



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

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

**MONTMORİLLONİT DOLGULU HIPS/EVACO BLEND
KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE ISIL VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TURAN SANDAL

**DANIŞMAN: PROF. DR. SİNAN ŞEN
ORTAK DANIŞMAN: DOÇ. DR. EMRE TEKAY**

**YALOVA
OCAK 2023**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDSİLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

MONTMORİLLONİT DOLGULU HIPS/EVACO BLEND KOMPOZİTLERİNİN
ÜRETİMİ VE ISIL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TURAN SANDAL
185101008

DANIŞMAN: PROF. DR. SİNAN ŞEN
ORTAK DANIŞMAN: DOÇ. DR. EMRE TEKAY

YALOVA
OCAK 2023

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “ MONTMORİLLONİT DOLGULU HIPS/EVACO BLEND KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE ISIL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum dökümanları, verileri ve bilgileri akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm değerlendirme, belge bilgi ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Turan SANDAL

ÖNSÖZ

Akademik kariyerim ve yüksek eğitimim boyunca bilgi, tecrübe ve sabrını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Sinan ŞEN'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında tecrübe ve bilgilerine ihtiyaç duyduğumda yardımlarını ve desteğini yanımda hissettiğim değerli hocam Doç. Dr. Emre TEKAY'a şükranlarımı bildiririm.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi için sağladığı destekten dolayı Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (Proje No: 2022/YL/0001),

Attığım her adımda varlığını hissettiğim AİLEM'e, bana olan desteklerini hayatımın her anında hissettiğim değerli arkadaşlarım Hakan ve Ecenur'a, geleceğe her zamankinden daha fazla umutla ve huzurla bakmamı sağlayan en büyük şansım eşim Beril'e teşekkür ederim.

Ocak-2023

Turan SANDAL

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	viii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	3
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Yüksek Darbe Dayanımlı Polistiren (HIPS)	5
2.2. Termoplastik Elastomer (TPE)	7
2.2.1. Poli (etilen-co-vinil asetat-co-karbonmonoksit) (EVACO).....	8
2.3. İnorganik Nanodolgular	9
2.3.1. Montmorillonit (MMT).....	10
2.4. Polimer Nanokompozitler	11
2.5. Polimer Nanokompozit Yapısı ve Sentez Yöntemleri	12
2.6. Literatür Araştırması	17
3. MALZEMELER ve YÖNTEMLER.....	21
3.1. Malzemeler.....	21
3.2. Blend ve Nanokompozitlerinin Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanışı	21
3.3. Blend ve Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	22
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	25
4.1. Blend ve Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	25
4.1.1. Org-MMT nanodolgularının XRD analizleri	25
4.1.2. Blend ve nanokompozitlerin SEM analizleri	27
4.1.3. Blend ve nanokompozitlerin dinamik mekanik analizleri	29
4.1.4. Blend ve nanokompozitlerin sünme testi analizleri	33
4.1.5. Blend ve nanokompozitlerin çekme ve darbe testi analizleri.....	35
4.1.6. Blend ve nanokompozitlerin termogravimetrik analizi.....	38
5. SONUÇLAR	41
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	47



KISALTMALAR

ABS	: Akrilonitril-bütadien-stiren terpolimer
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
EVACO	: Poli (etilen-vinil asetat-karbonmonoksit)
GPPS	: Genel Amaçlı Polistiren
HIPS	: Yüksek Darbe Dayanımlı Polistiren
MFI	: Eriyik Akış İndeksi
MMT	: Montmorillonit
Org-MMT	: Organofilik Montmorillonit
PB	: Polibütadien
PB-g-S	: Stiren aşılanmış polibütadien
PS	: Polistiren
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
SM	: Stiren monomeri
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskop
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TPE	: Termoplastik elastomer
XRD	: X-ışınımı Kırınımı



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1. Piyasada tercih edilen yüksek darbe dayanımlı polistiren örneğine ait teknik bilgiler.	7
Çizelge 3.2. Kullanılan malzemelerin marka ve özellikleri.	21
Çizelge 3.2. Hazırlanan HIPS/EVACO/Org-MMT nanokompozit kompozisyonları	22
Çizelge 4.1. Saf Org- MMT'nin ve nanompozit yapıları içerisindeki Org-MMT'te ait XRD analiz sonuçları.	25
Çizelge 4.2. HIPS, blend ve nanokompozitlerin dinamik mekanik özellikleri.	29
Çizelge 4.3. HIPS, blend ve nanokompozitlerin Creep testi sonuçları.	34
Çizelge 4.4. HIPS blend ve nanokompozitlerin çekme ve darbe testi sonuçları.....	36
Çizelge 4.5. Isıl Gravimetrik Analiz sonuçları.....	38

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. PS/PB/stiren monomeri (SM) karışımı için üçlü denge faz diyagramının şeması: A, B ve C noktaları sırasıyla başlangıç karışımını, faz ayrışmasının başlangıcını ve faz inversiyonunun tamamlandığı anı temsil eder.	5
Şekil 2.2. PS (O-O) ve PB-g-S (●-O) kullanılarak üretilen ticari HIPS yapısı (siyah, bütadien; beyaz, stiren fazı temsil etmektedir).....	6
Şekil 2.3. EVACO polimeri kimyasal yapısı	9
Şekil 2.4. MMT kristal yapısı.	11
Şekil 2.5. Kil tabakası ve polimer arasındaki olası kompozit yapıları: a) faz ayrılmış kompozit yapı, b) interkele nanokompozit yapı c) eksfoliyeli nanokompozit yapı.	14
Şekil 2.6. Çözelti interkelyasyonu yoluyla nanokompozit sentezi.	15
Şekil 2.7. Eş anlı polimerizasyon yöntemiyle nanokompozit sentezi.	15
Şekil 2.8. Eriyik harmanlama yöntemiyle nanokompozit sentezi.....	16
Şekil 2.9. Tabakalar arası mesafenin kesme kuvveti etkisi ile birbirinden ayrılması mekanizması a) kil aglomerasyonlarının daha küçük yapılara ayrılması b) Taktoidlerin kesme kuvvetiyle parçalanması c) Kil tabakalarının birbiri üzerinden ayrışması ve interkele yapının oluşumu	17
Şekil 4.1. Org-MMT ve ikili nanokompozit kompozisyonlarına ait X-Işını difraktogramları.....	26
Şekil 4.2. Org-MMT ve üçlü nanokompozit kompozisyonlarına ait X-Işını difraktogramları.....	27
Şekil 4.3. HIPS ve HIPS-EVACO blendinin SEM görüntüleri.	27
Şekil 4.4. HIPSECO blendi ve üçlü nanokompozit yapılarının SEM görüntüleri.	28
Şekil 4.5. HIPS-3M nanokompozitinin farklı magnifikasyonlardaki kırık yüzey SEM görüntüleri.	29
Şekil 4.6. 3 phr oranında Org-MMT kullanılarak hazırlanan ikili ve üçlü nanokompozitlerin SEM görüntüleri.....	29
Şekil 4.7. HIPS, blend ve üçlü nanokompozit yapılarının sıcaklık-depolama modülü grafiği.	31
Şekil 4.8. HIPS, blend ve üçlü nanokompozit yapılarının sıcaklık-tanδ grafiği.....	32
Şekil 4.9. HIPS, HIPSECO, HIPS-3M, HIPSECO-3M yapılarının sıcaklık-tanδ grafiği.	33
Şekil 4.10. HIPS, HIPSECO, HIPSECO-MMT yapılarının gerinim(%) - zaman grafiği.	34
Şekil 4.11. HIPS, HIPSECO, HIPSECO-MMT yapılarının strain recovery(%) - time grafiği.	35



Şekil 4.12. Blend ve üçlü nanokompozit yapılarının darbe testi sonrasında elde edilen kırık yüzeylerin SEM görüntüleri.....	37
Şekil 4.13. HIPS'e ve üçlü nanokompozit yapılara ait TGA termogramları.	39
Şekil 4.14. HIPS'e ve üçlü nanokompozit yapılara türevsel TGA termogramları.....	40
Şekil 4.15. Poli(etil vinil asetat)'ın ilk ısı bozunması adımı ile yan grup ayrılması.....	40





MONTMORİLLONİT DOLGULU HIPS/EVACO BLEND KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE ISIL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu projede amaç, organik montmorillonit (Org-MMT) ve poli(etilen vinil asetat karbon monoksit) (EVACO) uyumlu kauçuk katkı maddesi ile dolgulanmış HIPS ile harmanlanmış yeni nanokompozitlerin üretilmesi ve termal ve mekanik özelliklerinin incelenmesidir. HIPS/EVACO blendi (ağırlıkça 80/20 oranında) ve bu blendin 1,3,5 phr Org-MMT katkılı üçlü nanokompozit ile HIPS/Org-MMT ikili nanokompozit kompaundları laboratuvar tip bir dahili karıştırıcıda eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır ve sıcak pres kullanılarak şekillendirilmiştir. Hazırlanan malzemelerin detaylı morfolojik, ısı, statik ve dinamik mekanik özellikleri, uyumlaştırıcı etkisi ve dolgu yükleme derecesi açısından incelenmiştir. X-ışını difraktogramlarından üretilen kompozitlerin aralanmış tabakalı nanokompozit yapısına sahip olduğu bulunmuştur. Üretilen blend ve nanokompozitler, saf HIPS ve HIPS/Org-MMT ikili nanokompozitlere kıyasla, geniş bir sıcaklık aralığında (-50 °C ve +80 °C), daha yüksek bir dinamik mekanik sönümlenme ($\tan\delta$) performansı sergilemişlerdir. HIPS/EVACO blendinin sönümlenme değeri, saf HIPS'e kıyasla 25 °C'de % 54 artarken, üçlü nanokompozitlerde bu değer yaklaşık % 104 olarak saptanmıştır. EVACO içermeyen ikili nanokompozitlerin mekanik sönümlenme performansları ise saf HIPS'e göre değişmemiştir. Ayrıca, üçlü nanokompozitlerin bu sıcaklıktaki depolama modülü değerleri HIPS/EVACO blendine göre artmış olup malzemelerin elastik karakterinin yüksek olduğunu göstermektedir. Bu sonucun, blende kıyasla, nanokompozitlerin daha heterojen ve daha çok sayıda ve küçük çatlaklar içeren kırık yüzey morfolojileri ve daha düşük sönüm deformasyonu ile daha yüksek deformasyon geri kazanım değerleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. HIPS/EVACO blend nanokompozitlerin darbe mukavemeti değerleri, blend, saf HIPS ve ikili kompozitlere kıyasla artmıştır. Diğer yandan, nanokompozitlerin tokluk değerleri saf HIPS ve blende göre azalmış ve bu sonuç, birbiri ile uyumlu olmayan HIPS ve EVACO polimerlerinin arafazında, çekme deformasyonu sırasında oluşan olası büyük kavitelere dayandırılmıştır. Üçlü nanokompozitlerin, HIPS polimerine kıyasla, daha yüksek sıcaklıkta daha düşük bozunma hızları ve daha yüksek miktarda kül oranları ile, yüksek ısı kararlılık sergiledikleri saptanmıştır. Sonuç olarak, 3 ve 5 phr Org-MMT içeren nanokompozitlerin optimum sertlik/sönümlenme dengesine sahip oldukları görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: HIPS, EVACO, Montmorillonit, Nanokompozit, Isıl ve Mekanik özellikler



PRODUCTION AND INVESTIGATION OF THE THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF HIPS/EVACO BLEND COMPOSITES WITH MONTMORILLONITE FILLING

SUMMARY

In this project, it was aimed to produce new HIPS blend nanocomposites filled with organophilic montmorillonite (Org-MMT) and poly (ethylene-vinyl acetate-carbon monoxide) (EVACO) elastomeric compatibilizer and also investigate their thermal and mechanical properties. HIPS/EVACO blend (80/20 by weight) and 1,3,5 phr Org-MMT added ternary nanocomposites and HIPS/Org-MMT binary nanocomposite compounds were prepared by melt blending method in a laboratory type internal mixer and shaped using a hot press. The detailed morphological, thermal, static and dynamic mechanical properties of the prepared materials were examined in terms of filler loading degree and compatibilizing effect. It has been found that the composites produced have an intercalated nanocomposite structure according to their X-ray diffractograms. The produced blends and nanocomposites exhibited higher dynamic mechanical damping ($\tan\delta$) performances over a wide temperature range (-50 °C and +80 °C) compared to pure HIPS and HIPS/Org-MMT binary nanocomposites. The damping value of HIPS/EVACO blend increased by 54% at 25 °C compared to pure HIPS, while this value was found to be approximately 104% in ternary nanocomposites. The mechanical damping performances of binary nanocomposites without EVACO did not change compared to pure HIPS. In addition, the storage modulus values of the triple nanocomposites at this temperature increased compared to the HIPS/EVACO blend, indicating that the elastic character of the materials is high. This result was found to be consistent with higher creep recovery values with lower creep deformation and more heterogeneous fracture surface morphologies containing more and more small cracks in nanocomposites compared to blend. Impact strength values of HIPS/EVACO blend nanocomposites increased compared to blend, pure HIPS and binary composites. On the other hand, the toughness values of nanocomposites decreased compared to pure HIPS and blend, and this result was attributed to possible large cavities formed during tensile deformation at the interface of incompatible HIPS and EVACO polymers. It has been determined that ternary nanocomposites exhibit lower degradation rates at higher temperature, higher ash content show higher thermal stabilities compared to HIPS polymer. As a result, the nanocomposites containing 3 and 5 phr Org-MMT were found to have optimum stiffness/damping balance.

Keywords: HIPS, EVACO, Montmorillonite, Nanocomposite, Thermal and Mechanical properties



1. GİRİŞ

Antişok PS adıyla bilinen yüksek darbe dayanımlı polistiren en eski stiren içerikli polimerlerden biridir. Bu elastomerle modifiye edilmiş termoplastik, sanayide kristal adıyla bilinen genel amaçlı polistirende bulunmayan sertlik ve elastikiyet arasında dengeyi daha iyi bir şekilde sağlar. Nihai ürünün darbe dayanımı değeri GPPS'ye göre oldukça yüksektir. HIPS, ticari olarak stiren ve polibütadien içerikli çözeltinin kütle polimerizasyonu ile elde edilir. Polimerleşme serbest radikalik polimerizasyon mekanizmasına paralel olarak gerçekleşir.

Elde edilen ürün sert polistiren matrisinde dağılmış kauçuk granüllerden (1-3 mm) oluşan çok fazlı bir yapıya sahiptir ve kauçuk fazın oranı %12 civarındadır. HIPS hazırlamada karıştırmanın zorluğundan dolayı PS matrisindeki kauçuk içeriğini ağırlıkça maksimum %15 olarak sınırlar. Karıştırma, çözücü kullanılarak kolaylaştırılabilir, ancak polimerizasyon hızı, çözücülerin artmasıyla yavaşladığından kullanımı sınırlıdır. Yüksek viskozite, karışım güçlüğü ve yüksek enerji tüketimine sebep olurken, reaksiyonun çoğunun ekzotermik olması nedeniyle sıcaklık kontrolünün güçleşmesi de ilave sorunlara neden olur. Elde edilen HIPS, 106,7 J/m gibi yüksek bir darbe dayanımına sahiptir. Nihai ürün, depolama, nakliye ve işleme için üretim kolaylığı sağlayan sert küresel polimer boncuklardan oluşur [1].

HIPS malzemeleri, camsı ve kauçuksu fazlar ile çok bileşenli ve çok fazlı polimerik malzemelerden oluşur. Bu nedenle elde edilen malzemenin özellikleri birçok parametreye bağlıdır. Kauçuk fazın hacim fraksiyonu, kimyasal bileşimi, kauçuk türü, çapraz bağlanma derecesi, partikül morfolojisi, matrikse yapışma seviyesi, parçacık boyutu ve boyut dağılımı elde edilen termoplastik elastomer sistemlerin özelliklerini etkileyen kauçuk bileşenle ilgili bir dizi faktör tanımlanmıştır. Reaktör ve karıştırıcının geometrisi, polimerizasyon sıcaklığı, kalma süresi dağılımı, ön polimerizasyon süresi ve karıştırma hızı gibi çalışma koşulları prosesin diğer etkenleridir. Yapılan çalışmalar, karıştırma hızı ve kauçuk faz olarak kullanılan PB'nin vinil içeriğinin artışı ile kauçuk parçacıklarının boyutunun azaldığını ortaya koymuştur [2].

HIPS, özellikle ekstrüzyon ve termoform uygulamalarında tercih edilir. HIPS, hafif olması, renklendirme kolaylığı ve sertliği nedeniyle sıklıkla tercih edilen bir

termoplastiktir. Başlıca uygulamaları arasında ambalajlar, saklama kapları, cihaz parçaları, ev eşyaları ve elektroniğindeki parçalar yer alır.

