97								3	
95								5	
99									1
97									3
95									5

Hazırlanan karışımların mekanik test çalışmalarını yapmak amacıyla filmler oluşturulmuştur. Örnekler Brabender marka, Polystat 200 T model ısıtıcı tablanın iki plakası arasında 5 dakika süre ile 190°C de 200 bar basınç uygulanarak 2 mm kalınlıkta film haline getirilmiştir.

Tabaka haline getirilen örnekler ASTM D638 standardına göre uygun olarak kemik şeklinde kesilerek mekanik testler için kullanılmıştır.

3.4. Deneysel Ölçümler

3.4.1. ATR-FTIR Ölçümleri

Kilin modifikasyon işleminde tabakalar arasında polimerleşme olup olmadığını anlamak için Perkin Elmer Spektrum Two ATR spektroskopisi kullanılmıştır. Her bir spektrum 4000-650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, 4 cm^{-1} ayırıcılıkta, 32 sayım yapılarak elde edilmiştir.

3.4.2. Mekanik Test Ölçümleri

Karışımlardan elde edilen tabakalar kemik şeklinde kesilerek (Cutting Press ZCP020, Zwick) mekanik test deneylerinde (Zwick Z010 Universal) kullanılmıştır. Mekanik test deneylerinde örnekler ASTM D638 standardı gereği 30 mm uzunluğunda, 4 mm eninde, yaklaşık olarak 2 mm kalınlığında hazırlanarak iki ucundan tutturularak 50 mm/dak. hız ile çekilmişlerdir.

Farklı bileşimlerdeki her bir karışımdan 5 örnek test edilerek, ortalama değerler ve sapma aralıklarına göre sonuçlar alınmıştır. Çekme-uzama test sonuçlarına göre farklı bileşenlerdeki karışımların mekanik özellikleri ile ilgili bilgi edinilmiştir.

3.4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri

Hazırlanan polimer/kil nanokompozit örneklerinin TGA (Perkin Elmer Pyris1 TGA) analizleri yapılmıştır. Örnekler yaklaşık 10 mg ağırlığında tartılmış olup azot gazı atmosferinde 50 °C'den 550 °C'ye 10 °C/dak. hız ile ısıtılarak polimere değişik oranlardaki kil katkısının polimerin bozunma sıcaklıklarını nasıl etkilediği incelenmiştir.

Ayrıca hazırlanan modifiye kil örneklerinde TGA analizleri yapılmıştır. Örnekler azot gazı atmosferinde 30 °C'den 900 °C'ye 10 °C/dak. hız ile ısıtılarak kilin yapısına yüklenen polimerin kütlece yüzde miktarı hesaplanmıştır.

3.4.4. X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri

Toz haline getirilen kil örnekleri ve tabaka halindeki nanokompozit örneklerinin XRD ölçümleri Hacettepe Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde, XRD laboratuvarında

yapılmıştır. Ölçümler $2 < 2\theta < 15$ tarama aralığında, 200 VAC, 3 faz, 50/60 Hz güç kapasitesine sahip Cu kaynaklı (40kV, 40 mA) X ışını tüpü ve ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna (Thermo NESLAB, M 100) sahip Rigaku D/Max-2200/PC marka XRD Cihazı ile yapılmıştır. X-ışını kırınımı cihazı ile dalga boyu $\lambda = 0,15406$ nm olan CuK_α ışınlarının birinci mertebeden ($n=1$) kırınım açıları ölçülerek XRD pikleri elde edilmiştir. Her pike karşılık gelen tabakalar arası mesafe $d_{\text{aralık}}$, XRD difraktogramındaki piklerden θ açıları alınarak Bragg eşitliğinde yerine konularak $2d \sin\theta = n \lambda$ hesaplanmıştır. Bu eşitlikte d düzlemler arası mesafeyi, n kırınım mertebesini, λ dalga boyunu, θ kırınım açısını ifade etmektedir. XRD analizi ile kilin tabakaları arasında açılma olup olmadığı ve tabakalar arası mesafeleri tespit edilmiştir.

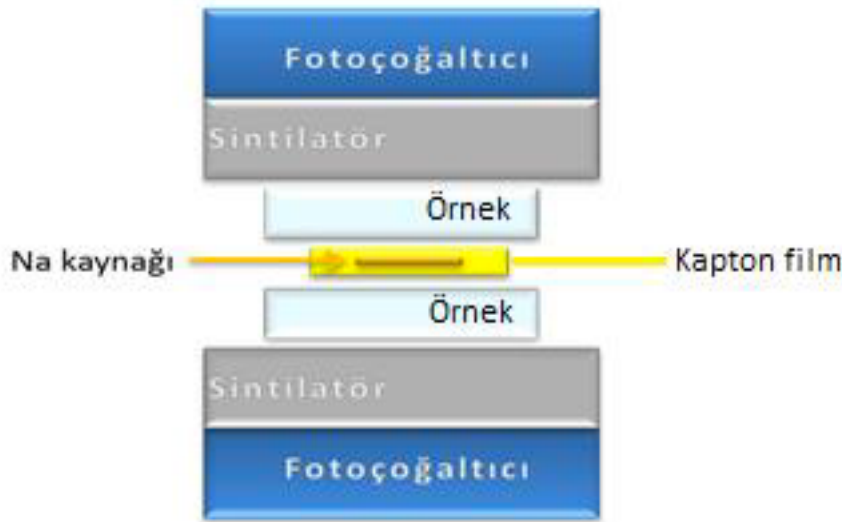
3.4.5. Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM) Ölçümleri

Nanokompozit örneklerinin morfolojileri ve tabakalı yapının polimer matriks içerisindeki dağılımı, Tecnai G2 F30 model Geçirimli Elektron Mikroskopu (çalışma voltajı 300 kV) ile Uluslararası Nanoteknoloji Merkezi'nde (UNAM) analiz edilmiştir. Örnekler elmas bıçaklı bir mikrotom (Leica Microsystems, Model EMUC6 + EMFC6) ile sıvı azot içinde çok ince kesitler (< 200 nm) halinde kesilerek, mikroskop altında görüntülenmiştir.

3.4.6. Pozitron Yok Olma Ömrü Spektroskopisi (PALS) Ölçümleri

Pozitron yaşam ömrü spektroskopisi deneyleri (Ortec) için, 0.3-0.5 MBq aktiviteye sahip $^{22}\text{NaCl}$ çözeltisi kapton üzerine emdirilip, kurutulduktan sonra aynı boyutlarda kapton ile üzeri kapatılmıştır. Kapton epoksi reçine ile kenarlarından yapıştırılmıştır. Örneklerin analizi için ölçümler sırasında sandviç düzenlemesi (örnek-kaynak-örnek) kullanılmıştır. PALS deneyleri, 248 ps zaman ayıricılığına sahip alışılmış hızlı-hızlı eş zamanlı oluşum (fast-fast coincidence) sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

PAL deneyleri için Şekil 3.3'de görülen sandviç düzenlemesi hazırlanarak PAL spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen deneysel spektrumlar LT9 programı ile değerlendirilmiştir.



Şekil 3.3. Sandviç düzenlemesinin şematik gösterimi.

3.4.7. Eriyik Akış Hızı Ölçümleri

Eriyik akış hızı (melt flow rate) eriyik plastiklerin akışındaki ölçümlerin tipik bir indeksini temsil etmektedir. Ölçümler belirli bir sıcaklık ve ağırlık altında belirli bir çap ve uzunluğa sahip kapilerden geçirilen eriyik polimerin akmasını sağlayarak gerçekleşmektedir. Polimerik malzeme kapiler tüpe yerleştirildikten sonra istenilen sıcaklık ve ağırlık altında 30 mm boyunca her 3 mm’de her saniye ölçüm alınmaktadır. Elde edilen sonuçların ortalama değerleri alınarak toplam 10 değer ortalama alınır ve veriler g/10 dak. cinsinden elde edilmektedir (Ceast Modular Melt Flow, İtalya).

Eriyik akış hızı ölçümlerinde ağırlık olarak 2.16, 5 ve 21.6 kg’lık cisimler kullanılmaktadır. Sıcaklık olarak ise 190 °C ve 230 °C tercih edilmektedir. Bu çalışmada kompozit malzemeler 2.16 kg ağırlık altında ve 230 °C’de çalışılmıştır. Bu değerlere göre eriyik akış indeksi sonuçları elde edilmiştir.

3.4.8. Reometre Ölçümleri

Kompozit malzemelerin reolojik analizleri Thermo-Haake (MARS) (Modular Advanced Rheometry System) reometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 35 mm’lik paralel plakalar ile 210 °C’de yapılmıştır. Öncelikle örneklerin sabit salınım frekansında ($\omega_0 = 1$ Hz) ve % 0.5-100 deformasyon aralığında gerinim taraması yapılmıştır. Bu test depolama modülü veya elastik modülünün (G') gerinim genliğinden (strain amplitude) bağımsız davrandığı genellikle doğrusal viskoelastik bölge (DVB) olarak adlandırılan kusursuz elastik davranışın gözlemlendiği bölgenin tespit edilmesi için gerçekleştirilmiştir. Daha sonra örneklerin deformasyon oranı (γ) belirlendikten sonra $\gamma = \%1$ deformasyon değerinde $\omega_0 = 0.01 - 100$ Hz aralığında frekans taraması yapılmıştır. Bu analizlerin sonucunda

kompozit malzemelerin depolama modülüs (G') ve viskoz modülüs (G'') değerinin salınım frekansı ile değişimleri incelenmiştir.

3.4.9. Sertlik Testi

Bu çalışmada sertlik ölçümleri ASTM D2240 standardına göre yapılmıştır. Sertlik, malzemeye özgü bir değerdir. Yumuşak malzemeler için Shore A ölçeği kullanılırken, daha sert malzemeler için Shore D ölçeği kullanılmaktadır. Sertlik ölçüm cihazının, basınç uygulanan kısma bağlı olan, ince uçlu bir ayağı bulunmaktadır. Bu ince uçlu ayak tamamıyla yüzeye temas edecek şekilde bastırılmaktadır. İnce uçlu ayağın batma miktarına denk gelen göstergede okunan değer sertlik olarak alınmaktadır. Farklı bileşimlerdeki her bir karışımdan 6 mm kalınlığında en az 5 örnek için ölçüm alınmış ve ortalama değerler sonuç olarak verilmiştir.

3.4.10. Aşınma Testi Ölçümü

Numunelerin aşınma kayıpları, Devotrans marka aşındırma cihazı kullanılarak ASTM D5963 Method A'ya göre ölçülmüştür. Bu cihazın aşındırma silindiri 400 mm'dir. Deney numune çapı: 16 mm ve cihazın aşınma basıncı 5-10 N'dur. 16 mm çapında ve 6 mm kalınlığında numuneler işlemden önce tartılıp kaydedilmiştir. Tartılan numune aşındırma cihazına monte edilmiş ve dönen silindirde hareket eden örnek 40 metre mesafe almıştır ve cihazın silindirinde bulunan zımpara tarafından aşındırılmıştır. Aşındırma işlemi sonunda numune cihazdan çıkarılıp tartılmıştır. Aşınma değeri Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır. Her bir örnekten en az 5 ölçüm alınarak ortalama değerler verilmiştir.

$$Aşınma = \frac{W_1 - W_2}{d} \quad \text{Eşitlik 1}$$

W₁: Numunenin aşınmadan önceki ağırlığı (g)

W₂: Aşınma sonrası ağırlık (g)

d: Yoğunluk (g/cm³)

Aşınma değerlerinin hesaplanabilmesi için örneklere ait yoğunluk değerlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Kompozit örneklere ait yoğunluk değerleri yoğunluk ölçer ile elde edilmiştir. Örneklerin havadaki ve saf sudaki ağırlıkları tartılmış ve Eşitlik 2'deki formülde yerlerine konarak yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.

$$d = \frac{A}{A-B} (d_0 - d_l) + d_l \quad \text{Eşitlik 2}$$

A: Örneğin havadaki ağırlığı

B: Örneğin sudaki ağırlığı

d_1 : Havanın yoğunluğu (0,0012 g/cm³)

d_0 : Suyun yoğunluğu

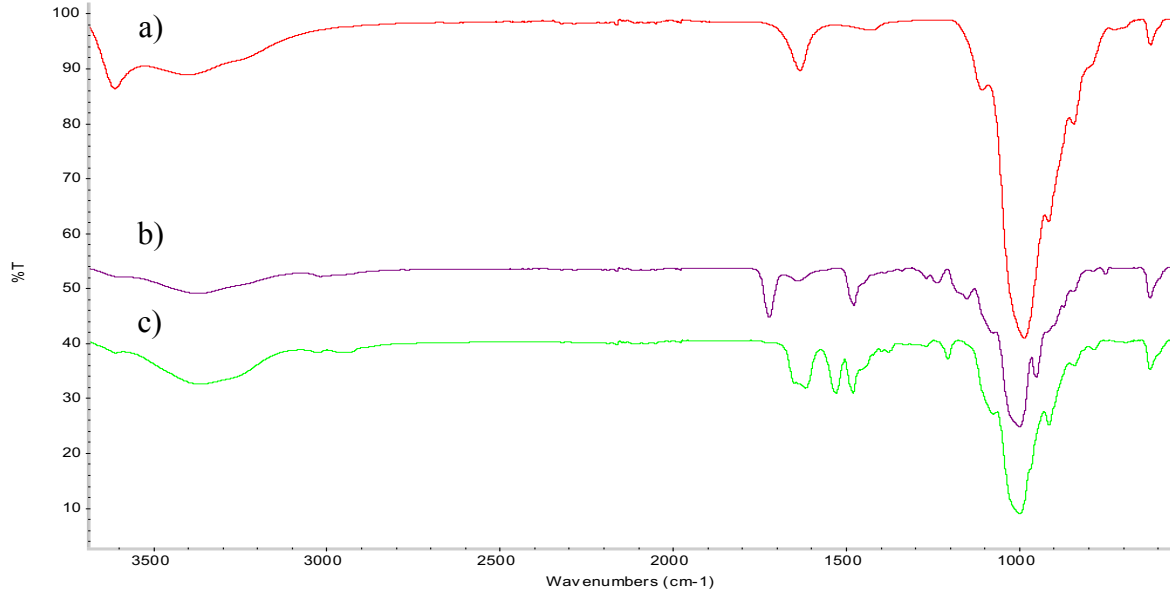
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında katkı malzemesi olarak kullanılan Na-MMT'nin yüklü monomerler kullanılarak yerinde polimerizasyon yöntemiyle modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon sonrasında Na-MMT'nin tabakaları arasında polimerleşmenin gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için ATR-FTIR çalışması yapılmıştır. Daha sonra deneysel yolla modifiye edilen killerin tabakaları arasındaki açılmayı görebilmek için XRD ölçümleri yapılmıştır. Modifikasyon işlemi tamamlandıktan sonra katkı malzemeleri ile SEBS/PP/PY ana matriksi ile karışımları hazırlanarak nanokompozit örnekler elde edilmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin türlerinin belirlenebilmesi için yapısal karakterizasyonu XRD ve TEM ile yapılmıştır. Katkı malzemesinin polimerin mekanik ve termal dayanımlarını üzerindeki etkisini incelemek için örneklerin mekanik testleri ve TGA ölçümleri yapılmıştır. Katkı malzemesinin matriks içerisinde dağılması sonucu polimerin serbest hacim boşluklarında meydana gelen değişim PALS ölçümleriyle incelenmiştir. Katkı malzemesinin polimerin sertlik, aşınma özelliği ve eriyik akış indeksi davranışı üzerindeki etkileride incelenmiştir. Son olarak kompozit örneklerin reolojik ölçümleri yapılarak katkı malzemesinin polimerin viskoelastik davranışları üzerindeki etkileri incelenmiştir.

4.1. Montmorillonit'in Modifikasyonu

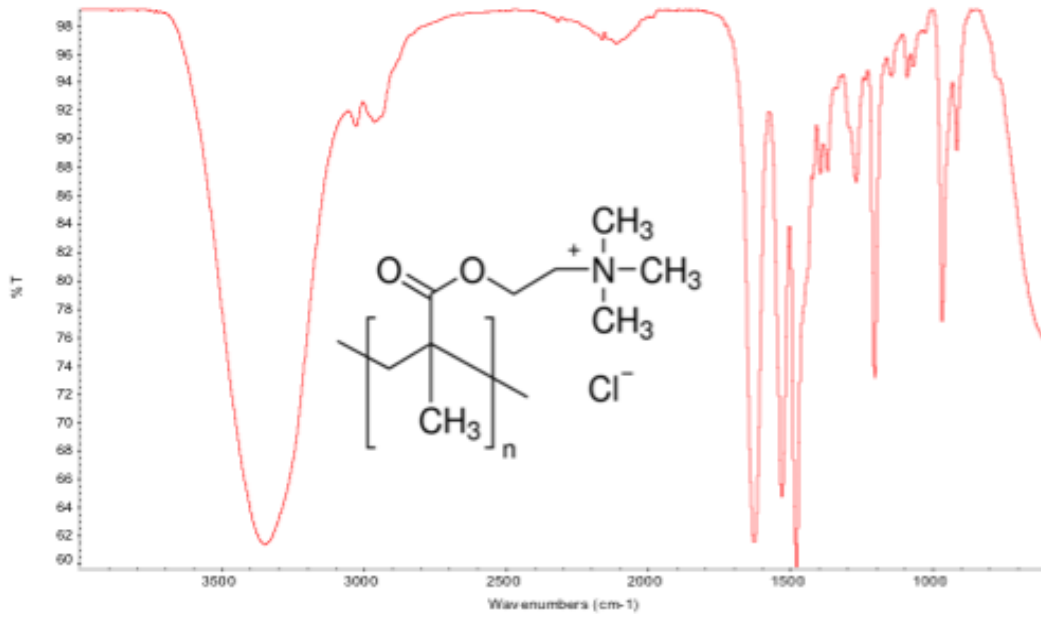
Na-MMT ve modifiye edilmiş MMT örneklerinin yapı karakterizasyonu ve termal polimerizasyon yöntemi sonucu tabakalar arasında polimer elde edilip edilmediği ATR-FTIR analizleri ile incelenmiştir.

Şekil 4.1 a)'daki Na-MMT'in FTIR spektrumunda elde edilen piklere bakıldığında; 3627 cm^{-1} de gözlenen pik Na-MMT'in kristal örgüsündeki -OH grubunun gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 3458 cm^{-1} de görülen daha geniş pik ise kilin adsorpladığı suyun H-OH gerilme titreşimini göstermektedir. 1649 cm^{-1} deki pik ise H-OH eğilme titreşim bandına karşılık gelmektedir. 1045 cm^{-1} , 527 cm^{-1} ve 469 cm^{-1} de gözlenen pikler killerin karakteristik pikleri olup sırası ile Si-O gerilme, Si-O-Al eğilme ve Si-O-Si eğilme titreşim bantlarından kaynaklanmaktadır [68, 69].

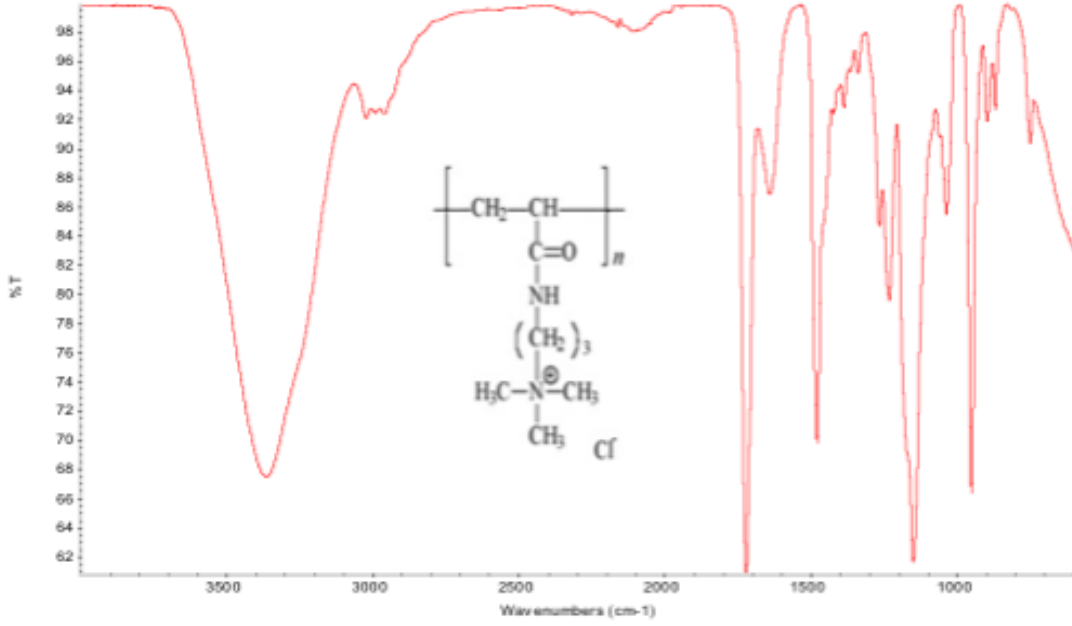


Şekil 4.1. a) Na-MMT, b) MMT-METMAC (36 saat) ve c) MMT-MPTMAC (36 saat) FTIR spektrumları.

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'deki spektrumlar kil ile yüklü monomerin birlikte termal yöntemle polimerleştirilerek elde edilen modifiye kilerin spektrumlarından, Na-MMT'e ait olan spektrumun çıkarılmasıyla elde edilen fark spektrumlarıdır.



Şekil 4.2. Poli[2-(metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorürün fark spektrumu ve yapısı.



Şekil 4.3. Poli[3-(metakriloamino)-propil]-trimetilamonyum klorürün fark spektrumu ve yapısı.

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'deki FTIR spektrumları incelendiğinde birbirine benzer yapılar olduğu için birbirine yakın pikler gözlenmiştir. FTIR spektrumlarında 3100-3600 cm^{-1} de elde edilen geniş pik yapıdaki adsorplanmış nemden kaynaklanan -OH gerilme titreşim bandına karşılık gelmektedir. 2800-3000 cm^{-1} de elde edilen pikler yapıdaki $-\text{CH}_2$ gruplarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşim bantlarından kaynaklanmaktadır. 1720 cm^{-1} de gözlenen pik yapıdaki $-\text{C}=\text{O}$ grubundan kaynaklanan gerilme titreşim bandına aittir. 1478 cm^{-1} de gözlenen pik $-\text{CH}_2$ bükülme, 900-1300 cm^{-1} arasında gözlenen pikler ise yapıdaki $-\text{CO}$ simetrik ve asimetrik gerilme ve $-\text{C}-\text{N}$ gerilme titreşim bantlarına karşılık gelmektedir.

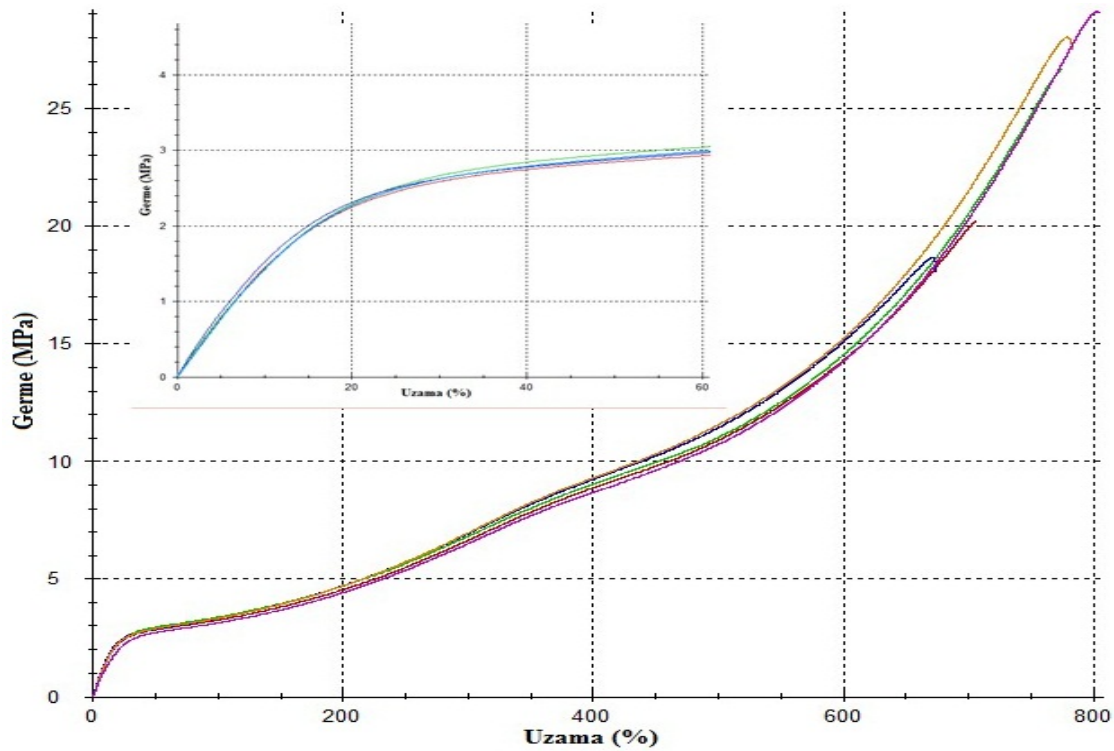
Kil yapısına yüklenen polimer miktarları gravimetrik olarak hesaplanmıştır. Yapılan tartım işlemleri sonucunda 18, 24, 36 saat süreyle termal yolla yerinde polimerizasyon yöntemi sonrasında 30 g kil içinde MMT-METMAC modifiye kili için sırasıyla 10,8 g, 12 g ve 12,6 g polimer, MMT-MPTMAC modifiye kili için sırasıyla 9,9 g, 11,7 g ve 12,9 g polimer oluşmuştur. Bu sonuçlar daha ileride açıklanan TGA sonuçlarıyla desteklenmiştir.

4.2. Mekanik Test Sonuçları

SEBS blok kopolimerinin farklı oranlarda PP ve PY karışımlarıyla hazırlanan örneklerinin uygun bileşenlerinin belirlenebilmesi için mekanik test ölçümleri

gerçekleştirilmiştir. Ayrıca SEBS/PP/PY bileşen oranı belirlendikten sonra, ana matriksin mekanik özelliklerine katkı malzemesinin etkisinin incelenebilmesi için de mekanik test ölçümleri yapılmıştır.

Şekil 4.4’de görülen germe-uzama eğrilerinin başlangıç bölgelerinin eğimi kullanılarak E-Modülüs değerleri hesaplanmıştır. SEBS’in E-Modülüs değeri $15,2\pm 0,31$ MPa olarak bulunmuştur. Farklı oranlarda hazırlanan SEBS/PP/PY karışımlarının mekanik özellikleri, örneklerin çekme-uzama eğrilerinden hesaplanmıştır.



Şekil 4.4. SEBS/PP/PY (100/30/5) karışımına ait germe-uzama grafiği.

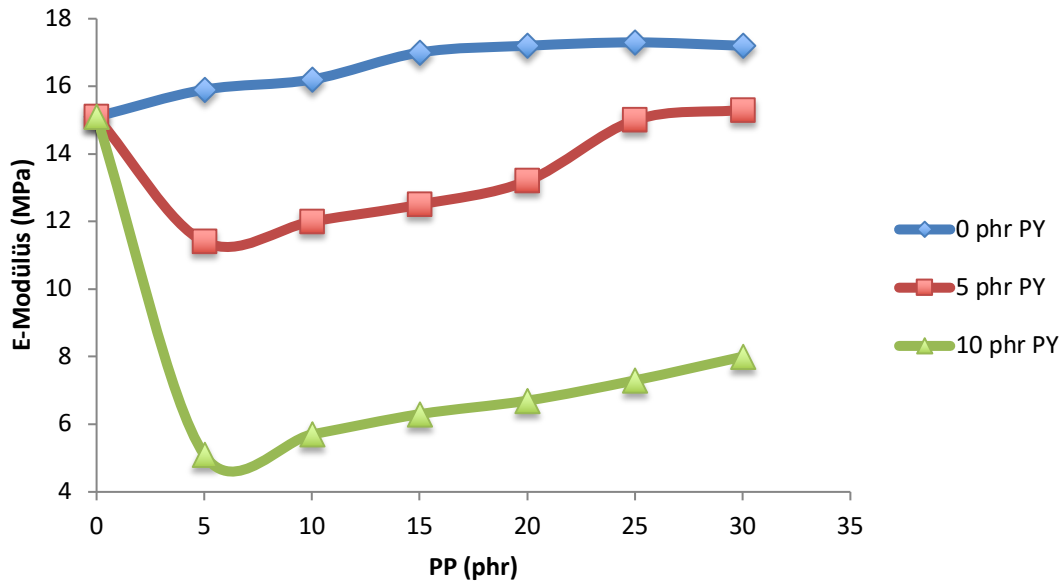
Çizelge 4.1’e bakıldığında SEBS blok kopolimerinin PP ve PY ile hazırlanan farklı oranlardaki ana karışımlarının mekanik test sonucu elde edilen E-Modülüs, gerilme dayanımı ve kopmadaki uzama değerlerinin hata oranlarıyla beraber sayısal değerleri görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.5-4.7’de bu karışımların E-Modülüs, gerilme dayanımı ve kopmadaki uzama grafikleri görülmektedir.

Çizelge 4.1. SEBS blok kopolimerinin PP ve PY ile hazırlanan farklı oranlardaki ana karışımlarının mekanik test sonuçları.

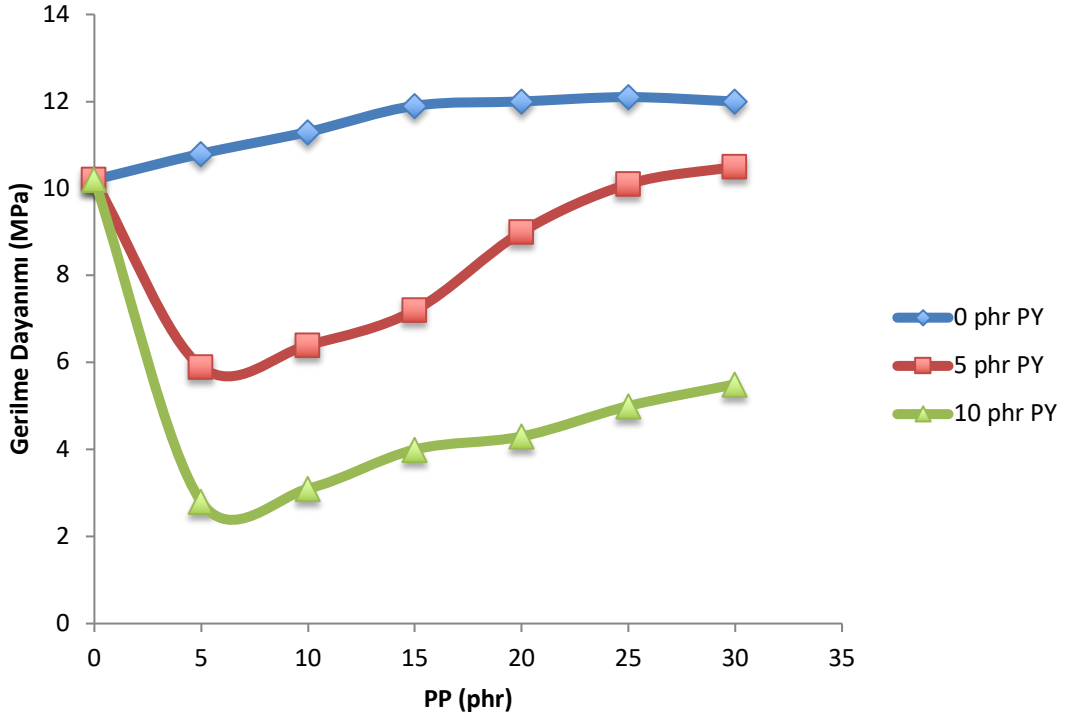
Bileşim No	Bileşim İçerikleri	E-Modülüs (MPa)	Gerilme Dayanımı (MPa)	Kopmadaki Uzama (%)
	SEBS (phr)			
1	100	15,1±0,31	10,2±0,30	721±30
	SEBS/PP (phr)			
2	100/5	15,9±0,30	10,8±0,33	724±28
3	100/10	16,2±0,35	11,3±0,25	725±32
4	100/15	17,0±0,28	11,9±0,30	735±23
5	100/20	17,2±0,29	12,0±0,30	730±22
6	100/25	17,3±0,37	12,1±0,25	728±31
7	100/30	17,2±0,31	12,0±0,24	722±30
	SEBS/PP/PY (phr)			
8	100/10/5	12,0±0,20	6,4±0,30	750±17
9	100/15/5	12,5±0,21	7,2±0,19	745±23
10	100/20/5	13,2±0,16	9,0±0,18	744±16
11	100/25/5	15,0±0,14	10,1±0,15	740±21
12	100/30/5	15,3±0,13	10,5±0,18	735±22
13	100/10/10	5,7±0,30	3,1±0,15	770±19
14	100/15/10	6,3±0,28	4,0±0,25	763±25
15	100/20/10	6,7±0,32	4,3±0,21	759±21
16	100/25/10	7,3±0,29	5,0±0,23	754±22
17	100/30/10	8,0±0,35	5,5±0,20	747±20

SEBS'in tek başına işlenebilirliği zordur. SEBS ile PP homojen bir karışım oluşturmaktadır ve bu sebepten SEBS'in işlenebilirliğini arttırmaktadır. SEBS'e PP eklendiğinde karışım sertleşmektedir. PY'da TPE'lerin işlenebilirliklerini arttırmaktadır. Ancak PY yüksek aromatikliğe sahip olduğu için PS bölgeleri plastikleştirip karışımı daha yumuşak hale getirmektedir. Bu sebeple PY hem SEBS'in işlenebilirliğini arttırmak için hem de elastomer özelliğini koruyabilmesi için kullanılmaktadır [24, 70]. Çizelge 4.1'de verilen mekanik test sonuçlarına bakıldığında SEBS'e artan oranlarda PP eklendiğinde karışımın E-Modülüs ve gerilme dayanımı değerlerinde artma olduğu, kopmadaki uzama değerinde ise azalma olduğu gözlenmiştir. Karışıma PP yanında PY'da eklendiğinde E-Modülüs ve gerilme dayanımı değerlerinde genel olarak azalma olduğu, kopmadaki uzama değerlerinde ise artma olduğu görülmektedir. PY oranı arttığında ise E-Modülüs ve gerilme dayanımının daha da düştüğü, kopmadaki uzamanın ise daha da arttığı görülmektedir. PY oranları sabit tutulup PP oranları arttığında E-Modülüs ve gerilme dayanımının arttığı, kopmadaki uzamanın azaldığı gözlenmiştir [70, 71]. Burada elde edilen sonuçlara benzer şekilde Walker ve Rader tarafından yapılan bir çalışmada da PP miktarı ile sertliğin arttığı, PY miktarı ile sertliğin azaldığı gözlemlenmiştir [24].

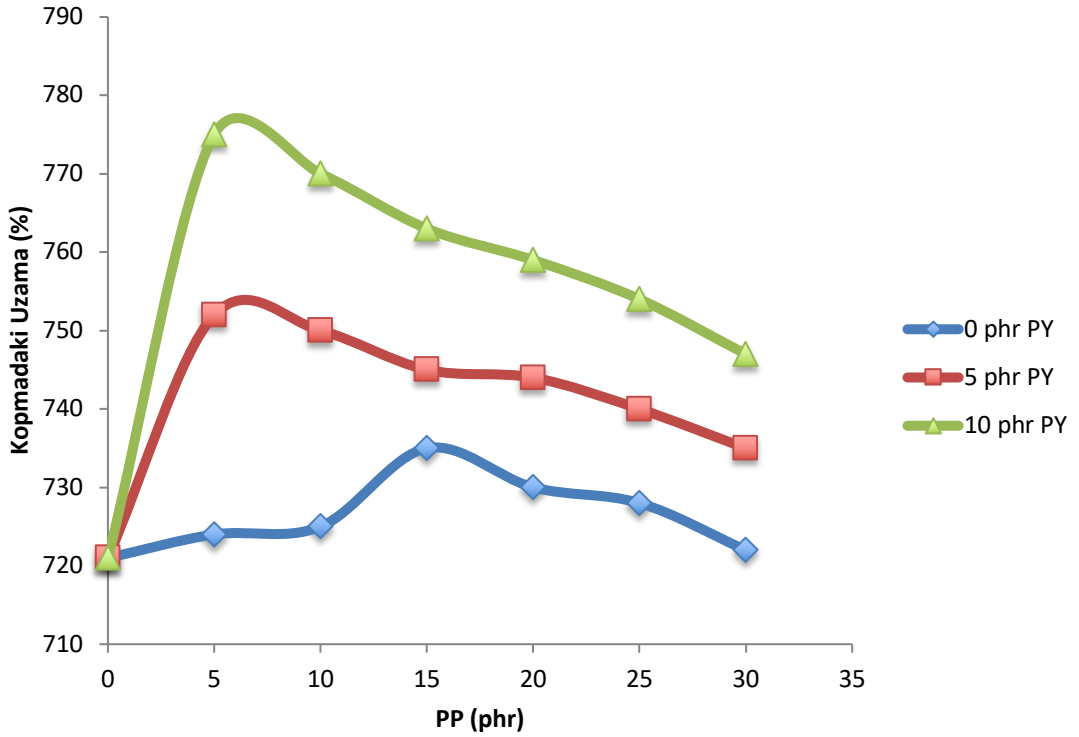
Sonuçlara bakıldığında 12 numaralı üçlü karışımının 1 numaralı 100 phr SEBS karışımıyla birbirine yakın değerler verdiği görülmektedir. Bu durumda 12 numaralı üçlü karışımını katkı malzemeleriyle kullanacağımız ana karışım olarak kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.5. SEBS/PP/PY karışımlarının E-Modülüs grafiği.

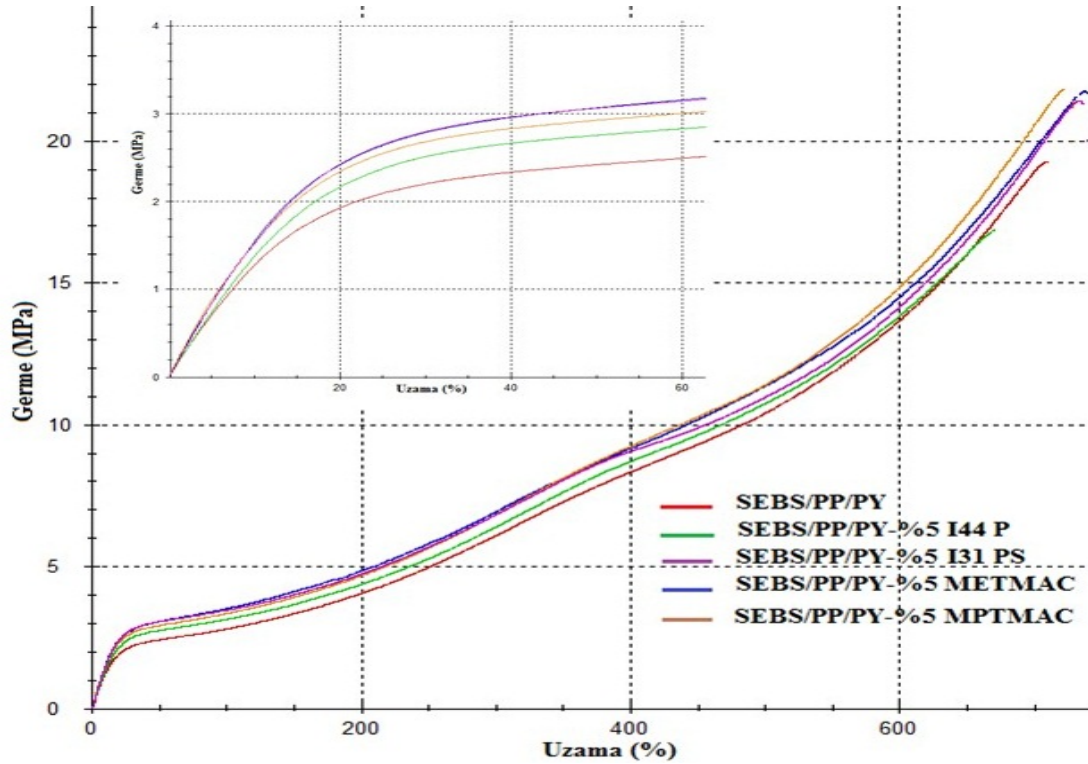


Şekil 4. 6. SEBS/PP/PY karışımlarının gerilme dayanımı grafiği.



Şekil 4. 7. SEBS/PP/PY karışımlarının kopmadaki uzama grafiği.

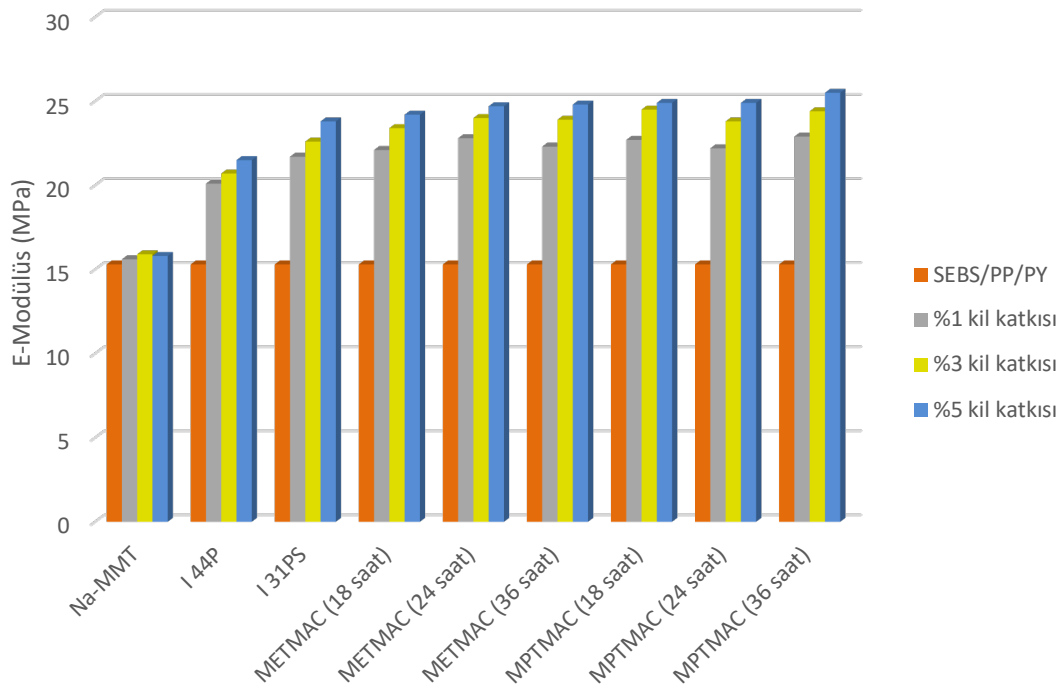
Mekanik test sonuçlarına göre SEBS/PP/PY ana matriksinin oranı belirlendikten sonra farklı miktarlarda (kütlece %1, %3 ve %5) ve farklı kil örnekleri kullanılarak kompozit malzemeler hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu kompozit malzemelerin mekanik testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8’de SEBS/PP/PY ve % 5 kil katkısı ile elde edilen kompozit örneklerin germe-uzama eğrileri görülmektedir.



Şekil 4. 8. SEBS/PP/PY ve % 5 kil katkısı ile elde edilen kompozit örneklerin germe-uzama eğrileri.

Şekil 4.9’da ise SEBS/PP/PY ana matriksinin Na-MMT ve farklı modifiye killer kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin E-Modülüs değerlerinin kütlece % 1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi görülmektedir. Grafik incelendiğinde Na-MMT ile hazırlanan kompozit örneklerin E-Modülüs değerlerinde SEBS/PP/PY karışımına göre belirgin bir artış elde edilmemiştir. Bu durum saf kilin polimerle olan düşük etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Ancak diğer modifiye killerle hazırlanan kompozit örneklere bakıldığında SEBS/PP/PY karışımına göre E-Modülüs değerlerinde belirgin artışlar görülmüştür. Bu örneklerde % kil miktarı arttıkça E-Modülüs değerlerinin de arttığı görülmüştür. Katyonik monomerle termal yöntemle 18, 24, 36 saat yerinde (in-situ) polimerleştirilerek elde edilen modifiye killerle hazırlanan kompozit örneklerin E-Modülüs değerlerinin ticari modifiye killerle hazırlanan kompozit örneklere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum modifiye ettiğimiz killerle hazırlanan örneklerin

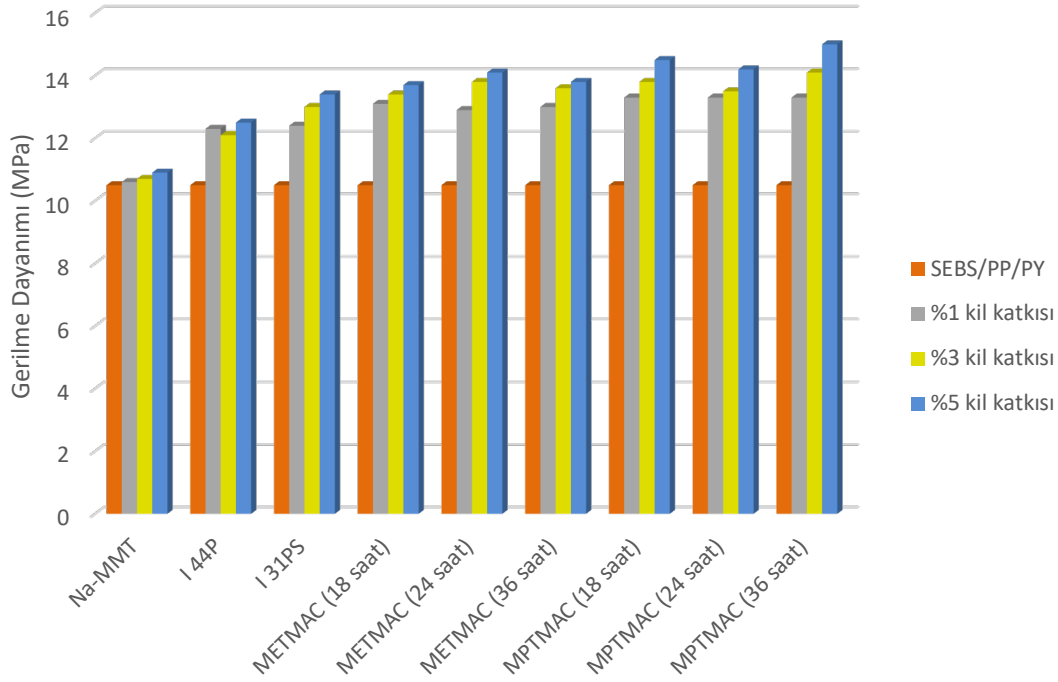
yapraklanmış (exfoliated)/ aralanmış tabakalı (intercalated) yapı oluşturduğu, ticari modifiye killere hazırlanan örneklerin ise sadece aralanmış tabakalı (intercalated) yapı oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Wan Jo ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada yapraklanmış (exfoliated) yapı elde ettikleri örneklerde diğerlerine göre daha iyi E-Modülüs sonuçları elde edilmiştir [72].



Şekil 4.9. SEBS/PP/PY ana matriksinin Na-MMT ve farklı modifiye killere kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin E-Modülüs değerlerinin kütlece %1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi.

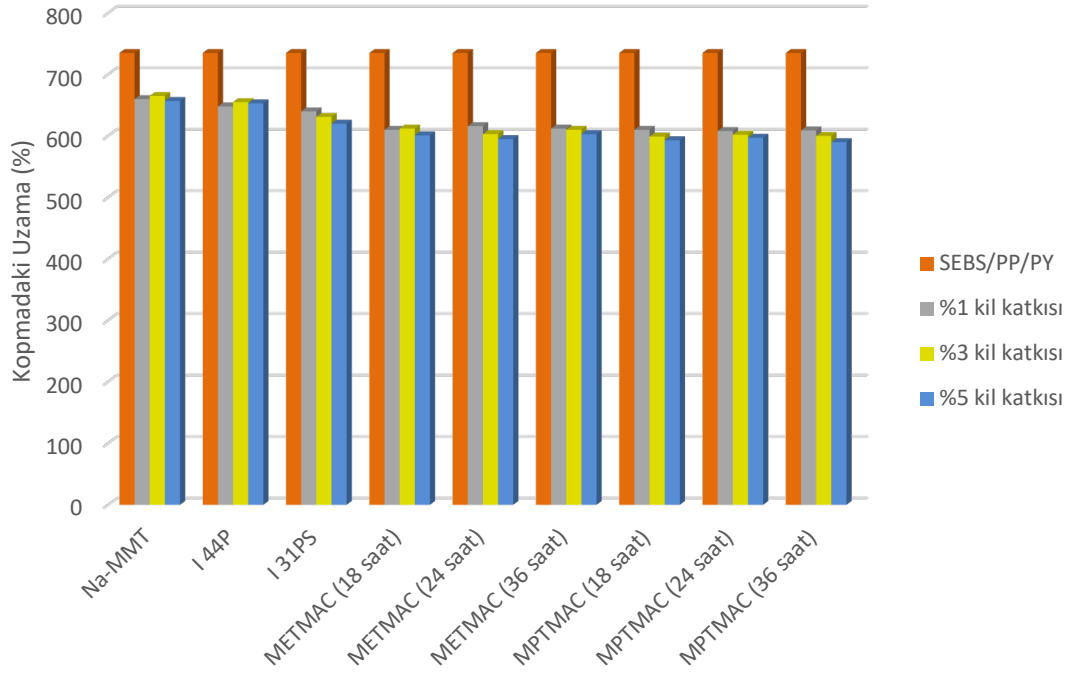
Şekil 4.10'a bakıldığında SEBS/PP/PY ana matriksinin Na-MMT ve farklı modifiye killere kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin gerilme dayanımı değerlerinin kütlece yüzde kil katkısı ile değişimi görülmektedir. Elde edilen gerilme dayanımı sonuçları E-Modülüs sonuçlarıyla benzer davranış sergilemektedir. Sadece Na-MMT ile hazırlanan örnekler belirgin bir artış göstermezken, modifiye killere hazırlanan örneklerde gerilme dayanımlarının belirgin artışlar gösterdiği tespit edilmiştir. I44 P ticari modifiye kiliyle hazırlanan örnekler hariç kütlece kil miktarları arttıkça gerilme dayanımı değerleri artmıştır. Katyonik monomerlerle modifiye edilen killere hazırlanan örneklerin ticari modifiye killere hazırlanan örneklere göre daha iyi gerilme dayanımı sonucu verdiği görülmüştür. Bu durum modifiye ettiğimiz killere hazırlanan örneklerin yapraklanmış (exfoliated)/ aralanmış tabakalı (intercalated) yapı oluşturduğu, ticari modifiye killere

hazırlanan örneklerin ise sadece aralanmış tabakalı (intercalated) yapı oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Wan Jo ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada yapraklanmış (exfoliated) yapı elde ettikleri örneklerde diğerlerine göre daha iyi gerilme dayanımı sonuçları elde edilmiştir [72].



Şekil 4.10. SEBS/PP/PY ana matriksinin Na-MMT ve farklı modifiye kiler kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin gerilme dayanımı değerlerinin kütlece %1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi.

Şekil 4.11 incelendiğinde ise SEBS/PP/PY ana matriksinin Na-MMT ve farklı modifiye kiler kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin kopmadaki uzama değerlerinin kütlece %1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi görülmektedir. Bu grafikteki sonuçlara bakıldığında kil ile hazırlanan kompozit örneklerin kopmadaki uzama değerleri SEBS/PP/PY ana matriksinden elde edilen kopmadaki uzama değerlerine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Na-MMT ve I44 P ticari modifiye kiliyle hazırlanan örnekler hariç diğer modifiye kilerle hazırlanan kompozit örneklerdeki kütlece kil miktarları arttıkça kopmadaki uzama değerleri azalmaktadır.



Şekil 4.11. SEBS/PP/PY ana matriksinin Na-MMT ve farklı modifiye killer kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin kopmadaki uzama değerlerinin kütlece %1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi.

Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11’de verilen sonuçların birbirleriyle kıyaslanması için elde edilen değerler toplu olarak Çizelge 4.2’de verilmiştir. Bu çizelgede SEBS/PP/PY ana matriksinin Na-MMT ve farklı modifiye killer kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin kütlece % 1, %3 ve %5 kil katkısı ile elde edilen mekanik test sonuçları hata oranları ile birlikte verilmiştir. Burada özellikle katyonik monomerler kullanılarak 18, 24, 36 saat yerinde (in-situ) polimerleştirilme suretiyle modifiye edilen killerle hazırlanan örneklerden elde ettiğimiz sonuçlar ticari amaçla geliştirilen I44 P ve I31 PS kodlu organo-modifiye killerle hazırlanan örneklerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.2’de E-Modülüs değerlerindeki artış yüzdeleri incelendiğinde bütün kil katkı oranlarında katyonik polimerle modifiye edilen killerle hazırlanan örneklerin I44 P ve I31 PS ile hazırlanan örneklerden daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Yüzde artış oranları incelendiğinde SEBS/PP/PY ana matriksine göre en yüksek artışlar %66,7 ile SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) ve %62,7 ile SEBS/PP/PY-%5 METMAC (36 saat) ve SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (24 saat) kompozit örneklerinden elde edilmiştir.

Gerilme dayanımındaki yüzde artışlar incelendiğinde E-Modülüs değerlerindeki değişimlere benzer bir değişim görülmektedir. Bu sonuçlara göre yüklü polimerlerle

hazırlanan modifiye killerin ticari modifiye killere oranla daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Yüzde artış oranlarına bakıldığında SEBS/PP/PY ana matriksine göre en yüksek artışlar %42,9 ile SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) ve %38,1 ile SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (24 saat) kompozit örneklerinden elde edilmiştir.

Çizelge 4.2'deki kopmadaki uzama değerlerindeki değişime baktığımızda beklenildiği gibi artan kil oranları ile bir azalma gerçekleşmektedir. Sonuçlar incelendiğinde kütlece kil katkı miktarları arttıkça kopmadaki uzama değerlerinde azalma olduğu gözlenmektedir. Modifiye edilen killere elde edilen kompozit örneklerin yüzde değişimlerine baktığımızda ticari modifiye killere hazırlanan kompozit örneklere göre daha fazla bir azalma olduğu görülmektedir. Yüzde azalma değerlerine bakıldığında SEBS/PP/PY ana matriksine göre en yüksek değişim %19,7 ile SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) ve %19,3 ile SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (24 saat) kompozit örneklerinden elde edilmiştir.

Hazırlanan SEBS/PP/PY esaslı kompozitlerin E-modülüs ve gerilme dayanımı, polimer/kil karışımlarına göre polimer/modifiye kil karışımlarında daha fazla artmıştır. Kilin modifiye edilerek organofilik hale getirilmesi tabakalar arasındaki mesafenin artmasını sağlayan bir durumdur. Bu durumu açıklamak için yapılan XRD ve TEM çalışmalarının sonuçları tezin 4.4. ve 4.5. kısımlarında verilmiştir. Silikat tabakalarının ayrılması sonucunda kilin polimerle olan uyumunda artış meydana gelir. Modifiye killerin polimerle olan etkileşimi daha iyi olduğu için tabakalarının arasına girmesi daha kolaydır. Modifiye killere hazırlanan karışımların sonucunda aralanmış tabakalı (intercalated) nanokompozitler ve yapraklanmış tabakalı (exfoliated) nanokompozitler elde edilir [72, 73]. Ganguly ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada SEBS/PP/PY esaslı modifiye kil ile hazırlanan karışımlarda aralanmış tabakalı nanokompozit ve yapraklanmış tabakalı nanokompozitlerin mikrokompzit yapılarına göre daha iyi sonuçlar verdikleri ifade edilmiştir [74]. Yapılan çalışmada modifiye kil ile hazırlanan örneklerde elde edilen E-Modülüs ve gerilme dayanımı sonuçlarında maksimum %60'lık ve %40'lık bir artış gözlenirken, saf kil ile hazırlanan örnekte %17'lik ve %7'lik bir artış gözlenmiştir [74]. Bu nedenle aynı kil miktarına sahip SEBS/PP/PY-Na-MMT karışımlarına göre SEBS/PP/PY-modifiye kil karışımları daha yüksek E-Modülüs ve gerilme dayanımı değerlerine sahiptir.

Çizelge 4.2. SEBS/PP/PY ana matrisinin Na-MMT ve farklı modifiye kiler kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin kütlece %1, %3 ve %5 kil katkısı ile elde edilen mekanik test sonuçları.