Amaca yönelik kullanımlarda HIPS için darbe dayanımı ve tokluk değerleri ciddi önem arz etmektedir. HIPS'in sahip olduğu özelliklerin daha iyi hale getirilebilmesi için literatürde çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Termoplastik malzemelerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla kullanılan kauçuk fazlar ile matris arasındaki etkileşimleri arttırmak amacıyla uyumlaştırıcılar kullanılmaktadır. Literatürde uyumlaştırıcı tipi ve miktarının değişik oranlarda kullanılmasının nihai ürünün özelliklerine etki ettiğini ve önemli kazanımlar olduğunu gösteren çalışmalar mevcuttur.

Polimer matris içinde nanometre boyutunda inorganik dolgu maddesi içeren blendleriyle önemli iyileşmeler sağlanmıştır. Bu nanokompozitlerin çok düşük dolgu konsantrasyonlarında dahi mekanik özelliklerde, termal kararlılıkta, bariyer performansında ve alev geciktirmede olağanüstü gelişmeler sergileyebildiği görülmüştür. Gevrek polimerlerde nanoparçacık kullanımı ile ilgili temel konu, özellikle polimer matrisi içinde nanoparçacık aglomerasyonu durumunda modülün artmasıyla birlikte tokluğun azalmasıdır. Bu nedenle, nanoparçacıkla birlikte kauçuksu bir malzeme kullanmak, her ikisi de matris içinde iyi dağıldığında sertlik ve tokluk/darbe dayanımı arasında bir denge sağlamanın yoludur [3].

Bu projede, Org- MMT dolgulu ve EVACO elastomerik uyumlaştırıcı katkılı yeni HIPS blend nanokompozitlerinin üretimi ve ısı ve mekanik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Literatürde HIPS'in mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla elastomer fazı olarak çeşitli malzemeler kullanılmıştır. Yapılan araştırmalarda literatürde mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla uyumlaştırıcı elastomer bileşen olarak EVACO kullanılmadığı belirlenmiş olup önemli bir alternatif oluşturabileceği düşünülmektedir. HIPS/EVACO blendi (ağırlıkça 80/20 oranında) ve bu blendin 1,3,5 phr Org-MMT katkılı üçlü nanokompozit ile HIPS/Org-MMT ikili nanokompozit kompaundları laboratuvar tip bir dahili karıştırıcıda eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır ve sıcak pres kullanılarak şekillendirilmiştir. Hazırlanan malzemelerin detaylı morfolojik, ısı, statik ve dinamik mekanik özellikleri, dolgu yükleme derecesi ve uyumlaştırıcı etkisi açısından incelenmiştir.

1.1. Tezin Amacı

HIPS'in düşük sıcaklıklardaki mekanik performansının artırılması amacıyla çeşitli termoset malzemeler ve dolgu malzemeleri nano boyutta polimer yapısına dahil edilerek çalışmalar yapılmıştır. Literatürde SIS, SEBS, SBS gibi farklı stirenik termoplastik elastomerlerin HIPS polimeri ile birlikte blend nanokompozitlerin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [4-6]. Yapılan araştırmalarda literatürde mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla uyumlaştırıcı elastomer bileşen olarak EVACO kullanılmadığı belirlenmiş olup önemli bir alternatif oluşturabileceği düşünülmektedir. EVACO yapı içerisinde vinil asetat grubunun yanı sıra polar bir diğer grup olan karbonmonoksit (CO) bulundurmaktadır. Bu yapılar özellikle kompozit yapı içerisinde darbe mukavemetine önemli katkı sağlarken diğer yandan nano doldular ile polimer matrisi arasında uyumlaştırıcı olarakta görev alabilmektedir.

Bu projede, Org- MMT dolgulu ve EVACO elastomerik uyumlaştırıcı katkılı yeni HIPS blend nanokompozitlerinin üretimi ve ısı ve mekanik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Literatürde HIPS'in mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla elastomer fazı olarak çeşitli malzemeler kullanılmıştır. Yapılan araştırmalarda literatürde mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla uyumlaştırıcı elastomer bileşen olarak EVACO kullanılmadığı belirlenmiş olup önemli bir alternatif oluşturabileceği düşünülmektedir. Yapısında yüksek oranda polar karbonil grubuna sahip olan EVACO'nun, HIPS'in sertlik/tokluk değerleri arasında iyi bir denge oluşturabileceği düşünülmektedir.

Ayrıca Org-MMT'nin sahip olduğu alev geciktirici özellik sayesinde nanokompozitin ısı özelliklerinin de iyileşme olacağı düşünülmektedir. Elde edilen tüm ısı, mekanik ve morfolojik sonuçlar, eş anlı eriyik harmanlama ve bileşenlerin miktarları parametreleri göz önünde bulundurularak irdelenmiştir.

HIPS/EVACO blendi (ağırlıkça 80/20 oranında) ve bu blendin 1,3,5 phr Org-MMT katkılı üçlü nanokompozit ile HIPS/Org-MMT ikili nanokompozit kompaundları laboratuvar tip bir dahili karıştırıcıda eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır ve sıcak pres kullanılarak şekillendirilmiştir. Hazırlanan malzemelerin detaylı morfolojik, ısı, statik ve dinamik mekanik özellikleri, dolgu yükleme derecesi ve

uyumlaştırıcı etkisi açısından incelenmiştir. Farklı kil/elastomer/termoplasik oranlarında hazırlanan nanokompozitlerin sonuç özelliklerin en iyi olduğu yapının optimum oranı belirlenerek literatüre katkı sağlanması amaçlanmıştır.

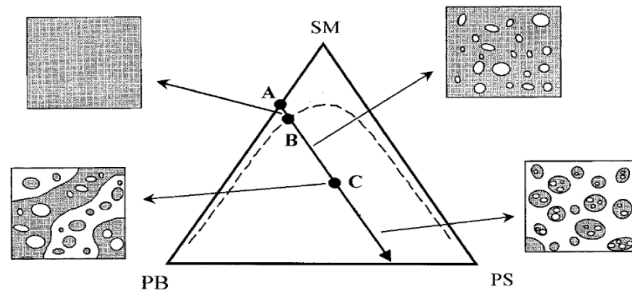


2. GENEL BİLGİLER

2.1. Yüksek Darbe Dayanımlı Polistiren (HIPS)

HIPS, polistirenin darbe mukavemetini ve tokluğunu geliştirmek için çözünmüş polibütadien (PB) varlığında stirenin serbest radikalik polimerizasyonu elde edilen kauçukla sertleştirilmiş polimerik bir malzeme olarak bilinir. Başlıca uygulamaları ev elektroniği, paketlenme, saklama kapları ve cihaz parçaları olmakla birlikte benzer birçok örneği mevcuttur. HIPS, nispeten daha düşük maliyeti nedeniyle benzer son kullanım özelliklerine sahip olduğu akrilonitril-bütadien-stiren terpolimer (ABS) ile rekabet eder. HIPS ile alakalı mevcut araştırma konuları çoğunlukla şeffaflık, parlaklık, kimyasallara karşı dayanım, darbe dayanımı ve alev geciktiricilik gibi özellikleri ile alakalıdır.

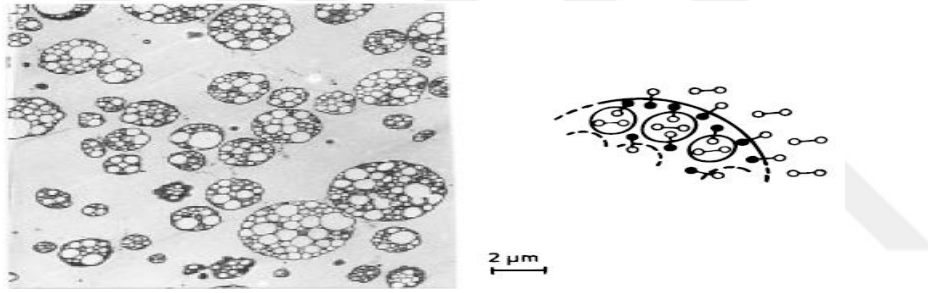
HIPS, sert ve kauçuksu özelliklere sahip çok bileşenli ve çok fazlı polimerik malzemelerden oluşmaktadır. Bu nedenle nihai ürünün son kullanım özellikleri, kullanılan PS ve kauçuğun moleküler ağırlığının yanı sıra, kauçuğun bileşimi ve konsantrasyonu, polimer fazlarının parçacık boyutu ve parçacık boyutu dağılımı, kauçuk fazın aşılama ve çapraz bağlanma derecesi gibi birçok değişkene bağlıdır. Ayrıca stiren polimerizasyonu bir faz ayırmasına neden olur, çünkü PS ve polibütadien (PB) uyumsuzdur. Bunun önüne geçmek adına stiren aşılanmış polibütadien (PB-g-S) gibi çeşitli blok kopolimerler uyumlaştırıcı olarak kullanılabilir. Polimerizasyon süresi içerisindeki üçlü denge faz diyagramı şekil 2.1’de paylaşılmıştır.



Şekil 2.1. PS/PB/stiren monomeri (SM) karışımı için üçlü denge faz diyagramının şeması: A, B ve C noktaları sırasıyla başlangıç karışımını, faz ayrışmasının başlangıcını ve faz inversiyonunun tamamlandığı anı temsil eder [7]

Kauçuk parçacığın boyut dağılımı, reaktörün ve pervanenin geometrisi, kauçuk ve başlatıcının türü ve miktarı, polimerizasyon sıcaklığı, kalma süresi dağılımı, ön polimerizasyon süresi, çalkalama hızı ve zincir transfer maddesinin konsantrasyonu gibi çalışma koşulları ile ilişkilidir. Önceki çalışmalar, kauçuk parçacıklarının boyutunun artan karıştırma hızı ve PB'nin vinil içeriği ile azaldığını ortaya koymuştur. Ayrıca artan kauçuk içeriği, başlatıcı konsantrasyonu, PB moleküler ağırlığı ve zincir transfer maddesi konsantrasyonunun artışı ile kauçuk parçacıklarının boyutunun arttığını ortaya koymuştur. Karışım viskozitesini düşürmek, ısı ve kütle transferi problemlerini azaltmak için etilbenzen gibi inert bileşenlerin dağıtma ortamını oluşturmak amacıyla kullanıldığı görülmektedir [7].

Şekil 2.2'de görüldüğü üzere matris PS tabanlı olup kauçuk bileşen mikrofazlar halinde matris içerisine dağılmış durumdadır [8].



Şekil 2.2. PS (O-O) ve PB-g-S (●-O) kullanılarak üretilen ticari HIPS yapısı (siyah, bütadien; beyaz, stiren fazı temsil etmektedir) [8]

Piyasada önemli oranda tercih edilen yüksek darbe dayanımlı polistiren örneklerinden birine ait teknik bilgilere Çizelge 2.1'de yer verilmiştir [9].

Çizelge 2.1. Piyasada tercih edilen yüksek darbe dayanımlı polistiren örneğine ait teknik bilgiler

Özellik	Test Metodu	Test Koşulları	Nominal Değeri	Birim
Eriyik Akış İndeksi	ASTM D1238	200°C/5Kg	8.5	gm/10 min
Vicat Yumuşama Noktası	ASTM D1525	120°C/hr, 1 Kg	98	°C
Gerilme Direnci	ASTM D638	50 mm/min	230	kgf/cm ²
Uzama	ASTM D638	50 mm/min	50	%
Bükülme Mukavemeti	ASTM D790	3.2 mm	365	kgf/cm ²
Eğilme Modülü	ASTM D790	3.2 mm	22415	kgf/cm ²

2.2. Termoplastik Elastomer (TPE)

TPE'ler, özellikleri gereği kauçuklaa özgü rezilyans, esneklik ve yumuşaklık gibi özelliklerin önemli bir bölümüne sahiptirler. Fakat sanayide tercih edilen kauçuklardan farklı olarak termoplastiklere benzer olarak şekillendirilebilirler. Kauçuklar yüksek çekme kuvveti ve uzama değerlerinde elastiklik özelliklerini ortaya koyabilmeleri için çapraz bağlanma süreci olan sülfürle vulkanizasyon ile elastomerik yapılar elde edilir. Vulkanizasyon işlemi, termosetleştirme mekanizmaları gibi tersinmez ve yavaş bir prosestir. İlave olarak gerçekleşebilmesi için sıcaklığa ihtiyaç vardır. TPE'lerde ise proses edilebilir eriyik fazdan kauçuğumsu faza geçişi tersinir ve hızlıdır. Soğutma işlemi sonrasında elde edilen ürün proses edilebilir durumdadır. TPE'ler ekstrüzyon, enjeksiyon gibi alışılagelmiş polimer işleme teknikleriyle kullanılırlar ve işlemiden sonra fire olarak oluşan polimerler çoğunlukla geri dönüştürülebilirdir. Alışılagelmiş vulkanize kauçuklarla

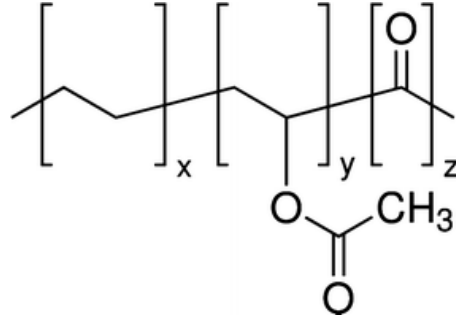
TPE'ler karşılaştırıldığında, tekrar şekillendirilebilir olmalarına karşın yüksek sıcaklık değerlerinde deformasyona karşı direnç, çözücülere karşı dayanım, kalıcı deformasyon vb. özellikleri çoğunlukla daha düşük seviyededir. Bu nedenle bu özelliklerin daha az önemli olduğu ayakkabı tabanı, kablo yalıtımı, yapıştırıcılar ve polimer harmanlama gibi uygulama sahalarında tercih edilirler [10].

TPE'ler yumuşak ve sert fazların bileşim içerisinde çok iyi dağılım gösterdiği çok fazlı yapılardır. Fazlar aşırı ve blok kopolimerizasyonu yoluyla kimyasal bağlarla birbiriyle bağlı durumdadır. Çok fazlı bu yapılarda fazlardan en az biri oda sıcaklığında sert yapıdadır ve ısıya maruz kalınca eriyik hale gelir. Yapıdaki diğer faz ise daha yumuşaktır ve oda sıcaklığında kauçuksu yapıdadır. Termoplastik elastomerlerin örneği olan blok kopolimerler, basitçe X-Y-X yapısıyla sembolize edilirler. Burada Y elastomerik ve X sert fazı temsil eder. Stirenik TPE'ler poli(stiren-b-elastomer-b-stiren) örnek olarak gösterilebilir. Bir çok polimer çifti termodinamik açıdan uyumsuzdur ve karışımları iki fazlı bir sistem oluşturur. Bu durum blok kopolimer şeklindeki polimer türleri için de geçerlidir [11].

Stiren-butadien-stiren blok kopolimeri ve etilen-propilen dien kauçuğu, poli(etilen-kovinil asetat) (EVA) elastomerleri ve stiren-etilen-bütillen-stiren HIPS'in statik ve mekanik özelliklerini geliştirmek için sık tercih edilen polimerlerdir [12].

2.2.1. Poli (etilen-co-vinil asetat-co-karbonmonoksit) (EVACO)

EVACO, rastgele bir kopolimer olmakla birlikte etilen, vinil asetat monomerlerinden ve CO yapısından oluşur. EVA kopolimeri çözelti, yığın veya emülsiyon prosesi ile elde edilebilir [13,14]. EVA kopolimerindeki vinil asetat (VA) miktarı, fiziksel ve mekanik özelliklere göre ağırlıkça %1-50 aralığında değişiklik gösterir EVA kopolimerindeki yüksek VA oranı, EVA kopolimerinin ortalama molekül ağırlığını azaltır ve bu konu kopolimerin özelliklerini etkiler [13,14]. Yapıdaki vinil asetat oranının artışı ile yumuşama noktası, erime noktası, elastik modülü, kristallenme derecesi ve yüzey sertliği özelliklerini negatf yönlü etkiler [14]. EVACO'nun kimyasal yapısı Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. EVACO polimeri kimyasal yapısı

Vinil asetat oranı artması, artan yapışkanlık, artan dielektrik dayanımı, artan darbe dayanımı, düşük yapışma sıcaklığı, artan çatlak ilerleme direnci, artan gaz geçirgenliği, düşük ve orta gerilimlere karşı artan direnç gibi çeşitli iyileşmeleri de beraberinde getirir [14,16].

EVA, katkı maddeleri ile uyumluluğu ve istenen fiziko-kimyasal özellikleri nedeniyle; ayakkabı sektörü, biyomedikal uygulamalar, elektrik yalıtımı, su geçirmezlik, kablo kılıflama, korozyon koruması, hot-melt yapıştırıcı, ambalaj sektörü gibi birçok uygulama alanında yaygın olarak tercih edilir [16-18].