SEBS/PP/PY Karışımları	E-Modülüs		Gerilme Dayanımı		Kopmadaki Uzama	
	MPa	% artış	MPa	% artış	%	% azalma
SEBS/PP/PY	15,3±0,13	-	10,5±0,18	-	735±22	-
SEBS/PP/PY-%1 Na-MMT	15,6±0,11	1,9	10,6±0,16	0,9	660±20	10,2
SEBS/PP/PY-%3 Na-MMT	15,9±0,12	3,9	10,7±0,15	1,8	665±21	9,5
SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT	15,8±0,12	3,2	10,9±0,17	3,8	657±23	10,6
SEBS/PP/PY-%1 I31 PS	20,1±0,18	31,4	12,3±0,14	17,1	648±25	11,8
SEBS/PP/PY-%3 I31 PS	20,7±0,20	35,3	12,1±0,12	15,2	655±19	10,8
SEBS/PP/PY-%5 I31 PS	21,5±0,14	40,5	12,5±0,13	19,1	653±27	11,1
SEBS/PP/PY-%1 I44 P	21,7±0,13	41,8	12,4±0,14	18,1	640±23	12,9
SEBS/PP/PY-%3 I44 P	22,6±0,15	47,7	13,0±0,15	23,8	631±19	14,1
SEBS/PP/PY-%5 I44 P	23,8±0,16	55,5	13,4±0,12	27,6	620±22	15,6
SEBS/PP/PY-%1 METMAC (18 saat)	22,1±0,10	44,4	13,1±0,11	24,7	610±28	17,0
SEBS/PP/PY-%3 METMAC (18 saat)	23,4±0,09	52,9	13,4±0,13	27,6	612±21	16,7
SEBS/PP/PY-%5 METMAC (18 saat)	24,2±0,09	58,2	13,7±0,18	30,5	601±16	18,2
SEBS/PP/PY-%1 METMAC (24 saat)	22,3±0,10	45,8	13,0±0,10	23,8	612±25	16,7

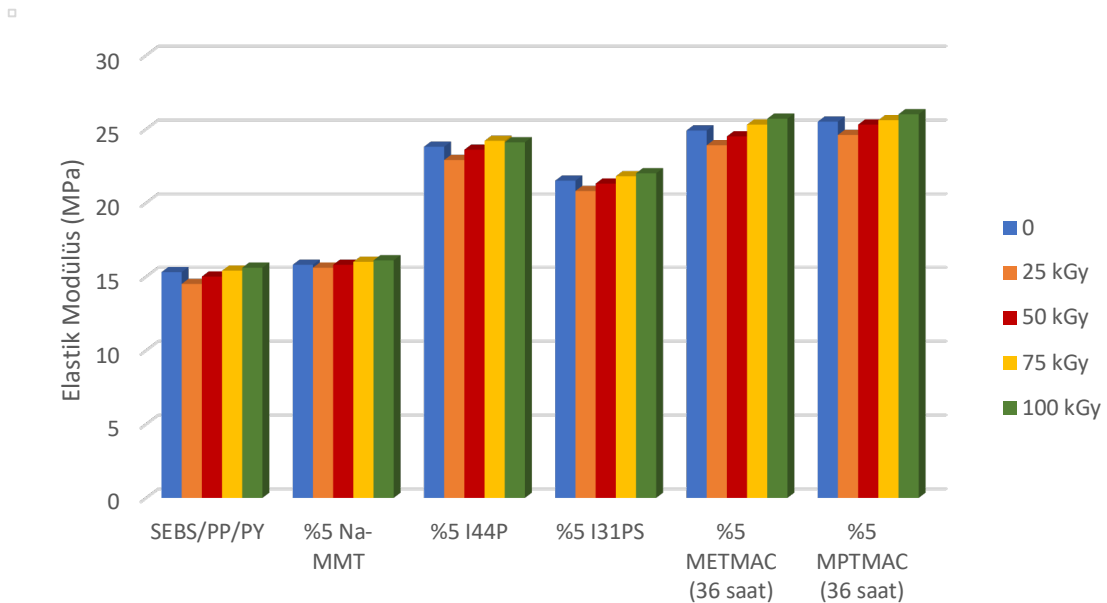
SEBS/PP/PY- %3 METMAC (24 saat)	23,9±0,11	56,2	13,6±0,14	29,5	610±23	17,0
SEBS/PP/PY- %5 METMAC (24 saat)	24,8±0,08	62,1	13,8±0,16	31,4	603±19	17,9
SEBS/PP/PY- %1 METMAC (36 saat)	22,2±0,12	45,1	13,3±0,10	26,7	608±18	17,3
SEBS/PP/PY- %3 METMAC (36 saat)	23,8±0,14	55,6	13,5±0,11	28,6	602±17	18,1
SEBS/PP/PY- %5 METMAC (36 saat)	24,9±0,10	62,7	14,2±0,15	32,5	597±15	18,8
SEBS/PP/PY- %1 MPTMAC (18 saat)	22,8±0,11	49,0	12,9±0,08	22,8	616±17	16,2
SEBS/PP/PY- %3 MPTMAC (18 saat)	24,0±0,13	56,9	13,8±0,09	31,4	603±19	17,9
SEBS/PP/PY- %5 MPTMAC (18 saat)	24,5±0,10	58,9	14,1±0,14	34,1	595±18	19,1
SEBS/PP/PY- %1 MPTMAC (24 saat)	22,7±0,10	48,4	13,3±0,13	26,7	610±15	17,0
SEBS/PP/PY- %3 MPTMAC (24 saat)	24,5±0,13	58,9	13,8±0,08	31,4	599±18	18,5
SEBS/PP/PY- %5 MPTMAC (24 saat)	24,9±0,10	62,7	14,5±0,12	38,1	593±14	19,3
SEBS/PP/PY- %1 MPTMAC (36 saat)	22,9±0,11	49,7	13,3±0,07	26,7	609±16	17,1
SEBS/PP/PY- %3 MPTMAC (36 saat)	24,4±0,13	59,4	14,1±0,09	34,3	600±14	18,4
SEBS/PP/PY- %5 MPTMAC (36 saat)	25,5±0,10	66,7	15,0±0,14	42,9	590±16	19,7

Hazırlanan kompozitlerin mekanik özelliklerinin daha da iyileştirilmesi amacıyla örnekler 1 MeV'lik elektron demeti ile de ışınlanmıştır.

SEBS/PP/PY ve hazırlanan kompozit malzemelerden kütlece %5 katkı SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT, SEBS/PP/PY-%5 I31 PS, SEBS/PP/PY-%5 I44 P, SEBS/PP/PY-%5 METMAC (36 saat) ve SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) örnekleri 25, 50, 75 ve 100 kGy ışınlanarak yapı üzerindeki değişimler mekanik test ile incelenmiştir.

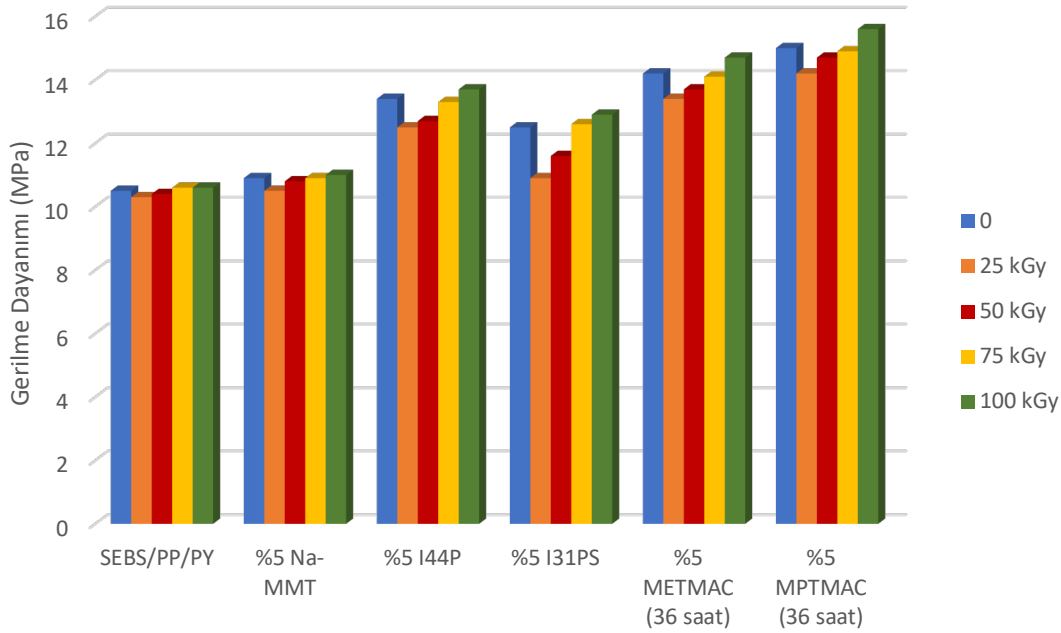
Şekil 4.12-4.14'de farklı doz miktarlarında ışınlanan bu örneklere ait E-Modülüs, gerilme dayanımı ve kopmadaki uzama sonuçlarının grafikleri görülmektedir. Çizelge 4.3'de ise mekanik test sonuçları, hata oranları ve SEBS/PP/PY örneğine göre yüzde değişimleri verilmektedir.

Şekil 4.12'de SEBS/PP/PY ana matriksi ve kütlece %5 farklı modifiye killele hazırlanmış kompozit malzemelerin E-modülüs değerlerinin farklı dozlarda ışınlanması sonucu değişimleri görülmektedir. Sonuçlara bakıldığında 25 kGy ışınlanan bütün örneklerin E-Modülüs değerlerinde ışınlanmamış örneklere göre bir azalma elde edilmiştir. Örneklerin ışınlanma doz miktarları arttıkça modülüs değerlerinde artışların olduğu görülmüştür. 100 kGy ışınlanan örneklerin hiç ışınlanmamış örneklere göre belirgin olmamakla beraber bir artış gösterdiği tespit edilmiştir.



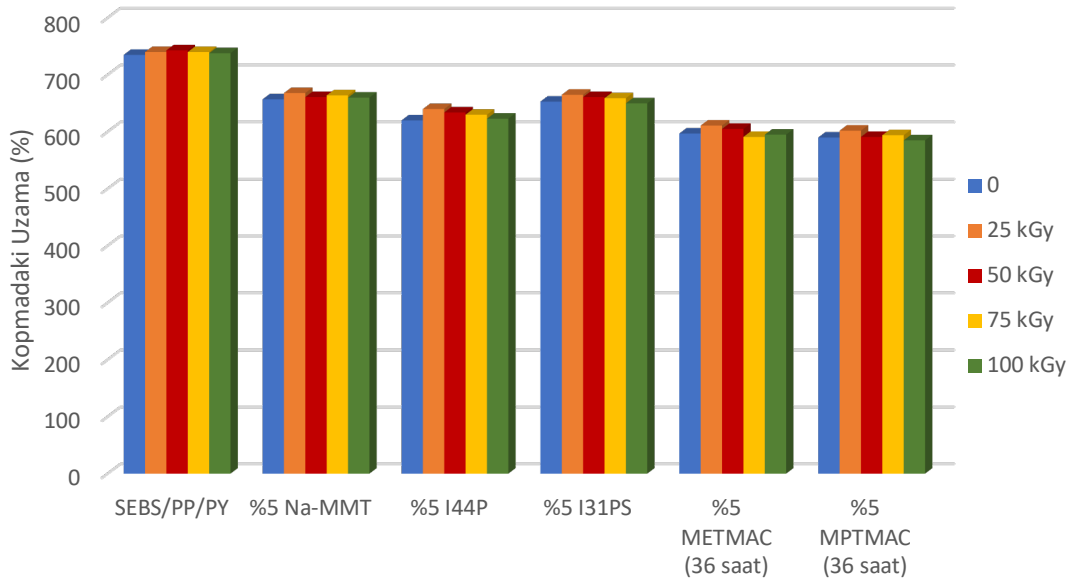
Şekil 4.12. SEBS/PP/PY ana matriksi ve kütlece %5 farklı modifiye killele hazırlanmış kompozit malzemelerin E-modülüs değerlerinin farklı dozlarda ışınlanması sonucu değişimleri.

Şekil 4.13'e bakıldığında SEBS/PP/PY ana matriksi ve kütlece %5 farklı modifiye killeriyle hazırlanan örneklerin gerilme dayanımı değerlerinin farklı doz miktarlarında ışınlanması sonucu değişimleri görülmektedir. Burada da E-Modülüse benzer sonuçlar elde edilmiştir. 25 kGy ışınlanmış örneklerin gerilme dayanımı değerlerinin ışınlanmamış örneklere göre daha düşük çıktığı görülmüştür. Örneklerin ışınlanma doz miktarları arttıkça gerilme dayanımı değerlerinde artışların olduğu ve 100 kGy ışınlanan örneklerin hiç ışınlanmamış örneklere göre daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.13. SEBS/PP/PY ana matriksi ve kütlece %5 farklı modifiye killeriyle hazırlanmış kompozit malzemelerin gerilme dayanımı değerlerinin farklı dozlarda ışınlanması sonucu değişimleri.

Şekil 4.14'te SEBS/PP/PY ana matriksinin ve kütlece %5 farklı modifiye killeriyle hazırlanmış kompozit malzemelerin kopmadaki uzama değerlerinin farklı dozlarda ışınlanması sonucu değişimleri görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde 25 kGy ışınlanan örneklerin kopmadaki uzama değerlerinde belirgin olmasa da artışlar görülmektedir. Artan doz miktarı ile örneklerin kopmadaki uzama değerlerinde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 4.14. SEBS/PP/PY ana matriksi ve kütlece %5 farklı modifiye killerle hazırlanmış kompozit malzemelerin kopmadaki uzama değerlerinin farklı dozlarda ışınlanması sonucu değişimleri.

Çizelge 4.3’de SEBS/PP/PY ana matriksinin ve kütlece %5 farklı modifiye killerle hazırlanmış kompozit malzemelerin mekanik test sonuçları hata oranları ve yüzde değişimleriyle birlikte verilmiştir. E-Modülüs değerlerindeki yüzde değişim değerleri incelendiğinde en yüksek artış %69,9 ile SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) 100kGy ve %67,9 artış ile SEBS/PP/PY-%5 METMAC (36 saat) 100kGy örneklerine aittir. Bu iki örneğin sonuçları ışınlanmamış örnekler ile karşılaştırıldığında azda olsa bir artış olduğu tespit edilmiştir. Gerilme dayanımı değerlerindeki değişimlere bakıldığında en yüksek artış %48,5 ile SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) 100kGy örneğinde elde edilmiştir. Aynı malzemenin ışınlanmamış örneğinde ise %42,9’luk bir artış elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre ışınlamanın bu mekanik özelliklerde az da olsa bir artış meydana getirdiği söylenebilir. Farklı dozlarda ışınlanan örneklerin kopmadaki uzama değerlerinde ise hiç ışınlanmamış örneklere göre belirgin değişimler elde edilmemiştir.

Sonuçlar genel olarak incelendiğinde 25 kGy ışınlanan örneklerin mekanik özelliklerinde azalmalar görülmüştür. Bu durum ana matriksi oluşturan PP kısmında ışınlama sonucu meydana gelen zincir kesilmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Doz miktarının artmasıyla mekanik değerlerde az da olsa iyileşmeler gözlenmektedir. Artan doz miktarlarında da PP bölgelerinde zincir kesilmeleri gözlenmede, SEBS’i oluşturan etilen bölgelerinin ışınlama sonucu çapraz bağlanması daha baskın davranmaktadır [75, 76].

Çizelge 4.3. SEBS/PP/PY ana matriksi ve kütlece %5 farklı modifiye killeriyle hazırlanmış kompozit malzemelerin farklı dozlarda ışınlanması sonucu elde edilen sonuçlar.

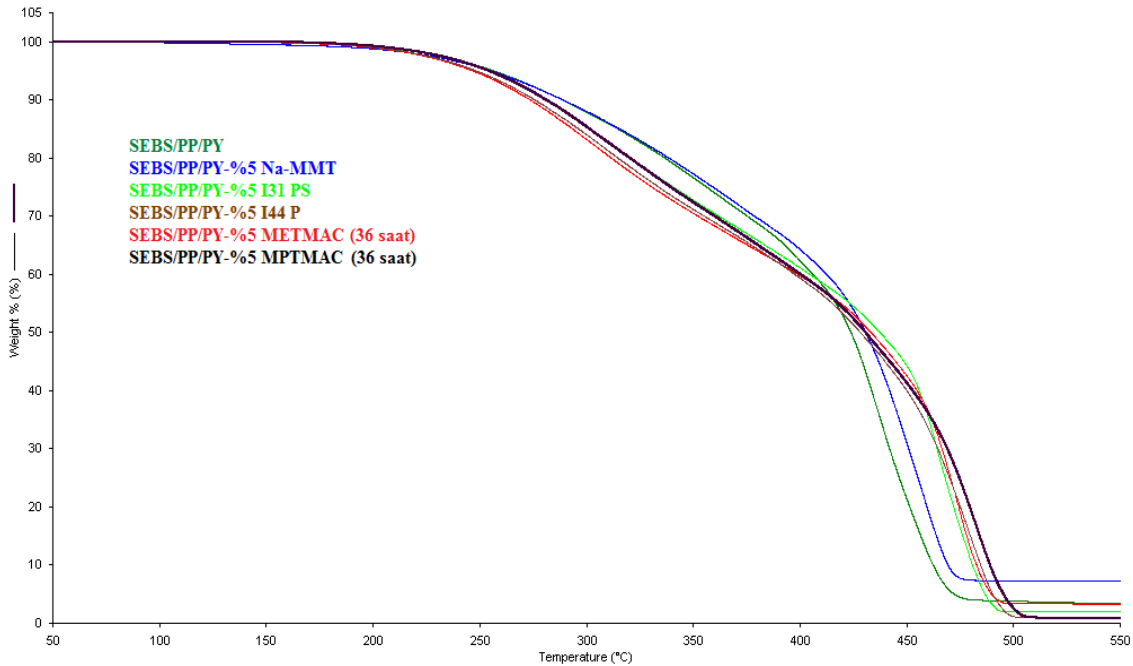
SEBS/PP/PY Karışımları	E-Modülüs		Gerilme Dayanımı		Kopmadaki Uzama	
	MPa	% değişim	MPa	% değişim	%	% değişim
SEBS/PP/PY	15,3±0,13	-	10,5±0,18	-	735±22	-
SEBS/PP/PY 25 kGy	14,7±0,14	-3,9	10,3±0,10	-1,9	740±24	+0,6
SEBS/PP/PY 50 kGy	15,2±0,15	-0,6	10,4±0,13	-0,95	743±21	+1,1
SEBS/PP/PY 75 kGy	15,4±0,12	0,6	10,6±0,15	0,95	740±27	+0,6
SEBS/PP/PY 100 kGy	15,6±0,11	1,9	10,6±0,12	1,0	738±25	+0,5
SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT	15,8±0,12	3,2	10,9±0,17	3,8	657±23	10,6
SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT 25kGy	15,6±0,14	1,9	10,5±0,13	-	668±28	9,1
SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT 50kGy	15,8±0,16	3,2	10,8±0,10	2,85	661±23	10,1
SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT 75kGy	16,0±0,15	4,5	10,8±0,11	2,85	664±20	9,6
SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT 100kGy	16,1±0,16	5,2	10,9±0,13	3,8	660±23	10,2
SEBS/PP/PY-%5 I31 PS	21,5±0,14	40,5	12,5±0,13	19,1	653±27	11,1
SEBS/PP/PY-%5 I31 PS 25 kGy	20,8±0,17	35,9	10,9±0,11	3,8	665±21	9,5
SEBS/PP/PY-%5 I31 PS 50 kGy	21,3±0,14	39,2	11,6±0,13	10,4	661±23	10,1
SEBS/PP/PY-%5 I31 PS 75 kGy	21,8±0,13	42,4	12,6±0,14	20	659±24	10,3

SEBS/PP/PY-%5 I31 PS 100 kGy	22,0±0,11	43,7	12,9±0,11	22,8	650±28	11,5
SEBS/PP/PY-%5 I44 P	23,8±0,16	55,5	13,4±0,12	27,6	620±22	15,6
SEBS/PP/PY-%5 I44 P 25kGy	22,9±0,15	49,6	12,5±0,14	19,1	640±23	12,9
SEBS/PP/PY-%5 I44 P 50kGy kGy	23,6±0,17	54,2	12,7±0,13	20,9	634±20	13,7
SEBS/PP/PY-%5 I44 P 75kGy kGy	24,2±0,15	58,1	13,3±0,14	26,6	630±24	14,2
SEBS/PP/PY-%5 I44 P 100 kGy	24,1±0,13	57,5	13,7±0,13	30,4	628±25	14,5
SEBS/PP/PY-%5 METMAC(36saat)	24,9±0,10	62,7	14,2±0,15	32,5	597±15	18,8
SEBS/PP/PY-%5 METMAC (36 saat) 25 kGy	23,9±0,15	56,2	13,4±0,12	27,6	611±19	16,8
SEBS/PP/PY-%5 METMAC (36 saat) 50 kGy	24,5±0,14	60,1	13,7±0,13	30,4	605±18	21,4
SEBS/PP/PY-%5 METMAC (36 saat) 75 kGy	25,3±0,12	65,3	14,1±0,15	34,2	591±19	19,5
SEBS/PP/PY-%5 METMAC (36saat)100kGy	25,7±0,17	67,9	14,7±0,12	40	595±16	19,0
SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC(36saat)	25,5±0,10	66,7	15,0±0,14	42,9	590±16	19,7
SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) 25 kGy	24,9±0,13	62,7	14,2±0,10	35,2	602±18	18,1
SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) 50 kGy	25,3±0,12	65,3	14,7±0,18	40	591±21	19,5
SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) 75 kGy	25,6±0,14	67,3	14,9±0,10	41,9	594±20	19,1
SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat)100kGy	26,0±0,11	69,9	15,6±0,12	48,5	585±24	20,4

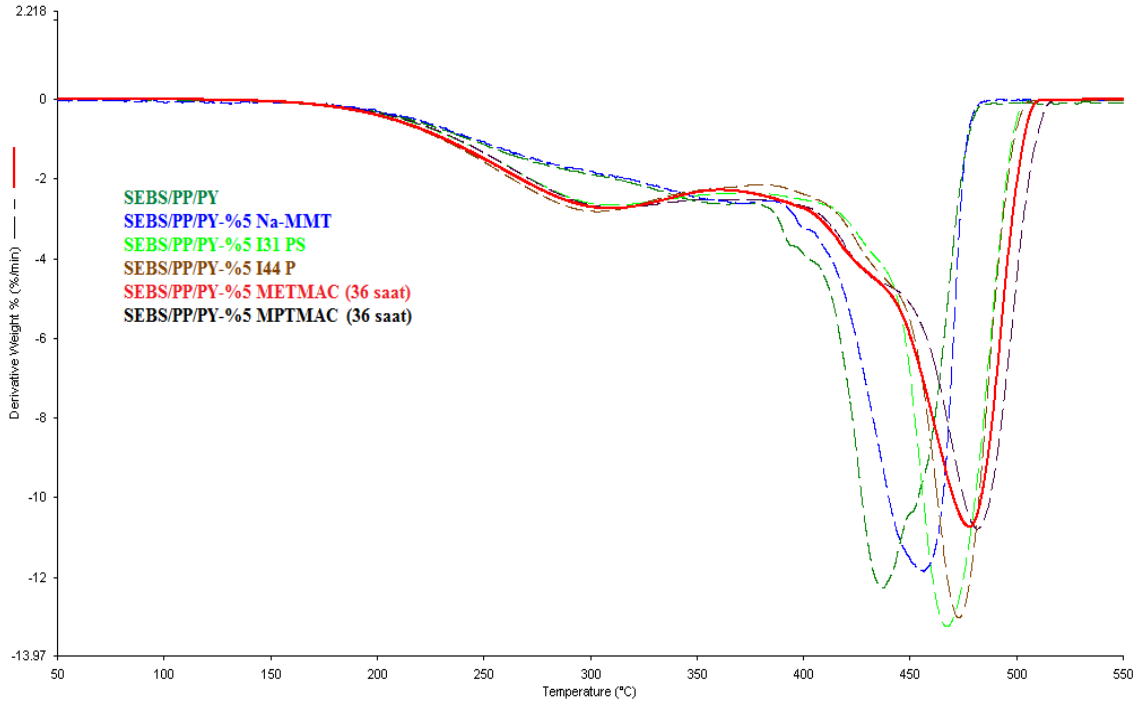
4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Na-MMT ve farklı modifiye killeriyle hazırlanan SEBS/PP/PY-kil, SEBS/PP/PY-modifiye kil kompozit örneklerinin ısı dayanımları ve bozulma davranışlarına farklı miktarlarda kil katkılarının etkisini incelemek amacıyla termogravimetrik ölçümler yapılmıştır. Ayrıca modifiye edilen killere yüklenen kütlece polimer miktarını ve Na-MMT'deki kütlece nem miktarını tespit amacıyla da örneklerin termogravimetrik analizleri yapılmıştır.

Şekil 4.15'de SEBS/PP/PY, SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT, SEBS/PP/PY-%5 I44 P, SEBS/PP/PY-%5 I31 PS, SEBS/PP/PY-%5 METMAC (36 saat) ve SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) kompozit örneklerine ait TGA eğrileri ve Şekil 4.16'da da türevleri gösterilmiştir. Termogramlar incelendiğinde 150 ile 200 °C arasındaki yaklaşık kütlece %4'lük kaybın yapıdaki yağın uzaklaşmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır [77]. Bu sonuç SEBS/PP/PY bileşimindeki 5 phr yağ miktarına denk gelmektedir. 200 ile 500 °C arası ise SEBS ve PP'nin bozunması gerçekleşmektedir [77, 78]. TGA türevlerine bakıldığında %5'lik kil katkısıyla bozunma sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.15. SEBS/PP/PY, SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT, SEBS/PP/PY-%5 I44 P, SEBS/PP/PY-%5 I31 PS, SEBS/PP/PY-%5 METMAC ve SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC kompozit örneklerine ait TGA eğrileri.



Şekil 4.16. SEBS/PP/PY, SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT, SEBS/PP/PY-%5 I44 P, SEBS/PP/PY-%5 I31 PS, SEBS/PP/PY-%5 METMAC ve SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC kompozit örneklerine ait TGA türevleri.

Çizelge 4.4'te Na-MMT ve diğer modifiye killerle farklı kil katkı miktarlarında hazırlanan kompozit örneklerin termogravimetrik analizi sonucunda elde edilen maksimum bozunma sıcaklıkları verilmektedir.

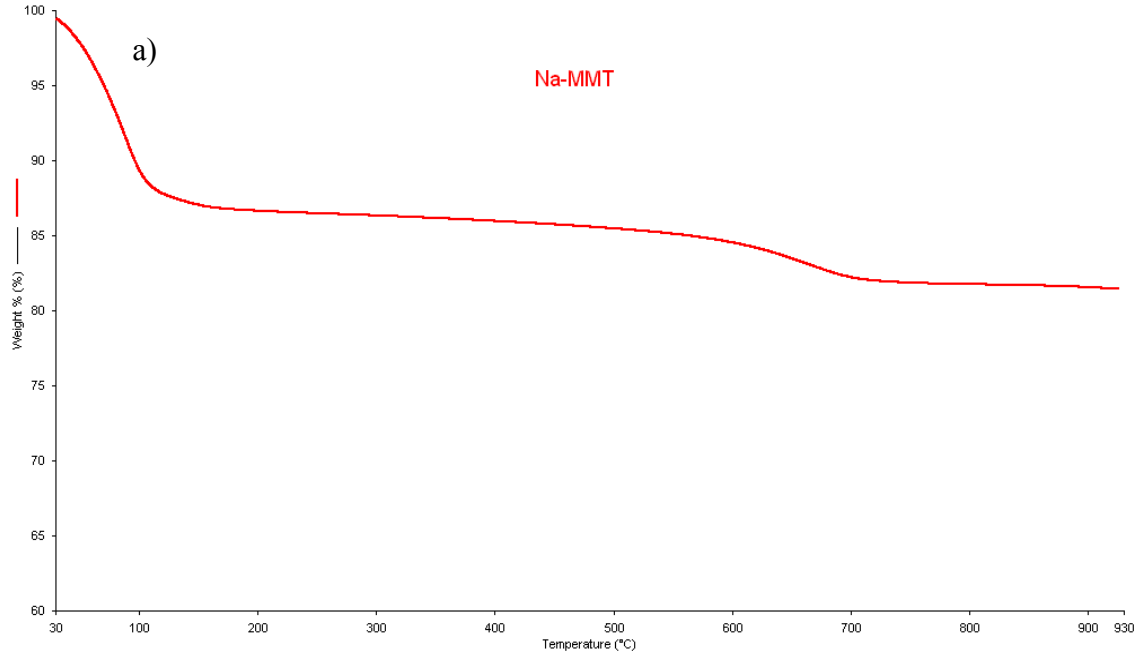
Polimerik yapıya kil katkısı yapıldığında maksimum bozunma sıcaklığında SEBS/PP/PY ana matriksine göre artışlar meydana geldiği görülmektedir. Ticari modifiye killer I44 P, I31 PS ve termal yöntemle katyonik monomerler METMAC, MPTMAC kullanılarak modifiye edilen killerle hazırlanan kompozit örneklerdeki bozunma sıcaklıklarının Na-MMT ile hazırlanan kompozit örneklere göre artmış olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebi Na-MMT ile hazırlanan örneklerde kilin polimerik yapı içerisinde iyi bir şekilde dağılmaması olarak açıklanabilir [78]. Sonuçlara bakıldığında bozunma sıcaklığında SEBS/PP/PY ana matriksine göre en fazla artışın 46 °C ile SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) ve 41 °C ile SEBS/PP/PY-%5 METMAC (36 saat) örneklerinde elde edildiği görülmektedir. Bu sonuçlara göre katyonik monomerlerin termal yolla polimerleştirilmesiyle modifiye edilen killerin, ticari modifiye killerle hazırlanan kompozit örneklerden daha iyi termal dayanım gösterdiklerini söylemek mümkündür.

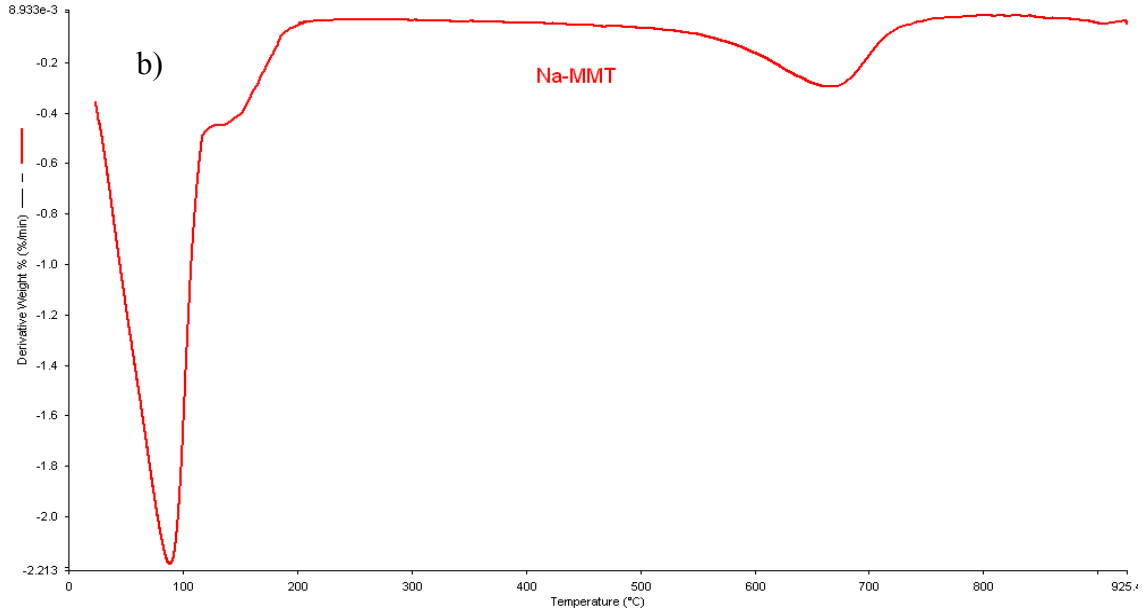
Çizelge 4.4. Na-MMT ve diğer modifiye killerle farklı kil katkı miktarlarında hazırlanan kompozit örneklerin termogravimetrik analizi sonucunda elde edilen bozunma sıcaklıkları. (Polimerizasyon sürelerine denk gelen kütlece % oranları METMAC 18 saat (%40), METMAC 24 saat (%43), METMAC 36 saat (%46), MPTMAC 18 saat (%35), MPTMAC 24 saat (%42), MPTMAC 36 saat (46))

	T başlangıç	T maksimum	T son
SEBS/PP/PY	209 °C	437 °C	467 °C
SEBS/PP/PY-%1 Na-MMT	210 °C	451 °C	468 °C
SEBS/PP/PY-%3 Na-MMT	210 °C	455 °C	469 °C
SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT	211 °C	454 °C	470 °C
SEBS/PP/PY-%1 I31 PS	212 °C	459 °C	482 °C
SEBS/PP/PY-%3 I31 PS	211 °C	461 °C	486 °C
SEBS/PP/PY-%5 I31 PS	213 °C	467 °C	487 °C
SEBS/PP/PY-%1 I44 P	212 °C	457 °C	486 °C
SEBS/PP/PY-%3 I44 P	213 °C	467 °C	489 °C
SEBS/PP/PY-%5 I44 P	215 °C	473 °C	491 °C
SEBS/PP/PY-%1 METMAC(18 saat)	210 °C	461 °C	502 °C
SEBS/PP/PY-%3 METMAC(18 saat)	212 °C	469 °C	502 °C
SEBS/PP/PY-%5 METMAC(18 saat)	213 °C	478 °C	503 °C
SEBS/PP/PY-%1 METMAC(24 saat)	212 °C	460 °C	505 °C
SEBS/PP/PY-%3 METMAC(24 saat)	213 °C	467 °C	506 °C
SEBS/PP/PY-%5 METMAC(24 saat)	214 °C	478 °C	508 °C
SEBS/PP/PY-%1 METMAC(36 saat)	213 °C	463 °C	509 °C
SEBS/PP/PY-%3 METMAC(36 saat)	215 °C	470 °C	510 °C
SEBS/PP/PY-%5 METMAC(36 saat)	216 °C	480 °C	512 °C
SEBS/PP/PY-%1 MPTMAC(18 saat)	212 °C	470 °C	508 °C
SEBS/PP/PY-%3 MPTMAC(18 saat)	214 °C	478 °C	508 °C
SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC(18 saat)	214 °C	483 °C	509 °C
SEBS/PP/PY-%1 MPTMAC(24 saat)	213 °C	465 °C	508 °C
SEBS/PP/PY-%3 MPTMAC(24 saat)	214 °C	473 °C	510 °C
SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC(24 saat)	216 °C	482 °C	512 °C
SEBS/PP/PY-%1 MPTMAC(36 saat)	215 °C	464 °C	510 °C
SEBS/PP/PY-%3 MPTMAC(36 saat)	216 °C	476 °C	511 °C
SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC(36 saat)	217 °C	485 °C	515 °C

Polimer/kil nanokompozit örneklerinde tabakalı yapının yalıtkan özelliği ve bariyer etkisi gibi özelliklere sahip olmasından dolayı polimerlere termal olarak kararlılık kazandırmaktadır. Ayrıca tabakalı yapıların polimer matriks içerisinde iyi dağıldığı durumlarda bu özelliklerin etkisi daha fazla olmaktadır. Yapı içerisinde dağılmış tabakalar polimerlerin zincir hareketlerini azaltarak bozunma ürünlerinin difüzyonu için gerekli serbest hacmin düşmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle modifiye killerle hazırlanan kompozit örneklerin termal kararlılıkları ve bozunma sıcaklıkları daha yüksektir [79-81].

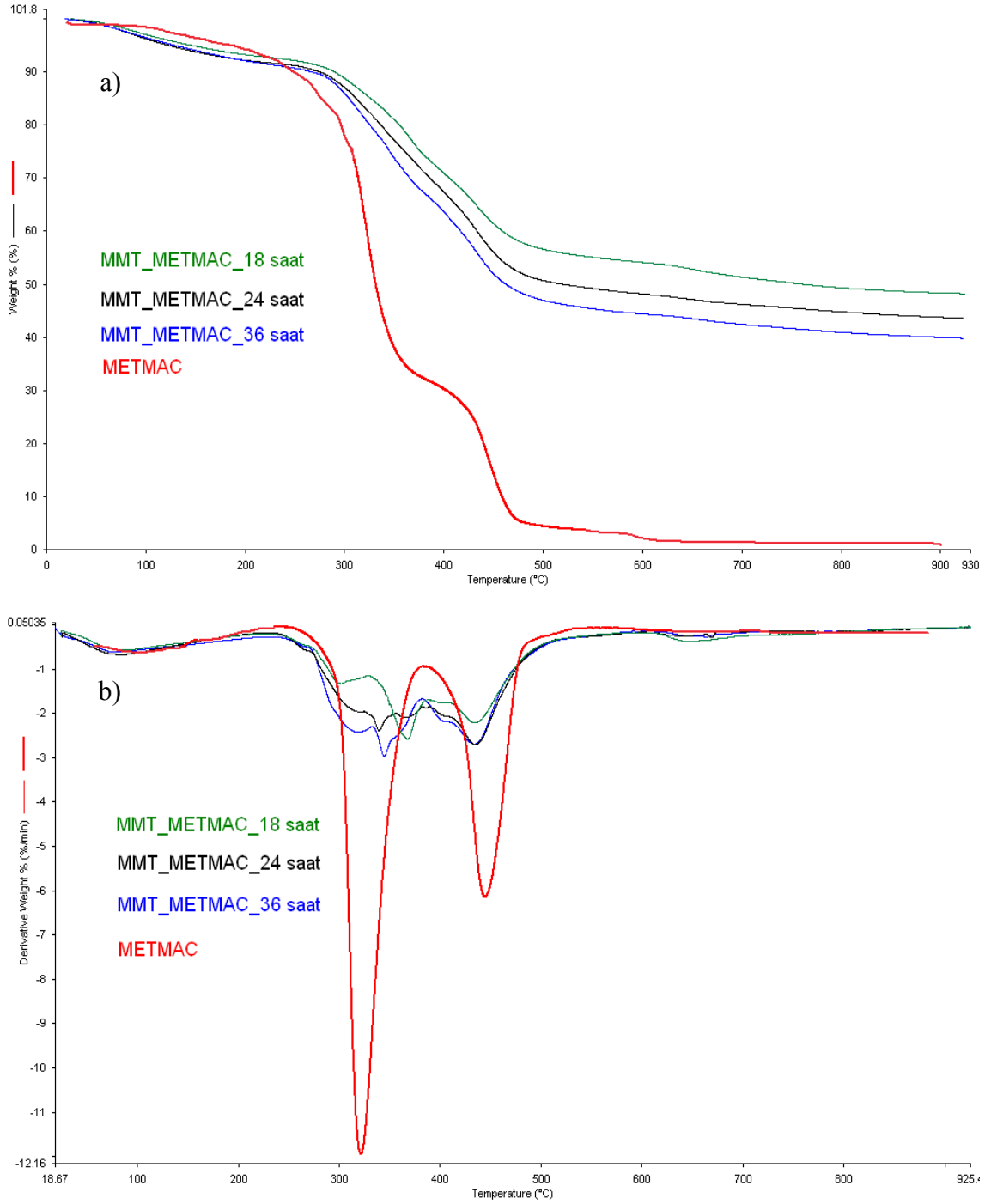
Şekil 4.17 a) ve b)'de Na-MMT'ye ait termogram ve türevi görülmektedir. Bu termograma ve türevine göre iki aşamada kütle kaybı görülmektedir. Birinci aşamada 120 °C'ye kadar yapıdaki adsorbe edilmiş nemin uzaklaştığı ve 120-200 °C aralığında tabakalar arası bağlı suyun uzaklaşmasından (dehidratasyon) kaynaklandığı görülmektedir. Bu sıcaklıkta kil örneğinden yaklaşık kütlece %13 kadar nem uzaklaştığı tespit edilmiştir. İkinci aşamada 200-750 °C aralığında gözlenen kütle kaybı, kristalin örgüdeki -OH gruplarından kaynaklanan kristalin suyun uzaklaşmasından (dehidroksilasyon) dolaydır ve artık kristalin yapı bozulmaya başlamıştır. İkinci aşamada yaklaşık kütlece %6 kütle kayıpları yaşanmıştır [82-84].





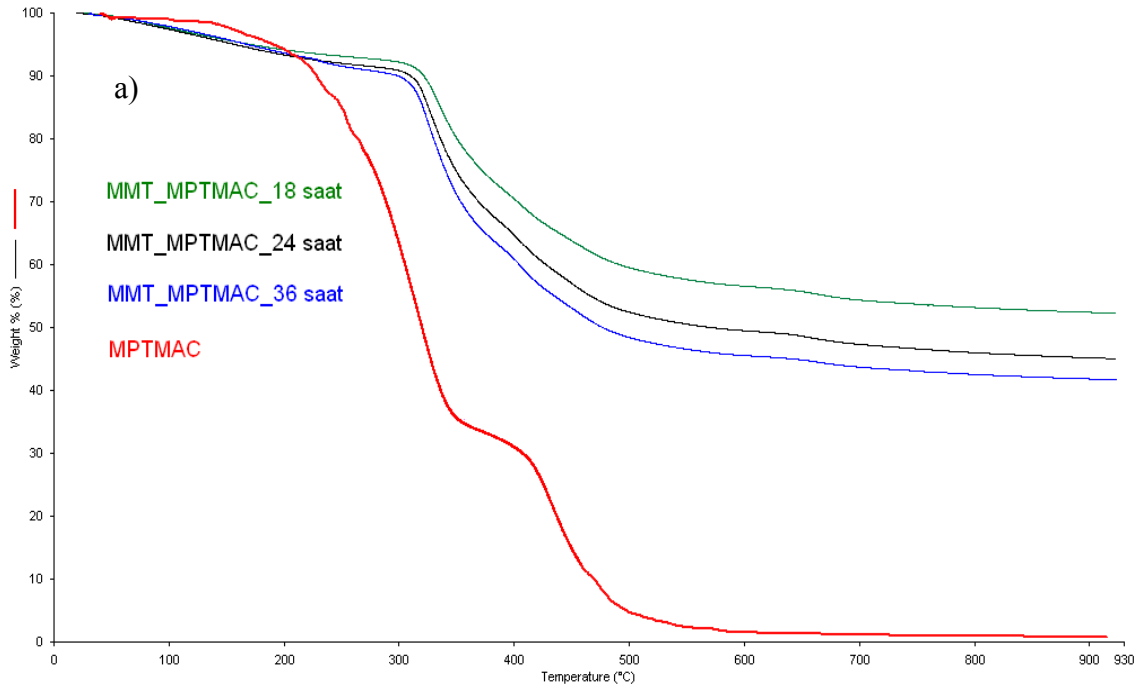
Şekil 4.17. Na-MMT'nin a) TGA eğrisi ve b) türevi.

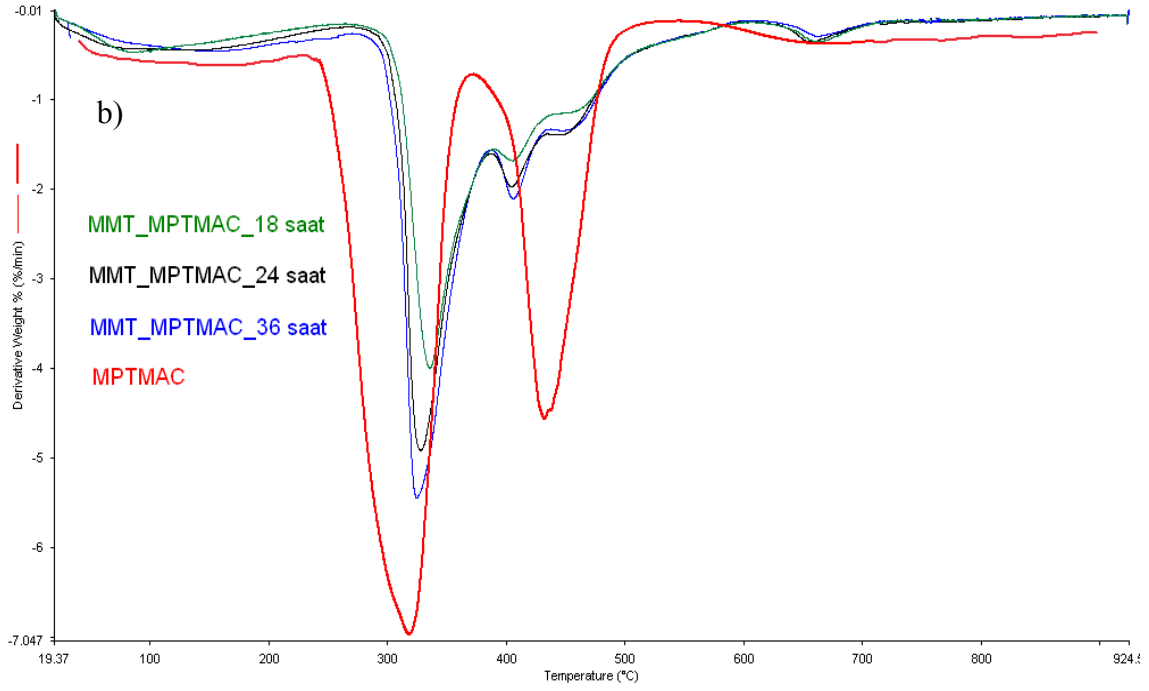
Şekil 4.18 a) ve b)'de [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür (METMAC) monomeriyle 18, 24, 36 saat termal yolla yerinde polimerizasyon yöntemiyle modifiye edilen killer ile poli(METMAC)'ın termogramları ve türevleri görülmektedir. Poli(METMAC)'ın termogramı incelendiğinde bozunmanın iki basamakta gerçekleştiği ve 630 °C'de tamamen bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağı ana zincire bağlı alkil amonyum grubunun kaybindan kaynaklanırken, ikinci basamak ana zincir yapısının bozunmasından kaynaklanmaktadır. Modifiye killerin termogramları incelendiğinde, 120 °C'nin altında MMT'in yüzeyinde adsorblanan suyun ve 120-200 °C aralığında tabakalar arası bağlı suyun uzaklaşmasından (dehidratasyon) kaynaklanan kütle kayıpları her üç modifiye kil örneği için de yaklaşık kütlece %8 olarak belirlenmiştir. Na-MMT ile karşılaştırıldığında daha az kütle kaybının gözlenmesi bize modifikasyonun gerçekleştiğini, kil yüzeyinin ve tabakalar arasının hidrofobikleştiğini göstermektedir [85, 86]. Her üç örnekte de 200-900°C aralığında kristalin örgüdeki -OH gruplarından kaynaklanan kristalin suyun uzaklaşmasından dolayı yaklaşık kütlece %6 kadar kütle kaybı elde edilmiştir [82-84]. Modifiye MMT-METMAC (%36) örneği için 900 °C de kütlece %48, MMT-METMAC (%40) örneği için ise kütlece %43 ve MMT-METMAC (%42) örneği için kütlece %40 artı kalmıştır. Artıklar ve yapıdan uzaklaşan suyun kütlesi çıkarıldığında tabakalı kilin yapısına, MMT-METMAC (%36) örneği için yaklaşık kütlece %38, MMT-METMAC (%40) örneği için yaklaşık kütlece %43 ve MMT-METMAC (%42) örneği için ise yaklaşık kütlece %46 kadar polimerin yapıya yüklendiği hesaplanmıştır.



Şekil 4.18. [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür (METMAC) monomeriyle 18, 24, 36 saat termal yolla yerinde polimerizasyon yöntemiyle modifiye edilen Na-MMT ler ile saf poli(METMAC)'ın a) TGA eğrileri ve b) türevleri. Şekil 4.19 a) ve b)'de [3-(metakrioloamino)-propil]-trimetilamonyum klorür (MPTMAC) monomeriyle 18, 24, 36 saat termal yolla yerinde polimerizasyon yöntemiyle modifiye edilen kiler ile saf poli(MPTMAC)'ın termogramları ve türevleri görülmektedir.

Poli(MPTMAC)'ın termogramı incelendiğinde bozunmanın iki basamakta gerçekleştiği ve 600°C'de tamamen bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağı ana zincire bağlı alkil amonyum grubunun bozunmasından kaynaklanırken, ikinci basamak ana zincir yapısının bozunmasından kaynaklanmaktadır. MMT-METMAC örneği için elde edilen sonuçların benzeri MMT-MPTMAC örneği için de elde edilmiştir. Her üç örnek için de 200 °C'ye kadar gözlenen ve adsorbe su ve tabakalar arasındaki bağlı suyun uzaklaşmasından dolayı meydana gelen kütle kaybı yaklaşık %7 dir. Bu örnekler de Na-MMT ile karşılaştırıldığında daha az suyun uzaklaştığı görülmektedir. 200-900 °C arasındaki kristal örgüdeki suyun uzaklaşmasından dolayı yaklaşık %6 kadar kütle kaybı yaşanmıştır [82-84]. Modifiye MMT-MPTMAC (%33) örneği için 900 °C'de kütlece %52, MMT-MPTMAC (%39) örneği için ise kütlece %45 ve MMT-MPTMAC (%43) örneği için kütlece %41 artık kalmıştır. Artıklar ve yapıdan uzaklaşan suyun kütlesi çıkarıldığında tabakalı kilin yapısına, MMT-MPTMAC (%33) örneği için yaklaşık kütlece %35, MMT-MPTMAC (%39) örneği için yaklaşık kütlece %42 ve MMT-MPTMAC (%43) örneği için ise yaklaşık kütlece %46 kadar polimerin yapıya yüklendiği hesap edilmiştir.

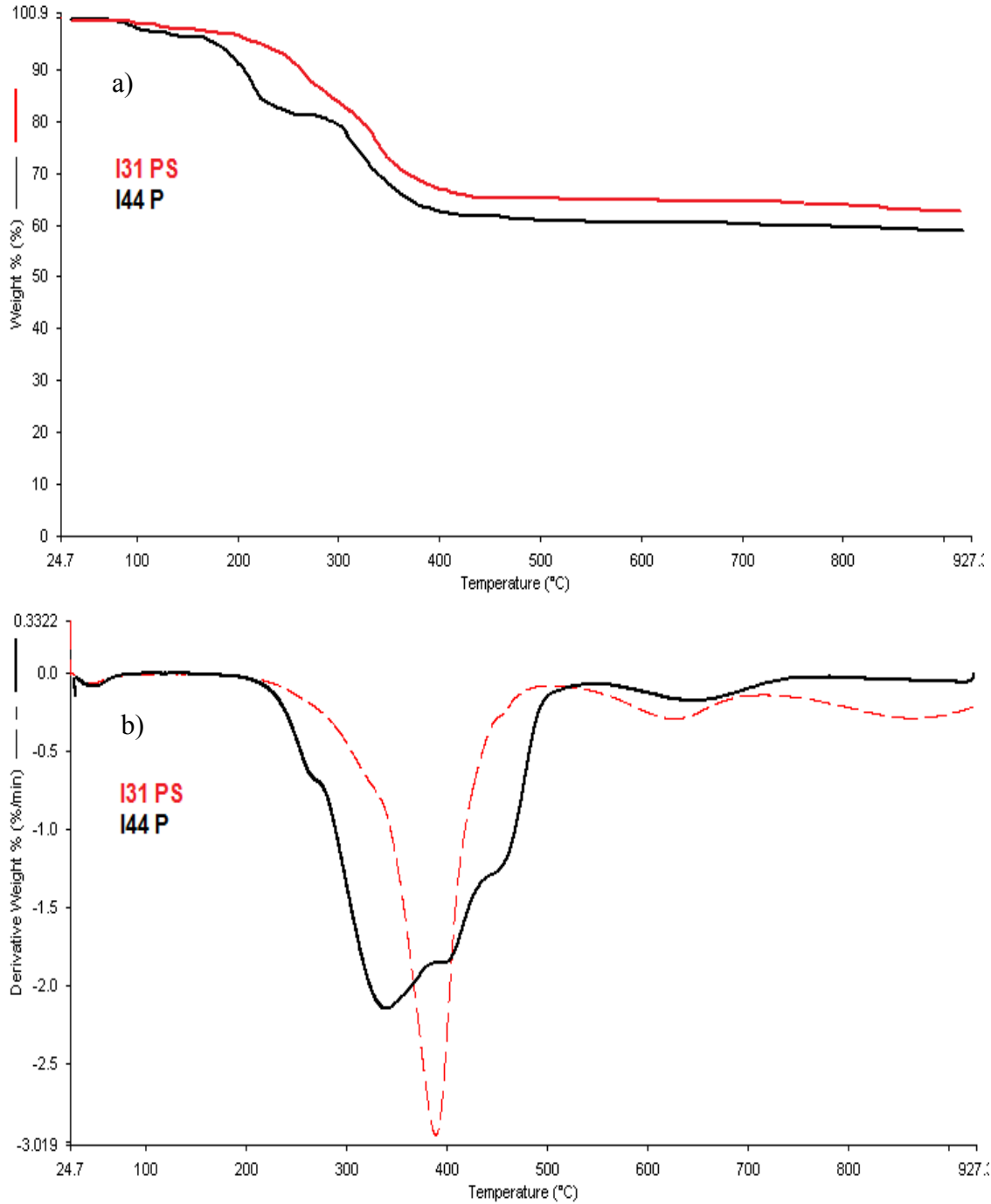




Şekil 4.19. [3-(metakriiloamino)-propil]-trimetilamonyum klorür (MPTMAC) monomeriyle 18, 24, 36 saat termal yolla yerinde polimerizasyon yöntemiyle modifiye edilen Na-MMT ler ile saf poli(MPTMAC)'ın a) TGA eğrileri ve b) türevleri.

Şekil 4.20 a) ve b)'de I31 PS ve I44 P kodlu ticari modifiye killere ait termogramlar ve türevleri görülmektedir. Her iki örnek için de 200 °C'ye kadar gözlenen ve adsorbe su ve tabakalar arasındaki bağlı suyun uzaklaşmasından dolayı meydana gelen kütle kaybı yaklaşık %5 dir. 200-900 °C arasındaki kristal örgüdeki suyun uzaklaşmasından dolayı yaklaşık %5 kadar kütle kaybı yaşanmıştır [82-84]. Termogramlara bakıldığında I31 PS örneği için yaklaşık %60 bozunmadan kalan madde elde edilmiştir. Artıklar ve yapıdan uzaklaşan suyun kütlesi çıkarıldığında tabakalı kilin yapısına yaklaşık %30 kadar organik modifiye ajan yüklü olduğu görülmektedir. I44 P örneği için yaklaşık %55 bozunmadan kalan madde elde edilmiştir. Artıklar ve yapıdan uzaklaşan suyun kütlesi çıkarıldığında tabakalı kilin yapısına yaklaşık %35 organik modifiye ajan yüklü olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar Çizelge 3.2'de verilen yapı içerisindeki organik ajan miktarlarını desteklemektedir. Ticari modifiye killerin termogramları incelendiğinde bozunmaya başlama sıcaklıkları deneysel yolla katyonik monomerlerle hazırladığımız modifiye killere göre daha düşük sıcaklıklarda elde edildiği görülmektedir. Bu durum ticari modifiye killerin daha basit organik yapılarla (C14-C18 içeren alkil yapıları) modifiye edilmesinden kaynaklanmaktadır. Katyonik polimerler ile elde edilen modifiye killeri

daha karmaşık yapılaraya sahip oldukları için bozunma sıcaklıklarının daha yüksek değerlerde elde edilmesi beklenmektedir [81].



Şekil 4.20. I31 PS ve I44 P ticari modifiye killere ait a) TGA eğrileri ve b) türevleri.

Termogravimetrik analiz ile katkı malzemesinin polimerin termal kararlılığına olan etkisi incelendikten sonra, modifiye edilen killere yüklenen kütlece polimer miktarını ve Na-MMT'deki kütlece nem miktarı da bu metod ile tespit edilmiştir. Daha önce bahsedildiği gibi kil yapısına yüklenen polimer miktarları gravimetrik olarak incelenmiştir. Yapılan tartım işlemleri sonucunda 18, 24, 36 saat süreyle termal yolla yerinde polimerizasyon

yöntemi sonrasında 30 g kil içinde MMT-METMAC modifiye kili için sırasıyla 10,8 g, 12 g ve 12,6 g polimer, MMT-MPTMAC modifiye kili için sırasıyla 9,9 g, 11,7 g ve 12,9 g polimer oluşmuştur. Çizelge 4.5 incelendiğinde kil içerisinde oluşan polimer miktarları ve kütlece yüzde oranlarının iki yöntemle bulunan sonuçları görülmektedir.

Çizelge 4.5. Kil içerisinde oluşan polimer miktarının TGA ile elde edilen ve gravimetrik olarak hesaplanan kütlece % oranları.

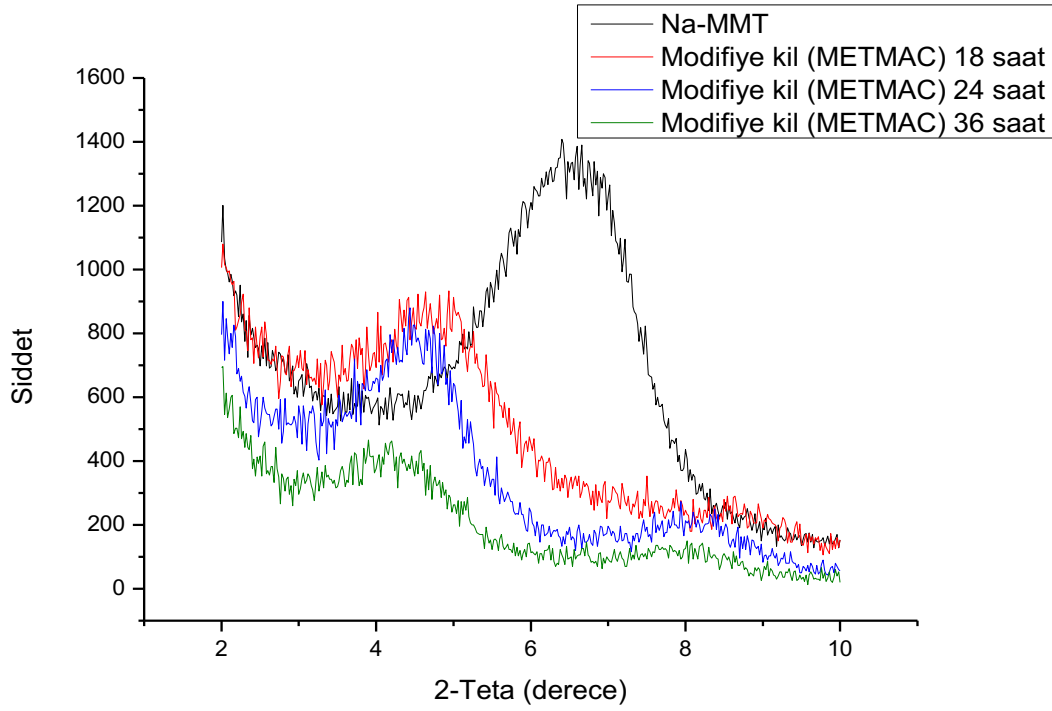
	MMT- METMAC (18 saat)	MMT- METMAC (24 saat)	MMT- METMAC (36 saat)
Polimerin Kütle (g)	10,8	12	12,6
Gravimetrik (%)	36	40	42
TGA (%)	40	43	46
	MMT- MPTMAC (18 saat)	MMT- MPTMAC (24 saat)	MMT- MPTMAC (36 saat)
Polimerin Kütle (g)	9,9	11,7	12,9
Gravimetrik (%)	33	39	43
TGA (%)	35	42	46

Bu sonuçlara göre, hem gravimetrik olarak hem de termal analiz yöntemiyle tabakalı yapıya yüklenen polimerlerin kütlece yüzdeleri elde edilmiştir. Bu yöntemlerden elde edilen sonuçların birbirine yakın olduğu görülmüştür. Çizelge 4.5'te MMT-METMAC ve MMT-MPTMAC örnekleri için artan polimerizasyon süreleri göz önüne alındığında tabakalı yapının içerisine yüklenen polimer miktarın arttığı görülmektedir.