2.3. İnorganik Nanodolgunlar

Nanotaneçikler, alışlagelmiş mikron boyutlu taneçiklerle karşılaştırıldığında, çok daha küçük yüzey/hacim oranına sahiptir. Taneçik boyutu azaldıkça yüzeydeki atom/molekül sayısı ciddi oranda yükselir. Sonuç olarak taneçikler arasındaki elektrostatik kuvvetler, manyetik, van der Waals etkileşimler artış gösterir. Yüzey enerjisini azaltmak için uygun kimyasal yöntemler kullanılmadıkça, nanopartiküller aglomeralar veya yığınlar halinde toplanacaktır. Nanopartiküller polimer matris içinde üniform olarak dağılmazsa, elde edilen kompozitler geleneksel kompozitlerinkine benzer özelliklere sahiptir, ancak istenen özellikleri elde edemezler. Killer hidrofiliktir çünkü doğada bulunurlar ve birçok polimerle uyumsuzdurlar ve yüzeylerinin hidrofobik hale gelmesi için kimyasal olarak modifiye edilmesi gerekir. En önemli modifikasyon yöntemlerinden biri, organoamonyum katyonları kullanılarak yapılan iyon değişimidir. Bu yöntem sadece kil yüzeyinin hidrofobikliğini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda kil tabakaları

arasındaki mesafeyi genişletmeye de yardımcı olur [19]. Organik polimer ve inorganik kil ile arasındaki etkileşimi arttırmanın bir diğer uygulaması organosilan bağlama ajanı ve üzerinde polar gruplar aşılannmış olan uyumlaştırmı polimerlerin kullanılmasıdır [20]. Polimer matrislerde nanopartiküllerin dağılımını kolaylaştırmak için bir başka yaklaşım, partikülleri bir polimer film tabakası ile kaplayarak sterik stabilite sağlamaktır. [21]. Polimer film tabakası, nanopartiküller arasındaki van der Waals kuvvetini gizler ve organik polimer matris ile inorganik nanopartiküller arasındaki uyumluluğu geliştirir. Bu kaplama işlemi sayesinde, nanoparçacıklar polimer matris içinde daha iyi dağılır ve nanoparçacıkların yükleme hızı da iyileştirilir [22].

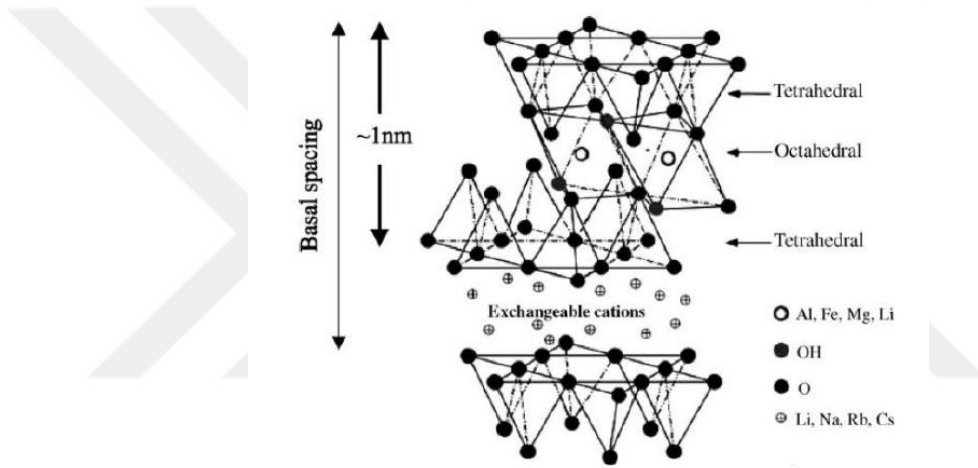
Polimer nanokompozit hazırlanmasında kullanılan ticari önemi olan çeşitli dolgular/nanotanecekler bulunmaktadır. Uygulama alanına bağlı olarak araştırmacılar, beklenen etkiyi oluşturabilmek amacıyla hangi tür taneciğe gereksinim olduğunu tespit etmelidir. Ticari anlamda önem arz eden nanopartiküller genel anlamda aşağıdaki şekilde verilmiştir [23]:

- Karbon nanotüp
- Nanosilika
- Montmorillonit (MMT)
- Halloysit nanotüp
- Karbon nanofiber
- Nanotitanyum dioksit
- Nanoalüminyum oksit
- Polihedral oligomerik silsesquioxane

2.3.1. Montmorillonit (MMT)

MMT, 2:1 katmanlı silikatlar grubuna ait (Al, Mg, Fe) (Si, Al)₈O₂₀(OH) (1/2Ca, Na)_{0.7}.nH₂O kaba formülü ile gösterilen bir nanokildir. MMT'nin kristal yapısı, iki tetrahedral silis levha arasına sıkıştırılmış bir oktahedral alümina levhadan oluşur (Şekil 2.). Kristalik özellikteki yapının bu durumu, katmanlar arasında ara katman galerisi (d₀₀₁) adı verilen bir boşluğa sebep olur. Van der Waals kuvvetleri bu ara katman bölgesinde hareket eder. Al₃ atomları ile tetrahedral konumdaki Fe₂ veya Mg₂ atomları ve Si atomları ile Al₃ atomlarının oktahedral konumdaki Si atomlarının izomorfik yer değiştirmesi tabakanın yüzeyinde negatif bir yük oluşturur ve bu

negatif yük genellikle ara tabaka katyonları ile dengelenir. Doğal olarak oluşan MMT'de, bu katyonlar genellikle hidratlı Ca^{++} , K^+ ve Na^+ 'dır. Bu yapısı ile MMT oldukça hidrofiliktir ve çoğu polimer ile uyumsuzdur. Kil tabakalarının hidrofilikliğini azaltmak için, genellikle ara tabaka katyonlarının organik katyonlarla ikame reaksiyonları kullanılır. İçerdikleri fonksiyonel gruplar nedeniyle, bu organik tuzlar polimer matris ile reaksiyona girebilir veya bazı durumlarda monomerlerin polimerizasyonunu başlatabilir ve inorganik kil yüzeyi ile polimer matris arasındaki arayüzün mekanik özelliklerini geliştirebilir. Bununla birlikte, organik tuzlar, kil tabakaları arasındaki bazal mesafeyi artırır ve monomer veya polimer zincirlerinin tabakalar arasında interkalasyonunu destekler [2].



Şekil 2.4. MMT kristal yapısı [24]

Büyük ölçekte, her MMT katmanının uzunluğu/genişliği 100-200 nm ve kalınlığı 1 nm'dir. 5-10 kristal tabakanın tabakalar arası iyonların etkisiyle bir araya gelerek taktoidler oluşur. Taktoidler bir araya geldiğinde daha büyük ve düzensiz agregalar oluşur ve böylece kilin aglomera yapısı oluşur.

2.4. Polimer Nanokompozitler

Nanokompozitler, yapılarındaki malzemelerden en az birinin en az bir boyutunda nanometrik olduğu çok fazlı malzemelerdir. Nanokompozitler; metal matrisli nanokompozitler, seramik matrisli nanokompozitler ve polimer matrisli nanokompozitler olarak matris malzemesine göre sınıflandırılabilirler.

Polimer matris nanokompozitler, en az bir takviye malzemesinin bir polimer matris içinde en az bir boyutta nanometrik ölçekte dağıtılmasıyla elde edilir. Bu malzemeler

hafiflikleri, imalat kolaylıkları, kullanım kolaylıkları, dayanıklılıkları ve nispeten düşük maliyetleri nedeniyle geniş bir uygulama potansiyeline sahiptir. Bir polimer matris ile nanokompozitlerin hazırlanmasında, uygulamaya bağlı olarak, ana amaç, yukarıdaki özellikleri korurken modül, mukavemet, yanıcılık ve ısı direnci gibi özellikleri iyileştirmektir. polimerler; Metaller ve seramiklerle karşılaştırıldığında nispeten zayıf mekanik, termal ve elektriksel özelliklere sahiptir. Bu bağlamda, polimerler gerekli özellikleri yerine getirmek için yeterli değildir. Polimerlerin özelliklerini iyileştirmeye yönelik bazı yaklaşımlar, polimerin lifler, farklı geometrilere sahip dolgu maddeleri (lamel, boru, küresel vb.) veya parçacıklarla güçlendirilmesini içerir [25].

Genel olarak bir polimerin mekanik, termal, elektriksel, optik ve manyetik özellikleri polimer seçiminde etkilidir. Ancak bu özelliklere ek olarak hidrofiliklik/hidrofobiklik, kimyasal kararlılık, biyouyumluluk, optoelektronik özellikler ve kimyasal işlevsellik gibi özellikler de dikkate alınmalıdır [25].

İnorganik yapılar (nanokil, nanometaller, geçiş metali oksitler, metal fosfatlar, silika), parçacığın kimyasal içeriğine, yapısına, boyutuna ve kristalliğine bağlı olarak mekanik ve termal kararlılığın yanı sıra yeni işlevler sunabilmektedir. Bu parçacıklar ayrıca polimere mekanik, termal, elektronik, manyetik, yoğunluk, kırılma indisi gibi ek özellikler verebilir [26]. Bu nedenle nanokompozitler, elektronik, havacılık, otomotiv, askeri teçhizat, güvenlik teçhizatı, optik teçhizat ve koruyucu giysi gibi geniş bir kullanım sahası mevcuttur. Fakat bu kullanımlar, UV direnci, radar adsorpsiyonu, manyetik alan gücü, mekanik dayanım, su direnci, alev geciktirme, çevresel kararlılık, kimyasal direnç ve elektrik iletkenliği gibi özelliklerin sürekli olarak iyileştirilmesini gerektirir. Nanokompozitlerin özellikleri; Bileşenlerin tipine, bileşim oranına, dolgu maddesinin şekline ve boyutuna, dolgu maddesi ile matris arasındaki etkileşime, sentez yöntemine ve polimer matrisin özelliklerine bağlıdır [27-32].

2.5.Polimer Nanokompozit Yapısı ve Sentez Yöntemleri

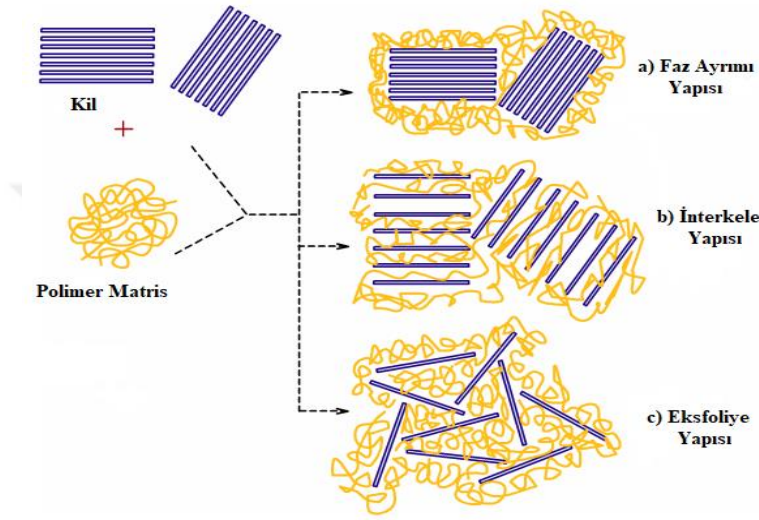
Polimerik nanokompozit yapıları tanımlamak için en yaygın kullanılan nano dolgu maddesi katmanlı silikatlardır. Bu bölümde katmanlı silikatların kullanımına ilişkin örnekler verilmektedir. Her bir silika tabakası ortalama 1 nm kalınlığa sahiptir ve oranları 10 ile 1000 arasında değişmektedir. Çok az miktarda tabakalı silikat polimer

matris içinde homojen bir şekilde dağıldığında, polimer/dolgu etkileşimini sağlayabilecek çok geniş bir yüzey alanı vardır. geleneksel kompozit malzemelerle karşılaştırıldığında. Kullanılan yapıların doğasına ve sentez yöntemine bağlı olarak, katmanlı kil-polimer etkileşimi açısından üç tip kompozit yapı elde edilebilir (Şekil 2.5) [24 , 33].

a. Faz ayrımlı (phase-separated) kompozit yapısı: İnorganik kil ve organik polimer (değiştirilmemiş veya değiştirilmemiş kil) birleştiğinde, polimer molekülleri kil katmanları arasına giremediğinden, katmanlar polimer matrisine ayrılarak topakları oluşturur (Şekil 2.5a). Faz-ayrılmış polimer-kil kompozitlerin özellikleri, alışlagelmiş mikrokompozitler düzeyinde değerlendirilir [33].

b. İnterkele (aralanmış tabakalı) nanokompozit yapısı: Aralanmış yapı, kil tabakaları arasına, sıralanmış durumdaki bir veya daha fazla polimer ağının interkelasyonu ile meydana gelir. Sonuç olarak polimer ve inorganik tabakaların ardışık sıralanmasıyla düzenli çok tabakalı yapı oluşur. İnterkelasyon kil tabakalarının arasındaki mesafenin daha fazla açılmasını sağlar [33, 35] (Şekil 2.5b).

c. **Eksfoliye (delamine) nanokompozit yapısı:** Delamine nanokompozitler, kil tabakalarının birbirinden tam anlamıyla ayrıldığı ve polimer matris içerisinde bağımsız olarak farklı yönlerde dağıtıldığı durum olarak ifade edilmiştir. Bu durumda, polimer zincirlerinin kil katmanlarını ayırdığı mesafe (80–100 Å), katmanlar arasında hala bir düzen varsa, X-ışını kırınımı ile ölçülemez (Şekil 2.5c). Kristal hizalaması yoksa, dolgu maddesinin delamine veya aralanmış tabakasal yapıda olduğu söylenir [36].



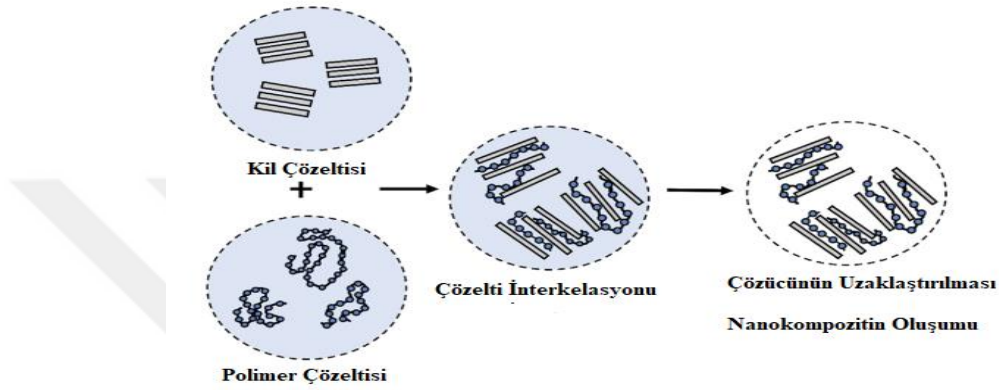
Şekil 2. 5. Kil tabakası ve polimer arasındaki olası kompozit yapıları: a) faz ayrımlı kompozit yapı, b) interkele nanokompozit yapı c) eksfoliye nanokompozit yapı [23]

Geliştirilmiş özelliklere sahip delamine ve aralanmış tabakalı yapıdaki polimer kil nanokompozitlerin üretimi için önemli çabalar sarf edilmiştir. Polimer zincirlerinin kil galerilerine etkili bir şekilde nüfuz etmesi; moleküler ağırlık, zincirler üzerindeki reaktif gruplar, polarite, hidrofobiklik gibi polimer özelliklerine ve değiştirilmiş yapısı, polaritesi ve kilin yük yoğunluğu gibi özelliklere dayanır. Bu sebeple, polimer ve killerden oluşan nanokompozitlerin hazırlanmasında farklı yöntemler kullanılmıştır [37, 38].

Genel anlamda polimer ve kil nanokompozit hazırlama yöntemleri; eriyik harmanlama, eş anlı polimerizasyon ve çözelti interkelyasyonu olarak üç başlıkta incelenebilir:

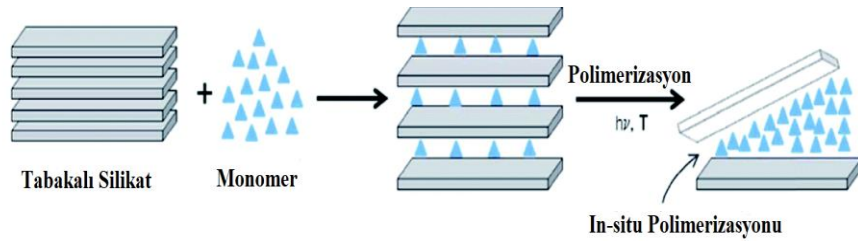
Çözelti interkelyasyonu (“solution intercalation”): Yöntem, polimerlerin veya prepolymerlerin çözölebildiği ve kil katmanlarının, nanotüplerin veya dolgu maddelerinin küresel geometri (nanosilika gibi) kullanılarak şişirilebildiği çözelti

sistemlerinden ileri gelmektedir. İlk olarak, nanokompozitlerin kloroform, toluen, su gibi bir çözücü içinde şişmesine/dağılmasına izin verilir. Buna karşılık, çözünmüş polimerlerin bir çözeltisi ve dolgu maddeleri içeren bir çözelti karıştırıldığında, polimer partikülleri kil tabakaları arasında iç içe geçer ve tabakalar arasında solvent partikülleri ile yer değiştirir [39]. Bir sonraki adımda, interkalasyonlu nanokompozit çözücü çıkarılarak elde edilir (Şekil 2.6).



Şekil 2. 6. Çözelti interkelasyonu yoluyla nanokompozit sentezi [36]

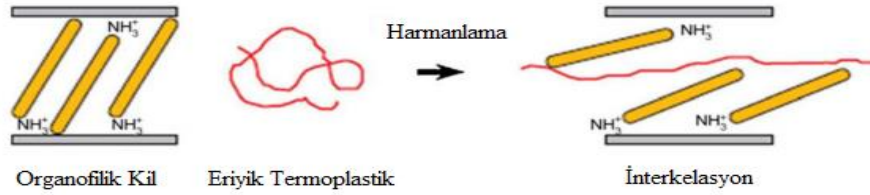
Eş Anlı Polimerizasyon (“in-situ polimerizasyon”): Bu yöntemde, katmanlı, borumsu veya küresel killer sıvı bir monomer çözeltisi veya monomer çözeltisi içinde şişer/dağılır ve bu şekilde kil katmanları arasında bir monomerik kil tabakası ve bir polimer partikülleri tabakası bulunur (Şekil 2.7). Polimerizasyon, monolitik bir bulamaç çözeltisi içinde dağılmış uygun bir başlatıcının termal veya fotoaktif aktivasyonu ile başlatılır [36].



Şekil 2. 7. Eş anlı polimerizasyon yöntemiyle nanokompozit sentezi [36]

Eriyik Harmanlama/İnterkelasyon (“melt Intercalation”): Eriyik harmanlama; nanokillerin erimiş termoplastik polimerlerle harmanlanarak homojen olarak karıştırılması mantığına dayanır (Şekil 2.8). Bu yöntemin eş anlı

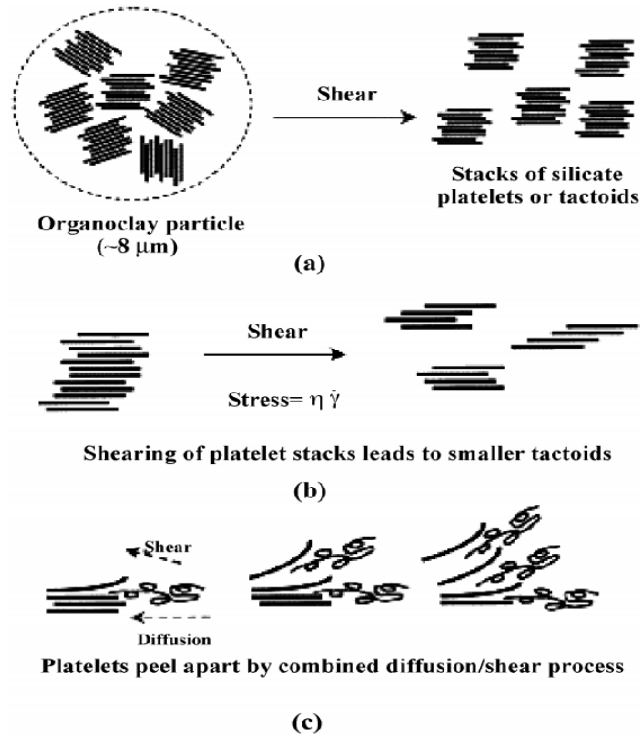
polimerizasyon yöntemlerine ve çözelti interkalasyon yöntemlerine göre önemli avantajları vardır. İlk olarak, eriyik karıştırma işlemi işleminde çevreye zararlı organik çözücüler kullanılmaktadır. Bu işlemin bir diğer avantajı da ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi endüstriyel uygulamalara uygunluğudur. Diğer iki yöntemle kullanılamayan polimer kompozitleri bu yöntem kullanılarak elde edilebilirler [24].



Şekil 2. 8. Eriyik harmanlama yöntemiyle nanokompozit sentezi [36]

Eriyik interkalasyon yöntemi, endüstriyel uygulama için büyük bir potansiyele sahiptir ve son yıllarda endüstriyel bir bakış açısıyla ilgi görmüştür. Nanotabakalar, yaklaşık 8 μm büyüklüğünde yığın halindeki kil agregatlarından oluşur[36]. Dökme karıştırma sırasında uygulanan basınç kil agregatların kırılmasına ve kayma gerilmesi nedeniyle kil agregatların küçülmesine neden olur (Şekil 2.9). Bununla birlikte, tek başına mekanik etki ile dispersiyonun belirli sınırlamaları vardır. Kil tabakasının ayrılarak höyüğü terk etmesi için kil ile polimer arasında bir reaksiyon olması gerekir. Bu durumda, gerekli karıştırma süresi kullanılırsa, tüm kil katmanları katman katman dağıtılabilir.

Çeşitli fiziksel yapılar sahip polimer matrislerde nanoparçacıkları dağıtmak için en yaygın kullanılan ekipman; katı reçineler için çift vidalı ekstrüderler, sıvı reçineler için yüksek kesmeli karıştırıcılar ve üç silindriil öğütücüler ve viskoz reçineler için dahili karıştırıcılar olarak inşa edilebilirler [23].



Şekil 2.9. Tabakalar arası mesafenin kesme kuvveti etkisi ile birbirinden ayrılması mekanizması a) kil aglomerasyonlarının daha küçük yapılara ayrılması b) Taktoidlerin kesme kuvvetiyle parçalanması c) Kil tabakalarının birbiri üzerinden ayrışması ve interkele yapının oluşumu [40]

2.6. Literatür Araştırması

Son yıllarda polimer/kil nanokompozitleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Daha düşük dolgu içeriğine sahip kil nanokompozitler, saf polimerlere kıyasla daha düşük yanıcılık, gelişmiş termal kararlılık, gelişmiş mekanik özellikler ve daha düşük gaz geçirgenliği göstermiştir. Belirtilen malzemenin son özellikleri; sentez yöntemi, dolguların matris içindeki yönü ve dağılımı, dolgu geometrisi, polimer/dolgu etkileşimi vb. birçok faktörle doğrudan ilişkilidir. [41].

Polimer/kil nanokompozit hazırlama yöntemleri arasında maliyet ve çevresel faktörler dikkate alındığında en yaygın kullanılan yöntemler melt-mix ekstrüzyon veya dahili karıştırıcı kullanılan yöntemlerdir. Polimer endüstrisi de ucuz ve çevre dostu bir yöntem olduğu için eriyik harmanlamaya ilgi duymaktadır [41]. Polimer/kil nanokompozitlerin çoğu MMT içeren malzemelerden yapılır. Bu silikat tabakalar doğal olarak agregalar halinde birikme yönelimindedir.

Polimer killerden oluşan nanokompozitlerin gelişmiş özelliklerinin temeli, polimerlerin ve killerin moleküler veya nano ölçekteki güçlü sinerjistik etkisi ile açıklanabilir [19]. Kil, hidrofilik yapısından dolayı pek çok polimerle uyumlu değildir. Bunun için daha önce de belirtildiği gibi, dolgu yüzeyinin su geçirmezlik elde edecek şekilde kimyasal olarak modifiye edilmesi gerekir. Kil tabakaları arasındaki mesafeyi artırmak ve tabakalı bir yapı elde etmek için yüzey aktif maddeler kullanılmalıdır [41]. Kil yüzey modifikasyonunun en yaygın yöntemi, organik amonyum katyonları ile iyon değiştirme reaksiyonudur. Bu parçacıklar kil yüzeyini hidrofobik hale getirmekle kalmaz, aynı zamanda kil tabakaları arasındaki mesafeyi de arttırır. [19].

Organofilik dolgu maddeleri kullanan HIPS nanokompozitleri, literatürde kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.

Timochenco ve çalışma grubu stiren ile nanokilleri bir arada kullanarak kil yapılarının polistiren nanokompozitlerde tutuşabilirlik üzerindeki etkisini araştırmışlardır. İnterkele veya kısmen eksfoliye PS/kil nanokompozitlerinin, PS'nin tutuşma direncini düşürmesine ve yanıcılığı yaklaşık olarak aynı ölçüde azalttığını kanıtlamışlardır [42].

Bagcioglu ve çalışma grubu HIPS/ Org-MMT nanokompoziti, çözelti harmanlama yöntemiyle hazırlayarak nanokompozitlerin tokluğundaki artıştan nanokil yapılarının sorumlu olduğu bulmuşlardır. Ek olarak, nanokompozitin iyileştirilmiş termal ve dinamik mekanik özelliklerinin çok düşük derecede kil yüklemesi ile mümkün olduğunu çalışmalarında aktarmışlardır [43].

Wang ve çalışma grubu TiO₂ nanoparçacıkları kullanarak HIPS matrisli nanokompozit yapılar elde etmişlerdir. HIPS/TiO₂ nanokompozitleri, Escherichia coli ve Staphylococcus aureus üzerinde tatmin edici bir antibakteriyel etkiye sahip olduğunu belirlemişlerdir [44].

Wang ve çalışma grubu, çalışmalarında HIPS/etilen-vinil asetat kopolimeri (EVA)/atık öğütülmüş kauçuk lastik toz(WGRT) kompozitlerine dayalı termoplastik elastomer (TPE) kompozitler üretmek için stiren-bütadien-stireni uyumlaştırıcı olarak kullanmışlardır. Deneysel sonuçlar, SBS'nin HIPS/EVA/WGRT kompozitleri üzerinde iyi bir uyumlaştırma etkisine sahip olduğunu ortaya koymuştur. HIPS/EVA/WGRT kompozitlerine ilave olarak uyumlaştırıcı kullanıldığında çekme

mukavemeti ve kopma noktasındaki uzaması değerlerinde öndemli iyileşmeler belirlemişlerdir. Morfoloji çalışması, SBS ile uyumlu hale getirilen HIPS/EVA/WGRT kompozitlerinde arayüz etkileşiminin güçlü olduğunu ve bunun önemli ölçüde geliştirilmiş mekanik özelliklere katkıda bulunduğunu göstermiştir [45].

Alfarraj ve çalışma grubu, HIPS üzerine yaptıkları çalışmalarda darbe mukavemetinde önemli iyileştirmeler elde etmişlerdir. Ticari bir HIPS kullanılarak; GPPS, kauçuk(polibütadien) ve iki bloklu kopolimer(PS-PB diblok kopolimer) ile harmanlanmış, nihai ürün elde edilmiştir. Elde edilen yeni HIPS ile çıkış noktası olan HIPS kıyaslandığında darbe dayanımının bileşen özelliklerine göre doğrusal bir iyileşmeden bağımsız olarak daha yüksek bir artışa sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Kopma noktasındaki uzama değeri ve darbe mukavemeti ise beklendiği gibi negatif yönlü seyretmiştir. Geleneksel HIPS'in, düşük hızlı testlerde üstün olduğu görülürken geliştirilmiş HIPS kompozitinin Izod gibi yüksek hız testlerinde daha iyi sonuç verdiği görülmüştür [46].

Taşdemir ve çalışma grubu PS'nin SEBS, SIS ve SBR tipi elastomer bazlı malzemenin mekanik, termal ve morfolojik özellikleri üzerindeki etkisi incelemişlerdir. SEBS/HIPS/CaCO₃, SIS/HIPS/CaCO₃ ve SBR/HIPS polimer karışımlarında artan HIPS miktarı ile elastisite modülü, akma mukavemetleri, kopma mukavemeti, sertlik, Izod darbe mukavemeti değerlerinin artış gösterdiğini belirlemişlerdir [47].

Antich ve çalışma grubu kısa liflerle güçlendirilmiş HIPS'in mekanik davranışını incelemişlerdir. Tek eksenli çekme testlerinden, elyaf içeriği ile Young modülünde artan bir eğilim bulunurken, çekme mukavemeti ve kopma anındaki deformasyon azaldığını belirlemişlerdir. Kompozitlerin, düz matrise kıyasla ağırlıkça yaklaşık %10 fiber içeriğine kadar daha yüksek yarı statik kırılma tokluğu değerleri sergilediği yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur [48].

Bu tez çalışmasında literatürden farklı olarak, Org-MMT dolgulu ve EVACO elastomerik uyumlaştırıcı katkılı yeni HIPS üçlü nanokompozitlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen malzemelerin darbe mukavemeti ve mekanik sönümleme performanslarını iyileştirme için EVACO polimeri kullanılmıştır. Kompozitlerin, HIPS/EVACO blendi ve HIPS/Org-MMT ikili kompozitleri ile

karşılaştırılmalı olarak, morfolojik, ısı, statik ve dinamik mekanik özellikleri irdelenmiştir.



3. MALZEMELER ve YÖNTEMLER

3.1. Malzemeler

Eriyik akış indeks (MFI) değeri 2,84 g/10 dk olan, ağırlıkça %8,5 kauçuk bileşen içerikli ve 205,000 g/mol ortama molekül ağırlığına sahip HIPS (BASF Polystrol 2710 PS-1 ticari kodlu) örneği BASF'den temin edildi. Ağırlıkça %28 vinil asetat içeren ve 7 g/10 dk MFI değerine sahip EVACO (PA-440 Repsol) (EVA-ALCUDIA) (İspanya)'dan tedarik edildi. 100 meq/100 g kasyon değişim kapasiteli dimetil dihidrojene kuaterner amonyum içerikli Org-MMT (Nanofil-15) ise Süd-Chemie AG (Almanya)'dan temin edildi. Çizelge 3.1'de kullanılan malzemelerin marka ve özellik bilgileri özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan malzemelerin marka ve özellikleri

Malzeme	Marka	Özellik
HIPS	BASF 2710	8.5 wt % Kauçuk, MFI: 2.84 (10 g/ min), Mw=205,000 g/mol
EVACO	EVA ALCUDIA PA-440 Repsol (Madrid, İspanya)	28 wt % VA, MFI: 15 g/ 10 min, 2.16 kg
Org-MMT	Süd-Chemie AG (Almanya)	100 meq/100 g kasyon değişim kapasiteli «N,N-dimethyl-N,N dioctadecylammonium» katyonu içerir.

3.2. Blend ve Nanokompozitlerinin Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanışı

HIPS/EVACO ikili blend örnekleri, HIPS/EVACO/Org-MMT üçlü ve HIPS/Org-MMT ikili nanokompozit kompaundları tek basamaklı (eş-zamanlı) eriyik harmanlama yöntemi ile üretilmiştir. Eşzamanlı harmanlamanın yapıldığı tek basamaklı üretimde; HIPS, EVACO ve Org-MMT zıt yönlü (counter-rotating) dahili karıştırıcı (Brabender Plastograph-Metgür / Türkiye) içerisinde 190 °C'de 30-80 rpm rotor hızıyla 8 dk süre ile eriyik harmanlandı. Saf HIPS ile birlikte toplam 8 farklı karışım örneği elde edilmiştir.

Sıcak preste (Gülnar Makine-Türkiye) 190  C ve 30 bar basınçta 5 dakika ısıtıldıktan sonra 30 bar basınçta 3 dakika soğutulularak elde edilen nanokompozitlerin kompozisyonları ve nanokompozitlerin bileşimleri  izelge 3.2'de sunulmaktadır.

Çizelge 3. 2. Hazırlanan HIPS/EVACO/Org-MMT nanokompozit kompozisyonları

Malzeme	HIPS (Ağırlıkça %)	EVACO (Ağırlıkça %)	Org-MMT (phr)
HIPSECO	80	20	-
HIPSECO-1M	80	20	1
HIPSECO-3M	80	20	3
HIPSECO-5M	80	20	5
HIPS-1M	100	-	1
HIPS-3M	100	-	3
HIPS-5M	100	-	5

3.3. Blend ve Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Saf Org-MMT ve nanokompozit yapıları içindeki Org-MMT dolgusunun kristal bölgeleri arasındaki uzaklığın  l  lmesi, X-ışını difraktometresi (XRD) (Rigaku D/Max-Ultimate difraktometresi, CuK_  ışınması, $\lambda = 1,54$  A, Rigaku, Tokyo, Japan) cihazı yardımıyla 2  /dakika taramalı ölçüsünde ve 40 mA ve 40 kV parametresi ile çalışıldı.

Sıvı nitrojen içinde öğütülmüş nanokompozit numunelerin yüzey morfolojisi SEM analizi (Philips XL-30 mikroskop, Hollanda) ile incelenmiştir. Ayrıca darbe testi numunelerinin kırılma mekanizmasını belirlemek için kırılan yüzey üzerinde SEM analizi yapılmıştır.

Nanoyapıların Charpy darbe dayanımı, bir Ceast 9050 sarkaç darbe test cihazı (Instron, ABD) ve 5 J çekiç kullanılarak test edilmiştir. Testten önce, test örneğinde 5°de 10x50x1.0 mm³ ölçülerinde 2 mm derinliğinde bir kesi yapılmıştır.