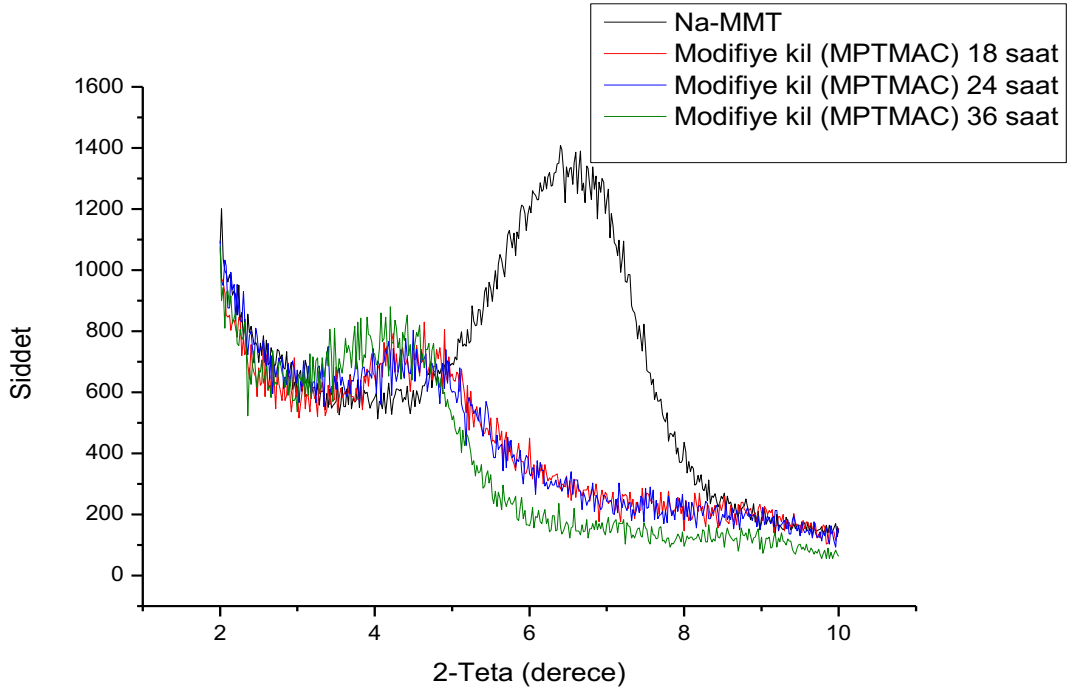
4.4. X-Işını Kırınımı (XRD) Sonuçları

Montmorillonitin (Na-MMT) içine adsorblanan katyonik monomerlerin termal yolla polimerleştirilmesi ile modifiye edilmesinden sonra tabakaları arasında açılma meydana gelip gelmediğini kontrol etmek ve bu modifiye killere ek olarak ticari modifiye killere hazırlanan polimer/kil kompozit malzemelerin yapısını karakterize etmek için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD difraktogramından elde edilen 2θ değeri Bragg eşitliğinde $n\lambda=2d\sin\theta$ yerine koyularak tabakalar arası mesafe hesaplanmıştır.

Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'ye bakıldığında Na-MMT ve termal yolla modifiye edilen killerin XRD difraktogramları görülmektedir. Bragg eşitliğinde Na-MMT'e ait $2\theta=7,3^\circ$ değeri yerine koyularak tabakalar arası mesafe 1,21 nm olarak hesaplanmıştır. Katyonik monomerler [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür (METMAC) ve [3-(metakriiloamino)-propil]-trimetilamonyum klorür (MPTMAC) ile etkileştirilerek iyon değiştirme reaksiyonu gerçekleştirilen ve daha sonra termal yöntemle 18, 24 ve 36 saat süreyle polimerleştirilerek modifiye edilen killerin tabakalar arası mesafesi sırasıyla 2,15 nm, 2,20 nm, 2,28 nm ve 2,23 nm, 2,27 nm, 2,34 nm olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar silikat tabakaların açılmış olduğunu ve aralarına polimer zincirlerinin yerleştiğini göstermektedir. Na-MMT'e ait olan karakteristik pikin daha küçük kırılma açılarında kayması tabakalar arasındaki mesafenin arttığının kanıtıdır [53].



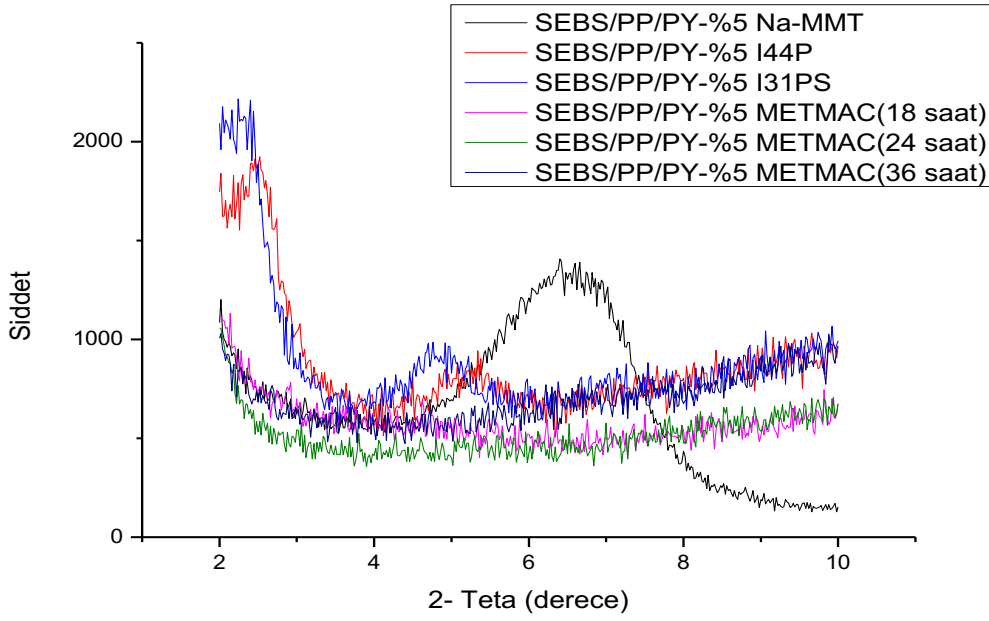
Şekil 4.21. Na-MMT ve [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür (METMAC) ile termal yöntemle yerinde polimerizasyon ile modifiye edilen killerin XRD difraktogramları.



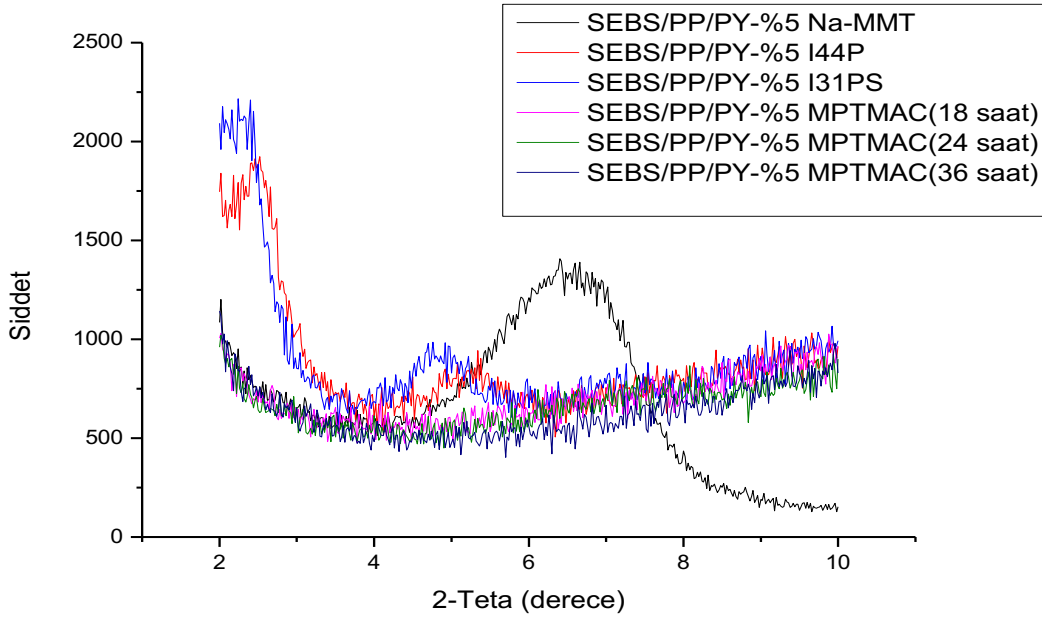
Şekil 4.22. Na-MMT ve [3-(metakriloamino)-propil]-trimetilamonyum klorür (MPTMAC) ile termal yöntemle yerinde polimerizasyon ile modifiye edilen killerin XRD difraktogramları.

Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'e bakıldığında SEBS/PP/PY üçlü ana matriksiyle, kütlece %5 oranında Na-MMT, ticari modifiye killeri I44 P, I31 PS ile METMAC ve MPTMAC monomerleriyle 18, 24, 36 saat termal yöntemle polimerleştirilerek modifiye edilen killeri kullanılarak elde edilen kompozit örneklerine ait XRD difraktogramları görülmektedir.

Hazırlanan kompozit örneklerin XRD difraktogramları incelendiğinde tabakalar arasında polimerik malzeme yerleştiği için kilin tabakalı yapısında açılmalar meydana geldiği ve saf kil örneklerine ait tabakalar arası mesafelerine göre daha fazla açıldığı görülmektedir. Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'deki difraktogramlara bakıldığında SEBS/PP/PY-%5 I44 P ve SEBS/PP/PY-%5 I31 PS kompozit örneklerinin kilin karakteristik bölgesinde (2-10°, 2θ arası) pik verdiği görülmektedir. Bu açılara karşın gelen tabakalar arası mesafelerin 3,37 ve 3,89 nm olduğu hesaplanmıştır. Bu sonuca göre bu örneklerin aralanmış tabakalı (intercalated) yapıya sahip nanokompozit olduğu söylenebilir [87, 88]. SEBS/PP/PY-%5 METMAC (18, 24, 36 saat) ve SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (18, 24, 36 saat) kompozit örneklerin difraktogramları incelendiğinde kilin karakteristik bölgesinde herhangi bir pik görülmemektedir. Bu sonuçlara göre bu örnekler için yapraklanmış (exfoliated)/aralanmış tabakalı (intercalated) yapıya sahip nanokompozit olduğunu söylemek mümkündür [89, 90].



Şekil 4. 23. SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT, SEBS/PP/PY-%5 I 44 P, SEBS/PP/PY-%5 I31 PS, SEBS/PP/PY-%5 METMAC (18 saat), SEBS/PP/PY-%5 METMAC (24 saat) ve SEBS/PP/PY-%5 METMAC (36 saat) kompozit örneklerine ait XRD difraktogramları.



Şekil 4.24. SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT, SEBS/PP/PY-%5 I 44 P, SEBS/PP/PY-%5 I31 PS, SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (18 saat), SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (24 saat) ve SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) kompozit örneklerine ait XRD difraktogramları.

Çizelge 4.6’da Na-MMT, ticari modifiye killeri I44 P, I31 PS, [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür (METMAC) ve [3-(metakrioloamino)-propil]-trimetilamonyum klorür (MPTMAC) katyonik monomerleriyle termal yöntemle 18, 24, 36, 48 saat süreyle polimerleştirilerek modifiye edilen killerin tabakalar arasındaki mesafenin sayısal değerleri ve SEBS/PP/PY-Na-MMT, SEBS/PP/PY-I44 P, SEBS/PP/PY-I31 PS, SEBS/PP/PY-METMAC (18, 24, 36 saat) ve SEBS/PP/PY- MPTMAC (18, 24, 36 saat) kompozit örneklerinin tabakalar arası mesafelerinin sayısal değerleri görülmektedir. Katyonik monomerler ile modifiye edilen killerin polimerizasyon süreleri arttıkça tabakalar arasında oluşan polimerlerin büyümesinden dolayı mesafenin arttığı görülmektedir. Ancak polimerizasyon süresi 48 saate çıktığında tabakalar arasındaki mesafenin değişmediği görülmektedir. Bu sonuca göre tabakalar arasında oluşan polimer büyüklüğünün 36 saatten sonra çok fazla değişmediği anlaşılmaktadır. Bu sebeple modifikasyon işleminde polimerizasyon süresi 36 saat olarak belirlenmiştir. 36 saat süreyle termal yöntemle hazırlanan modifiye killerin her ikisinde de I31 PS’e göre tabakaların daha fazla açıldığı ancak I44 P’ye göre ise tabakaların daha az açıldığı görülmektedir. Çizelge 3.2’de I31 PS (kütlece ~ %5 3-aminopropiltrioksilan, ~ % 25-30 oktadesilamin) ve I44 P’nin (kütlece ~ % 35-40 dimetil dialkil (C14-C18) amin) içerikleri incelendiğinde I44 P’nin tabakaları arasında kütlece daha fazla modifiye edici ajan olduğu görülmektedir. Bundan dolayı I44 P’nin I31 PS’ye ve bizim modifiye ettiğimiz killere göre tabakalar arası mesafenin daha fazla olduğu düşünülmektedir [91].

Çizelge 4.6. Na-MMT, ticari modifiye killeri I44 P, I31 PS ve METMAC, MPTMAC yüklü monomerleriyle termal yöntemle 18, 24, 36, 48 saat süreyle polimerleştirilerek modifiye edilen killerin tabakalar arasındaki mesafenin sayısal değerleri ve SEBS/PP/PY-Na-MMT, SEBS/PP/PY-I44 P, SEBS/PP/PY-I31 PS, SEBS/PP/PY-METMAC 18, 24, 36 saat ve SEBS/PP/PY-MPTMAC 18, 24, 36 saat kompozit örneklerinin tabakalar arası mesafelerinin sayısal değerleri.

	MMT	Modifiye MMT (METMAC) 18 saat	Modifiye MMT (METMAC) 24 saat	Modifiye MMT (METMAC) 36 saat	Modifiye MMT (METMAC) 48 saat				
d_{aralık}	1,21nm	2,15 nm	2,20 nm	2,28 nm	2,27 nm				
	MMT	Modifiye MMT (MPTMAC) 18 saat	Modifiye MMT (MPTMAC) 24 saat	Modifiye MMT (MPTMAC) 36 saat	Modifiye MMT (MPTMAC) 48 saat				
d_{aralık}	1,21nm	2,23 nm	2,27 nm	2,34 nm	2, 35 nm				
	I 44 P			I 31 PS					
d_{aralık}	2,54 nm			2,10 nm					
	d-aralık								
	SEBS/P P/PY-Na-MMT	SEBS/P P/PY-I 44P	SEBS/PP /PY-I 31 PS	SEBS/PP /PY-METMAC (18 saat)	SEBS/PP /PY-METMAC (24 saat)	SEBS/PP /PY-METMAC (36 saat)	SEBS/PP /PY-MPTMAC (18 saat)	SEBS/PP /PY-MPTMAC (24 saat)	SEBS/P P/PY-MPTMAC (36 saat)
%1	1,23 nm	3,34 nm	3,67 nm	3,45 nm	3,49 nm	3,50 nm	3,53 nm	3,54 nm	3,53 nm
%3	1,26 nm	3,37 nm	3,83 nm	3,71 nm	3,80 nm	-----	3,65 nm	3,78 nm	3,83 nm
%5	1,27 nm	3,37 nm	3,89 nm	-----	-----	-----	-----	-----	-----

SEBS/PP/PY-Na-MMT kompozit örneklerinin tabakalar arası mesafeleri diğer kompozit örneklerle göre daha düşük elde edilmiştir (Çizelge 4.6). Na-MMT'in tabakalar arası uzaklığı 1,21 nm olduğu halde bu kille hazırlanan kompozit örneklerin tabakalar arası mesafeleri çok fazla değişmemektedir (1,23-1,27 nm). Bu durum Na-MMT'in polimerik malzemeye hidrofilik-hidrofobik etkileşiminin zayıf olmasından kaynaklanmaktadır [46]. Bu nedenle polimer zincirleri tabakalar arasına yeteri kadar yerleşmemektedir. Dolayısıyla tabakalar arasında fazla bir açılma meydana gelmemektedir. Elde edilen bu yapılara mikrokompzit yapı denilmektedir. Bu yapılardan gerçek bir nanokompzit gibi bahsetmek mümkün değildir [92]. Ticari modifiye killeriyle hazırlanan kompozit örneklerde ise katkı malzemesinin kütlece yükleme miktarı arttıkça tabakalar arası mesafenin arttığı ve bu örneklerin aralanmış tabakalı yapıya sahip oldukları görülmektedir. Katyonik monomerleri kullanarak modifiye ettiğimiz killeriyle hazırlanan kompozit örneklerin katkı malzemesinin kütlece yüzdesinin artmasıyla tabakalar arası mesafenin arttığı, hatta belli bir orandan sonra tabakalı yapının tamamen dağıldığı ve mesafenin hesaplanamadığı ortaya çıkmıştır. Bu örneklerde yapraklanmış/aralanmış yapıların oluştuğu kanısına varılmıştır (Çizelge 4.6).

4.5. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Sonuçları

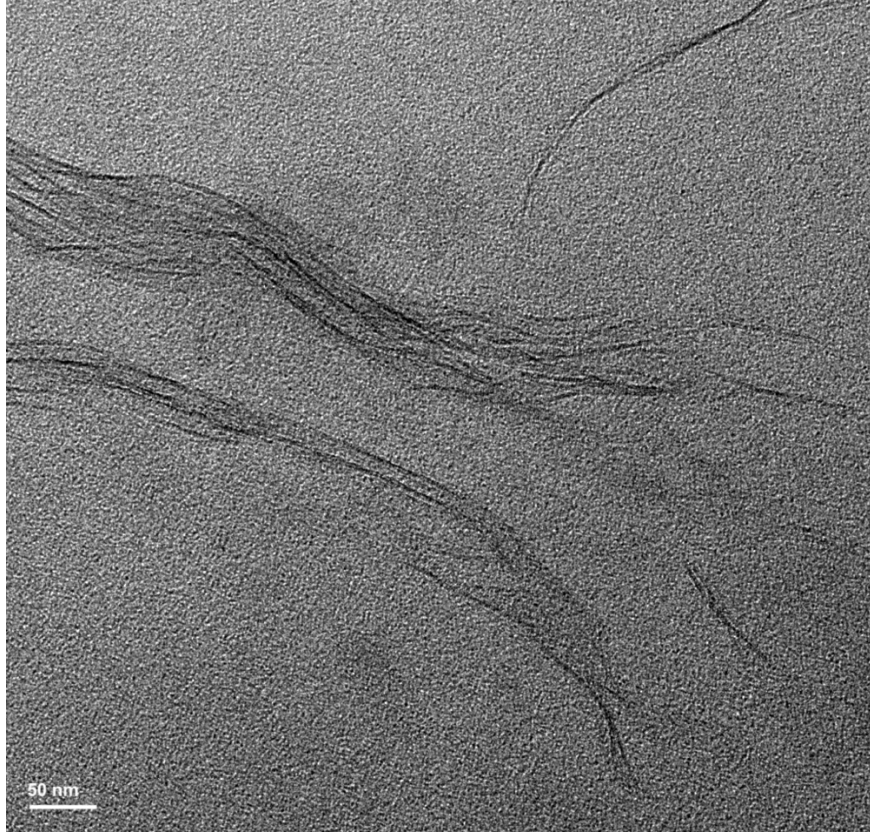
Hazırlanan örneklerin yapısal karakterizasyonu XRD ölçümleri ile elde edilmiştir. Ancak yapı karakterizasyonunda XRD tek başına yeterli olmayabilir. Bu durumda kompozit malzemelerin yapısal karakterizasyonunu destekleyici bir yöntem olarak TEM yöntemi kullanılmaktadır [80].

Şekil 4.25'de SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT kompozit örneğine ait TEM görüntüsü görülmektedir. Görüntü incelendiğinde kilin tabakalı yapısının polimer matriks içerisinde yığın halinde dağılmadan kaldığı tespit edilmiştir. Bu durum polimer ile tabakalı yapı arasındaki hidrofobik-hidrofilik etkileşimin zayıf olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sebeple polimer zincirleri tabakalar arasına yerleşememiş ve mikrokompzit yapı elde edilmiştir [93].

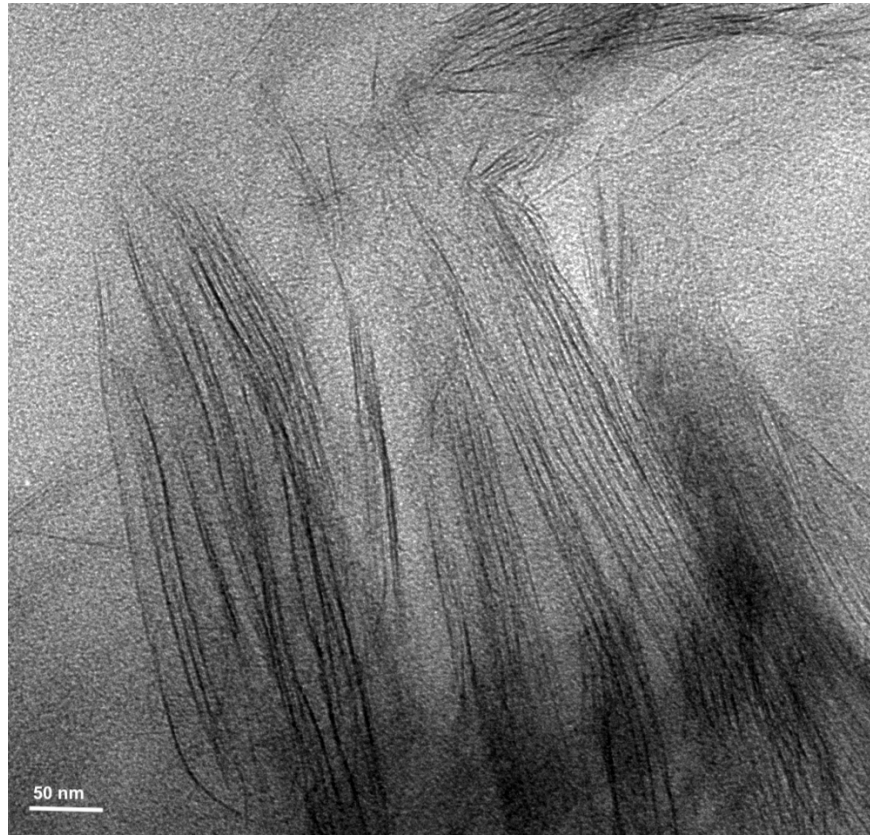


Şekil 4.25. SEBS/PP/Yağ-%5 Na-MMT kompozit örneğinin TEM görüntüsü.

Şekil 4.26 ve 4.27’de SEBS/PP/PY-%5 I44 P ve SEBS/PP/PY-%5 I31 PS örneklerinin TEM görüntüleri görülmektedir. Görüntülere bakıldığında tabakalı yapıların arasına polimer zincirlerinin yerleştiği ve tabakalar arası mesafelerde artışlar elde edilmiştir. Ancak tabakalı yapılarda kısmen yapraklanma (exfoliated) gözlenirse de, kilin kristal yapısının tamamen bozulmadığı görülmektedir. Tabakalar arasındaki genişleme polimer ile kil arasındaki hidrofobik-hidrofobik etkileşimin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar aralanmış tabakalı yapının (intercalated) oluştuğunu göstermektedir [89].

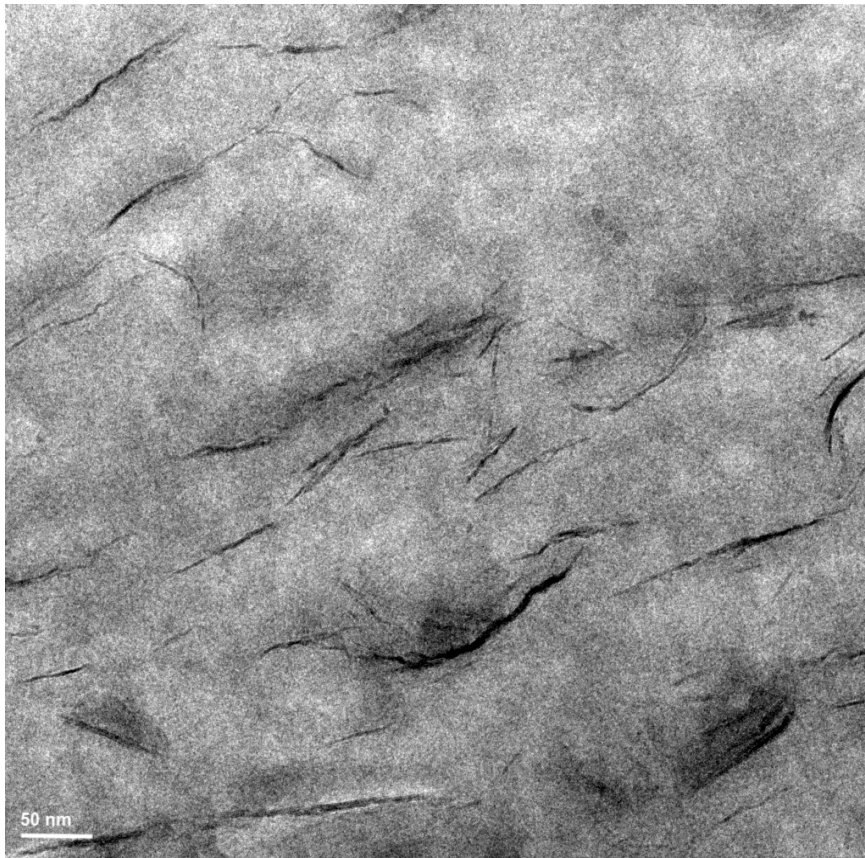


Şekil 4.26. SEBS/PP/PY-%5 I44 P kompozit örneğinin TEM görüntüsü.

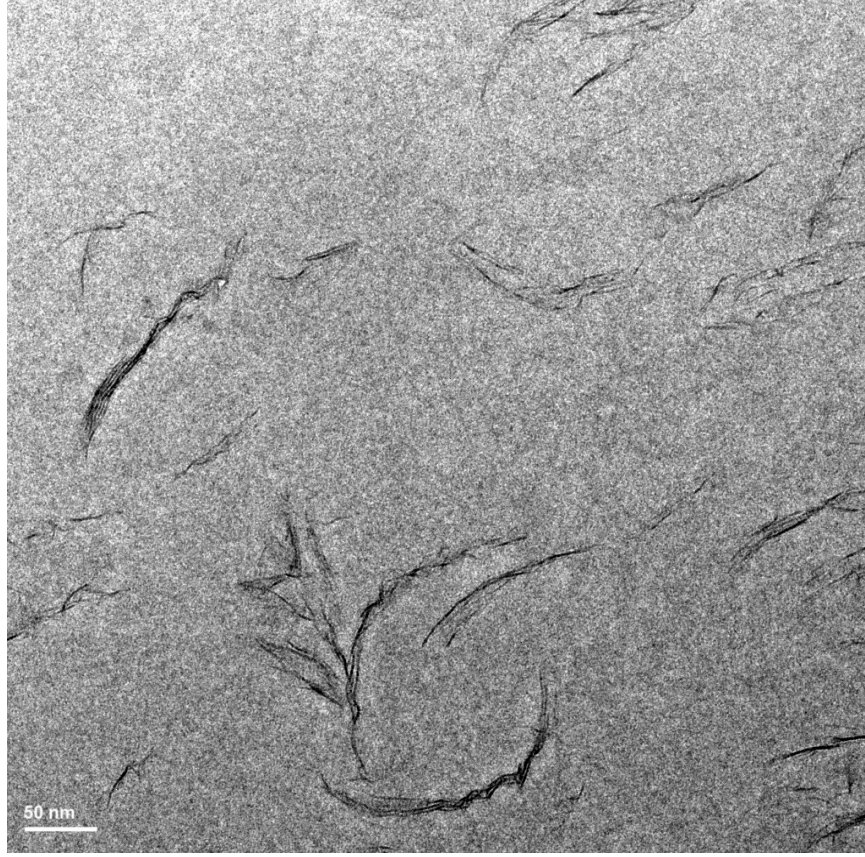


Şekil 4.27. SEBS/PP/PY-%5 I31 PS kompozit örneğinin TEM görüntüsü.

Şekil 4.28 ve 4.29’da SEBS/PP/PY-%5 METMAC (36 saat) ve SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) örneklerinin TEM görüntüleri görülmektedir. Görüntüler incelendiğinde tabakaların polimer matriks içerisinde dağıldığı ancak bazı bölgelerde tabakalı yapının tamamen ayrılmadığı görülmektedir. Kilin kristal yapısının tamamen dağıldığı bölgelerde polimer ile kil arasındaki hidrofobik-hidrofobik etkileşimlerin maksimum olduğu ve yapraklanmış (exfoliated) yapıların oluştuğu görülmektedir. Kilin tabakalı yapısının bozulmadığı bazı bölgelerde ise aralanmış tabakalı (intercalated) yapının oluştuğu görülmektedir [89].



Şekil 4.28. SEBS/PP/PY-%5 METMAC (36 saat) kompozit örneğinin TEM görüntüsü.



Şekil 4.29. SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) kompozit örneğinin TEM görüntüsü.

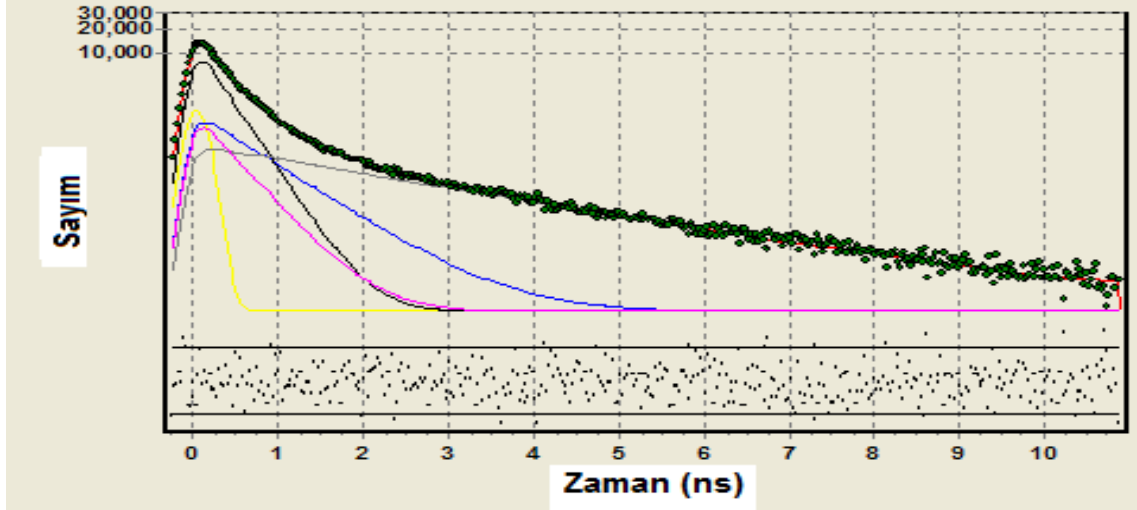
4.6. Pozitron Yok Olma Ömrü Spektroskopisi (PALS) Sonuçları

Katkı malzemesi olarak kullanılan kilin matriks içerisinde dağılması sonucu polimerin serbest hacim boşluklarında meydana gelen değişim PALS ölçümleriyle incelenmiştir.