Nanoyapıların dinamik mekanik analizi (DMA); Q800, bir TA Instruments analiz cihazında (TA Instruments, New Castle, ABD) gerçekleştirildi. Analiz için 8,0x 0x1,0 mm³ boyutlarında bir test numunesi kullanıldı. Sürünme testleri bir DMA makinesi (Q800, TA Instruments, New Castle, ABD) ile gerçekleştirilmiş ve aynı büyüklükteki numuneler 5 MPa sabit basınç ve 30°C sabit sıcaklık altında basit bir şekilde 15 dakika yüklenip boşaltılmıştır. Konsol bükme modu. 15 dakika boyunca ücretlendirilir. Testin sonunda sürünme ve kalıcı gerinim değerlerini belirlenmiştir.

Termogravimetrik (TG) analizler inert nitrojen atmosferi altında 10 °C/dak ısıtma hızında ve 50–550 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.



4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Blend ve Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

4.1.1. Org-MMT nanodolgularının XRD analizleri

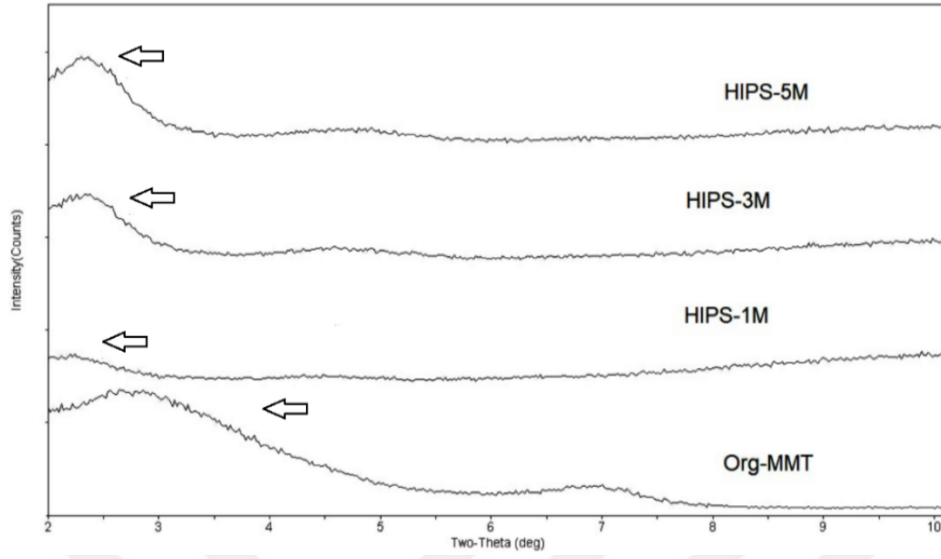
Şekil 4.1’de ve Şekil 4.2’de saf Org-MMT ile birlikte sırasıyla ikili ve üçlü nanokompozit yapıların X-ışını difraktogramları, Çizelge 4.1’de ise XRD analiz sonuçları yer almaktadır.

XRD analiz sonuçlarına göre (Çizelge 4.1) tüm nanokompozitlerde Org-MMT kilinin d açıklığının saf Org-MMT kilinin sahip olduğu d-açıklığı değerinden daha fazla olduğu saptanmıştır. Kil tabakaları arasındaki mesafenin artması ve difraksiyon pikinin daha küçük açı değerlerine kayması (Şekil 4.1 ve 4.2), nanokompozit yapıların interkele nanokompozit yapısına sahip olduğunun göstergesidir [49].

Saf Org-MMT’ye ait $2\theta = 2.86^\circ$ piki d_{001} bazal düzlemine aittir ve 30.86 Å’luk tabakalar arası uzaklık değerine sahiptir. Aynı düzlemde HIPSECO-1M için bu pik; $2\theta = 2.27^\circ$ değerine kaymıştır ve tabakalar arası mesafe 38.72 Å değerini almıştır. 3 ve 5 phr Org-MMT içeren üçlü nanokompozitlerde, d-açıklığı değeri 40.13 Å ile maksimum değere ulaşmıştır. Benzer şekilde HIPS-1M yapısı içinde 2θ açısı 2.20° değerine kaymıştır ve tabakalar arası mesafe 40.09 Å değerini almıştır.

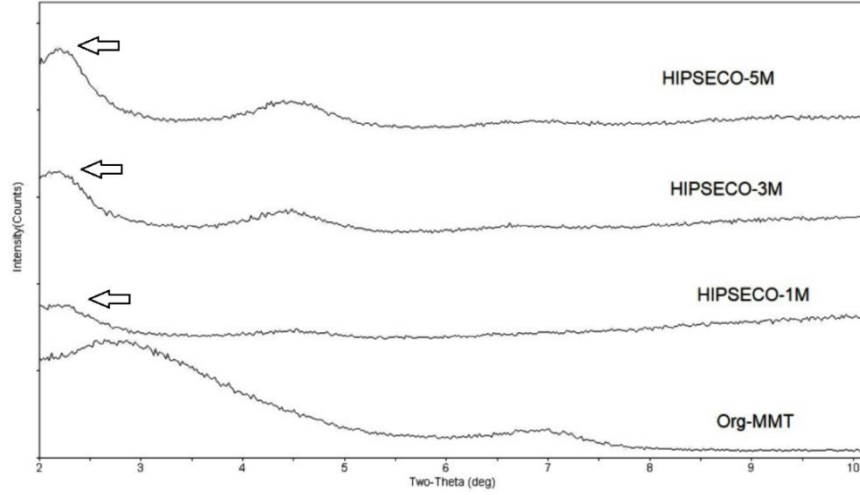
Çizelge 4.1. Saf Org- MMT’nin ve nanompozit yapıları içerisindeki Org-MMT’te ait XRD analiz sonuçları

Malzeme	d_{001} , Å	2θ
Org-MMT (Nanofil 15)	30.86	2.86
HIPSECO-1M	38.72	2.27
HIPSECO-3M	40.13	2.20
HIPSECO-5M	40.13	2.20
HIPS-1M	40.09	2.20
HIPS-3M	37.71	2.34
HIPS-5M	37.40	2.36



Şekil 4.1. Org-MMT ve ikili nanokompozit kompozisyonlarına ait X-Işını difraktogramları

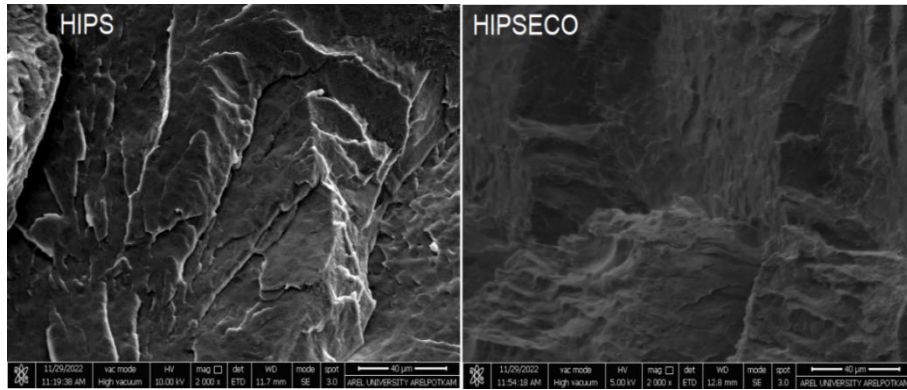
Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1’den görüldüğü üzere ikili nanokompozitlerde Org-MMT miktarı arttıkça (HIPS-3M ve HIPS-5M), difraksiyon piki daha yüksek açılarda görülmüş ve d-açıklığı değeri HIPS-1M kompozitine göre düşmüştür. Bu sonuç, yüksek dolgulama oranlarının neden olduğu dolgu aglomerasyonlarına/agregatlarına bağlanabilir. Diğer yandan, bu dezavantajın EVACO uyumlaştırıcısı kullanımıyla aşıldığı ve tabakalar arası genişlemenin daha çok olduğu nanokompozit yapılarının (HIPSECO-3M ve HIPSECO-5M) elde edildiği görülmüştür. Bunun nedeni olarak, EVACO uyumlaştırıcısının CO fonksiyonlu gruplarının, Org-MMT kiliyle olan etkileşimleri sonucu, kil tabakalarını birbirinden ayırarak, matris içinde daha homojen bir şekilde dağılmalarına neden olduğu gösterilebilir.



Şekil 4.2. Org-MMT ve üçlü nanokompozit kompozisyonlarına ait X-Işını difraktogramları

4.1.2. Blend ve nanokompozitlerin SEM analizleri

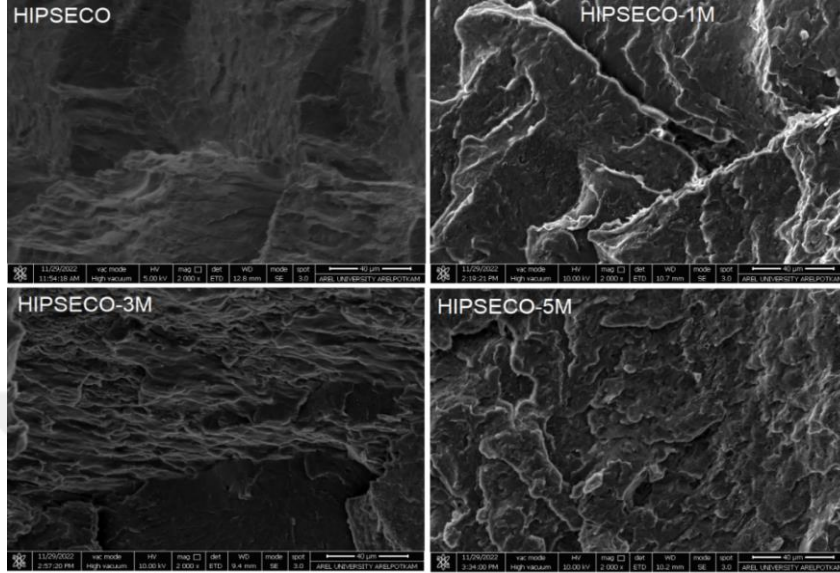
Şekil 4.3 saf HIPS ve HISPECO blend malzemelerinin sıvı azot altında kırılmış yüzeylerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.3’de Saf HIPS polimerine kıyasla, HIPSECO blendinde, daha pürüzlü bir yüzey ve daha küçük çatlakların olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, blend malzemede bulunan EVACO elastomerinin, kırılma enerjisini absorplayarak, çatlak yayılmasını engellediği ve heterojen bir kırık yüzeyine neden olmasına bağlanabilir.



Şekil 4.3. HIPS ve HIPS-EVACO blendinin SEM görüntüleri

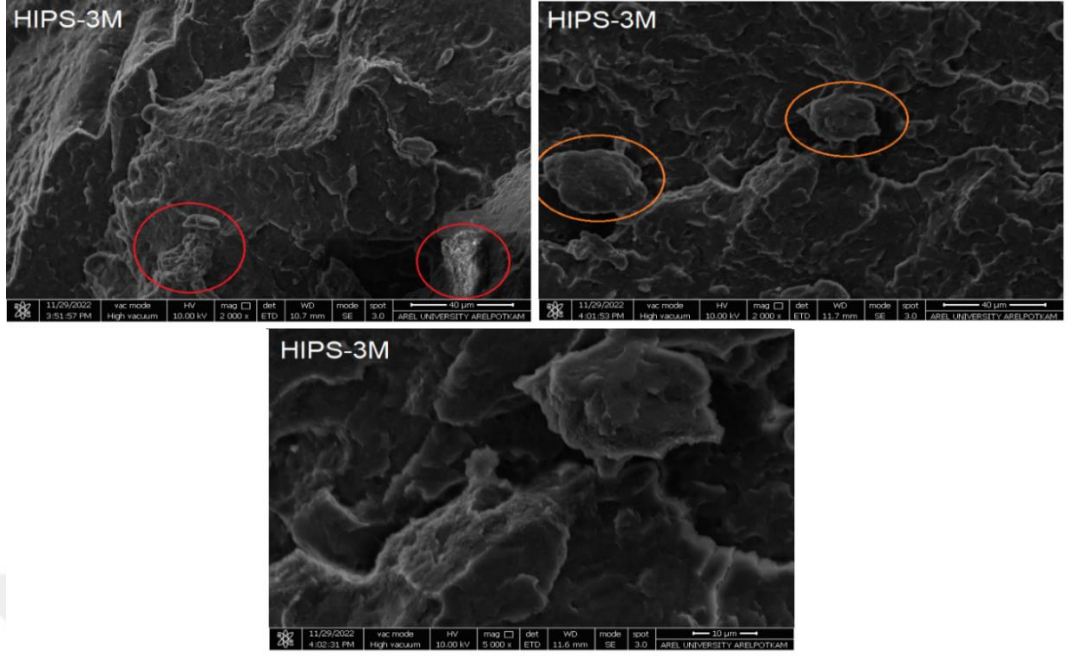
Üçlü nanokompozitler arasında, özellikle 3 phr ve üstünde Org-MMT kullanımı ile daha çok sayıda küçük kırık içeren daha heterojen bir yüzeyi elde edilmiştir (Şekil 4.4). Bu sonucun, 3 ve 5 phr Org-MMT içeren nanokompozitlerin, X-ışını difraktogramlarından da görüldüğü gibi (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2), en yüksek kil

tabakaları arası açıklığa sahip olması nedeniyle polimer molekülleri ile nanokillerin iyi bir etkileşim içinde olduğunu gösteren interkele nanokompozit yapısından kaynaklanması muhtemeldir.

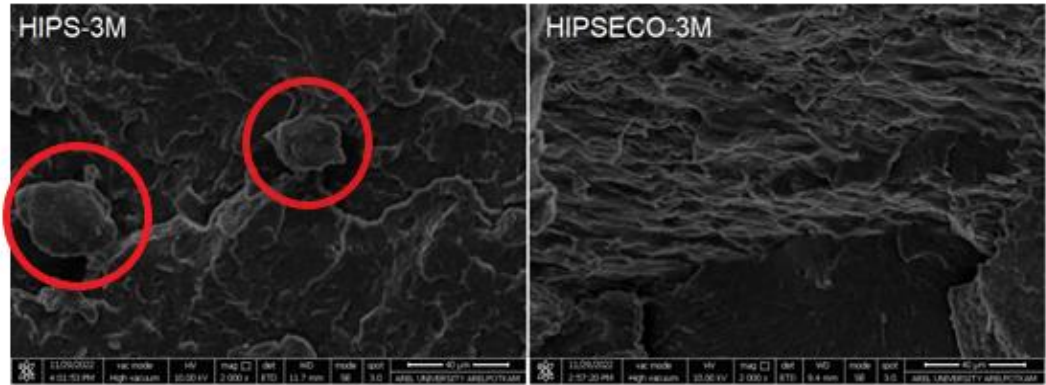


Şekil 4.4. HIPSECO blendi ve üçlü nanakompozit yapılarının SEM görüntüleri

Şekil 4.5, seçilmiş HIPS-3M ikili kompozitinin farklı magnifikasyonlardaki kırık yüzey morfolojilerini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi EVACO uyumlaştırıcısı kullanılmaması, Org-MMT dolgu agregatlarının oluşmasına neden olmaktadır. Şekil 4.6’da ise HIPS-3M ve HIPSECO-3M yapılarının SEM görüntüleri birlikte verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere EVACO elastomerinin yapı içerisine dahil edilmesiyle dolgu agregat/aglomer oluşumunun önüne geçildiği görülmektedir.



Şekil 4.5. HIPS-3M nanokompozitinin farklı magnifikasyonlardaki kırık yüzey SEM görüntüleri



Şekil 4.6. 3 phr oranında Org-MMT kullanılarak hazırlanan ikili ve üçlü nanokompompozitlerin SEM görüntüleri

4.1.3. Blend ve nanokompozitlerin dinamik mekanik analizleri

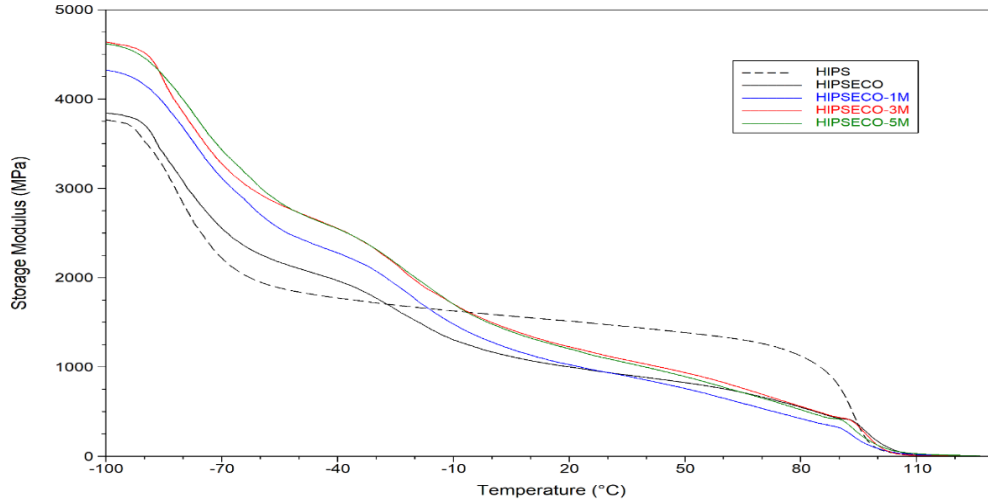
Blend ve nanokompozit yapıları için depolama modülü ve sönümleme parametrelerini ($\tan\delta$) gösteren DMA eğrileri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verilmiştir. DMA analiz sonuçları ise Çizelge 4.2’de sunulmuştur. Bütün nanokompozitlerin düşük sıcaklık bölgesindeki ($-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığı) depolama modülü değerleri, saf HIPS ile karşılaştırıldığında daha yüksek bulunmuştur (Şekil 4.7 ve Çizelge 4.2). Bu durum, HIPS elastomerin PB

fazının, Org-MMT dolgusu ile etkileşmesinden ve polimer moleküllerinin hareketlerinin kısıtlanmasından kaynaklanmış olabilir. Bununla birlikte belirtilen düşük sıcaklık aralıklarında üçlü nanokompozitlerde depolama modülünün nanokil oranı artışı ile arttığı görülmektedir (Çizelge 4.2)

Çizelge 4.2. HIPS, blend ve nanokompozitlerin dinamik mekanik özellikleri

Malzeme	E' ^{-75°C} (MPa)	T _{gPB} (Tan δ _{PB})	T _{gEVA} (Tan δ _{EVA})	E' ^{25°C} (MPa)	Tan δ _{25°C}	T _{gPS} (Tan δ _{PS})
HIPS	2484	-77.71 (0.092)	-	1494	0.024	100.50 (1.247)
HIPSECO	2790	-76.77 (0.077)	-18.09 (0.053)	968.60	0.037	108.93 (1.053)
HIPSECO-1M	3379	-73.40 (0.078)	-15.15 (0.060)	978.90	0.049	106.05 (0.996)
HIPSECO-3M	3541	-76.71 (0.067)	-15.14 (0.056)	1174	0.047	106.38 (1.346)
HIPSECO-5M	3697	-72.72 (0.070)	-13.48 (0.055)	1145	0.049	105.34 (0.844)
HIPS-1M	2970	-76.66 (0.081)	-	1835	0.022	101.88 (1.838)
HIPS-3M	3717	-70.37 (0.078)	-	2022	0.023	97.16 (1.345)
HIPS-5M	3111	-75.33 (0.078)	-	1841	0.026	99.08 (1.420)

Ancak, özellikle 0 °C üzerinde ve oda sıcaklığında (25 °C), kompozitlerin depolama modülü değerleri saf HIPS'e nazaran azalma göstermiştir. Bunun nedeni, bu malzemelerde bulunan EVACO polimerinin yaklaşık -15 °C civarında camı geçiş sıcaklığının olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra camı fazdan kauçuğumsu faza geçen EVA molekülleri modülde düşmeye neden olmuştur denilebilir. Bu sonuç, EVACO içermeyen ikili nanokompozitlerin 25 °C'deki HIPS ve HIPSECO blendine ve nanokompozitlere kıyasla daha yüksek modül değerlerine sahip olmaları ile de uyumludur.

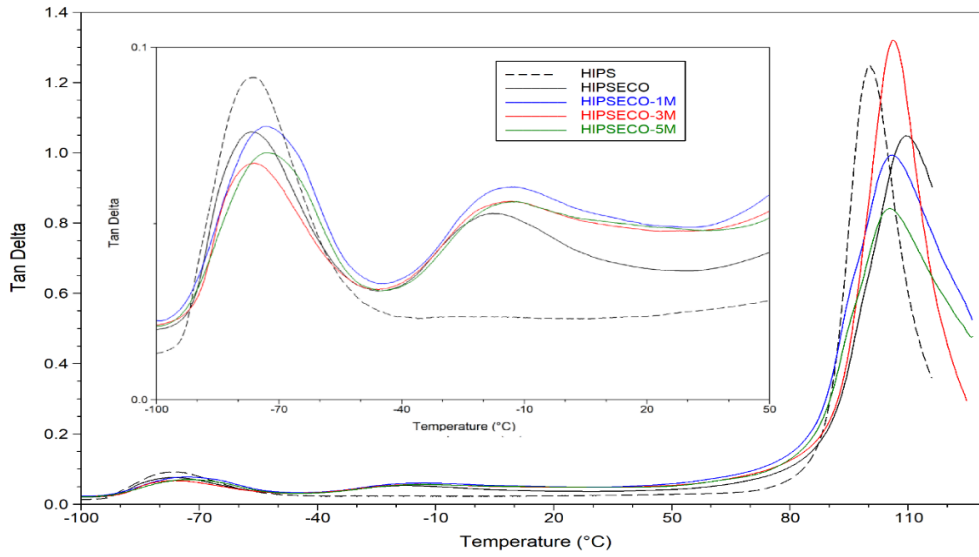


Şekil 4.7. HIPS, blend ve üçlü nanokompozit yapılarının sıcaklık-depolama modülü grafiği

Çizelge 4.2’de 25 °C sıcaklıkta HIPS-3M kompozit yapısının depolama modülü değeri 2022 MPa iken, saf HIPS’in 1494 MPa seviyesinde kaldığı görülmektedir. Elde edilen bu sonuç oda sıcaklığı seviyelerinde uygulama noktasında daha yüksek bir depolama modülü değeri istendiğinde ikili kompozitler arasından HIPS-3M’in doğru tercih olduğunu ortaya koymaktadır. Ancak, bu ikili kompozitlerin modül değerleri daha yüksek olsa da, sönümlleme parametreleri üçlü nanokompozitlere kıyasla çok düşüktür ve saf HIPS ile aynı değerlerdedir. Bu durum ikili kompozitlerin kullanımını titreşim enerjisi gibi dinamik ortamlardaki enerji sönümlleme performansının istendiği uygulamalarda dezaavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır.

Şekil 4.8’de HIPS, HIPSECO blendi ve üçlü nanokompozit yapılarının tanδ değerlerinin sıcaklıkla değişimleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere nanokompozitlerin tanδ değerleri -70 °C ve altındaki sıcaklık bölgesinde, saf HIPS’e göre daha düşüktür. Şekil 4.8 ve Çizelge 4.2’de, özellikle polibütadienin Tg sıcaklık değeri olan -75 °C civarında, saf HIPS’in, nanokompozit yapılara göre çok daha iyi bir sönümlleme performansına sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, HIPSECO blendi ve nanokompozitlerde, saf HIPS e göre HIPS miktarının yani elastomerik sönümleyici PB fazının daha az miktarda bulunması olabilir. Yine bu sıcaklıklarda Org-MMT oranının, özellikle 3 phr ve üzerinde kullanılması ile HIPS ve HIPSECO blendine kıyasla, sönümlleme performansını düşürdüğü görülmüştür. Bu sonuç, bu

sıcaklıkta Org-MMT nin neden olduğu, modül artışı ve Tg artışına bağlanabilir (Çizelge 4.2).

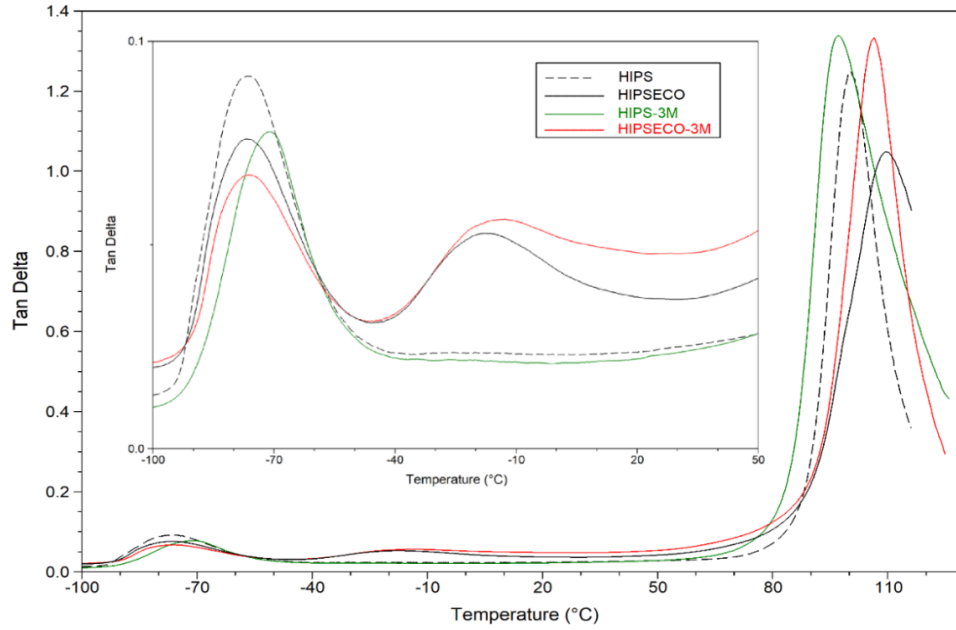


Şekil 4.8. HIPS, blend ve üçlü nanokompozitlerin sıcaklık-tanδ grafiği

Şekil 4.8 ve Çizelge 4.2’de, nanokompozit yapıların saf HIPS’e göre, -50 °C ve +80 °C arasında geniş bir sıcaklık aralığında yüksek oranda bir sönümleme performansına sahip oldukları görülmektedir. Uygulamalara yönelik olarak oda sıcaklığında yapılan kıyaslamalarda, saf HIPS için tanδ değerinin 0.024 iken bu değer HIPSECO-1M, HIPSECO-3M ve HIPSECO-5M için 0.047-0.049 seviyesine çıkmış olduğu, yani üçlü nanokompozitlerin saf HIPS ekıyasla yaklaşık olarak iki kat daha iyi bir performans gösterdiği saptanmıştır. Ayrıca, hazırlanan üçlü nanokompozitlerin hepsi aynı sıcaklıkta, HIPSECO blendinden daha yüksek bir sönümleme parametresine sahiptir. HIPS’in PS fazının Tg değeri olan 100-110 °C civarında ise, HIPSECO-3M nanokompozitinin, HIPS’in ve HIPSECO blendinin sönümleme performanslarına önemli bir alternatif oluşturduğu görülmektedir.

Ayrıca, Şekil 4.9 ve Çizelge 4.2 verilerinde de görüldüğü üzere oda sıcaklığı seviyesinde HIPS-3M ve HIPSECO-3M’in tanδ verileri kıyaslandığında, sırasıyla 0.023 ve 0.047 değerli okunmaktadır. Dolayısıyla oda sıcaklığındaki uygulamalarda nanokompozit yapı içerisinde EVACO kullanımın sönümleme performansını 2 kat arttırdığı kanıtlanmıştır. XRD ve SEM verileri de göz önüne alındığında özellikle HIPSECO-3M’lik nanokompozit yapının diğer nanokompozit yapılara göre uygulama

alanına bağılı olarak, daha iyi bir sönümleme/sertlik-modül dengesi kurarak, optimum kompozisyona sahip bir malzeme olduğu söylenebilir.



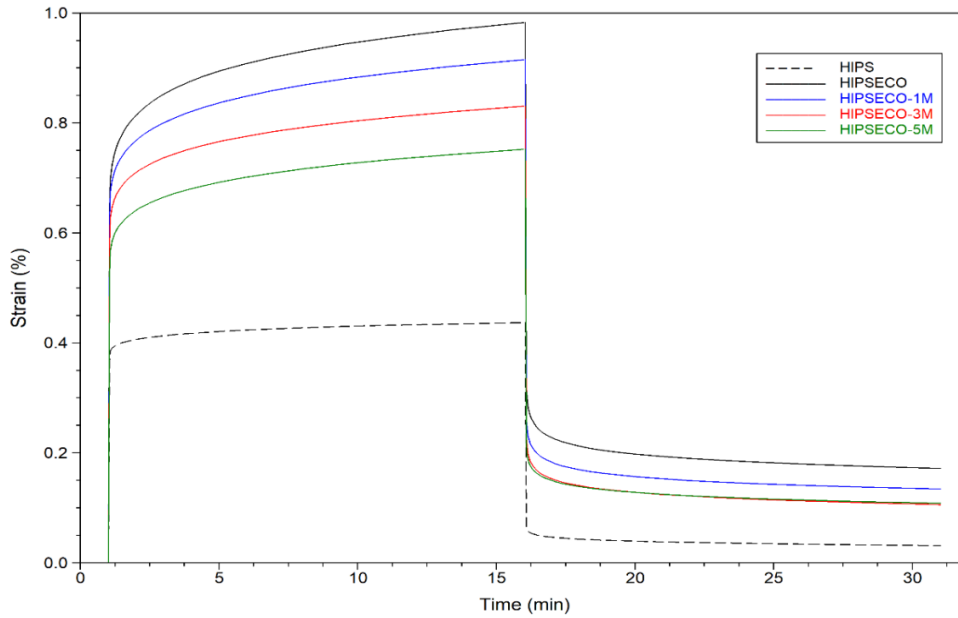
Şekil 4.9. HIPS, HIPSECO, HIPS-3M ve HIPSECO-3M malzemelerinin sıcaklık-tan δ grafiği

4.1.4. Blend ve nanokompozitlerin sünme testi analizleri

HIPS, HIPSECO blendi ve nanokompozitlerin kısa süreli izotermal sünme davranışları 30 °C sıcaklıkta ve 5 MPa sabit gerilim değerinde incelendi. Malzemelere ait sünme gerinimi-zaman eğrileri Şekil 4.10, Şekil 4.11 bu eğrilere ait veriler Çizelge 4.3’da verilmektedir. Üçlü nanokompozitlerin tamamı, saf HIPS ile karşılaştırıldığında daha yüksek sünme gerinimi ve kalıcı deformasyon, ve daha düşük gerinim kazanımı göstermiştir (Şekil 4.10 ve Çizelge 4.3). Bu durum, üçlü nanokompozit sistemlerinde kullanılan elastomerik EVACO polimerinin varlığına dayandırılmıştır. Org-MMT kili kullanım oranı arttıkça, göreceli daha düşük sünme gerinimi ve daha düşük kalıcı deformasyon elde edilmiştir. Özellikle 3 phr ve üzerinde Org-MMT kullanımı ile daha düşük sünme gerinimi ve kalıcı deformasyon ile yüksek oranda deformasyon geri kazanımları (Şekil 4.11) elde edilmiştir ki, bu sonuç bu kompozisyonlarda, Org-MMT kilinin güçlendirici etkisinden kaynaklanan artan elastik karakterin göstergesidir denilebilir.

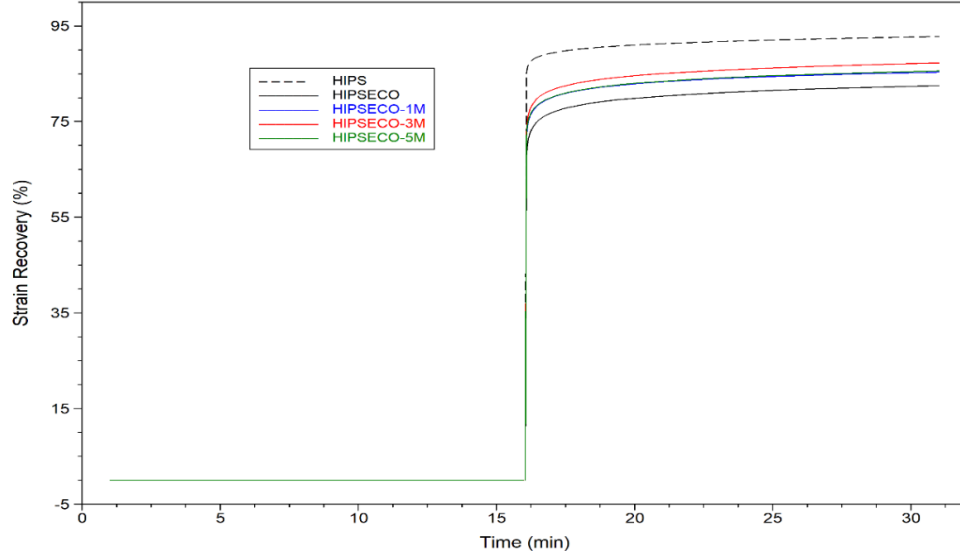
Çizelge 4.3. HIPS, blend ve nanokompozitlerin Sünme testi sonuçları

Malzeme	Sünme Gerinimi (%)	Kalıcı Deformasyon (%)	Gerinim Kazanımı (%)
HIPS	0.437	0.032	92.77
HIPSECO	0.983	0.171	82.52
HIPSECO-1M	0.915	0.134	85.34
HIPSECO-3M	0.830	0.106	87.27
HIPSECO-5M	0.752	0.108	85.59
HIPS-1M	0.387	0.028	92.52
HIPS-3M	0.388	0.035	90.88
HIPS-5M	0.370	0.027	92.71



Şekil 4.10. HIPS, HIPSECO, HIPSECO-MMT nanokompozitlerinin gerinim(%)-zaman grafiği

İkili nanokompozit yapılar ile HIPS arasında kıyaslama yapıldığında ise, ikili nanokompozitlerin sünme gerinimi değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir (Çizelge 4.3). İkili nanokompozitlerde deformasyon geri kazanım oranlarının ise saf HIPS ile yakın değerlerde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.11. HIPS, HIPSECO, HIPSECO-MMT malzemelerinin deformasyon kazanımı (%) zaman grafiği

4.1.5. Blend ve nanokompozitlerin çekme ve darbe testi analizleri

Malzemelerin çekme testi sonuçları Çizelge 4.4’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, EVACO elastomeri elastik modül, çekme mukavemeti ve kopma noktasındaki uzama ile tokluk değerlerini yüksek oranda düşürdüğü görülmektedir. Bu sonuç, birbiri ile uyumsuz olan HIPS ve EVACO polimerlerinin oluşturduğu blend içinde bu polimerler arasındaki arafazda, göreceli daha uzun süreli bir deformasyon olan çekme deformasyonu sırasında ortaya çıkan muhtemel daha büyük kavitelerin oluşmasına bağlanabilir. Bu durumda malzeme yüksek deformasyona gidemeden kırılmaktadır. Bu sonuç en iyi HIPSECO blendinde de kendini göstermektedir. HIPSECO blendine kıyasla, Org-MMT dolgusunun 3 phr ve üzerinde kullanılması ile elastik modül ve çekme mukavemeti değerleri artmış olup, MMT dolgusunun güçlendirici etkisini göstermektedir.