Şekil 4.30’da polimer/kil nanokompozit örneklerine ait pozitron yok olma ömrü (PAL) spektrumları verilmiştir. PAL spektrumları bileşenlerine ayrıldıklarında serbest pozitron, para-pozitronyum (p-Ps) ve orto-pozitronyumların (o-Ps) yok olma süreleri elde edilmektedir. Bu spektrumların LT gibi uygun bilgisayar programları ile değerlendirilmesi sonucu örneklerin p-Ps yok olma süresi τ_1 , serbest pozitronun yok olma süresi τ_2 , o-Ps’un kristalin bölgedeki yok olma süresi τ_3 , o-Ps’un amorf bölgedeki yok olma süresi τ_4 ve bu pozitronyumların I_1, I_2, I_3, I_4 şiddetleri hesaplanmıştır [94]. Hazırlanan kompozit örneklerin dört bileşenli değerlendirilmesi Tao ve Eldrup tarafından türetilen Eşitlik 3 ile yapılarak kristalin ve amorf bölgelerdeki boşlukların ortalama yarıçapları elde edilmiştir [95, 96].

$$\tau_{o-Ps} = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad \text{Eşitlik 3}$$

Bu eşitlikte τ_{o-Ps} , o-Ps'un yaşam süresi (ns); R, serbest hacimli boşlukların ortalama yarıçapı (nm); ΔR , Ps dalga fonksiyonunun girdiği çevresel derinliğini gösteren bir sabittir ($\Delta R=0,1656$ nm).



Şekil 4.30. SEBS/PP/PY-% 5 METMAC nanokompoziti için elde edilen PAL spektrumu — p-Ps, — serbest Ps, — o-Ps (kristalin bölge), — o-Ps (amorf bölge).

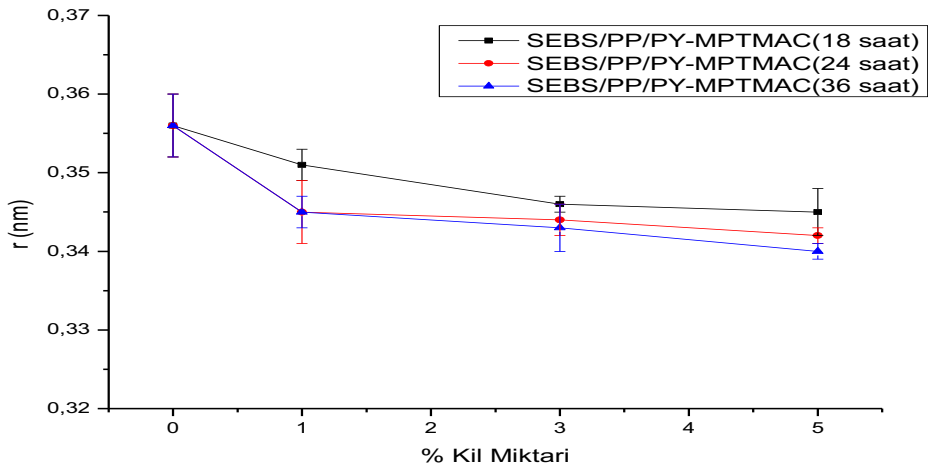
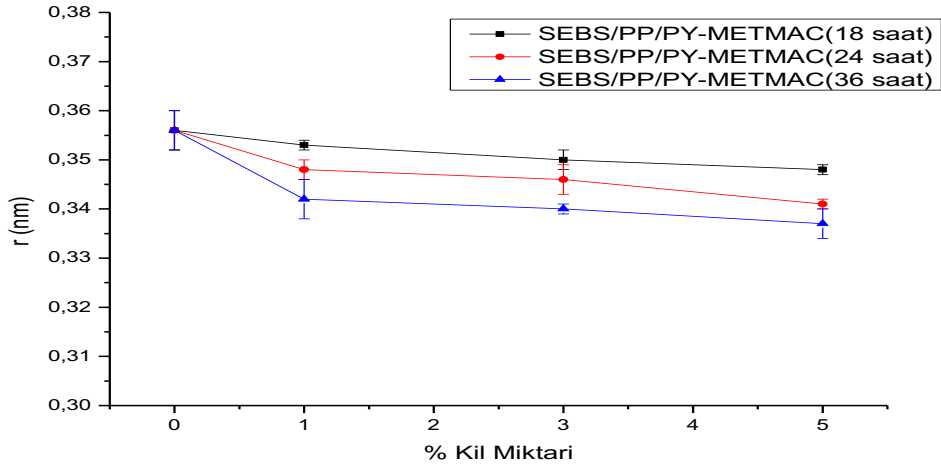
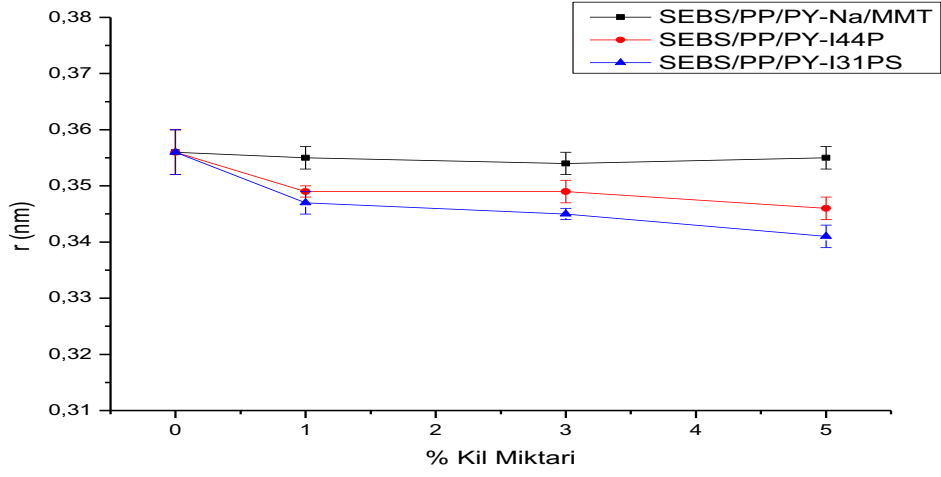
Çizelge 4.7'de PAL spektrumundan elde edilen polimer/kil nanokompozit örneklerinin kristalin ve amorf bölgelerindeki serbest hacimli boşlukların yarıçapları için hesaplanan değerler gösterilmektedir. Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de ise sırasıyla amorf ve kristalin bölgelerdeki polimerik yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçaplarının yüzde kil miktarına karşı grafikleri görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde SEBS/PP/PY ve SEBS/PP karışımlarının hem kristalin hem de amorf bölgelerindeki serbest hacimli boşlukların ortalama yarıçapları SEBS blok kopolimerine göre belirgin bir değişiklik göstermemiştir. Aynı şekilde saf Na-MMT ile hazırlanan kompozit örneklerdeki boşlukların yarıçaplarına bakıldığında hem kristalin hem de amorf bölgelerde SEBS/PP/PY karışımına göre belirgin bir azalma gözlenmemiştir. Modifiye killerle hazırlanan kompozit örneklerinde ise boşluk yarıçaplarında azalmalar görülmeye başlanmıştır. Polimere eklenen kil katkı miktarı arttıkça kristalin ve amorf bölgelerdeki boşlukların yarıçaplarındaki azalma daha da artmaktadır. Benzeri hesaplamalar bu çalışmada geliştirilen modifiye killerin kullanıldığı nanokompozitler için de yapılmıştır. Bu sonuçlara bakıldığında katyonik polimerler ile modifiye edilen killerle hazırlanan örneklerin, ticari olarak kullanılan organo-modifiye killerle hazırlanan örneklere göre daha düşük serbest hacim yarıçap değerleri verdiği görülmektedir.

Çizelge 4.7. SEBS blok kopolimeriyle elde edilen kompozit örneklerin PAL spektrumlarının analizinden elde edilen kristalin ve amorf bölgelerdeki polimerik yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçapları (r_3 , r_4), o-Ps'ların yok olma süreleri (τ_3 , τ_4) ve o-Ps'ların şiddetlerinin (I_3 , I_4) sayısal değerleri.

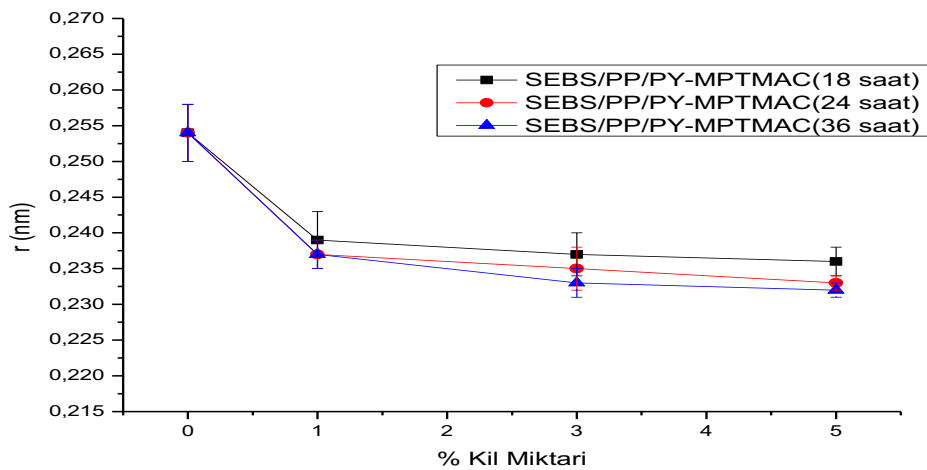
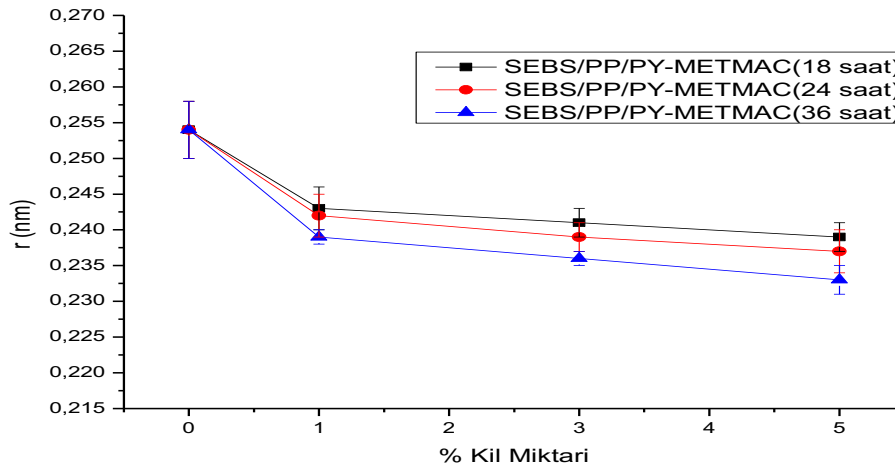
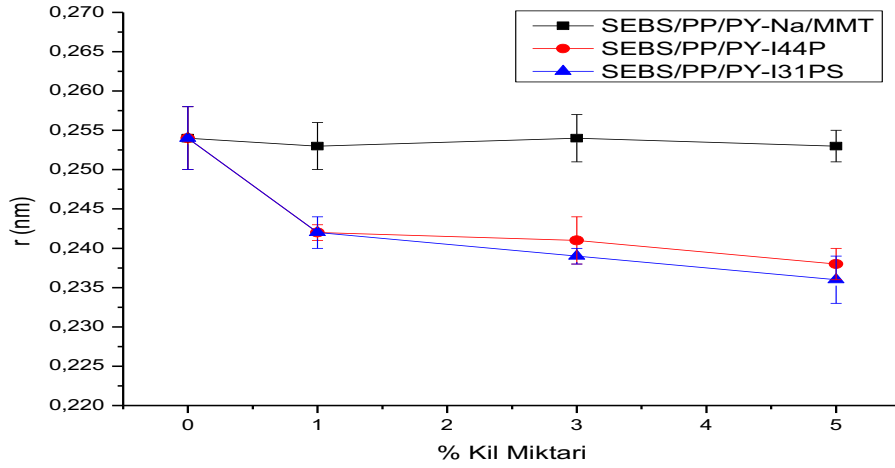
	Kristalin Bölge			Amorf Bölge		
	I_3 %	τ_3 (ns)	r_3 (nm)	I_4 %	τ_4 (ns)	r_4 (nm)
SEBS	17,3 ±0,1	1,710 ±0,15	0,256 ±0,001	28,1 ±1,1	2,938 ±0,071	0,358 ±0,005
SEBS/PP	17,1 ±0,2	1,691 ±0,082	0,252 ±0,006	28,0 ±1,0	2,900 ±0,043	0,355 ±0,003
SEBS/PP/PY	17,2 ±0,5	1,700 ±0,058	0,254 ±0,004	27,9 ±0,9	2,908 ±0,051	0,356 ±0,004
SEBS/PP/PY-%1 Na-MMT	16,6 ±1,1	1,690 ±0,041	0,253 ±0,004	27,4 ±0,8	2,899 ±0,018	0,355 ±0,001
SEBS/PP/PY-%3 Na-MMT	16,5 ±1,0	1,694 ±0,038	0,254 ±0,004	27,2 ±1,0	2,890 ±0,010	0,354 ±0,001
SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT	16,5 ±1,1	1,689 ±0,025	0,253 ±0,002	27,2 ±0,9	2,898 ±0,027	0,355 ±0,002
SEBS/PP/PY-%1 I44 P	16,3 ±1,0	1,605 ±0,019	0,242 ±0,001	27,3 ±0,7	2,827 ±0,017	0,349 ±0,001
SEBS/PP/PY-%3 I44 P	15,9 ±1,5	1,599 ±0,040	0,241 ±0,004	27,0 ±1,2	2,826 ±0,027	0,349 ±0,002
SEBS/PP/PY-%5 I44 P	15,9 ±1,1	1,579 ±0,068	0,238 ±0,007	27,1 ±0,9	2,803 ±0,036	0,346 ±0,003
SEBS/PP/PY-%1 I31 PS	16,3 ±1,3	1,602 ±0,056	0,242 ±0,005	27,4 ±1,6	2,809 ±0,023	0,347 ±0,002
SEBS/PP/PY-%3 I31 PS	16,0 ±0,8	1,585 ±0,080	0,239 ±0,008	27,3 ±0,9	2,798 ±0,012	0,345 ±0,001
SEBS/PP/PY-%5 I31 PS	15,8 ±1,0	1,568 ±0,021	0,236 ±0,001	27,0 ±1,1	2,780 ±0,008	0,341 ±0,001
SEBS/PP/PY-%1 METMAC(18 saat)	16,1 ±1,0	1,618 ±0,031	0,243 ±0,003	27,2 ±0,8	2,850 ±0,043	0,353 ±0,004
SEBS/PP/PY-%3 METMAC(18 saat)	16,0 ±1,0	1,598 ±0,029	0,241 ±0,002	27,0 ±0,7	2,830 ±0,015	0,350 ±0,001
SEBS/PP/PY-%5 METMAC(18 saat)	16,0 ±0,6	1,590 ±0,054	0,239 ±0,005	26,9 ±0,9	2,815 ±0,030	0,348 ±0,003
SEBS/PP/PY-%1 METMAC(24 saat)	15,9 ±1,2	1,602 ±0,035	0,242 ±0,003	27,1 ±0,7	2,820 ±0,019	0,348 ±0,002
SEBS/PP/PY-%3 METMAC(24 saat)	15,8 ±1,0	1,589 ±0,026	0,239 ±0,002	26,8 ±1,5	2,802 ±0,036	0,346 ±0,003
SEBS/PP/PY-%5 METMAC(24 saat)	15,8 ±0,8	1,575 ±0,068	0,237 ±0,006	26,7 ±0,8	2,783 ±0,051	0,341 ±0,005

SEBS/PP/PY-%1 METMAC(36 saat)	16,2 ±0,9	1,582 ±0,011	0,239 ±0,001	26,6 ±0,9	2,790 ±0,071	0,342 ±0,007
SEBS/PP/PY-%3 METMAC(36 saat)	16,0 ±0,8	1,570 ±0,013	0,236 ±0,001	26,8 ±0,7	2,780 ±0,010	0,340 ±0,001
SEBS/PP/PY-%5 METMAC(36 saat)	15,9 ±1,0	1,558 ±0,026	0,233 ±0,002	26,9 ±0,8	2,760 ±0,054	0,337 ±0,005
SEBS/PP/PY-%1 MPTMAC(18 saat)	15,9 ±1,4	1,588 ±0,043	0,239 ±0,004	27,1 ±1,1	2,840 ±0,021	0,351 ±0,002
SEBS/PP/PY-%3 MPTMAC(18 saat)	15,8 ±1,2	1,574 ±0,037	0,237 ±0,003	26,9 ±0,5	2,805 ±0,011	0,346 ±0,001
SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC(18 saat)	15,7 ±1,0	1,570 ±0,029	0,236 ±0,003	27,0 ±0,8	2,799 ±0,037	0,345 ±0,003
SEBS/PP/PY-%1 MPTMAC(24 saat)	15,8 ±1,7	1,579 ±0,026	0,237 ±0,002	26,8 ±0,9	2,798 ±0,044	0,345 ±0,004
SEBS/PP/PY-%3 MPTMAC(24 saat)	15,6 ±1,3	1,568 ±0,039	0,235 ±0,003	26,9 ±0,6	2,791 ±0,030	0,344 ±0,003
SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC(24 saat)	15,6 ±0,8	1,560 ±0,012	0,233 ±0,001	27,2 ±1,0	2,781 ±0,015	0,342 ±0,001
SEBS/PP/PY-%1 MPTMAC(36 saat)	15,9 ±0,8	1,577 ±0,027	0,237 ±0,002	27,0 ±1,1	2,796 ±0,020	0,345 ±0,002
SEBS/PP/PY-%3 MPTMAC(36 saat)	16,1 ±0,7	1,561 ±0,018	0,233 ±0,002	26,9 ±1,3	2,786 ±0,043	0,343 ±0,004
SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC(36 saat)	16,0 0,9	1,556 ±0,011	0,232 ±0,001	27,2 ±1,1	2,778 ±0,017	0,341 ±0,001

Modifiye killerle hazırlanan kompozit örneklerin polimerler ile olan hidrofobik-hidrofobik etkileşimleri yüksek olduğu için yapı içerisinde daha iyi dağılılabılme özelliği göstermektedirler. Buna göre SEBS/PP/PY karışımlarının modifiye killerle hazırlanan nanokompozit örneklerindeki boşlukların yarıçaplarında görülen azalmalar beklenen bir durumdur. Jean ve arkadaşlarının yaptığı çalışma incelendiğinde, polimerik matrikse dolgu maddesi eklendiğinde boşluk yarıçaplarında azalmalar olduğu görülmüştür. Bu durumu matriks ve dolgu malzemesi arasındaki uyumun fazla olmasından ve polimerik matriks içerisinde iyi bir şekilde dağılmasıyla açıklanabilmektedir. Polimer matriks ile modifiye kil tabakaları arasındaki etkileşmelerin artmasıyla daha sıkı (compact) bir yapı oluşmakta ve boşluk hacimlerinde azalmalar görülmektedir. Jean ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada polistiren matriks içerisinde tabakalı silikat eklendiğinde boşluk yarıçaplarında %4'e kadar azalmalar görülmüştür. Ancak polimer matriks içerisindeki tabakalı silikatların (Na-MMT) kütlece fazla olduğu kompozit malzemelerde, dolgu maddesinin yapı içerisinde kümeleşmesinden dolayı boşluk yarıçaplarında artışlar olduğu da görülmüştür [97-99].



Şekil 4.31. SEBS blok kopolimeriyle elde edilen kompozit örneklerin PAL spektrumlarının analizinden elde edilen amorf bölgelerdeki boşlukların ortalama yarıçaplarının % kil miktarına karşı grafikleri.

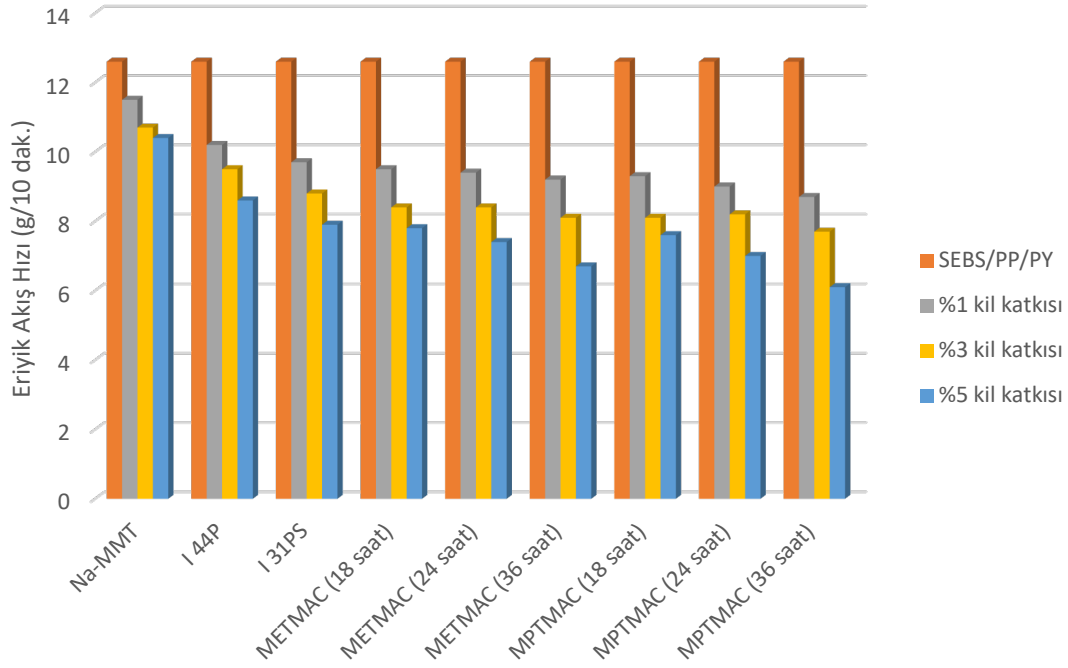


Şekil 4.32. SEBS blok kopolimeriyle elde edilen kompozit örneklerin PAL spektrumlarının analizinden elde edilen kristalin bölgelerdeki polimerik yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçaplarının % kil miktarına karşı grafikleri.

4.7. Eriyik Akış Hızları Sonuçları

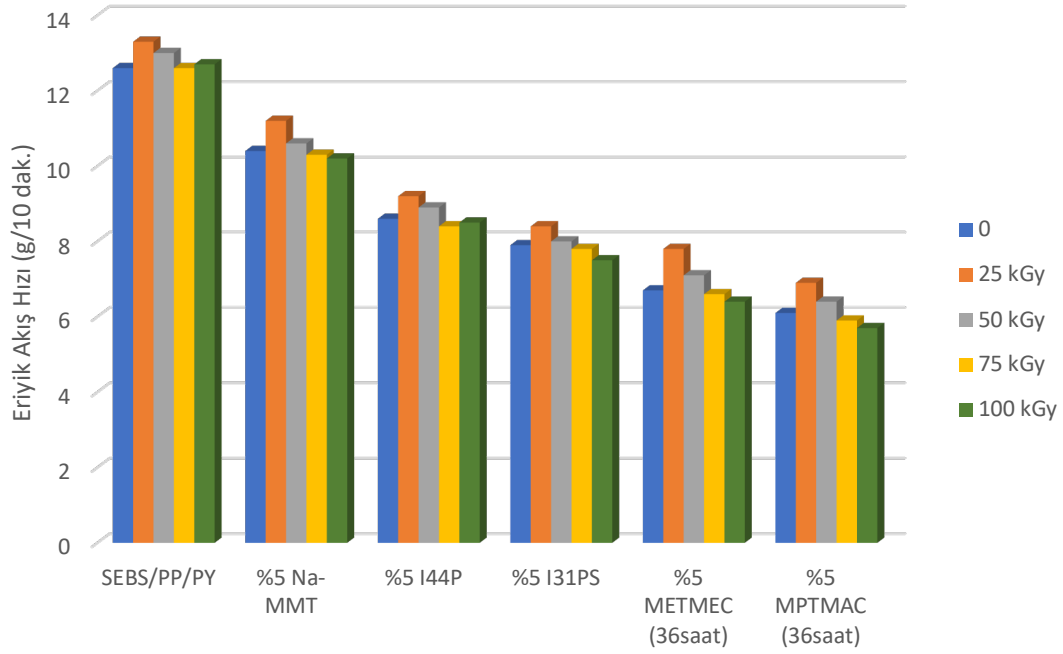
Polimer/kil nanokompozit örneklerinin eriyik akış hızları (melt flow rate) değerlerinin SEBS/PP/PY ana matriksinin eriyik akış hızına göre daha düşük değerlere düştüğü görülmektedir. Eriyik akış hızındaki bu düşüş, yapıya kil eklenmesi ile vizkozitenin artmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.33'de saf kil ve değişik modifiye killeriyle hazırlanan kütlece %1, %3, %5 kil katkılı nanokompozit örneklerin eriyik akış hız değerleri verilmektedir. Tabakalı yapı polimer matriksin içinde dağıldığında zincirlerin hareketliliğinde azalmaya sebep olmaktadır. Bundan dolayı polimer/kil karışımlarının eriyik akış hız değerlerinde azalmalar gerçekleşmektedir [100]. Polimer matrikse eklenen katkı malzemesinin kütlece yüzdelerini arttırdığımızda eriyik akış hız değerlerindeki düşüş devam etmektedir. Yüklenen katkı malzemesi miktarı arttıkça polimerin zincir hareketliliği kısıtlanmakta ve buna bağlı olarak da eriyik akış hızı azalmaktadır.

Şekil 4.33 incelendiğinde modifiye killeri ile hazırlanan kompozit örneklerin eriyik akış hızı değerlerinin, Na-MMT ile hazırlanan kompozit örneklerinin eriyik akış hızı değerlerine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Modifiye killeriyle hazırlanan nanokompozit örneklerin polimerle olan etkileşimi yüksek olduğu için yapı içerisinde daha iyi dağılmaktadır. Bu durumda polimerin zincir hareketliliği daha fazla kısıtlandığı için eriyik akış hızlarında daha fazla azalmaya neden olmaktadır [100]. PALS ölçümlerinden elde edilen sonuçlarda da modifiye killeriyle hazırlanan nanokompozitlerin serbest hacimlerinde daha fazla azalmalar elde edilmişti. Serbest hacimlerdeki bu azalmalar da polimer zincirlerinin hareketliliğinin kısıtlandığını göstermektedir.



Şekil 4.33. SEBS/PP/PY ana matriksinin Na-MMT ve farklı modifiye killeri kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin eriyik akış hız değerlerinin kütlece % 1, % 3 ve % 5 kil katkısı ile değişimi.

Şekil 4.34'e bakıldığında saf kil ve modifiye killerin kütlece %5 katkı kullanılarak hazırlanan örneklerinin farklı doz miktarlarında ışınlanması sonucu elde edilen eriyik akış hız sonuçları görülmektedir. 25 ve 50 kGy ışınlanan örneklerin eriyik akış hız değerlerinin ışınlanmamış örneklerin değerleri ile karşılaştırıldığında arttığı görülmüştür. Işınlama doz miktarları arttıkça örneklerin eriyik akış hız değerlerinde ışınlanmamış örneklere göre az da olsa azalmalar tespit edilmiştir. Bu durum ışınlama sonucu ana matriks yapısındaki PP zincir kesilmelerinin baskın olmasından kaynaklanmaktadır. Işınlama miktarı arttıkça SEBS'in yapısındaki etilen bölgelerinde meydana gelen çapraz bağlanmalar PP bölgelerindeki zincir kesilmelerine göre baskın hale gelmesinden dolayı eriyik akış hız değerlerindeki az miktardaki düşüşe sebep olmaktadır [101].



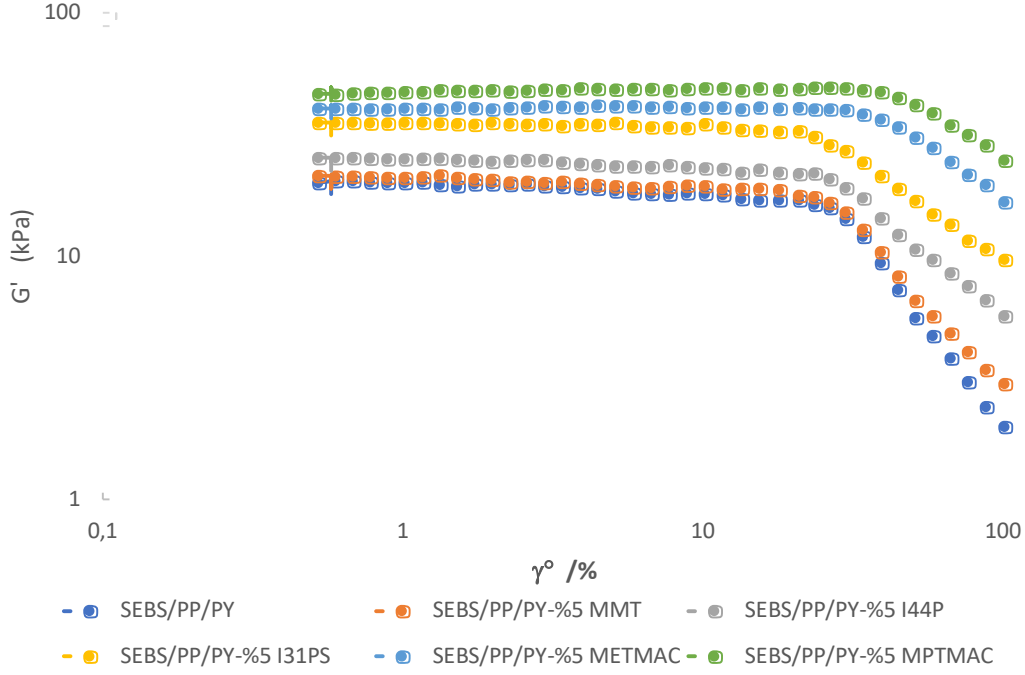
Şekil 4.34. SEBS/PP/PY ana matriksinin Na-MMT ve farklı modifiye killerin kütlece %5 katkı kullanılarak hazırlanan örneklerinin farklı doz miktarlarında ışınlanması sonucu elde edilen eriyik akış hız sonuçları.