Üçlü nanokompozitler arasında, 3 phr Org-MMT içeren HIPSECO-3M nanokompoziti yüksek bir modül değeri ile beraber daha yüksek bir tokluk değeri ve sergilemiştir. 5 phr kullanımı ile azalan tokluk ve kopma noktasındaki uzama değerleri ise, daha yüksek oranda olması muhtemel kil taktoidlerine/agregatlarına dayandırılabilir.

Diğer yandan, ikili nanokompozitlerde EVACO elastomeri yer almadığından, elastik modül değerleri, üçlü nanokompozitlerden ve saf HIPS den daha yüksek elde edilmiştir (Çizelge 4.4). İkili nanokompozitlerin tokluk değerlerinin de, üçlü nanokompozitler ve HIPSECO blendine kıyasla daha yüksek olması, yukarıda bahsedildiği gibi HIPS ile uyumsuz olan EVACO polimerinin yokluğuna bağlanabilir.

Çizelge 4.4. HIPS blend ve nanokompozitlerin çekme ve darbe testi sonuçları

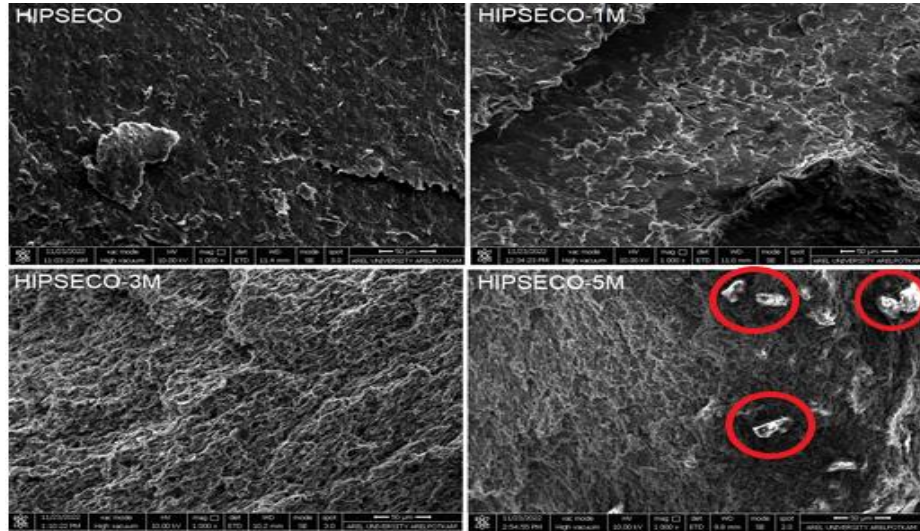
Malzeme	Elastik Modül E (MPa)	Çekme Mukavemeti σ_b (MPa)	Kopma Noktasındaki Uzama (%)	Tokluk W (Nm)	Darbe Mukavemeti (kJ/m ²)
HIPS	602,16±3,70	17,75±0,44	51,44±6,34	4339,77±184,14	4.09±0.28
HIPSECO	349,85±9,42	9,44±0,24	6,56±1,05	324,46±75,69	4.47±0.18
HIPSECO-1M	317,27±0,79	8,70±0,60	3,81±1,02	131,98±68,15	7.79±0.63
HIPSECO-3M	352,02±15,46	9,78±0,10	5,46±0,91	265,51±61,01	7.02±0.87
HIPSECO-5M	352,95±4,41	9,95±0,12	3,50±0,06	127,15±2,28	6.61±0.38
HIPS-1M	642,45±23,09	16,25±1,08	36,24±2,98	3358,29±400,32	3.94±0.40
HIPS-3M	643,02±15,11	13,35±0,44	10,56±1,15	838,97±93,63	3.67±0.28
HIPS-5M	657,05±22,86	14,40±1,23	4,17±0,77	275,60±62,53	3.01±0.66

Çekme deformasyonuna göre daha kısa süreli bir deformasyon içeren darbe testi sonuçları da Çizelge 4.4 de verilmiştir. Sonuçlara göre, HIPSECO blendinin darbe mukavemeti değerinin, saf HIPS e kıyasla az da olsa yüksek olduğu bulunmuştur. Üçlü nanokompozitlerde bu artışın özellikle HIPSECO-1M için yaklaşık 2 kat artarak 7.79±0.63 kJ/m² seviyesine çıktığı görülmektedir. HIPSECO için ise 4.47±0.18 kJ/m² olarak ölçülen değer göz önüne alındığında ise çok küçük miktarda Org-MMT

varlığının dahi darbe mukavemetine ciddi katkı sağladığı görülmektedir. Hazırlanan tüm üçlü nanokompozitlerin darbe mukavemeti değerleri, HIPSECO blendine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Üçlü nanokompozitler arasında HIPSECO-5M nanokompozitindeki daha düşük darbe mukavemeti değeri ise, darbe testi sonrasında kırılan yüzeylerin SEM görüntülerinden (Şekil 4.12) yüksek dolgu oranı kullanımında oluşan matris içindeki dolgu agregat/aglomer oluşumları ile ilişkilendirilebilir.

İkili nanokompozitlerin, üçlü nanokompozitlere kıyasla ve saf HIPS den de daha düşük darbe dayanımı değerleri, bu kompozitlerdeki EVACO elastomerinin yokluğuna bağlanabilir. Aynı zamanda, HIPS-3M nanokompozitinin SEM görüntüsünden görüldüğü gibi (Şekil 4.6), EVACO içermeyen ikili kompozitte büyük nanodolgu agregatlarının varlığı da darbe mukavemeti değerinde düşüşe neden olmuş olabilir.

Gerçekleştirilen mekanik testler sonucunda, üretilen üçlü nanokompozitlerin, göreceli olarak kısa süreli deformasyon testerinde (DMA, darbe) daha iyi bir performans sergiledikleri bulunmuştur. Yukarıda bahsedildiği gibi daha uzun süreli deformasyon olan (long-time deformation) çekme testinde, faz ayrımlı bir morfoloji oluşturan uyumsuz HIPS ve EVACO polimerleri arasındaki arafazda, malzeme çekildikçe daha büyük kaviteelerin oluşması ile daha erken kırılmalar olmaktadır sonucuna varılabilir.



Şekil 4.12. Blend ve üçlü nanokompozitlerin darbe testi sonrasında elde edilen kırık yüzeylerin SEM görüntüleri

4.1.6. Blend ve nanokompozitlerin termogravimetrik analizi

Nanokompozitlerin ısı kararlılıkları termogravimetrik analiz yöntemiyle inert azot atmosferinde 50°C-550°C aralığında incelendi. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de saf HIPS ve üçlü nanokompozitlerin sırasıyla TGA termogramları ve türevsel TGA eğrileri verilmiştir. Çizelge 4.5’de TGA analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.5. Isıl Gravimetrik Analiz sonuçları

Malzeme	Td ₁₀	Td ₅₀	Hız %/dk (Pik Maks Sıcaklık, °C)	Hız %/dk (Pik Maks Sıcaklık, °C)	Kalıntı (%) (550 °C)
HIPS	406.90	436.49	-	2.32 (440.14)	1.32
HIPSECO- 1M	408.59	447.30	0.085 (338.10)	2.37 (448.62)	2.18
HIPSECO- 3M	406.55	452.00	0.098 (335.50)	2.01 (455.02)	3.53
HIPSECO- 5M	401.71	453.92	0.095 (334.04)	1.90 (457.64)	4.34

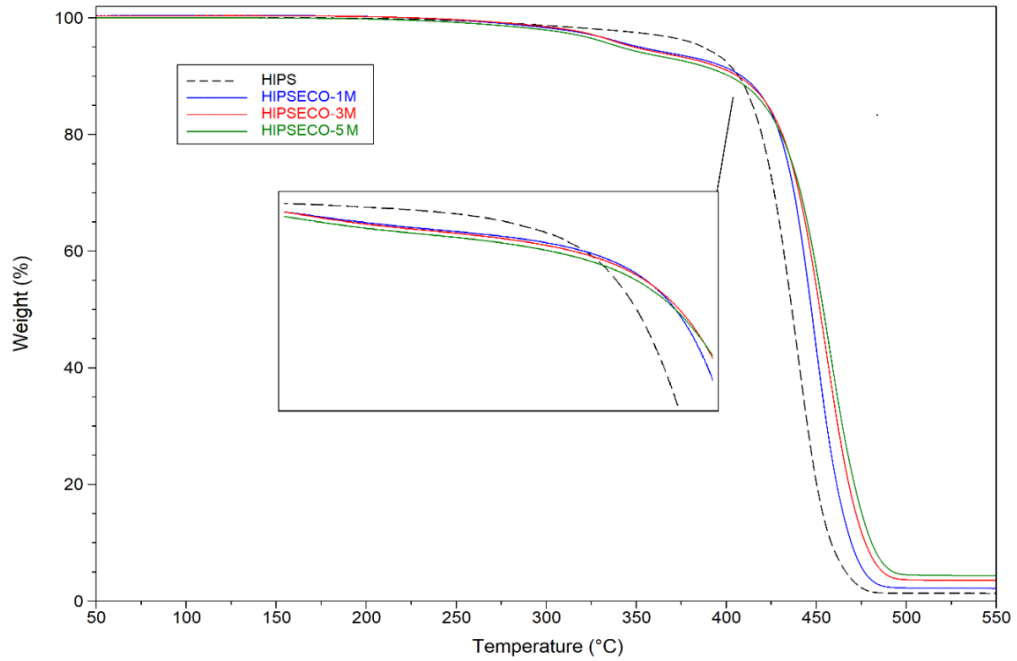
Saf HIPS’nin ağırlığının % 10 nunu kaybettiği sıcaklık (Td₁₀), 406,9°C olarak bulunmuştur. Nanokompozit örneklerinde ise kil kullanım oranının 1,3 ve 5 phr Org-MMT kullanım oranlarına göre sırasıyla 408.59°C, 406.55°C ve 401.71°C değerlerini göstermektedir. Org-MMT miktarının 3 phr ve üzerinde kullanılması ile bozunma başlangıç sıcaklığı (Td₁₀) azalmıştır. Bu sonuç, Org-MMT dolgusunda yer alan ve polimerik olmayan alkil gruplarının daha erken bozunmasından ve yüksek oranda hidrofilik olan kilin adsorpladığı su/nemin uzaklaşmasından kaynaklanabilir.

Diğer yandan, yaklaşık 415 °C den itibaren, nanokompozitlerin saf HIPS e göre, bozunmalarında yavaşlama olduğu görülmektedir (Şekil 4.13). Saf HIPS için ağırlığın %50 sini kaybettiği sıcaklık (Td₅₀) 436.49 °C değerinde görülürken, 1,3 ve 5 phr Org-MMT kullanımlarında bu değer, sırasıyla 447.30 °C, 452.00 °C, 453.92 °C olarak ölçülmüştür ki, ortalama 15 °C kadar olan artış ile nanokompozitlerin ısı kararlılıklarının yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

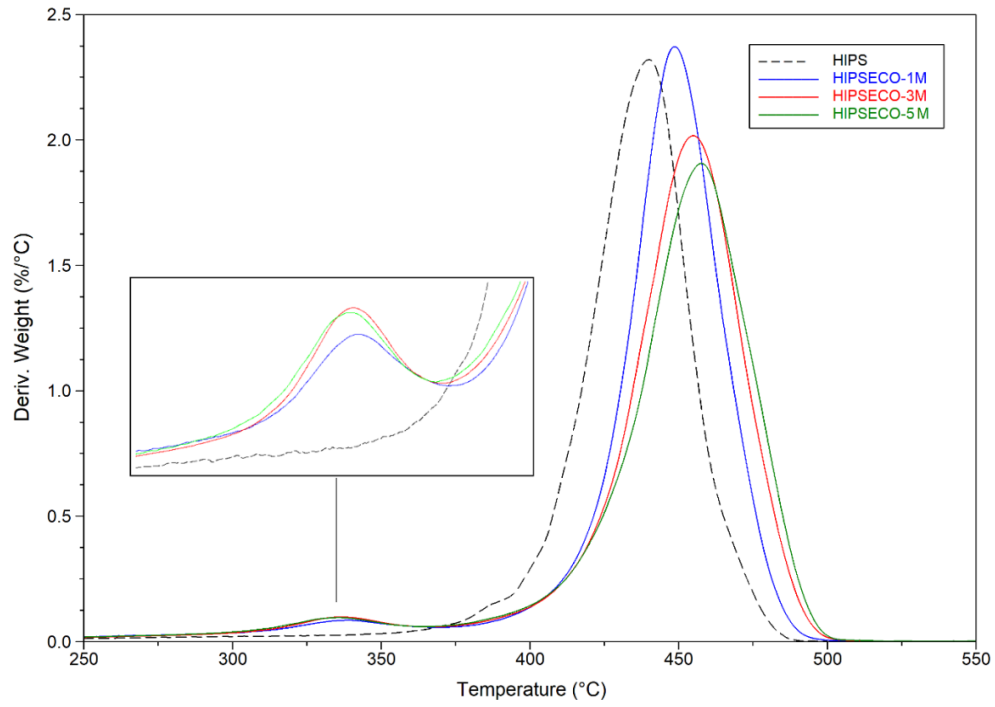
Şekil 4.14’deki türevsel termogram eğrilerinden görüldüğü gibi EVACO içeren nanokompozitler iki basamaklı bozunma sergilemişlerdir. Literatür verilerine göre, EVA polimerlerinin ilk bozunma aralığı yaklaşık 300-350 °C dir. İkinci bozunma

sıcaklık aralığı ise yaklaşık 400-500 °C arasındadır. EVA bazlı bağdaştırıcıların bozunmasının ilk aşamasında, EVA yan grupları uzaklaştırılarak asetik asit ve poli(etilen-ko-asetilen) oluşturulur. (Şekil 4.15) [50]. Asetik asit atmosferi gaz halinde terk ettiğinde, kalan polien blokları ("polien") bir poli(etilen-ko-asetilen) polimeri oluşturur. Poli(etilen-ko-asetilen) polimer moleküllerinin içerdikleri çift bağlarla çapraz bağlı olduğu ve bunun da malzemeyi daha yüksek sıcaklıklarda kararlı hale getirdiği bildirilmiştir [50].

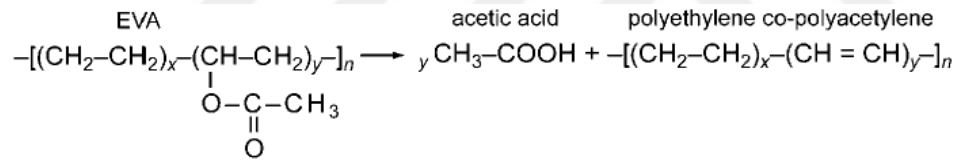
Ayrıca, 400-500 °C arasında gerçekleşen bozunma adımı, üçlü nanokompozitlerin hepsi, en yüksek hızda bozunmanın gerçekleştiği, pik maksimum sıcaklıkları, saf HIPS e göre daha yüksek bulunmuştur. Bu artış, 3 ve 5 phr Org-MMT içeren nanokompozitlerde 15 -17 °C dir. Özellikle, pik maksimum sıcaklıklarındaki, nanokompozitlerin maksimum bozunma hızları ise saf HIPS e kıyasla, 3 ve 5 phr Org-MMT kullanımı ile azalma göstermiştir. Bu sonuç da, nanokompozitlerin, saf HIPS e göre daha yüksek ısı kararlılık sergilediklerini göstermektedir.



Şekil 4.13. HIPS'e ve üçlü nanokompozit yapılara ait TGA termogramları



Şekil 4.14. HIPS'e ve üçlü nanokompozit yapılar türevsel TGA termogramları



Şekil 4.15. Poli(etil vinil asetat)'ın ilk ısıl bozunması adımı ile yan grup ayrılması

[50]

5. SONUÇLAR

Çalışmanın ilk bölümünde, Org-MMT içeren yüksek darbe dayanımına sahip HIPS/EVACO üçlü blend nanokompozitler ve HIPS/Org-MMT ikili nanokompozitler ve HIPS/EVACO blendi, tek basamaklı ve eş zamanlı olarak eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak başarıyla üretildi ve sonuçlar tartışıldı. XRD analizleri saf Org-MMT için 30.86 olan d-açıklığı değerinin, HIPSECO-3M için bu değerin 40.13'e kadar çıktığı belirlenmiştir. İkili nanokompozitlerde, Org-MMT miktarı arttıkça, difraksiyon piki daha yüksek açılara kaymıştır (HIPS-3M ve HIPS-5M). Bu sonuç, yüksek dolgulama oranlarının neden olduğu agregat/aglomer oluşumuna bağlanmıştır. Diğer yandan bu dezavantajın EVACO uyumlaştırıcısı kullanımıyla aşıldığı ve tabakalar arası genişlemenin daha çok olduğu nanokompozit yapılarının (HIPSECO-3M ve HIPSECO-5M) elde edildiği görülmüştür. Bunun nedeni olarak, EVACO uyumlaştırıcısının polar karakterdeki CO grubunun, Org-MMT kiliyle olan etkileşimleri sonucu, kil tabakalarının birbirinden ayrılarak, matris içinde daha homojen bir şekilde dağılması gösterildi. Nanokompozitlerde Org-MMT'lerin interkele yapıya uygun olarak dağılım gösterdiğini SEM görüntüleriyle de desteklenmektedir. SEM görüntülerinde yapı içerisine dahil edilen Org-MMT miktarı artışı ile özellikle 3 phr seviyesi üzerinde önemli agregat oluşumlarını söz konusu olduğu görülmüştür. Bunun sonucu olarak tokluk, kopma noktasındaki uzama ve darbe dayanım değerlerinde azalma gözlemlenmiştir.

DMA testi sonuçlarına göre, bütün nanokompozitlerin düşük sıcaklık bölgesindeki (-100 °C ile -30 °C aralığı) depolama modülü değerleri, saf HIPS ile karşılaştırıldığında daha yüksek bulunmuştur. Bu durum, HIPS elastomerin PB fazının Org-MMT dolgusu ile etkileştiğinin ve polimer moleküllerinin hareketlerinin kısıtlanmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Blend ve üçlü nanokompozit malzemelerinin oda sıcaklığındaki (25 °C) depolama modülü değerleri, saf HIPS'e kıyasla daha düşük seviyelerde bulunmuştur. Bunun nedeni, bu malzemelerde bulunan EVACO polimerinin, yaklaşık -15 °C civarlarında camsı geçiş sıcaklığının olmasından kaynaklanmaktadır. Üçlü nanokompozitlerin, -50 °C ve +80 °C sıcaklık aralığında yapıların saf HIPS'e kıyasla, yüksek derecede bir sönümleme performansına sahip oldukları bulunmuştur. HIPSECO-1M için $\tan\delta$ değerinin (0.049), saf HIPS'in sönümleme değerinden (0.024) yaklaşık olarak %104 daha fazla

olduğu saptanmıştır. Oda sıcaklığında (25 °C) HIPS-3M ve HIPSECO-3M'in tanδ verileri kıyaslandığında sırasıyla 0.023 ve 0.047 değerleri bulunmuştur. Dolayısıyla oda sıcaklığındaki uygulamalarda yapı içerisinde EVACO kullanımının sönümleme performansını 2 kat arttırdığı kanıtlanmıştır.

Çalışmanın son bölümünde, sünme (creep) testi sonuçlarına göre, blend ve üçlü nanokompozitlerin yapıların tamamı, saf HIPS ile karşılaştırıldığında daha yüksek sünme gerinimi ve kalıcı deformasyon göstermiştir. Bu durum beklenildiği gibi yapı içerisine ilave edilen EVACO elastomerik yapı gereğidir. Üçlü nanokompozitlerde Org-MMT kili oranı arttıkça, göreceli daha düşük sünme gerinimi ve daha düşük kalıcı deformasyon elde edilmiştir.

Bu çalışmanın çekme testi sonuçları, 3 ve 5 phr Org-MMT'nin optimal kombinasyonu ile HIPS nanokompozitlerinde darbe dayanımı, çekme dayanımı, modül ve tokluk değerleri arasında bir denge sağlanabileceğini göstermektedir. Bu optimum kompozisyona sahip nanokompozitle, saf HIPS'e göre yaklaşık %71 daha yüksek darbe direnci elde edilmiştir.

Çalışmanın son bölümünde, hazırlanan üçlü nanokompozitlerin daha yüksek Td50, ve kalıntı miktarı ve daha yüksek sıcaklıktaki daha düşük bozunma hızları ile, saf HIPS polimerine kıyasla, yüksek ısı kararlılık sergiledikleri bulunmuştur.

Gelecekte planlanan hedef çalışma, XRD analizi sonuçlarına göre, interkele nanokompozit yapılarının olduğu gösterilen nanokompozit malzemelerin, nano ölçekteki kesitlerinin tamamlayıcı bir teknik olan geçirimli elektron mikrop (TEM) analizlerinin gerçekleştirilmesi olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Kittiwattanakul T, Prasassarakich P, Hinchiranan N, Editors. Preparation of Green High Impact Polystyrene Beads Via Suspension Polymerization. Macromolecular Symposia; 2015: Wiley Online Library.
- [2] Lee Sj, Jeoung Hg, Ahn Kh. Influence of Solvent Contents on The Rubber-Phase Particle Size Distribution of High-Impact Polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*. 003;89(13):3672-9.
- [3] Rovere J, Correa Ca, Grassi Vg, Dal Pizzol Mf. Role of the Rubber Particle and Polybutadiene Cis Content on the Toughness of High Impact Polystyrene. *Journal of Materials Science*. 2008;43(3):952-9.
- [4] S.F. Demircan, “*Fındık Kabuğu Dolgulu Polietilen Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi*,” Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Göztepe, İstanbul, 2009.
- [5] M. Balasubramanian, Composite materials and Processing International Standard Book Number-13: 978-1-4398-8054-8 (Ebook - Pdf) 2014.
- [6] H. Bükim, “*Fındık Kabuğu Dolgulu Polipropilenkompozitlerin Sebs Ve Sebs-G-Ma ile Modifikasyonu*,” Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Göztepe, İstanbul, 2009.
- [7] Lee Sj, Jeoung Hg, Ahn Kh. Influence of Solvent Contents on the Rubber-Phase Particle Size Distribution of High-Impact Polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003;89(13):3672-9.
- [8] Fischer M, Hellmann G. on the Evolution of Phase Patterns During the High-Impact-Modified Polystyrene Process. *Macromolecules*. 1996;29(7):2498-509.
- [9] Supreme Sh 03 High Impact Polystyrene Tecgnical Datasheet, <https://www.supremepetrochem.com/pdf/sh03.pdf> (Erişim Tarihi: 10.12.2022)
- [10] Holden, G., 1986: Elastomers, Thermoplastic. Wiley-Interscience, *Encyclopedia Of Polymer Science and Engineering*. Vol. 5, Pp. 416-430.
- [11] Holden, G., Bishop, E.T., Legge, N.R., 1969: J. *Polymer Sci. C.*, Vol. 26, Pp. 37.
- [12] Ramirez-Vargas E, Navarro-Rodriguez D, Blanqueto- Menchaca A, Et Al. Degradation Effects on the Rheological and Mechanical Properties of Multi-Extruded Blends of İmpact-Modified Polypropylene and Poly (Ethylene-Covinyl Acetate). *Polym Degrad Stab* 2004; 86: 301–307.
- [13] A. M. Henderson, “Ethylene-Vinyl Acetate (Eva) Copolymers: A General Review,” *Ieee Electr. Insul. Mag.*, Vol. 9, No. 1, Pp. 30–38, 1993.
- [14] S. Azizi, E. David, M. F. Fréchette, P. Nguyen-Tri, and C. M. Ouellet-Plamondon, “Electrical and Thermal Conductivity of Ethylene Vinyl Acetate Composite With Graphene and Carbon Black Filler,” *Polym. Test.*, Vol. 72, No. September, Pp. 24–

31, 2018.

- [15] Y. M. Chen, P. Lin, Y. He, J. Q. He, J. Zhang, And X. L. Li, “Fast Quantifying Collision Strength Index Of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Coverings on the Fields Based on Near Infrared Hyperspectral Imaging Techniques,” *Sci. Rep.*, Vol. 6, No. January, Pp. 1–9, 2016.
- [16] M. Liesl, “Ethylene Vinyl Acetate Copolymer,” in *Film Properties of Plastics And Elastomers (Second Edition)*, 2nd Ed., *Plastics Design Library*, 2004, Pp. 129–133.
- [17] H. C. Bidsorkhi, M. Soheilmoghaddam, R. H. Pour, H. Adelnia, and Z. Mohamad, “Mechanical, Thermal and Flammability Properties of Ethylene-Vinyl Acetate (Eva)/Sepiolite Nanocomposites,” *Polym. Test.*, Vol. 37, Pp. 117–122, 2014.
- [18] E. Saldívar-Guerra and E. Vivaldo-Lima, *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. John Wiley & Sons, Inc., 2013.
- [19] Ishak, Z.M., Chow, W., Takeichi, T., 2008: Compatibilizing Effect of Sebs-G-Ma on the Mechanical Properties of Different Types of Ommt Filled Polyamide 6/Polypropylene Nanocomposites. *Composites Part A*, Vol. 39, Pp. 1802-1814.
- [20] Du, M., Guo, B., Liu, M., Jia, D., 2006: Preparation and Characterization of Polypropylene Grafted Halloysite and Their Compatibility Effect to Polypropylene/Halloysite Composite. *Polym. J.* Vol., 38, Pp. 1198.
- [21] Rajagopalan, R., Hiemenz, P.C., 1997: Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd Edition. Vol. 8247, Pp. 8. Marcel Dekker, New-York.
- [22] Chandra, A., Turng, L.-S., Gopalan, P., Rowell, R.M., Gong, S., 2008: Study of Utilizing Thin Polymer Surface Coating on the Nanoparticles for Melt Compounding of Polycarbonate/Alumina Nanocomposites and Their Optical Properties. *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 68, Pp. 768-776.
- [23] Koo, J.H., 2006: Polymer Nanocomposites. *Mcgraw-Hill Professional Pub.* New York, Ny.
- [24] Ray, S.S., Okamoto, M., 2003: Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 28, Pp. 1539-1641.
- [25] Jeon, I.-Y., Baek, J.-B., 2010: Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles. *Materials*, Vol. 3, Pp. 3654-3674.
- [26] Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P., Popall, M., 2005: Applications of Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, Vol. 15, Pp. 3559-3592.
- [27] Aranda, P., Mosqueda, Y., Pérez Cappe, E., Ruiz Hitzky, E., 2003: Electrical Characterization of Poly (Ethylene Oxide) Clay Nanocomposites Prepared by Microwave Irradiation. *J. Polym. Sci.*, Part B: Polym. Phys. Vol. 41, Pp. 3249-3263.

- [28] Armentano, I., Dottori, M., Fortunati, E., Mattioli, S., Kenny, J., 2010: Biodegradable Polymer Matrix Nanocomposites for Tissue Engineering: A Review. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 95, Pp. 2126-2146.
- [29] Cosoli, P., Scocchi, G., Pricl, S., Fermeglia, M., 2008: Many-Scale Molecular Simulation for Abs–Mmt Nanocomposites: Upgrading of Industrial Scraps. *Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 107, Pp. 169-179.
- [30] Ma, H., Xu, Z., Tong, L., Gu, A., Fang, Z., 2006: Studies of Abs-Graft-Maleic Anhydride/Clay Nanocomposites: Morphologies, Thermal Stability and Flammability Properties. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 91, Pp. 2951-2959.
- [31] Pandey, J.K., Reddy, K.R., Kumar, A.P., Singh, R., 2005: An Overview on the Degradability of Polymer Nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 88, Pp. 234-250.
- [32] Wu, J., Lerner, M.M., 1993: Structural, Thermal, and Electrical Characterization of Layered Nanocomposites Derived from Sodium-Montmorillonite and Polyethers. *Chem. Mater.*, Vol. 5, Pp. 835-838.
- [33] Alexandre, M., Dubois, P., 2000: Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of A New Class of Materials. *Mat. Sci. Eng. R.*, Vol. 28, Pp. 1-63.
- [34] Olad, A., 2011: Polymer/Clay Nanocomposites, in *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, Reddy, B. Pp. 113-138, *Intech.*, Rijeka.
- [35] Pavlidou, S., Papaspyrides, C., 2008: A Review on Polymer–Layered Silicate Nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 33, Pp. 1119-1198.
- [36] Gurses, A., 2015: Introduction to Polymer–Clay Nanocomposites, *Crc Press*. Florida, Fl.
- [37] Bacakova, L., Grausova, L., Vacik, J., Kromka, A., Biederman, H., Choukourov, A., 2011: Nanocomposite and Nanostructured Carbon-Based Films as Growth Substrates for Bone Cells, in *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*. Reddy, B., (Ed.), Pp. 371-408. Rijeka.
- [38] Tjong, S.C., 2006: Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites. *Mat. Sci. Eng. R.* Vol. 53, Pp. 73-197.
- [39] Ray, S.S., Bousmina, M., 2005: Biodegradable Polymers and Their Layered Silicate Nanocomposites: in *Greening the 21st Century Materials World*. *Prog. Mater Sci.*, Vol. 50, Pp. 962-1079.
- [40] Fornes, T., Yoon, P., Keskkula, H., Paul, D., 2001: Nylon 6 Nanocomposites: The Effect of Matrix Molecular Weight. *Polymer*, Vol. 42, Pp. 09929-09940.

- [41] Lecouvet, B., Bourbigot, S., Sclavons, M., Bailly, C., 2012: Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polypropylene/Halloysite Nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 97, Pp. 1745-1754.
- [42] Timochenco L., Grassi V., Dal Pizzol M., Costa J., Castellares L., Sayer C., Et Al. Swelling of Organoclays in Styrene. Effect on Flammability in Polystyrene Nanocomposites. *Express Polymer Letters*. 2010;4(8).
- [43] Bagcioglu C., Sen S., Yagci Y., Nugay T., Nugay N. Preparation of Super HIPS Via Nanocomposite Assemblies in the Presence of Toughener-Intercalant. *E-Polymers*. 2008;8(1).
- [44] Wang Z., Li G., Peng H., Zhang Z., Wang X. Study on Novel Antibacterial High-Impact Polystyrene/TiO₂ Nanocomposites. *Journal of Materials Science*. 2005;40(24):6433-8.
- [45] Wang Z., Zhang Y., Du F., Wang X. Thermoplastic Elastomer Based on High Impact Polystyrene/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/Waste Ground Rubber Tire Powder Composites Compatibilized by Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymer. *Materials Chemistry and Physics*. 2012;136(2-3):1124-9.
- [46] Alfarraj A., Nauman EB. Super HIPS: Improved High Impact Polystyrene With Two Sources of Rubber Particles. *Polymer*. 2004;45(25):8435-42.
- [47] Taşdemir M., Uluğ E. Mechanical, Morphological and Thermal Properties of SEBS, SIS and SBR-Type Thermoplastic Elastomers Toughened High Impact Polystyrene. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2012;51(2):164-9.
- [48] Antich P, Vázquez A, Mondragon I, Bernal C. Mechanical Behavior of High Impact Polystyrene Reinforced With Short Sisal Fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006;37(1):139-50.
- [49] Alexandre M., Dubois P. Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2000;28(1-2):1-63.
- [50] Atre, S. V., Enneti, R. K., Park, S. J., German, R. M. 2008. "Master Decomposition Curve Analysis of Ethylene Vinyl Acetate Pyrolysis: Influence of Metal Powders", *Powder Metallurgy*, 51, 368-375.

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Yalova’da tamamladı. 2011 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 2016 yılında mezun oldu. 2017-2020 yılları arasında Benoplast bünyesinde Üretim Mühendisi olarak çalıştı. 2020 yılından beri DYO Boya A.Ş. bünyesinde Boya Üretim Mühendisi olarak çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Sandal T., Tekay E., Şen S., 2022: Production Of HIPS/EVACO/Org-MMT Nanocomposites: Investigation Of Thermal And Mechanical Properties. 2. Uluslararası Malzeme Mühendisliği ve İleri İmalat Teknolojileri Kongresi (IMEAMTC'23), January 12-13, 2023 İstanbul, Turkey (congress presentation).