4.8. Reolojik Ölçüm Sonuçları

Katkı malzemesi olarak kullanılan kil tabakalarının polimer matriks içerisindeki dağılımının nanokompozitlerin viskoelastik davranışlarına olan etkisini incelemek için reometre ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Depolama modülü (G') (elastik gerilimin gerinim değerine oranı) bir malzemenin enerjiyi elastik olarak saklayabilmesini temsil etmektedir. Kayıp modülü (G'') (viskoz gerilimin gerinim değerine oranı) bir malzemenin enerjiyi dağıtabilmesini temsil etmektedir [102].

Hazırlanan nanokompozitlerin öncelikle sabit salınım frekansında ($\omega_0 = 1$ Hz) ve % 0.5-100 deformasyon aralığında gerinim taraması yapılmıştır. Bu test depolama modülü veya elastik modülünün (G') gerinim genliğinden (strain amplitude) bağımsız davrandığı genellikle doğrusal viskoelastik bölge (DVB) olarak adlandırılan kusursuz elastik davranışın gözlemlendiği bölgenin tespit edilmesi için gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.35'de SEBS/PP/PY ana matriksi, Na-MMT ve farklı modifiye killele hazırlanan kompozit malzemelerin gerinim taraması sonucunda elde edilen depolama modülü değerlerinin deformasyon oranıyla değişimi gösterilmiştir.



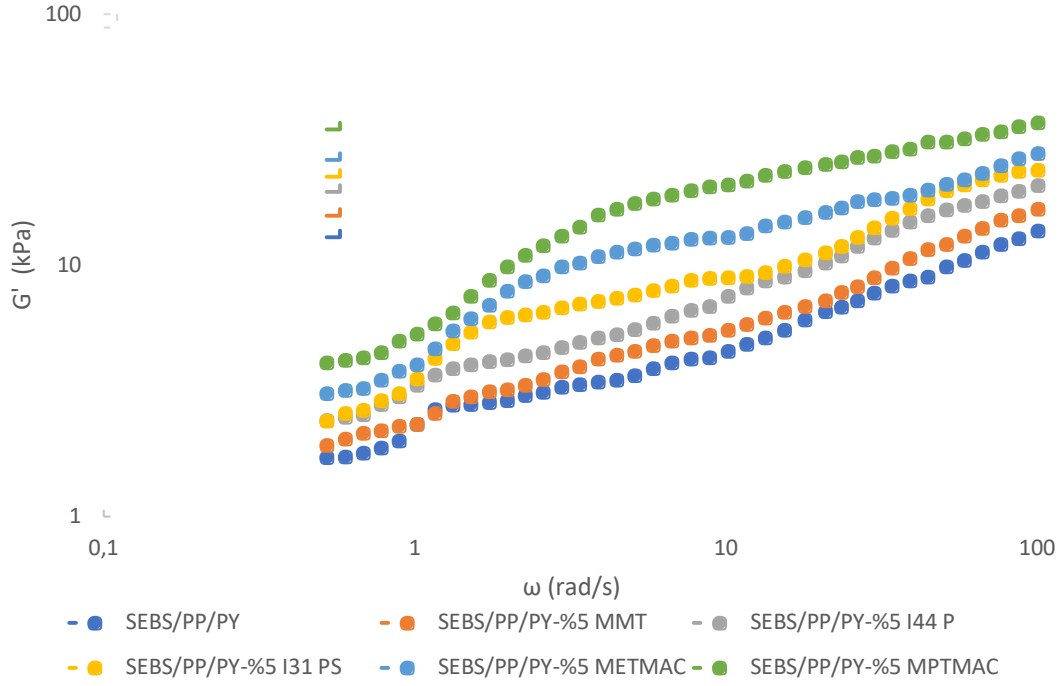
Şekil 4.35. SEBS/PP/PY ana matriksi, Na-MMT ve farklı modifiye killerin kütlece %5 katkısı ile hazırlanan örneklerin depolama modülüs (G') değerlerinin deformasyon oranı ile değişimi.

Şekil 4.35'e bakıldığında örneklerin depolama modülüs (G') değerlerinde düşük deformasyon bölgelerinde belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Örneklerin yapılarındaki farklılıklara göre depolama modülüs (G') değerlerinde sınır bir deformasyon değerinden sonra düşüşler görülmüştür. Düşük deformasyon bölgelerinde SEBS'in sert bölgelerindeki fiziksel çapraz bağlanmalar hemen eski denge haline dönebilmektedir. Ancak sınır deformasyon değerinden sonra sert bölgelerdeki bu fiziksel çapraz bağlanmalar bozunmaktadır ve depolama modülüs değerlerinde düşüslere neden olmaktadır [67]. Depolama modülüs değerinin sabit olduğu kısmın kompozit malzemelerin ideal elastik davranış gösterdiği bölge olarak tanımlanması mümkündür. Kompozitlerin ideal elastik davranış gösterdiği bölgeler değişik katkı malzemelerinin yapı içerisindeki dağılımlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır [103, 104]. SEBS/PP/PY-%5 METMAC ve SEBS/PP/PY-%5 METMAC örneklerinin daha geniş bir deformasyon aralığında elastik deformasyon gösterdiği görülmektedir. SEBS/PP/PY ana matriksi ve Na-MMT ile hazırlanan kompozit örneklerin daha dar deformasyon aralığında elastik davranış göstermektedir. Bu durum saf kilin polimer ile daha düşük etkileşime sahip olmasından kaynaklanmaktadır [65]. Modifiye killerle hazırlanan örneklerin polimerlerle etkileşimlerinin yüksek olması ve yapı içerisinde iyi

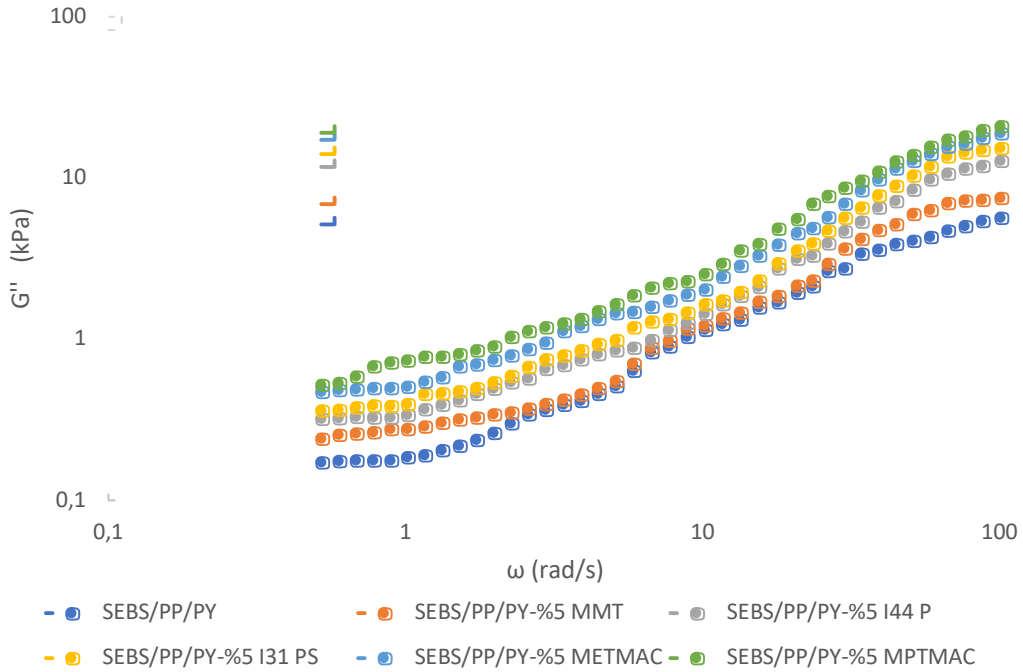
dağılmasından dolayı ideal elastik davranış gösterdiği deformasyon aralığı genişlemektedir [65]. SEBS/PP/PY ana matriksine Na-MMT eklenince düşük deformasyon bölgelerinde depolama modülüs (G') değerinde belirgin bir değişim elde edilmediği gözlenmiştir. Modifiye killerle hazırlanan örneklerin depolama modülüs (G') değerlerinde ise daha belirgin artışlar tespit edilmiştir. Bizim modifiye ettiğimiz killerle hazırlanan örneklerin depolama modülüs (G') değerlerinin, ticari modifiye killerle hazırlanan örneklere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Örneklerin hepsi düşük deformasyon değerlerinde elastik deformasyon göstermektedir.

Daha sonra aynı örneklere sabit deformasyon değerinde ($\gamma^\circ = \%1$) $\omega_0 = 0.01 - 100$ Hz aralığında frekans taraması yapılmıştır. Bu testten elde edilen sonuçlarla kompozit malzemelerin depolama modülüs (G') ve kayıp modülüs (G'') değerlerinin $\omega_0 = 0.01 - 100$ Hz frekans aralığındaki değişimi incelenmiştir (Şekil 4.36, Şekil 4.37).

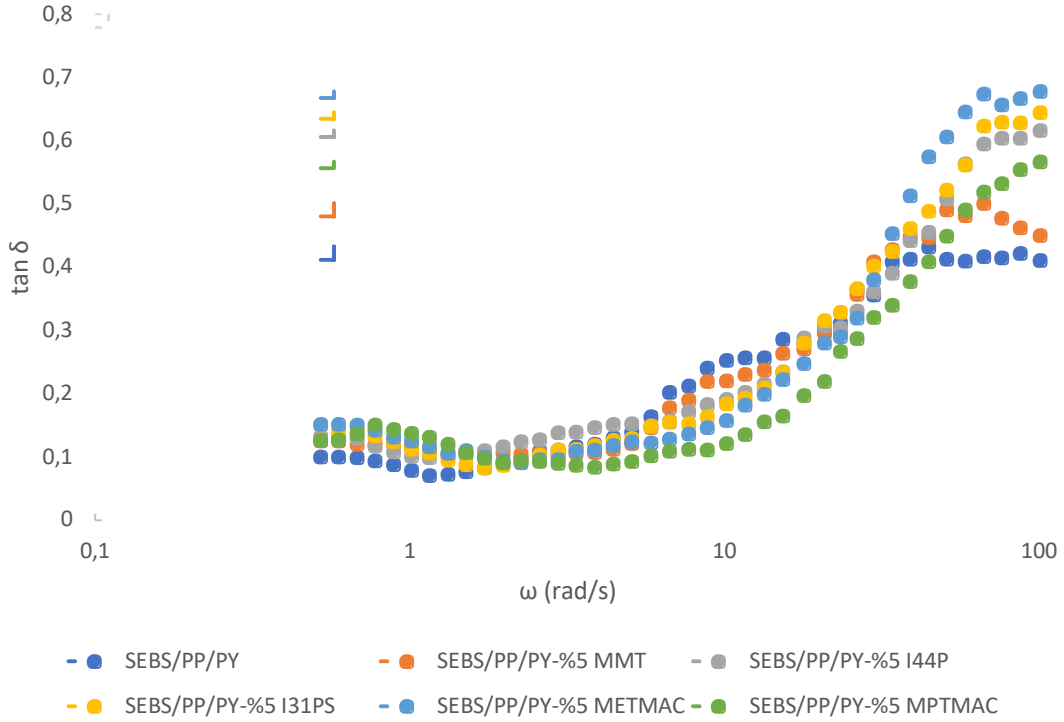
Şekil 4.36 ve 4.37'de SEBS/PP/PY ana matriksi, Na-MMT ve farklı modifiye killerle hazırlanan kompozit malzemelerin frekans taraması sonucunda depolama modülüs (G') ve kayıp modülüs (G'') değerlerinin değişimi gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde yapıya saf kil eklendiğinde depolama modülüs (G') ve kayıp modülüs (G'') değerlerinin SEBS/PP/PY örneğine yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. SEBS/PP/PY ana matriksine Na-MMT eklenince depolama modülüs (G') ve kayıp modülüs (G'') değerlerinde belirgin bir değişim elde edilmemiştir. Yapıya modifiye killerin eklenmesiyle depolama modülüs (G') ve kayıp modülüs (G'') değerlerinde daha belirgin artışlar elde edilmiştir. Bu durum modifiye killerin yapı içerisinde daha iyi dağılmasından kaynaklanmaktadır. Tabakaların yapı içerisindeki iyi dağılımı polimerin eriyik akışında sınırlamalara sebep olmaktadır [67, 105, 106]. Buna benzer sonuçlar eriyik akış hızı değerlerinde de elde edilmiştir. Tabakalı yapının matriks içerisindeki dağılımı serbest hacim boşluklarında azalmalara sebep olduğu için polimer zincir hareketlerinde kısıtlanmalar meydana gelmektedir. Bundan dolayı deneysel yolla modifiye ettiğimiz killerle hazırlanan örneklerin depolama modülüs (G') ve kayıp modülüs (G'') değerlerinin, ticari modifiye killerle hazırlanan örneklere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Depolama modülüs (G') değerlerinin kayıp modülüs (G'') göre daha yüksek elde edilmesi malzemenin elastik davranış gösterdiğini desteklemektedir. Bu durum G'' değerlerinin G' değerlerine oranlanmasıyla hesaplanan $\tan \delta$ 'nın 1'den küçük elde edilmesiyle gösterilmiştir (Şekil 4.38) [106].



Şekil 4.36. SEBS/PP/PY ana matriksi, Na-MMT ve farklı modifiye killerin kütlece %5 katkısı ile hazırlanan örneklerin depolama modülüs (G') değerlerinin salınım frekansı ile değişimi.



Şekil 4.37. SEBS/PP/PY ana matriksi, Na-MMT ve farklı modifiye killerin kütlece %5 katkısı ile hazırlanan örneklerin kayıp modülüs (G'') değerlerinin salınım frekansı ile değişimi.



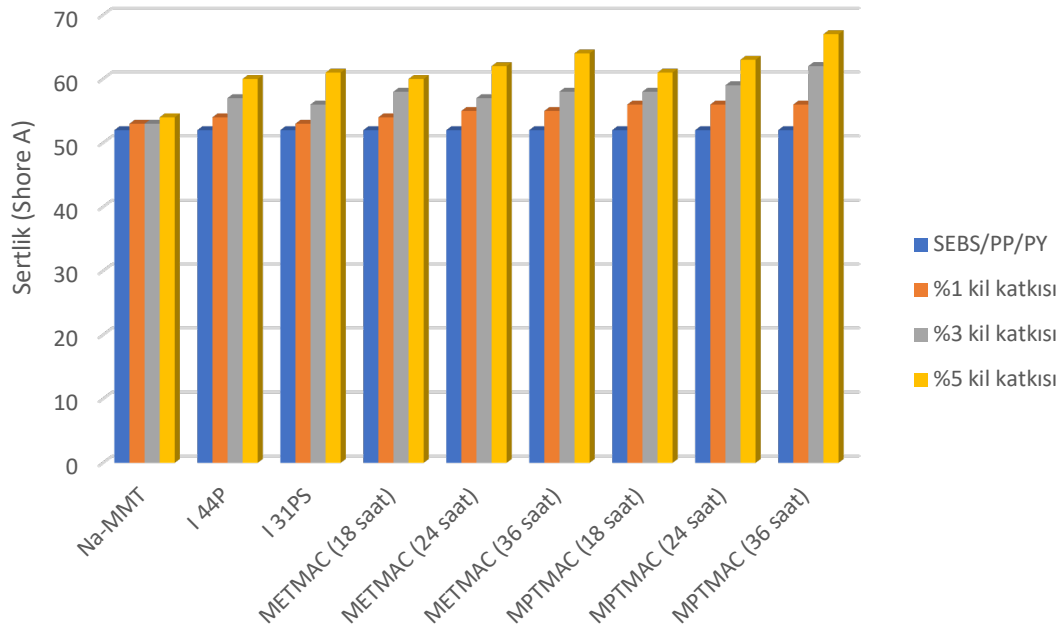
Şekil 4.38. SEBS/PP/PY ana matriksi, Na-MMT ve farklı modifiye killerin kütlece %5 katkısı ile hazırlanan örneklerin $\tan \delta$ değerlerinin salınım frekansı ile değişimi.

4.9. Sertlik Testi Sonuçları

SEBS/PP/PY ana matriksine kil yüklemesi yapılarak hazırlanan polimer/kil karışımlarının sertlik değerlerinin, SEBS/PP/PY ana matriksinin sertlik değerine göre arttığı görülmektedir. Şekil 4.39’da SEBS/PP/PY ana matriksinin Na-MMT ve farklı modifiye killer kullanılarak hazırlanan nanokompozitlerinin Shore A sertlik değerlerinin kütlece %1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi görülmektedir. Polimere eklenen kil katkılarının miktarını arttırdığımız zaman karışımların sertlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

Grafik incelendiğinde modifiye killer ile hazırlanan kompozit örneklerin sertlik değerlerinin, Na-MMT ile hazırlanan kompozit örneklerinin sertlik değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Modifiye killerle hazırlanan nanokompozit örneklerde killer yapı içerisinde daha iyi dağıldığından dolayı polimerik malzemeye bükülme, gerilme gibi durumlara karşı daha dayanıklı hale getirmektedir. Bu sebepten dolayı kompozit örneklerin sertlik davranışlarında artışlar görülmektedir. Mekanik test ölçümlerinden elde ettiğimiz E-Modülüs değerleri de sertlik sonuçlarına benzer davranışlar sergilemektedir. Modifiye killerle hazırlanan nanokompozit örneklerin E-

Modülüs değerleri de saf kil ile hazırlanan örneklere göre daha iyi sonuçlar vermektedir. Bu durum nanokompozit örneklerin sertlik değerlerindeki artışı desteklemektedir. Tiggemann ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada SEBS/PP/PY ana matriksine modifiye kil eklendiğinde malzemenin sertliğinin gerilme dayanımı ve bükülme davranışıyla ilgili olduğu belirtilmiştir [107].



Şekil 4.39. SEBS/PP/PY ana matriksinin Na-MMT ve farklı modifiye kiler kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin Shore A sertlik değerlerinin kütlece %1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi.

4.10. Aşınma Testi Sonuçları

Çizelge 4.8’de SEBS blok kopolimeriyle elde edilen kompozit örneklerin aşınma testi sonuçları görülmektedir. Şekil 4.40’da ise bu sonuçların % kil miktarına karşı grafikleri verilmiştir. Bu sonuçlara göre SEBS (46 Shore A) blok kopolimerine PP (70 Shore D) ilavesinin aşınma değerini belirgin bir şekilde azalttığı görülmektedir. SEBS blok kopolimerine PP ilavesi kopolimerin işlenebilirliğini artırmakla beraber sertliğini de bir miktar artırdığı için aşınma değerinde bu şekilde bir azalma elde edilmektedir. SEBS/PP karışımına PY eklendiğinde ise aşınma değerinde artış olduğu tespit edilmiştir. PY’da işlenebilirliği artırmaktadır, ancak aynı zamanda malzemeyi daha yumuşak hale getirmektedir. Bundan dolayı malzemenin aşınma değeri artmaktadır [21, 24, 108].

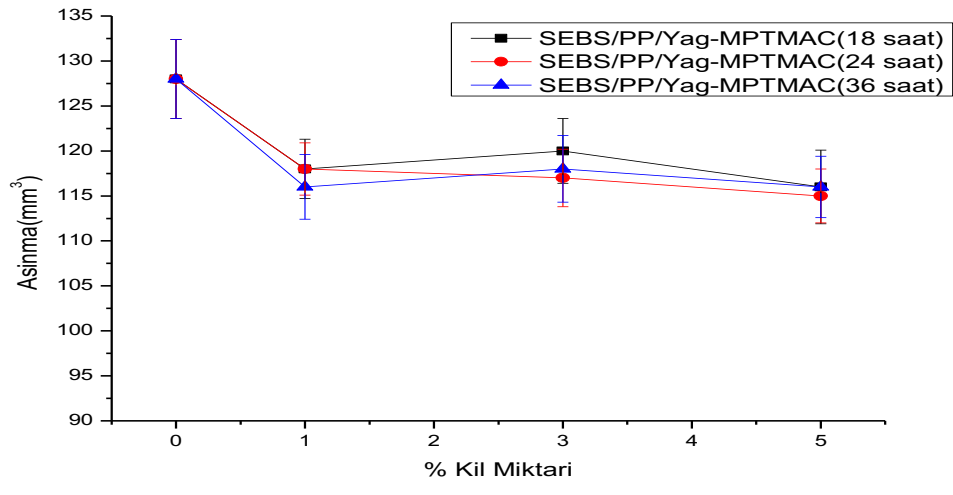
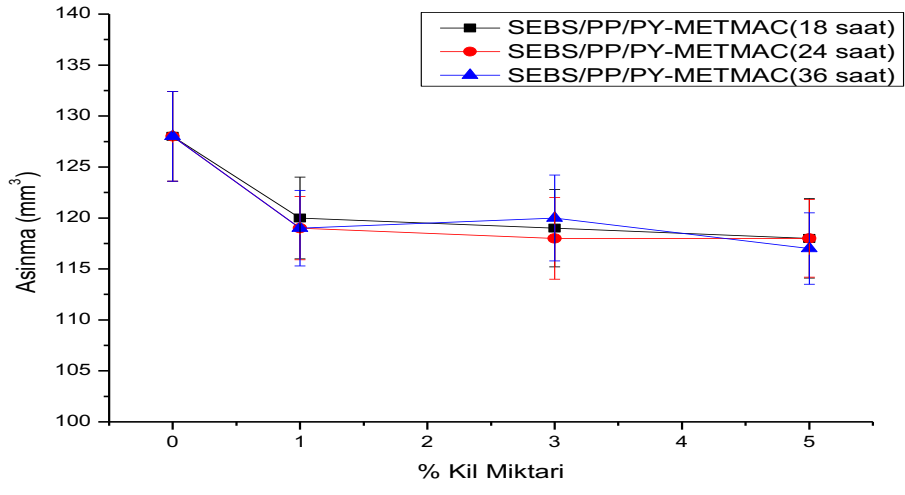
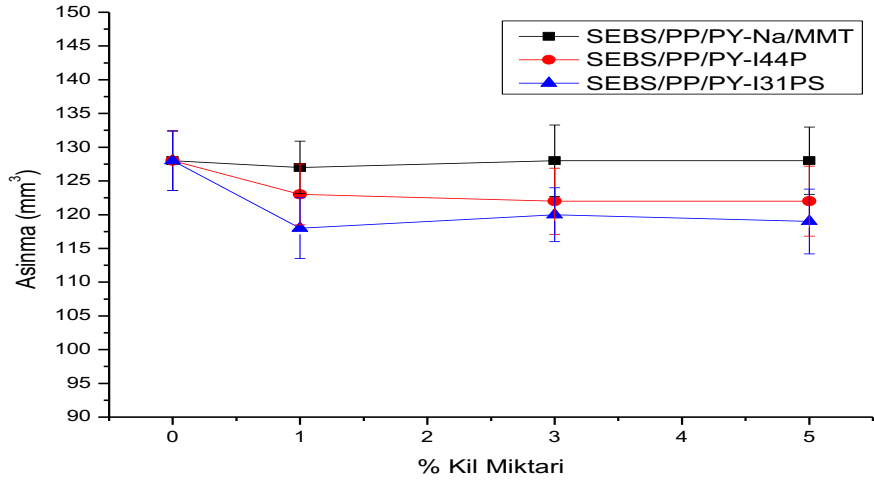
SEBS/PP/PY karışımına saf MMT ilavesinin malzemenin aşınma değerini etkilemediği gözlenmiştir. Bu durum MMT’in yapı içerisinde iyi dağılamamasından

kaynaklanmaktadır. Modifiye killerle hazırlanan örneklerin aşınma değerlerinde azalmalar olduğu gözlenmiştir. Bazı örneklerde polimere eklenen kil katkı miktarı arttıkça aşınma değerlerinde azalmalar görülürken, bazılarında ise düzenli bir azalış görülmemekle beraber bir değişim de gözlenmemiştir. Elde edilen sonuçlara göre aşınma değerinde en belirgin azalmalar termal yolla yerinde polimerizasyon yöntemiyle modifiye edilen killerle hazırlanan kompozit örneklerinde elde edilmiştir.

Çizelge 4.8. SEBS blok kopolimeriyle elde edilen kompozit örneklerin yoğunluk değerleri ve aşınma testi sonuçları.

	Yoğunluk (g/cm ³)	Aşınma (mm ³)
SEBS	0,882	158,0 ± 5,1
PP	0,905	90,7 ± 4,9
SEBS/PP	0,892	105 ± 7,2
SEBS/PP/PY	0,880	128 ± 6,4
SEBS/PP/PY-%1 Na-MMT	0,886	127 ± 5,9
SEBS/PP/PY-%3 Na-MMT	0,893	128 ± 7,3
SEBS/PP/PY-%5 Na-MMT	0,894	128 ± 5,0
SEBS/PP/PY-%1 I44 P	0,890	123 ± 4,5
SEBS/PP/PY-%3 I44 P	0,895	122 ± 4,9
SEBS/PP/PY-%5 I44 P	0,897	122 ± 5,2
SEBS/PP/PY-%1 I31 PS	0,894	118 ± 5,5
SEBS/PP/PY-%3 I31 PS	0,896	120 ± 4,0
SEBS/PP/PY-%5 I31 PS	0,901	119 ± 4,8
SEBS/PP/PY-%1 METMAC (18 saat)	0,893	120 ± 5,9
SEBS/PP/PY-%3 METMAC (18 saat)	0,896	119 ± 3,8
SEBS/PP/PY-%5 METMAC (18 saat)	0,898	118 ± 3,9

SEBS/PP/PY-%1 METMAC (24 saat)	0,897	119 ± 4,1
SEBS/PP/PY-%3 METMAC (24 saat)	0,900	118 ± 3,8
SEBS/PP/PY-%5 METMAC (24 saat)	0,903	118 ± 4,0
SEBS/PP/PY-%1 METMAC (36 saat)	0,896	119 ± 3,7
SEBS/PP/PY-%3 METMAC (36 saat)	0,899	120 ± 4,2
SEBS/PP/PY-%5 METMAC (36 saat)	0,902	117 ± 3,5
SEBS/PP/PY-%1 MPTMAC (18 saat)	0,889	118 ± 3,3
SEBS/PP/PY-%3 MPTMAC (18 saat)	0,895	120 ± 3,6
SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (18 saat)	0,898	116 ± 4,3
SEBS/PP/PY-%1 MPTMAC (24 saat)	0,891	118 ± 2,9
SEBS/PP/PY-%3 MPTMAC (24 saat)	0,894	117 ± 3,2
SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (24 saat)	0,899	115 ± 3,0
SEBS/PP/PY-%1 MPTMAC (36 saat)	0,897	116 ± 3,6
SEBS/PP/PY-%3 MPTMAC (36 saat)	0,902	118 ± 3,7
SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat)	0,905	116 ± 3,4



Şekil 4.40. SEBS blok kopolimeriyle elde edilen kompozit örneklerin aşınma testi sonuçlarının % kil miktarına karşı grafikleri.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada öncelikle Na-MMT katyonik monomerler varlığında yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemiyle modifiye edilerek yeni bir organo-modifiye kil hazırlanması amaçlanmıştır. Daha sonra modifiye ettiğimiz killer ve ticari modifiye kullanılarak kütlece %32 stiren içeren SEBS blok kopolimerinin nanokompozitleri hazırlanmıştır. Hazırlanan nanokompozitlerin karakterizasyonları yapılarak modifiye ettiğimiz kilin ticari modifiye killerin yerine kullanılabilirliği gösterilmiştir.

SEBS blok kopolimerinin tek başına işlenmesi zor olduğu için PP ve PY ile karışımları hazırlanarak işlenebilirliği arttırılmıştır. Öncelikle farklı oranlarda SEBS/PP/PY karışımları hazırlanmıştır. Bu karışımların mekanik test sonuçlarına göre en uygun oran 100/30/5 phr olarak belirlenmiştir ve ana matriks olarak kullanılmıştır.

Daha sonra Na-MMT su varlığında katyonik monomerler [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür (METMAC) ve [3-(metakrioloamino)-propil]-trimetilamonyum klorür (MPTMAC) ile etkileştirilmiş ve iyon değiştirme reaksiyonu sonucunda monomerlerin kilin tabakaları arasına yerleşmesi sağlanmıştır. Daha sonra bu karışımlar başlatıcı varlığında termal polimerizasyon yöntemiyle 18, 24 ve 36 saat polimerleştirilerek tabakalı yapının açılması sağlanmıştır. Deneysel yolla modifiye edilen bu killere ek olarak ticari modifiye killer I44 P ve I31 PS karşılaştırma amacıyla kullanılmıştır. Kompozit örnekler kütlece %1, 3 ve 5 oranında kil kullanılarak hazırlanmıştır.

Deneysel yolla modifiye edilen killerin tabakaları arasında polimerleşme olup olmadığını anlamak için ATR-FTIR analizi yapılmıştır, gerçekleşen polimerlerin miktarları gravimetrik ve termogravimetrik yollarla bulunmuştur.

SEBS/PP/PY kompozit örneklerinin mekanik test sonuçları incelendiğinde Na-MMT ile hazırlanan malzemelerin E-Modülüs ve gerilme dayanımı değerlerinde belirgin bir değişim gözlenmemektedir. Modifiye killer ile hazırlanan örneklerde ise E-Modülüs ve gerilme dayanımı değerlerinde belirgin artışlar elde edilmiştir. Deneysel yolla modifiye edilen killere hazırlanan örneklerin ticari modifiye killere göre daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. E-Modülüs değerlerindeki yüzde değişim incelendiğinde SEBS/PP/PY ana matriksine göre en yüksek artışlar % 66,7 ile SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) ve %62,7 ile SEBS/PP/PY-%5 METMAC (36 saat) ve SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (24 saat) nanokompozit örneklerinden elde edilmiştir. Gerilme dayanımındaki yüzde

değişimler incelendiğinde SEBS/PP/PY ana matriksine göre en yüksek artışlar % 42,9 ile SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) ve % 38,1 ile SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (24 saat) nanokompozit örneklerinden elde edilmiştir.

En iyi sonuçları elde ettiğimiz %5 kil katkılı kompozit örnekler 25, 50, 75 ve 100 kGy ışınlanarak yapı üzerindeki değişimler mekanik test ile incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığında 25 kGy ışınlanan bütün örneklerin E-Modülüs ve gerilme dayanımı değerlerinde ışınlanmamış örneklere göre bir azalma elde edilmiştir. Örneklerin ışınlanma doz miktarları arttıkça modülüs değerlerinde artışların olduğu görülmüştür. E-Modülüs değerlerindeki yüzde değişim değerleri incelendiğinde SEBS/PP/PY ana matriksine göre en yüksek artış %69,9 ile SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) 100kGy ve %67,9 artış ile SEBS/PP/PY-%5 METMAC (36 saat) 100kGy örneklerinde elde edilmiştir. Gerilme dayanımı değerlerindeki değişimlere bakıldığında SEBS/PP/PY ana matriksine göre en yüksek artış %48,5 ile SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC (36 saat) 100kGy örneğinde elde edilmiştir.

SEBS/PP/PY kompozit örneklerinin termal analiz sonuçları incelendiğinde katkı malzemesinin eklenmesi ile polimerin bozunma sıcaklığında artışlar gözlenmiştir. Sonuçlara bakıldığında bozunma sıcaklığında SEBS/PP/PY ana matriksine göre en fazla artışın 46 °C ile SEBS/PP/PY-%5 MPTMAC ve 41 °C ile SEBS/PP/PY-%5 METMAC örneklerinde elde edilmiştir. Termal analiz sonuçlarında katyonik polimerler kullanarak hazırlanan modifiye killerin ticari modifiye killere göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

İki farklı katyonik monomerin kil içinde yerinde polimerizasyonu ile modifiye edilen killerin tabakaları arasındaki mesafe artışları XRD analiziyle incelenmiştir. Sonuçlara göre Na-MMT'in tabakalar arası mesafesi 1,21 nm iken katyonik monomerler [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür (METMAC) ve [3-(metakrioloamino)-propil]-trimetilamonyum klorür (MPTMAC) ile etkileştirilerek iyon değiştirme reaksiyonu gerçekleştirilen ve daha sonra termal yöntemle 18, 24 ve 36 saat süreyle polimerleştirilerek modifiye edilen killerin tabakalar arası mesafesi sırasıyla 2,15 nm, 2,20 nm, 2,28 nm ve 2,23 nm, 2,27 nm, 2,34 nm olarak bulunmuştur.

Hazırlanan nanokompozit örneklerin XRD analizleri incelendiğinde ticari modifiye killer ile hazırlanan SEBS/PP/PY- %5 I44 P ve SEBS/PP/PY- %5 I31 PS kompozit örneklerin kırınım piklerinden tabakalar arası mesafenin 3,37 ve 3,89 nm bulunmuştur. Bu örneklerin aralanmış tabakalı (intercalated) yapıya sahip oldukları görülmektedir.

Katyonik polimerler ile modifiye edilen örneklerle hazırlanan kompozit örneklerin difraktogramlarında ise herhangi bir pik görülmemiştir. Bu sonuçlara göre örneklerin yapraklanmış (exfoliated) tabakalı yapıda oldukları anlaşılmıştır.

Kompozit malzemelerin TEM görüntülerine bakıldığında Na-MMT ile hazırlanan örneklerin tabakalarının zayıf etkileşimden dolayı yığın halinde kaldığı ve mikrokompozit yapı oluşturduğu görülmektedir. Ticari modifiye killerle hazırlanan SEBS/PP/PY- %5 I44 P ve SEBS/PP/PY- %5 I31 PS örneklerinde polimer-kil etkileşimlerinin daha iyi olmasından dolayı aralanmış tabakalı (intercalated) yapı olduğu görülmektedir. Deneysel yolla modifiye edilen killerle hazırlanan SEBS/PP/PY- %5 METMAC ve SEBS/PP/PY-%5 METMAC örneklerinin büyük bir bölümünde tabakalı yapının bozunduğu ve yapraklanmış (exfoliated) yapı olduğu gözlenmiştir.

PALS analizinden elde edilen sonuçlara göre Na-MMT ile hazırlanan kompozit örneklerdeki polimer matrikslerdeki serbest hacim boşlukların yarıçaplarına bakıldığında hem kristalin hem de amorf bölgelerde SEBS/PP/PY karışımına göre belirgin bir azalma gözlenmemiştir. Modifiye killerle hazırlanan kompozit örneklerde ise boşluk yarıçaplarında küçülmeler görülmeye başlanmıştır. Sonuçlara göre kristalin ve amorf bölgelerdeki en düşük boşluk yarıçapları termal yolla yerinde polimerizasyon yöntemiyle elde edilen modifiye killerle hazırlanan kompozit örnekleri için hesaplanmıştır ve boşluk yarıçaplarındaki daralmalardan nanokompozitlerde sıkışmış bir yapının (compact) olduğu anlaşılmıştır.

Eriyik akış hızı değerleri incelendiğinde polimer/kil kompozit örnekleri SEBS/PP/PY ana matriksine göre daha düşük sonuçlar vermektedir. Katyonik polimerler ile modifiye edilen killerle hazırlanan kompozit örneklerdeki düşüşlerin diğerlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum polimerin zincir hareketlerinin kısıtlandığını ve vizkositenin arttığını göstermektedir.

Kompozit malzemelerin reometre ölçümünden elde edilen sonuçlar incelendiğinde nanokompozit örneklerin düşük deformasyon bölgelerinde depolama modülüs değerlerinde değişim gözlenmemiştir. Sınır bir deformasyon değerinden sonra örneklerin depolama modülüs değerlerinde düşüşler gözlenmiştir. Depolama modülüs değerinin sabit olduğu bölge kompozit malzemelerin ideal elastik davranış gösterdiği bölge olarak belirlenmiştir. SEBS/PP/PY-%5 METMAC ve SEBS/PP/PY-%5 METMAC örneklerinin daha geniş bir deformasyon aralığında elastik deformasyon gösterdiği tespit edilmiştir. Bizim modifiye ettiğimiz killerle hazırlanan örneklerin depolama modülüs değerlerinin,

ticari modifiye killerle hazırlanan örneklere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Örneklerin hepsi düşük deformasyon değerlerinde elastik deformasyon göstermektedir.

Aşınma testi analizi incelendiğinde SEBS'e PP ilavesi ile aşınmanın önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Aynı şekilde sertlik testi sonuçlarında da PP ilavesi ile değerlerde artışlar görülmektedir. Yapıya PY eklenmesiyle malzemede yumuşama meydana geldiği için sertlik değerinde düşüş gözlenirken, aşınma değerinde artış gözlenmiştir. SEBS/PP/PY ana matriksine modifiye killerin eklenmesiyle aşınma değerleri düşerken, sertlik değerlerinde artışlar tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre katkı malzemelerinin yapıya dayanıklılık kazandırdığı görülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] C. Huang, X. Qian and R. Yang, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites, 132 **(2018)** 1.
- [2] M. Kato, M. Matsushida and K. Fukumori, *Polym. Eng. Scien.*, Development of a new production method for a polypropylen-clay nanocomposite, 44 **(2004)** 1205.
- [3] Y. Munusamy, H. Ismail, M. Mariatti, C. T. Ratnam, *J. Vinyl Addit. Technol.*, Effects of different preparation methods on the properties of poly[ethylene-co-(vinyl acetate)]/(standard Malaysian natural rubber)/organoclay nanocomposites, 15 **(2009)** 244.
- [4] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, *Prog. Polym. Scien.*, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, 33 **(2008)** 1119.
- [5] J. George, H. Ishida, *Progress in Polymer Science*, A review on the very high nanofiller-content nanocomposites: Their preparation methods and properties with high aspect ratio fillers, 86 **(2018)** 1.
- [6] G. Beyer, *Plast Addit Compd.*, Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers, 4 **(2002)** 22.
- [7] T. T. T. Ho, Y. S. Ko, T. Zimmermann, T. Geiger, W. Caseri, *J. Mater. Sci.*, Processing and characterization of nanofibrillated cellulose/layered silicate systems, 47 **(2012)** 4370.
- [8] P. Sengupta, J. W. M. Noordermeer, *J. Elastomers Plast.*, Effects of composition and processing conditions on morphology and properties of TPE blends of SEBS-PP-oil and dynamically vulcanized EPDM-PP-oil, 36 **(2004)** 307.
- [9] P. Sengupta, J. W. M. Noordermeer, *Polymer*, A comparative study of different techniques for microstructural characterization of oil extended thermoplastic elastomer blends, 46 **(2005)** 12298.
- [10] N. R. Legge, G. Holden, H. E. Schroeder, *Thermoplastis Elastomers: A Comprehensive Review*, 80 **(1987)** 574.
- [11] *Plastic & thermoplastic elastomer materials*, online technical report, Minnesota Rubber and QMR Plastics, section 5, **(2003)**.
- [12] S. Amin, M. Amin, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, Termoplatic Elastomeric (TPE) Material and their use in outdoor electrical insulation, 29 **(2011)** 15.
- [13] E. M. Petrie, *Plastics and elastomers as adhesives*. In: Harper CA, editor. *Handbook of plastics and elastomers*. New York, McGraw-Hill, **(1975)**.
- [14] A. K. Bhowmick, *Current Topics in ElastomersResearch*, Florida: Taylor and Francis Group, LLC, **(2008)**, ISBN: 13-978-0-8493-7317-6.

- [15] J. G. Drobny, Handbook of Thermoplastic Elastomers, PDL Handbook Series, Second Edt., (2014), ISBN: 9780323221368.
- [16] C. A. Harper, Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites, New York: McGraw-Hill, (2002), ISBN: 978-0070266933.
- [17] A. Aneja, G. L. Wilkes, Polymer, Effect of hard/soft segment ratio on the structure and properties of thermoplastic polyurethane elastomers based on polycarbonate diol, 44 (2003) 7221.
- [18] J. S. Dick, C. P. Rader, Raw Materials Supply Chain for Rubber Products, Thermoplastic Elastomers, (2014) 255.
- [19] J. G. Drobny, Handbook of Thermoplastic Elastomers Second Edition, Styrenic Thermoplastic Elastomers, (2014) 175.
- [20] G. Holden, H. R. Krisheldorf, R. P. Quirk, Thermoplastic Elastomers, Third Edition, Hanser Gardner Publications, (2004) 48.
- [21] J. Markarian, Plastics Additives and Compounding, Processing and recycling advantages drive growth in thermoplastic elastomers, 6 (2004) 22.
- [22] R. J. Spontak, N. P. Patel, Current Opinion in Colloid & Interface Science, Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications, 5 (2000) 333.
- [23] T. Goldacker, V. Abetz, R. Stadler, Macromol Symp., Blends of block copolymers., 149 (2000) 93.
- [24] B. Walker, M., C. P. Rader, Handbook of Thermoplastic Elastomers, Second Edition, Van Nostrand Reinhold Company, (1988) 3.
- [25] A. A. Sapalidis, F.K. Katsaros, N. K. Kanellopoulos, Rijeka: InTech, PVA/montmorillonite nanocomposites: development and properties. In: Cappoletti J, editor. Nanocomposites and polymers with analytical methods, (2011) 29.
- [26] H. Fischer, Mater. Sci. Eng. C, Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications, 23 (2003) 763.
- [27] V. Mittal, Materials (Basel), Polymer layered silicate nanocomposites: a review, 2 (2009) 992.
- [28] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, Prog. Polym. Sci., A review on polymer-layered silicate nanocomposites, 33 (2008) 1119.
- [29] F. Gao, Materials Today, Clay/polymer composites: the story, 7 (2004) 50.
- [30] T.D. Fornes, D.R. Paul, Polymer, Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, 44 (2003) 4993.
- [31] J. Jancar, J. F. Douglas, F. W. Starr, S. K. Kumar, P. Cassagnau, A. J. Lesser, S. S. Sterstein, M. J. Buehler, Polymer, Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites, 51 (2010) 3321.

- [32] B. Chen, J. R. G. Evans, H. C. Greenwell, P. Boulet, P. V. Coveney, A. A. Bowden, *Chemical Society Reviews*, A critical appraisal of polymer–clay nanocomposites, 37 (2008) 568.
- [33] F. Bergaya, G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.*, Surface modification of clay minerals, 19 (2001) 1.
- [34] P. T. Bertuoli, D. Piazza, L. C. Scienza, A. J. Zattera, *Appl. Clay Sci.*, Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane, 87 (2014) 46.
- [35] L. B. de Paiva, A. R. Morales, F. R. V. Díaz, *Appl. Clay Sci.*, Organoclays: properties, preparation and applications, 42 (2008) 8.
- [36] A. Olad, Rijeka: InTech., Polymer/clay nanocomposites. In: Reddy B, editor. *Advances in diverse industrial applications of nanocomposites*, (2011) 113.
- [37] W. Shen, H. He, J. Zhu, P. Yuan, R. L. Frost, *J. Colloid Interface Sci.*, Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems, 313 (2007) 268.
- [38] F. Kádár, L. Százdí, E. Fekete, B. Pukánszky, *Langmuir*, Surface characteristics of layered silicates: influence on the properties of clay/polymer nanocomposites, 22 (2006) 7848.
- [39] J. Móczó, B. Pukánszky, *J. Industr. Eng. Chem.*, Polymer micro and nanocomposites: structure, interactions, properties, 14 (2008) 535.
- [40] F. Bergaya, G. Lagaly, *Dev. Clay Sci.*, General introduction: clays, clay minerals, and clay science, 1 (2006) 1.
- [41] H. He, Q. Tao, J. Zhu, P. Yuan, W. Shen, S. Yang, *Appl. Clay Sci.*, Silylation of clay mineral surfaces, 71 (2013) 15.
- [42] S. C. Tjong, *Mater. Sci. Eng. R: Rep*, Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites, 53 (2006) 73.
- [43] S. S. Ray, *Macromolecular Journals*, Recent trends and future Outlooks in the field of clay-containing polymer nanocomposites, 215 (2014) 1162.
- [44] B. K. G. Theng, *Formation and properties of clay-polymer complexes*, 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Ltd., (2012) 511.
- [45] L. Peponi, D. Puglia, L. Torre, L. Valentini, J. M. Kenny, *Mater. Sci. Eng. R: Rep*. Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites, 85 (2014) 1.
- [46] G. Beyer, *Plast. Addit. Compound*, Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers, 4 (2002) 22.
- [47] J. M. Yeh, K. C. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings, 14 (2008) 275.

- [48] P. Anadão, *Advances in nanocomposite technology* Rijeka: InTech, Clay-containing polysulfone nanocomposites. In: Hashim DA, editor, **(2011)** 133.
- [49] Y. C. Ke, P. Stroeve, Amsterdam: Elsevier Ltd., *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*, **(2005)** 1.
- [50] F. Gao, *Mater. Today*, Clay/polymer composites: the story, **7 (2004)** 50.
- [51] S. S. Ray, Amsterdam: Elsevier Ltd., *Clay-containing polymer nanocomposites: from fundamentals to real applications*, **(2013)** 416.
- [52] D. R. Paul, L. M. Robeson, *Polymer (Guildf)*, Polymer nanotechnology: nanocomposites, **39 (2008)** 3187.
- [53] N. N. Bhiwankar, R. A. Weiss, *Polymer (Guildf)*, Melt intercalation/exfoliation of polystyrene–sodium-montmorillonite nanocomposites using sulfonated polystyrene ionomer compatibilizers, **47 (2006)** 6684.
- [54] J. T. Yoon, W. H. Jo, M. S. Lee, M. B. Ko, *Polymer (Guildf)*, Effects of comonomers and shear on the melt intercalation of styrenics/clay nanocomposites, **42 (2001)** 329.
- [55] P. Motamedi, R. Bagheri, *Mater. Des.*, Investigation of the nanostructure and mechanical properties of polypropylene/polyamide 6/layered silicate ternary nanocomposites, **31 (2010)** 1776.
- [56] K. Khederlou, R. Bagheri, A. Shojaei *Appl. Surf. Sci.*, A mathematical method for XRD pattern interpretation in clay containing nano composites, **318 (2014)** 90.
- [57] A. I. Alateyah, H. N. Dhakal, Z. Y. Zhang, *Adv. Polym. Technol.*, Processing, properties, and applications of polymer nanocomposites based on layer silicates: a review, **32 (2013)** 1.
- [58] T. Di Luccio, M. Pentimalli, New York: Springer, *Structural characterization of hybrid Organic–Inorganic nanocomposites: X-ray*. In: Merhari L, editor. *Hybrid Nanocomposites for nanotechnology: electronic, optical, magnetic and biomedical applications*, **(2009)** 193.
- [59] F. Samyn, S. Bourbigot, C. Jama, S. Bellayer, S. Nazare, R. Hull, et al., *Eur. Polym. J.* Crossed characterisation of polymer-layered silicate (PLS) nanocomposite morphology: TEM, X-ray diffraction, rheology and solid-state nuclear magnetic resonance measurements, **44 (2008)** 1642.
- [60] S. C. Tjong, *Mater. Sci. Eng. R: Rep.*, Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites, **53 (2006)** 73.
- [61] J. Ma, J. Xu, J. H. Ren, Z. Z. Yu, Y. W. Mai, *Polymer (Guildf)*, A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites, **44 (2003)** 4619.
- [62] D. Porter, E. Metcalfe, M. J. K. Thomas, *Fire Mater.*, Nanocomposite fire retardants—a review, **24 (2000)** 45.

- [63] H. Miyagawa, L. T. Drzal, J. A. Carsello, *Polym. Eng. Sci.*, Intercalation and exfoliation of clay nanoplatelets in epoxy-based nanocomposites: TEM and XRD observations, 46 (2006) 452.
- [64] P. Sengupta, J. W. M. Noordermeer, *Journal of Elastomers and Plastics*, Effects of composition and processing conditions on morphology and properties of thermoplastic elastomer blends of SEBS/PP/oil and of dynamically vulcanized EPDM/PP/oil, 36 (2004) 307.
- [65] S. M. Lai, C. M. Chen, *European Polymer Journal Macromolecular Nanotechnology*, Preparation, structure and properties of styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/clay nanocomposites: Part III. Effectiveness of compatibilizers, 43 (2007) 2254.
- [66] G. Anirban, D. S. Mousumi, K. B. Anil, *Journal of Applied Polymer Science*, Thermoplastic Elastomeric Nanocomposites from Poly[styrene-(ethylene-co-butylene)-styrene] Triblock Copolymer and Clay: Preparation and Characterization, 100 (2006) 2040.
- [67] X. Li, J. Yang, X. Zhou, Q. Wei, J. Li, B. Qiu, K. Wunderlich, X. Wang, *Polymer Testing*, Effect of compatibilizer on morphology, rheology and properties of SEBS/clay nanocomposites, 67 (2018) 435.
- [68] C. Paluszkiwicz, E. Stodolak, M. Hasik, M. Blazewicz, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, FT-IR study of montmorillonite-chitosan nanocomposite materials, 79 (2011) 784.
- [69] S. M. L. Silva, C. R. C. Braga, M. V. L. Fook, C. M. O. Raposo, L. H. Carvalho, E. L. Canedo, *Infrared Spectroscopy-Materials Science Engineering and Technology*, Application of infrared spectroscopy to analysis of chitosan/clay nanocomposites, 40 (2012) 75.
- [70] Z. Ahmad, K. D. Kumar, M. Saroop, N. Preschilla, A. Biswas, J. R. Bellare, A. K. Bhowmick, *Poly. Eng. Sci.*, Highly transparent thermoplastic elastomer from isotactic polypropylene and styrene/ethylene-butylene/styrene triblock copolymer: structure property correlations, 50 (2010) 331.
- [71] C. Grein, M. Gahleitner, K. Bernreithner, *Express Polym. Lett.*, Mechanical and optical effect elastomer interaction in polypropylene modification: ethylene propylene rubber, poly(ethylene-co-octene) and styrene-butadiene elastomers, 6 (2012) 688.
- [72] B. W. Jo, S. K. Park, D. K. Kim, *Construction and Building Materials*, Mechanical properties of nano-MMT reinforced polymer composite and polymer concrete, 22 (2008) 14.
- [73] Y. Q. Rao, J. M. Pochan, *Macromolecules*, Mechanics of polymer-clay nanocomposites, 40 (2007) 290.

- [74] A. Ganguly, D. S. Mousumi, K. B. Anil, *J. Appl. Polymer Sci.*, Thermoplastic Elastomeric Nanocomposites from Poly[styrene–(ethylene-co-butylene)–styrene] Triblock Copolymer and Clay: Preparation and Characterization, 100 (2005) 2040.
- [75] S. Luan, H. Yang, H. Shi, J. Zhao, J. Wang, J. Yin, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Stabilization of polypropylene, polypropylene blends with poly(styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene) under irradiation: A comparative investigation, 269 (2011) 94.
- [76] R. Stellar, D. Zuchowska, W. Meissner, D. Paukszta, J. Garbarczyk, *Radiation Physics and Chemistry*, Crystalline structure of polypropylene in blends with thermoplastic elastomers after electron beam irradiation, 75 (2006) 259.
- [77] J. Chen, X. Huang, P. Jiang, G. Wang, *Journal of Applied Polymer*, Protection of SEBS/PS blends against gamma radiation by aromatic compounds, 112 (2009) 1076.
- [78] W. D. Xiao, K. A. Kibble, F. Lin, *Polymer and Polymer Composites*, Mechanical properties and flame retardancy of SEBS-based composites filled with magnesium hydroxide, (2009).
- [79] A. Szep, A. Szabo, N. Toth, P. Anna, G. Marosi, *Polymer Degradation and Stability*, Role of montmorillonite in flame retardancy of ethylene vinyl acetate copolymer, 91 (2006) 593.
- [80] M. Kotal, A. K. Bhowmick, *Progress in Polymer Science*, Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges, 51 (2015) 127.
- [81] Z. Wu, H. Wang, X. Tian, X. Ting, M. Xue, H. Zhou, K. Zheng, *Composite Science and Technology*, Mechanical and flame-retardant properties of styrene–ethylene–butylene–styrene/carbon nanotube composites containing bisphenol A bis(diphenyl phosphate), 82 (2013) 8.
- [82] B. Velde, Chapman&Hall, London, *Introduction to Clay Minerals*, (1992) 98.
- [83] V. Balek, Z. Malek, S. Yariv, G. Matuschek, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Characterization of montmorillonite saturated with various cations, 56 (1999) 67.
- [84] M. V. Kök, *Energy Sources*, Rheological and thermal analysis of bentonites for water base drilling fluids, 26 (2004) 145.
- [85] P. Bala, B. K. Samantaray, S. K. Srivastava, *Materials Research Bulletin*, Synthesis and characterization of Na-montmorillonite-alklammonium intercalation compounds, 35 (2000) 1717.
- [86] K. H. Chen, S. M. Yang, *Journal of Applied Polymer Science*, Synthesis of Epoxy-Montmorillonite Nanocomposite, 86 (2002) 414.
- [87] Q. Tai, R. K. K. Yuen, L. Song, Y. Hu, *Chemical Engineering Journal*, A novel polymeric flame retardant and exfoliated clay nanocomposites: Preparation and properties, 183 (2012) 542.

- [88] P. Dhatarwal, R. J. Sengwa, S. Choudhary, *Composites Communications*, Effect of intercalated and exfoliated montmorillonite clay on the structural, dielectric and electrical properties of plasticized nanocomposite solid polymer electrolytes, 5 (2017) 1.
- [89] T. T. Zhu, C. H. Zhou, F. B. Kabwe, Q. Q. Wu, C. S. Li, *Applied Clay Science*, Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites, 169 (2019) 48.
- [90] B. Momani, M. Sen, M. Endoh, X. Wang, T. Koga, H. H. Winter, *Polymer*, Temperature dependent intercalation and self exfoliation of clay/polymer nanocomposite, 93 (2016) 204.
- [91] K. B. Yoon, H. D. Sung, Y. Y. Hwang, S. K. Noh, D. H. Lee, *Applied Clay Science*, Modification of montmorillonite, with oligomeric amine derivatives for polymer nanocomposite preparation, 38 (2007) 1.
- [92] F. Bergaya, C. Detellier, J. F. Lambert, G. Lagaly, *Development in Clay Science*, Introduction to clay-polymer nanocomposites (CPN), 5 (2013) 655.
- [93] P. Kiliaris, C. D. Papaspyrides, *Progress in Polymer Science*, Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy, 35 (2010) 902.
- [94] Y. C. Jean, *Microchemical Journal*, Positron annihilation spectroscopy for chemical analysis: A novel probe for microstructural analysis of polymers, 42 (1990) 72.
- [95] S. J. Tao, *J. Chem. Phys.*, Positronium annihilation in molecular substances, 56 (1972) 5499.
- [96] M. Eldrup, D. Lightbody, J. N. Sherwood, *Chem. Phys.*, The temperature dependence of positron lifetimes in solid Pivalic acid, 63 (1981) 51.
- [97] A. J. Hill, *ACS Symp Ser.*, Positron annihilation lifetime spectroscopy to probe free-volume effects in high-temperature polymers and composites in high-temperature properties and applications of polymeric materials, 603 (1995) 63.
- [98] Y. C. Jean, J. D. V. Horn, W. S. Hung, K. R. Lee, *Macromolecules*, Perspective of Positron annihilation spectroscopy in polymers, 46 (2013) 7133.
- [99] S. K. Sharma, J. Prakash, K. Sudarshan, P. Maheshwari, D. Sathiyamoorthy, P. K. Pujari, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Effect of interfacial interaction on free volumes in phenol-formaldehyde resin-carbon nanotube composites: positron annihilation lifetime and age momentum correlation studies, 14 (2012) 10972.
- [100] R. S. Chen, S. Ahmad, S. Gan, *Composites Part B: Engineering*, Characterization of recycled thermoplastics-based nanocomposites: Polymer-clay compatibility, blending procedure, processing condition, and clay content effects, 131 (2017) 91.
- [101] M. J. Saif, M. Naveed, H. M. Asif, R. Akhtar, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Irradiation applications for polymer nanocomposites: A state of the art review, 60 (2018) 218.

- [102] H. M. D. Costa, V. D. Ramos, M. C. G. Rocha, *Polymer Testing*, Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion, 24 **(2005)** 86.
- [103] D. J. Moskova, I. Janigova, Z. Nogellova, M. Sednickova, L. Jankovic, P. Komadel, M. Slouf, I. Chodak, *Polymer Testing*, Prediction of compatibility of organomodified clay with various polymer using rheological measurements, 69 **(2018)** 359.
- [104] S. Z. Castillo, J. L. R. Armenta, M. Y. C. Cinco, B. A. S. Cruz, A. M. M. Martinez, *Construction and Building Materials*, Physical and rheological properties of asphalt modified with SEBS/montmorillonite composites, 106 **(2016)** 349.
- [105] R. Yang, Y. Song, Q. Zheng, *Polymer*, Payne effect of silica-filled styrene-butadiene rubber, 116 **(2017)** 304.
- [106] F. H. Su, H. X. Huang, *Journal of Applied Polymer Science*, Mechanical and Rheological Properties of PP/SEBS/OMMT Ternary Composites, 112 **(2009)** 3016.
- [107] H. M. Tiggemann, V. F. Riberio, F. Celso, S. M. B. Nachtigall, *Applied Clay Science*, Effect of commercial clays of the properties of SEBS/PP/oil thermoplastic elastomers. Part 1. Physical, chemical and thermal properties, 109-110 **(2015)** 151.
- [108] J. H. Kim, G. H. Kim, *Journal of Environmental Science International*, Effect of Organoclay and Blends on the Abrasion Resistance and Mechanical Properties of Poly(styrene-block-butadiene-block-styrene), 22 **(2013)** 687.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
~~YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU~~

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 08/02/2019

Tez Başlığı / Konusu: STİREN-ETİLEN/BUTİLEN-STİREN BLOK KOPOLİMERİ ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE MODİFİKASYONU

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 96 sayfalık kısmına ilişkin, 07/02/2019 tarihinde tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 4 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

08.02.2019

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Tahsin ÇAĞLAYAN

Öğrenci No: N12244260

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Doktora Programı

Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Olgun GÜVEN

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Tahsin ÇAĞLAYAN
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Tarihi : 30.05.1985
e-posta : tcaglayan@hacettepe.edu.tr
Adres : Yayla Mah. Şehit Mustafa Ercigez Cad. No:59-1 Keçiören-
Ankara
Medeni Hali : Evli

Eğitim

Lise : Bolu Fen Lisesi
Üniversite : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü (2004-2009)
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü (2009-2012)

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce-İyi

İş Deneyimi

2010 Araştırma Görevlisi, Ordu Üniversitesi, Kimya Bölümü
2010-2012 Araştırma Görevlisi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü
2012-2013 Araştırma Görevlisi, Ordu Üniversitesi, Kimya Bölümü
2013- Araştırma Görevlisi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü