

T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

PBT/COPE/LDH KOMPOZİTLERİNİN ERİYİK KARIŞTIRMA YÖNTEMİYLE
HAZIRLANMASI, MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hakan KİREZ

195101001

TEZ DANIŞMANI: Doç. Dr. Emre TEKAY

YALOVA
2022

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım “**PBT/COPE/LDH KOMPOZİTLERİNİN ERİYİK KARIŞTIRMA YÖNTEMİYLE HAZIRLANMASI, MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.



Hakan Kirez

ÖNSÖZ

Tez çalışmam ve akademik eğitim süresi boyunca desteğini üzerimden eksik etmeyen kıymetli danışmanım Doç. Dr. Emre Tekay’a saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Deneyim ve tecrübeleriyle her zaman destek olan Sayın Murat Cansever’e teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmamın proses ve laboratuvar analizleri için destek veren Eurotec Mühendislik Plastikleri’ne teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, desteklerini ve güvenlerini her daim hissettiren annem, babam ve tüm aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına desteklerinden dolayı Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2020/YL/0020) teşekkür ederim.

2022

Hakan Kirez
(Polimer Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ŞEKİL LİSTESİ	xi
TABLO LİSTESİ	ix
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	2
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. PBT Genel Özellikleri	3
2.2. PBT Teknik Özellikleri	3
2.3. PBT Uygulama Alanları	5
2.4. Tabakalı Çift Hidroksitler (LDH)	6
2.4.1. LDH yapısı ve genel özellikleri	6
2.4.2. LDH morfolojik özellikleri	8
2.4.2.1. Toz LDH	8
2.4.2.2. Küresel LDH	9
2.4.2.3. Tek boyutlu (1-D) LDH	11
2.4.3. LDH için sentez yöntemleri	12
2.4.3.1. Birlikte çöktürme yöntemi	14
2.4.3.2. Doğrudan iyon değişimi yöntemi	14
2.4.3.3. Yeniden hidrasyon yöntemi	15
2.5. Termoplastik Elastomer	16
2.5.1. Termoplastik kopoliester elastomerler (COPE)	18
2.5.1.1. COPE uygulama alanları	19
2.6. Kompozit Malzemeler	20
2.6.1. Polimer nanokompozitler (PNC)	20
2.7. Polimer Nanokompozitlerin (PNC) Yapısı ve Elde Edilme Yöntemleri	21

2.7.1. Polimer nanokompozitlerin yapısı	21
2.7.2. Polimer nanokompozit üretim yöntemleri.....	24
2.8. Polimer Harmanları (Blendleri)	26
2.9. PBT Harmanları (Blendleri).....	27
2.9.1. PBT/PET harmanları	27
2.9.2. PBT/PC harmanları	28
2.9.3. PBT/Stirenik kopolimer harmanları	28
2.9.4. PBT/Elastomer harmanları	28
2.10. Literatür Araştırması.....	29
3. MALZEMELER VE YÖNTEMLER.....	33
3.1. Malzemeler	33
3.2. PBT, COPE ve LDH Polimer Kompozit ve Harmanların Hazırlanması.....	33
3.3. Kompozit ve Harmanların Karakterizasyonu	35
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	39
4.1. Polimer Kompozit ve Harmanlarının Karakterizasyonu... ..	39
4.1.1. PBT, COPE ve LDH içeren polimer kompozit ve harmanlarının SEM analizi	39
4.1.2. PBT, COPE ve LDH içeren polimer kompozit ve harmanlarının TEM analizi.....	44
4.1.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi.....	45
4.2. Polimer Kompozit ve Harmanlarının Mekanik Özellikleri	51
4.2.1. Çekme testi.....	52
4.2.2. Üç nokta eğme testi	54
4.2.3. Sünme analizi	55
4.3. Darbe Dayanımı ve Shore D Sertlik Değişimi	58
4.4. Polimer Kompozit ve Harmanlarının Yoğunluk Testleri	61
4.5. PBT, COPE ve LDH İçeren Kompozit ve Harmanlarının Isıl Testleri	62
4.5.1. Termogravimetrik analiz	62
4.5.2. UL 94 yanmazlık testleri	70
5. SONUÇLAR	73
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ	87

KISALTMALAR

COPE	: Kopoliester Elastomer
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
LDH	: Tabaklı Çift Hidroksit
PA6	: Poliamid-6
PBT	: Poli (bütilenteraftalat)
PNC	: Polimer Nanokompozit
PPC	: Poli(propilen karbonat)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
T _c	: Kristalizasyon sıcaklığı
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
T _g	: Camı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
T _m	: Erime sıcaklığı
TPE	: Termoplastik Elastomer



TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1. İkili ve üçlü polimer kompozit ve polimer harmanları.	34
Tablo 4.1. PBT, PBT/LDH kompozitleri, PBT/COPE blendleri ve PBT/COPE/LDH kompozitlerine ait DSC hesaplamaları.....	48
Tablo 4.2. Çekme testi verileri.	53
Tablo 4.3. PBT kompozit ve harmanlarına ait sünme deformasyonu verileri.....	58
Tablo 4.4. PBT, PBT/LDH kompozitleri, PBT/COPE harmanları ve PBT/COPE/LDH kompozitlerine ait TGA hesaplamaları.	70
Tablo 4.5. UL-94 Yanmazlık Testi Sınıflandırması.	71
Tablo 4.6. LDH ve COPE ilavesiyle PBT'nin UL94 yanmazlık performansındaki değişim.	72



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. PET, PBT ve PTT'nin kimyasal yapıları.	3
Şekil 2.2. LDH kimyasal yapısı.....	7
Şekil 2.3. Çift tabakalı hidroksitlerin (LDH) şematik gösterimi ve (b) Tipik LDH kristallerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü.....	9
Şekil 2.4. Toz formundaki P-LDH malzemesinin optik mikroskop görüntüsü.....	9
Şekil 2.5. Manyetik Fe ₃ O ₄ çekirdek/LDH kabuk kompozit yapısının sentezi	10
Şekil 2.6. LDH katmanlarının lifli hidrotalsitleri vermesi için olası mekanizma	12
Şekil 2.7. (a) birlikte çökeltme, (b) iyon değişimi, (c) ikame ve (d) yüzey modifikasyonu fonksiyonel LDH nanohibritlerinin sentez stratejileri.....	13
Şekil 2.8. Tek adımlı sentez ile modifiye edilmiş LDH'ye eklenen anyon yapısının şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.9. (a) Kalsinasyon-rehidrasyon işlemi (hafıza etkisi) yoluyla 3-aminopropiltrietoksilanın (APS) MgAl-LDH'nin ara katmanlarına eklenmesi şeması ve (b) misafirler ve rehidrate LDH arasındaki etkileşimler.....	16
Şekil 2.10. Elastomerlerdeki stirenik blok kopolimerlerde, faz ayrımına giden blokların düzenlenmesi	17
Şekil 2.11. COPE kimyasal yapısı	19
Şekil 2.12. Polimer nanokompozit a) Faz ayrımı yapısı b) interkele yapısı c) eksfoliye yapısı.....	22
Şekil 2.13. Polimer-kil nanokompozitlerinin yapısı ve XRD sonuçları ilişkisi	23
Şekil 2.14. Morfolojik dağılımın alev geciktiricilik üzerine etkisi.	24
Şekil 2.15. Eriyik harmanlama yöntemi.....	25
Şekil 2.16. Polimer-kil nanokompozitlerinin çözelti interkelasyonu.....	25
Şekil 2.17. In-situ polimerizasyonu ile nanokompozit sentezi	26
Şekil 3.1. Hidrotalsit (LDH) kimyasal formülü.	33
Şekil 3.2. Enjeksiyon baskısı alınan test numuneleri.	35
Şekil 4.1. LDH dolgusuna ait SEM görüntüsü.....	39
Şekil 4.2. LDH dolgusuna ait EDX element analizi.	40
Şekil 4.3. (a) LDH3, (b) LDH5 ve (c) LDH7 kompozitlerinin SEM görüntüleri.	41
Şekil 4.4. PBT/LDH ikili kompozitlerinde ortalama agregat boyutları.	42
Şekil 4.5. PBT ve PBT/COPE harmanlarının SEM görüntüleri; (a) PBT, (b) COPE5, (c) COPE10 ve (d) COPE15.	43

Şekil 4.6. SEM görüntüleri; (a) COPE5/LDH3 (b) COPE5/LDH5 (c) COPE5/LDH7 (d) COPE10/LDH3 (e) COPE10/LDH5 ve (f) COPE10/LDH7.	44
Şekil 4.7. Farklı magnifikasyonlarda TEM görüntüleri COPE10 (a ve c) ve COPE10/LDH5 (b ve d).	45
Şekil 4.8. DSC’de PBT ve PBT/LDH ikili polimer sistemine ait erime ve kristalizasyon pikleri. (a) PBT, PBT/LDH3-5-7 endotermik erime pikleri ve (b) PBT, PBT/LDH3-5-7 ekzotermik kristalizasyon pikleri.....	47
Şekil 4.9. DSC’de PBT ve PBT/COPE ikili polimer sistemine ait erime ve kristalizasyon pikleri. (a) PBT/COPE5-10-15 endotermik erime pikleri ve (b) PBT, PBT/COPE5-10-15 ekzotermik kristalizasyon pikleri.....	49
Şekil 4.10. DSC’de PBT ve PBT/COPE ikili polimer sistemine ait erime ve kristalizasyon pikleri. (a) PBT/COPE5 ve PBT/COPE5/LDH3-5-7 endotermik erime pikleri ve (b) PBT/COPE5 ve PBT/COPE5/LDH3-5-7 ekzotermik kristalizasyon pikleri.....	50
Şekil 4.11. DSC’de PBT ve PBT/COPE ikili polimer sistemine ait erime ve kristalizasyon pikleri. (a) PBT/COPE10 ve PBT/COPE5/LDH3-5-7 endotermik erime pikleri ve (b) PBT/COPE10 ve PBT/COPE5/LDH3-5-7 ekzotermik kristalizasyon pikleri.....	51
Şekil 4.12. LDH ve COPE ile PBT üç nokta eğme özelliklerindeki değişim; (a) üç nokta eğme mukavemeti ve (b) üç nokta eğme modülü.	55
Şekil 4.13. Kompozit ve blendlere ait sünme testi sonuçları; (a) LDH oranı etkisi, (b) COPE oranı etkisi (c) COPE5 harmanına LDH etkisi, (d) COPE10 harmanına LDH etkisi ve (e) COPE15 harmanına LDH etkisi.	57
Şekil 4.14. PBT, PBT/LDH, PBT/COPE ve PBT/COPE/LDH’a ait 23°C ve -30 °C çentikli izod darbe mukavemeti değerleri.	60
Şekil 4.15. LDH ve COPE oranındaki değişimin PBT Shore D değerine olan etkisi.	61
Şekil 4.16. LDH ve COPE ilavesi sonucu PBT'nin yoğunluk özelliğindeki değişim.	62
Şekil 4.17. LDH’a ait termogravimetrik analiz ısıl bozunma termogramı.....	63
Şekil 4.18. LDH oranının ısıl bozunma üzerine etkisi (a) TGA ve (b) DTG eğrileri.	65
Şekil 4.19. COPE oranının ısıl bozunma üzerine etkisi (a) TGA ve (b) DTG eğrileri.	66
Şekil 4.20. PBT, PBT/COPE5 harmanı ve PBT/COPE5/LDH kompozitlerinin (a) TGA ve (b) DTG eğrileri.	67
Şekil 4.21. PBT, PBT/COPE10 harmanı ve PBT/COPE10/LDH kompozitlerinin (a) TGA ve (b) DTG eğrileri.....	68

Şekil 4.22. PBT/LDH5 kompozitinin ve PBT/COPE/LDH kompozitlerinin (a) TGA ve (b) DTG eğrileri.	69
--	----





ÖZET

Poli(bütilenteraftalat) (PBT); otomotiv, elektrik elektronik, beyaz eşya gibi sektörlerde tercih edilen mühendislik plastiklerinden biridir. Çeşitli dolgu, takviye edici ve katkıların kullanımıyla PBT'nin ısı ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada, PBT polimerine ait ısı ve mekanik özelliklerin, bir tabakalı çift hidroksit (LDH) nano dolgu çeşidi olan hidrotalsit ve kopoliester termoplastik elastomer (COPE) birlikte kullanımıyla geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Farklı oranlarda PBT, LDH ve COPE içeren polimer harmanları ve polimer kompozitleri bir çift vidalı ekstrüder kullanılarak eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Elde edilen malzemelerin morfolojik, ısı ve mekanik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilen morfolojik analizlerde LDH dolgusunun polimer matrisi içerisinde homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir. LDH varlığında, saf PBT'nin çekme ve eğme modülü değerleri ile sünme davranışlarında gelişmeler gözlenirken, COPE kullanımıyla kopmadaki uzama ve izod darbe dirençlerinde iyileşmeler elde edilmiştir. Shore D sertlik değerleri LDH içeren kompozitlerde artarken, COPE içeren harman ve kompozitlerde azalmıştır. DSC analizinde, COPE miktarına bağlı olarak erime entalpileri ve erime sıcaklıkları azalırken, kristalizasyon ve erime sıcaklıklarında LDH oranına bağlı olarak göreceli artışlar gözlenmiştir. Bununla birlikte, LDH'in PBT matris için nükleasyon ajanı etkisi gösterdiği belirlenmiştir.

TGA ile gerçekleştirilen ısı kararlılık analizlerinde, PBT içerisinde COPE kullanıldığında başlangıç bozunma sıcaklıkları artarken, LDH kullanıldığında azalmalar gözlenmiştir. LDH içeren kompozitlerin tamamında, saf PBT ve PBT/COPE harmanlarına göre yanma hızlarında azalmalar elde edilmiştir. Gerçekleştirilen UL 94 yanmazlık testlerinde, saf PBT ve PBT/COPE polimer harmanında kendini söndürebilme davranışı görülmezken, LDH varlığında saf PBT'ye yanmazlık özelliği kazandırılmıştır. Ağırlıkça %3, %5 ve %7 LDH kullanıldığında PBT'nin UL 94 dikey yanmazlık performansı V2 olarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: PBT, LDH, COPE, polimer kompozit, ısı ve mekanik özellikler



ABSTRACT

Poly(butylene terephthalate) (PBT) is one of the preferred engineering plastics in sectors such as automotive, electrical electronics and white goods. Various studies are carried out on the improvement of thermal and mechanical properties of PBT by using various fillers, reinforcements and additives. In this study, it is aimed to improve the thermal and mechanical properties of the PBT polymer by using hydrotalcite which is a type of layered double hydroxides (LDH) nano filler and copolyester thermoplastic elastomer (COPE).

Polymer blends and polymer composites containing different ratios of PBT, LDH and COPE were prepared by melt blending method using a twin screw extruder. The morphological, thermal and mechanical properties of the obtained materials were examined in detail. Morphological analyzes performed by a scanning electron microscope (SEM) showed that the LDH filler was homogeneously dispersed in the polymer matrix. In the presence of LDH, improvements were observed in the tensile and bending modulus values and creep behavior of pure PBT, while enhancements in elongation at break and izod impact resistance were obtained by using COPE. Shore D hardness values increased in composites containing LDH, but decreased in blends and composites containing COPE. In the DSC analysis, while the melting enthalpies and melting temperatures decreased depending on the amount of COPE, relative increases were observed in the crystallization and melting temperatures depending on the LDH ratio. It was determined that LDH acts as a nucleating agent for the PBT matrix. On the other hand, in the thermal stability analyzes performed with TGA, the onset decomposition temperatures increased when COPE was used in PBT, while they decreased when LDH was used. In all of the composites containing LDH, reductions in decomposition rates were obtained compared to pure PBT and PBT/COPE blend.

In the UL 94 flammability tests, no self-extinguishing behavior was observed in the pure PBT and PBT/COPE polymer blend, while in the presence of LDH, the non-flammability feature was gained to the pure PBT. UL 94 vertical flammability performance of PBT in composites containing 3%, 5% and 7% LDH was determined as V2.

Keywords: PBT, LDH, COPE, polymer composite, thermal and mechanical properties



1. GİRİŞ

Polimer esaslı malzemeler son yılların trend ürün grubu haline gelmiştir. Hemen hemen her sektörde (otomotiv, havacılık, ambalaj, medikal, inşaat, elektrik-elektronik ve savunma sanayi gibi) polimer ürünler kullanılmaktadır. Ucuz maliyet, geri dönüştürülebilirlik, hafiflik, üstün yanma direnci, yüksek darbe mukavemeti, çeşitli çözücülere karşı yüksek direnç gibi özellikler polimer malzemelerin tercih edilme sebeplerindendir.

Tek kullanımlık bardaklar, yiyecek&içecek ambalajları, şampuan şişeleri gibi uygulamalar için genel amaçlı plastikler (LDPE, HDPE, PET, PP, PVC ve PS) tercih edilmektedir. Ekstra bir dolgu/takviye malzemesine ihtiyaç duyulmadan bu uygulamalar için plastik ürünler düşük sıcaklıklarda ve uygun maliyetlerde üretilmektedir.

Otomotiv, elektrik-elektronik, havacılık gibi üstün performans özellikleri beklenen uygulamalarda ise mühendislik plastiklerine ihtiyaç vardır. Mühendislik plastikleri, ısıya, kimyasala, darbeye karşı direnç gösterebilen ve alev geciktirme özelliğine sahip polimer malzeme grubudur. Mühendislik plastiklerinin, genel amaçlı kullanım plastiklerinden ayrılmasını sağlayan faktör ise yapılarında en az bir veya iki tane üstün özellik barındırmalarıdır. Buna örnek olarak yanma dayanımı, kimyasallara karşı direnç, çizilme dayanımı verilebilir.

Poli(bütilteraftalat) (PBT), günümüzde yaygın olarak kullanılan mühendislik plastiklerinden bir tanesidir. PBT, mühendislik uygulamalarında kullanılmak üzere enjeksiyon kalıplama gibi geleneksel yöntemlerle şekillendirilebilen yarı kristalin bir mühendislik plastiğidir. PBT, yaklaşık 220-240°C erime sıcaklığına ve ortalama 1,31 g/cm³ yoğunluk değerine sahiptir. Genel özelliklerini ise yüksek boyutsal kararlılık, hava koşullarına karşı yüksek direnç, kimyasallara karşı yüksek direnç, mükemmel ısıl yaşlanma davranışı, sağlamlık şeklinde sıralamak mümkündür.

PBT polimeri, çeşitli elyaf, mineral, alev geciktirici gibi katkı ve dolgu malzemeleriyle takviye edilerek otomotiv, elektrik elektronik başta olmak üzere birçok uygulamada kullanılmaktadır. Otomotiv uygulamalarında kullanımında PBT' de

aranan özellikler yüksek darbe mukavemeti, yüksek ısıl dayanım sıcaklığıyken (HDT) elektrik elektronik uygulamalarında PBT’de beklenen özellikler ise yüksek alev dayanımı (UL94’e göre V0 gibi), üstün GWFI/GWIT performansı ve düşük duman salınımıdır.

1.1. Tezin Amacı

Bu çalışmada, poli(butilenteraftalat) polimerinin ısıl ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için bir çift tabakalı hidroksit (LDH) olan hidrotalsit nano dolgusu ve kopoliester elastomer (COPE) içeren üçlü polimer kompozitlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Hidrotalsit tabakasal yapıya sahip yapısında Mg ve Al bulunduran bir nanodolgu olup, bu çalışmada PBT polimeri için hem yanma geciktirici, hem de mekanik takviye edici olarak kullanımı planlanmıştır. COPE ise termoplastik elastomer ailesinin bir üyesi olup, LDH takviyesi kullanımıyla olası tokluk ve darbe direnci gibi mekanik özellik kayıplarının kompanse edilmesi amacıyla kullanılmıştır.

Bu bağlamda, farklı kompozisyonlara sahip PBT/COPE harmanları, PBT/HNT ikili kompozitleri ve PBT/COPE/LDH üçlü kompozitleri, bir çift vidalı ekstrüder yardımıyla eriyik harmanlama yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen polimer harmanlar ve polimer kompozitlerin morfolojik, ısıl ve mekanik özellik karakterizasyonları neticesinde elde edilen sonuçlar detaylı şekilde incelenerek, saf PBT polimerine ait özelliklerle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Isıl özelliklerin belirlenmesi için DSC analizi ile erime sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı, erime entalpileri, TGA analizi ile ısıl bozunma başlangıç sıcaklığı, ısıl bozunma hızı, kalıntı miktarları, UL94 yanmazlık testi ile dikey pozisyonda alev uygulaması sonucunda yanmazlık performansları belirlenmiştir. Hazırlanan polimer kompozitleri ve harmanlarının morfolojik incelemesi SEM ve TEM görüntüleme teknikleriyle analiz edilmiştir. Mekanik özellik performans analizleri ise; çekme testi, üç nokta eğme testi, sünme testi, darbe dayanım testi ve sertlik ölçümleri vasıtasıyla incelenmiştir. Üretilen malzemelerin mekanik ve ısıl özellikler dışında diğer önemli özellikler olan yoğunluk ve kül testi sonuçları da belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında, ısıl ve mekanik özellikler, morfolojik özelliklerle ilişkilendirilerek değerlendirilmiştir.

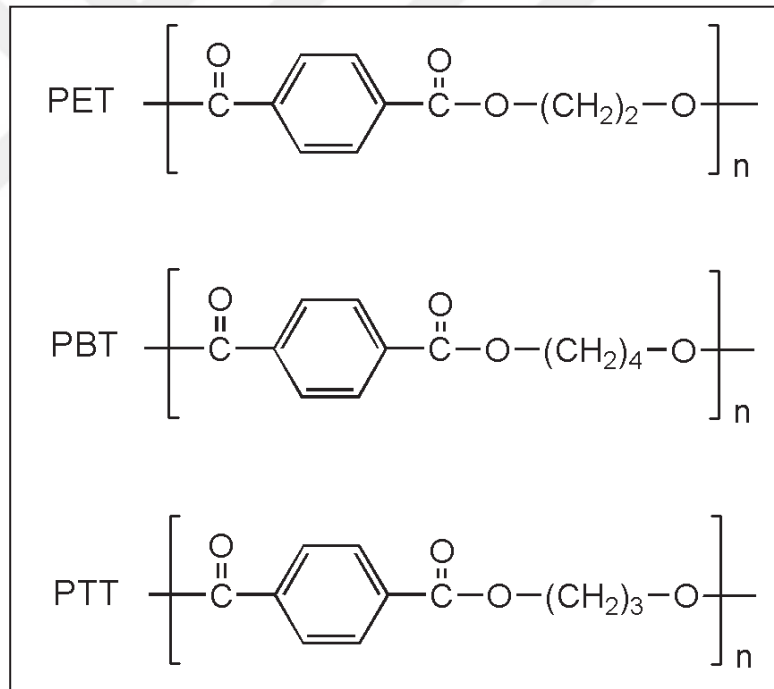
Gerçekleştirilen literatür taraması sonucunda, PBT, COPE ve LDH içeren bir üçlü kompozit çalışmasına rastlanmamıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. PBT Genel Özellikleri

Poli(bütilentereftalat); mühendislik uygulamalarında fiber, film ve döküm formlarında sıklıkla kullanılan ve yarı-kristalin yapıya sahip termoplastik bir polimerdir. PBT polimer zincirinin tekrarlanan birimi $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-)_n$ şeklindedir [1].

Poli(etilen tereftalat) (PET), poli(trimetilentereftalat) (PTT) ve poli(bütilentereftalat) (PBT) tereftalik asitten (TPA) ve farklı diollerden meydana gelen, termoplastikpoliester ailesinin en yaygın kullanılan çeşitleridir [2]. Şekil 2.1’de bu üç farklı poliesterin sahip olduğu kimyasal bağlar ve kimyasal yapılar yer almaktadır.



Şekil 2.1. PET, PBT ve PTT'nin kimyasal yapıları

2.2. PBT Teknik Özellikleri

PBT, 1,4-bütandiol ve dimetiltereftalatın polikondenzasyonu ile üretilen yarı kristal bir polimerdir [3]. Moleküler zincir içindeki tekrarlayan birim birbirinden farklı iki kimyasal yapıdan oluşur. Teraftalat, zincirler arası güçlü moleküler etkileşimler sağlarken, bütilen moleküler zincirin esnekliği ve hareketliliğini sağlamaktadır.

PBT'nin mekanik, dielektrik ve solventlere karşı dayanım gibi özelliklerinin iyileştirilmesi için çeşitli katkılar, dolgular ve takviye ediciler kullanılabilir [3].

PBT'nin 225°C gibi yüksek bir erime sıcaklığına sahip olması p-fenilen grupları tarafından üretilen moleküler sertlikle ilişkilidir [3]. Alifatik hidrokarbonlar, alkol, benzin, deterjanlar, mineral asitler ve yağlara karşı yüksek kimyasal direnç gösterirken alkalilere karşı dayanımları düşüktür. PBT polimer zincirinde, polimere yüksek esneklik ve hızlı kristalizasyon özelliklerini sağlayan dört metilen grubuna sahip 1,4-bütandiol içerir [3, 4]. Bir polimer malzemenin hızlı kristalizasyon özelliği göstermesi enjeksiyon gibi kalıplama süreçlerinde hızlı çevrim süreleri ve daha yüksek üretim miktarlarına ulaşılmasını sağlamaktadır. Kalıplanma adımı kristallenmenin tamamlanması, kalıplanan parçanın daha iyi boyutsal kararlılık göstermesine ve dolayısıyla daha yüksek üretim verimliliğine yol açmaktadır. Çoğu enjeksiyon uygulamasında, hızlı ve yüksek verimlilikte parça üretiminin ticari faydası, dezavantajlarından daha ağır basmaktadır [3, 4].

PBT en hızlı kristallenen poliestere olmasına rağmen, bu özelliği sergileyebilen tek mühendislik plastiği değildir. Poliamit-6 reçinesi de hızlı kristallenme davranışı sergilemektedir. PBT, camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklıklarına göre poliamit-6 (PA6) ile benzer ısı karakteristiki sergilemektedir. Poliamit-6 iyi mekanik dayanım ve kimyasal dayanımı sergilemektedir. PBT ve poliamiti birbirinden ayıran en temel özellik; PBT'nin PA6'ya göre daha az hidrokopik yapıda olması sayesinde çok daha düşük oranlarda nem çekmesidir. Yüksek oranda nem çekilmesine bağlı olarak plastik malzemenin modül ve mukavemet değeri azalırken darbe dirençleri iyileşmektedir. Çevresel faktörlerin etkili olduğu durumlarda PBT'nin düşük nem çekme özelliği sayesinde mekanik özelliklerde ve parça boyutlarında poliamit 6'ya kıyasla çok daha az değişkenlik görülür ve böylelikle daha kararlı plastik ürünlerin elde edilmesi mümkündür [4].

PBT'yi kullanılabilir kılan güçlü özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- ✓ Düşük nem tutma
- ✓ Boyutsal kararlılık
- ✓ Kimyasal dayanım
- ✓ Yüksek ısı dayanımı

- ✓ Kolay işlenebilirlik ve mükemmel akışkanlık
- ✓ Parlak yüzey görünümü ve yüksek aşınma dayanımı.

ABS, polikarbonat ve polistiren gibi amorf polimerler ile kıyaslandığında PBT yarı kristal polimerinin yapısında kristal siferülitlerin bulunması, çok daha iyi solvent dayanımı, daha yüksek mukavemet ve daha yüksek sertlik elde edilmesini sağlamaktadır. PBT’de genel olarak kristalin bölgeler PBT polimer matrisinin %35’ini oluşturmaktadır [5].

2.3. PBT Uygulama Alanları

Mühendislik plastikleri ailesi üyelerinden olan PBT poliester esaslı bir termoplastiktir [6]. PBT; yüksek ısıl dayanım, mükemmel elektriksel yalıtkanlık, kolay işlenebilirlik ve iyi yüzey kalitesi gibi eşsiz özellikleri sebebiyle birçok mühendislik uygulamasında büyük önem taşımaktadır. Bu özellikleri sayesinde PBT’nin otomotiv, elektrik ve paketleme uygulamalarında geniş kullanım imkanına sahiptir [6].

PBT, iyi boyutsal karalığa, termal ve ark direncine sahiptir. Yağlara, greslere ve temizleme sıvılarına karşı dayanıklıdır. Örneğin, yanma geciktirici özelliklerin gerekli olduğu lamba duyları, anahtarlar, devre kesiciler ve motor muhafazalarının üretiminde kullanılır. PBT’nin geliştirilmeye açık özelliklerinden biri aleve maruz bırakıldıktan sonra kendini söndürebilmedir. PBT’nin kolay yanıcı özelliğini iyileştirmek için genellikle sinerjist olarak antimon trioksit ve bromlu alev geciktiriciler kullanılmaktadır. Bununla birlikte, diğer düşük moleküler ağırlıklı bromlu alev geciktirici katkıları da alev geciktirici olarak kullanılabilir [7].

PBT, enjeksiyon kalıplama uygulamalarının dışında, elyaf [8, 9] ve film [10] halinde kullanılabilen plastik uygulamalarında da kullanılabilir. PBT, kimyasallara karşı yüksek dayanım, yüksek ısı direnci, yüksek mekanik özelliklerine ek olarak düşük eriyik viskozitesine ve çok hızlı kristallenebilme özelliğine sahiptir. PBT, iyi soğuk su direnci, mükemmel elektriksel özellikler [10], yüksek parlaklık, iyi doğal kayganlık ve aşınma direnci performansı sergilemektedir. PBT, bazı gıda ile temas

eden uygulamalarda da kullanılmaktadır [4].

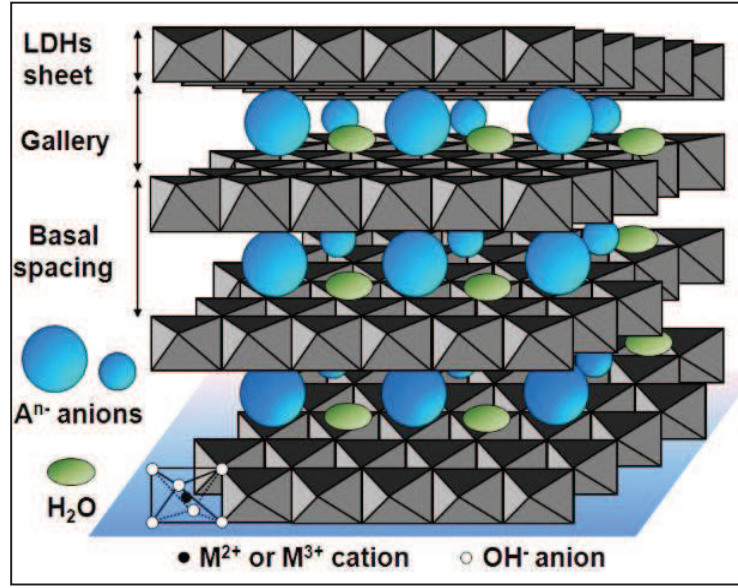
PBT kalıplama prosesinden önce üreticinin tavsiye ettiği parametrelere göre kurutulmalıdır. PBT az miktarda da olsa nem tutma özelliğine sahiptir. PBT, bünyesine tuttuğu nem uzaklaştırılmadan eritme ve şekillendirme işlemine sokulursa, polimer zincirleri üzerinde bulunan ester bağlarının hidrolizi sonucu molekül ağırlığını ve viskozitesini kaybetmeye başlar. Poliesterler zincir bölünmesi sebebiyle PBT aynı zamanda mekanik özelliklerini de kaybeder. Eriyik işlemeyen önce PBT'nin uygun olmayan şartlarda kurutulması sonucunda eriyik viskozite ve molekül ağırlığı kaybı PBT'nin kalıplanmasında karşılaşılan en yaygın problemidir. Bu problemi aşmak için PBT mutlaka ideal kurutma şartlarında kurutulmalıdır [4].

2.4. Tabakalı Çift Hidroksitler (LDH)

2.4.1. LDH yapısı ve genel özellikleri

Tabakalı çift hidroksitler (LDH), anyonik killer sınıfına ait olup yüksek yüzey alanına sahiptir. Yapısında yük dengeleyici anyonlar ve su molekülleri içeren ara katman galerisi ile pozitif yüklü brüsit katmanları bulunur [11]. LDH katmanları Şekil 2.2'de gösterilmektedir [11].

Bu tabakalarda, çift yüklü katyonlardan bazıları üç yüklü katyonlarla yer değiştirdiği için tabaka yüzeyleri artı yük taşımaktadır ve pozitif tabaka yüküne sahip olan inorganik malzemelerdir. Tabakalardaki artı yükler nedeniyle oluşan net pozitif yük, brüsit benzeri katmanlar arasındaki hidratize olmuş bölgedeki anyonların interkasyonunu sayesinde dengelenir. $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$ yapısında bulunan LDH'lar katyonik oktahedral tabakalar ve katmanlar arasında zıt anyonlardan (A^{n-}) meydana gelmektedir. Bu yapı, tabakalar arasında bulunan su molekülleri (nH_2O) arasındaki hidrojen bağları, anyonlar ve tabakalardaki ve tabakalar arasındaki anyonlar arasındaki elektrostatik etkileşimler sayesinde kararlı hale gelir [12].



Şekil 2.2. LDH kimyasal yapısı[11]

Genel olarak incelenen LDH'lar hem iki değerlikli hem de üç değerlikli metal katyonlarını içerir. LDH yapısında Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} veya Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} veya Mn^{3+} katyonları bulunabilir [13]. LDH'nin kimyasal yapısında bulunan metal katyonları dışında yük dengeleyici anyon olarak CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} veya RCO_2^- bulunmaktadır [14, 15]. LDH'lar interkasyon yapısındaki katyonlar ve sahip olduğu su içeriğinden dolayı doğal anyon değiştirici olarak tanımlanabilen kil şeklindeki malzemelerdir. LDH'lar montmorillonit gibi anyonik killerin sahip olduğu tabakasal geometriyi ve brusit ($Mg(OH)_2$) benzeri kimyasal özellikleri bir arada bulundurlar. Hydrotalsit, doğada bulunabilen bir magnezyum alüminyum hidroksikarbonat minerali olup $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ kimyasal formülüne sahip bir LDH çeşididir. LDH partikülleri sentetik olarak 50-300 nm kalınlığında ve aspek oranı 5-10 olacak şekilde üretilabilmektedir [16].

İki boyutlu ve nano yapıli +2 ve +3 yüklü metal katyonu içeren LDH'ler yaygın olarak çalışılmaktadır. +2 yüklü iyon magnezyum (Mg), çinko (Zn) veya nikel (Ni) olabilirken, +3 yüklü olanlar ise alüminyum (Al), demir (Fe) veya galyum (Ga) iyonları olabilmektedir [13]. LDH' a ait $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x(OH)_2] [A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$ kapalı formülündeki x; $M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$ molar oranını temsil etmektedir ve genel olarak 0,2 - 0,33 arasında bir değere sahiptir [14, [15], [17], [18]. A^{n-} anyonları ise başka anyonlarla yer değiştirme özelliğine sahip CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , RCO_2^- gibi çerçeve dışı yük dengeleyici organik veya inorganik bir anyondur. Net pozitif yük, brusit benzeri tabaka arasındaki katmanlarda bulunan anyonlarla dengelenir.

Kuvvetli elektrostatik etkileşimlerle ve kuvvetli hidrojen bağları sayesinde LDH yapısındaki komşu katmanlar birbirini çekmektedir.

Genel olarak LDH tabakaları arasındaki mesafenin 1 nm'den az olması, LDH tabakalarının içine polimer veya monomer moleküllerinin hareketini engeller. LDH tabakalarının yüzeyleri hidrofilik olduğu için hidrofobik polimer molekülleriyle LDH etkileşimi uyumlu değildir. Polimer ve LDH arasındaki uyumsuzluk, LDH tabakalarının polimer matrisi içerisinde homojen olarak dağılmasını (dispersiyon) engellemektedir. Polimer ile LDH uyumunun iyileştirilmesi için galeriler arası mesafenin arttırılması gerekmektedir. Ayrıca hidrofilik özelliğin azaltılması için LDH yapısı uygun anyonlarla modifiye edilmelidir [14], [15], [19].

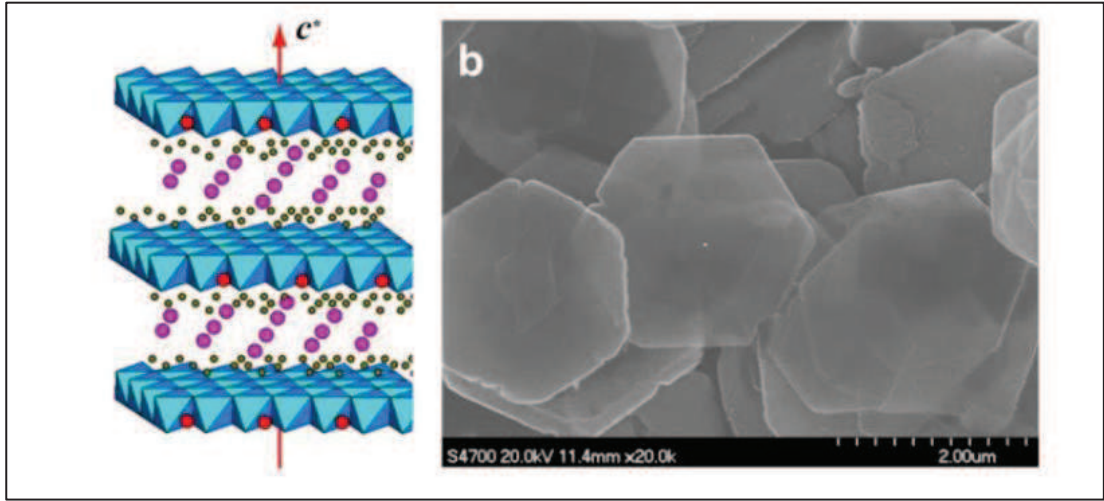
2.4.2. LDH morfolojik özellikleri

Geçmişten günümüze farklı morfolojik yapılara sahip LDH'lar sentetik olarak elde edilmiştir. Morfolojik yapılarına göre LDH'lar toz, kürecikler, nanoboyutlu ve fiber benzeri yapıda üretilmektedir.

2.4.2.1. Toz LDH

Toz LDH'lar brüst benzeri katmanlı yapıdadırlar ve konvansiyonel birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmektedirler. Ürenin yavaş hidrolizi ile indüklenen hidrotermal yöntemle sentezlenen MgAl-LDH mikron boyutlarında altıgen morfolojik yapıya sahiptir [20]. Şekil 2.3' te tabakalı çift hidroksitlerin şematik gösterimi ve LDH kristallerinin SEM görüntüleri verilmektedir [20].

Nano boyutlu kristaller, mikro boyutlu trombositlerden son derece iyi bir şekilde hazırlanabilir. Sodyum hidroksit (NaOH) varlığında metanolde çözülen metal tuzlarından birlikte çöktürme yöntemi ile nano boyutlu koloidal MgAl-LDH partikülleri elde edilmektedir [21]. Bu yaklaşım daha sonra, CoAl-, ZnAl- ve NiAl-LDH gibi Al³⁺ bazlı LDH'leri hazırlamak için genişletildi. Literatürde ayrıca 50-300 nm arasında değişen boyutlara sahip LDH trombositlerinin hızlı bir birlikte çökeltme ve ardından kontrollü hidrotermal işlem ile koloidal MgAl-LDH hazırlandığına dair çalışmalar yer almaktadır [16].



Şekil 2.3. Çift tabakalı hidroksitlerin (LDH) şematik gösterimi ve (b) Tipik LDH kristallerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü[20]

Atık sudan fosforu (P) geri kazanmak için kullanılan katmanlı çift hidroksitler (LDH'ler) son zamanlarda yeni yavaş salınan gübreler olarak önerilmektedir. Burada, toz veya granül gübre olarak P-değişimli Mg-Al LDH'ler kullanılmaktadır. Şekil 2.4'te iki siyah çizgi ile sınırlandırılmış 1 mm'lik ölçekte toz formundaki P-LDH malzemesinin optik mikroskop resimleri yer almaktadır [22].



Şekil 2.4. Toz formundaki P-LDH malzemesinin optik mikroskop görüntüsü [22]

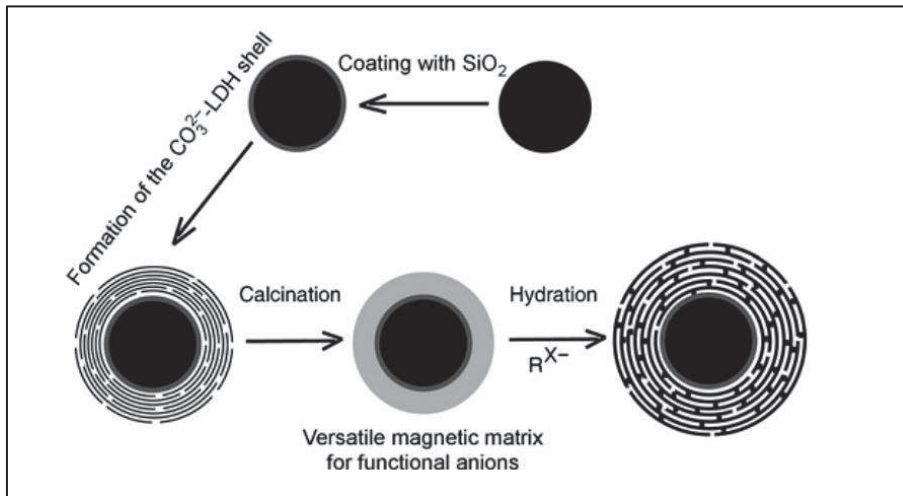
2.4.2.2. Küresel LDH

Küresel yapıldı LDH'lar katalizörler, sorbent maddeler, lityum iyon pili elektrotları ve ilaç taşıyıcı sistemler gibi uygulama alanları bulmuştur. Küresel yapıldı LDH sentez yöntemlerinden birisi yumuşak veya sert şablonları içeren şablon-klavuzlu (template-directed) sentezdir. Yumuşak şablonlar arasında küresel kese sodyum dodesilsülfonat (SDS) tarafından oluşturulmaktadır. Şablon-klavuzlu yöntem ile mikrometre boyutundaki katı rozet şeklinde LDH 150°C gibi yüksek sıcaklıkta üre hidrolizi

yoluyla LDH galerilerinde interkalasyon oluşturan DS anyonlarıyla küresel olarak elde edilmiştir [20].

Mercan benzeri MgAl-LDH katı mikroküre etilen glikol/metanol/dodesil sülfat susuz polar çözücü/yüzey aktif madde sistemi kullanılarak sentezlenmektedir [23]. Şablon olarak polistiren (PS) boncuklar gibi sert çekirdekleri içeren sert şablon yöntemi, nanokabuk yüz yüze yönlendirme ile LDH içi boş kürenin oluşmasını içermektedir. Böyle bir yöntemde, pozitif yüklü kolloidal LDH nanokatmanlar zorunlu olarak hazırlanmakta ve daha sonra LDH kabuk duvarlarını vererek PS lateks [23], karbon [24] ve silika [25] yüzeyinde yapı bloğu olarak biriktirilir veya birleştirilmektedir.

Şekil 2.5'te gösterildiği gibi, yapının merkezini birçok küçük Fe_3O_4 kristalitinden oluşan silika kaplı bir manyetit (Fe_3O_4) çekirdek oluşturmaktadır. Fe_3O_4 çekirdekleri, harici manyetik alanlarla güçlü bir etkileşime sahiptir ve uygun bir manyetik alan altında çözeltiden kolayca ayrılabilir. Yapının dış yüzeyi ise katmanlı çift hidroksitten oluşmaktadır. Geri kazanılabilir anyonik fonksiyonel malzemelerin, bu termal olarak ayrılmış Fe_3O_4 çekirdek/LDH kabuk kompozitinin yeniden yapılandırılması (reconstruction) yoluyla kolayca oluşturulabilmektedir. Bu yapının oluşması için önce Fe_3O_4 çekirdekleri ince bir silika tabakası ile kaplanır, ardından çok tabakalı CO_3^{2-} - LDH kompozit kabuk ile kaplanır. Daha sonra CO_3^{2-} uzaklaştırılması için kalsinasyon işlemi yapılır ve kabuk amorf hale getirilir. Son olarak, LDH yapısı restore edilebilir ve istenen anyonları içeren sulu bir çözeltiye daldırılarak anyonlar LDH galerileri arasına eşzamanlı olarak eklenebilmektedir [25].



Şekil 2.5. Manyetik Fe_3O_4 çekirdek/LDH kabuk kompozit yapısının sentezi[25]

Pozitif yüklü LDH hazırlama gerekliliği, ya hızlı bir birlikte çöktürme ve ardından kontrollü hidrotermal işlemi içeren bir protokol kullanılarak LDH nanoparçacıklarının sentezlenmesiyle ya da formamid içinde Al^{3+} bazlı LDH'lerin delaminasyonu yoluyla LDH nano tabakalarının elde edilmesiyle sağlanmaktadır [20].

Sert şablon yöntemi, şablon yüzeyindeki zengin fonksiyonel grupların olması sayesinde boyut kontrollü içi boş kürelerin kolay hazırlanması, bu yöntemiz yumuşak şablon yaklaşımına göre avantajlıdır [20].

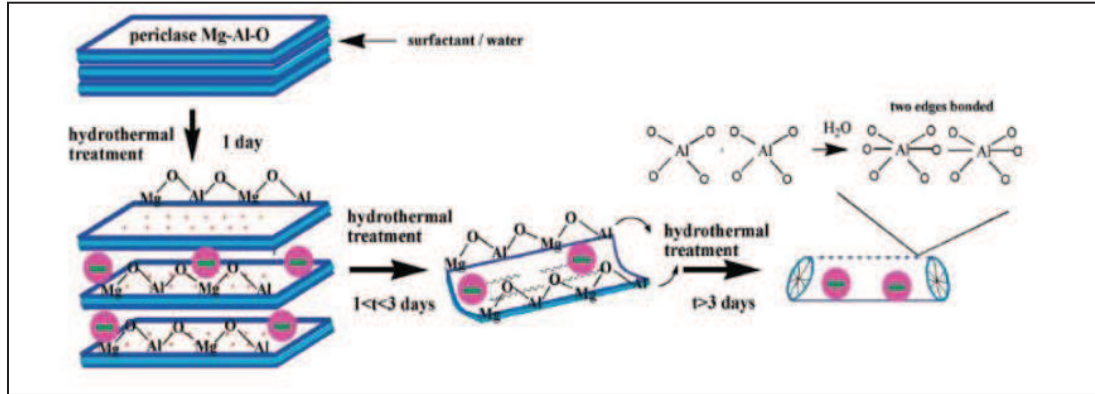
2.4.2.3. Tek boyutlu (1-D) LDH

Tek boyutlu (1-D) LDH yapısı, LDH kristallerinin çekirdeklenerek büyümesi sonucu elde edilmektedir [19]. Hidrotermal koşullar altında kalsinasyon ve yeniden hidroliz yoluyla yüksek yüzey alanına sahip MgAl-LDH sentezlenmektedir [16]. LDH'ların birikme yönüne dik yönde büyüme eğilimi olduğundan mikrobeyutlu tabakaları 1-D yapılara dönüştürmek zordur. Bu tür rijit tabakalar grafen tabakalar gibi rulo haline getirilemezler [20].

Literatürde yer alan birkaç çalışmada, nanobelt ve lifli yapı gibi LDH kristalinin çekirdeklenmesi ve büyümesinin kontrolü yöntemi ile tek boyutlu LDH yapılarının elde edildiği belirtilmektedir. Zhang ve arkadaşları, hidrotermal koşullar altında kalsinasyon ve rehidroliz yöntemi ile yüksek en boy oranına sahip MgAl-LDH'leri sentezledi [19]. Zhao ve arkadaşları, yüksek sıcaklıkta hidrotermal işlem yoluyla MgAl-LDH nanotelleri ve nanoçubuklar ve bir yağ içinde su mikro emülsiyonunda kontrol edilebilir morfolojiye sahip ZnCoFe-LDH nanotelleri hazırladı [20].

Yüzey aktif bir madde yardımı ile (Sodyum dodesil sülfat) (SDS), LDH katmanlarının katlanması yoluyla lifli hidrotalsitler üretilmektedir. Muhtemel mekanizma, karışık oksitlerin ((Mg, Al)-O), SDS çözeltilerinin varlığında hidrotalsitlere özgü katmanlı yapının geri kazanılması ve daha sonra bir LDH katı partikülündeki en dış katmanlarında küçük miktarlarda Al-OH-Al gruplarının oluşumu üzerinden ilerlemektedir. Tabakalı yapıdaki lokal bozukluk sonucu

trombosit benzeri borudan lifli boruya bir değişim olarak önerilmektedir (Şekil 2.6) [26].



Şekil 2.6. LDH katmanlarının lifli hidrotalsitleri vermesi için olası mekanizma [26]

2.4.3. LDH için sentez yöntemleri

LDH'lar, tabakalarının arasında zayıf bağlar bulunmasından dolayı organik ve inorganik anyonları yakalamada hassastır [27].

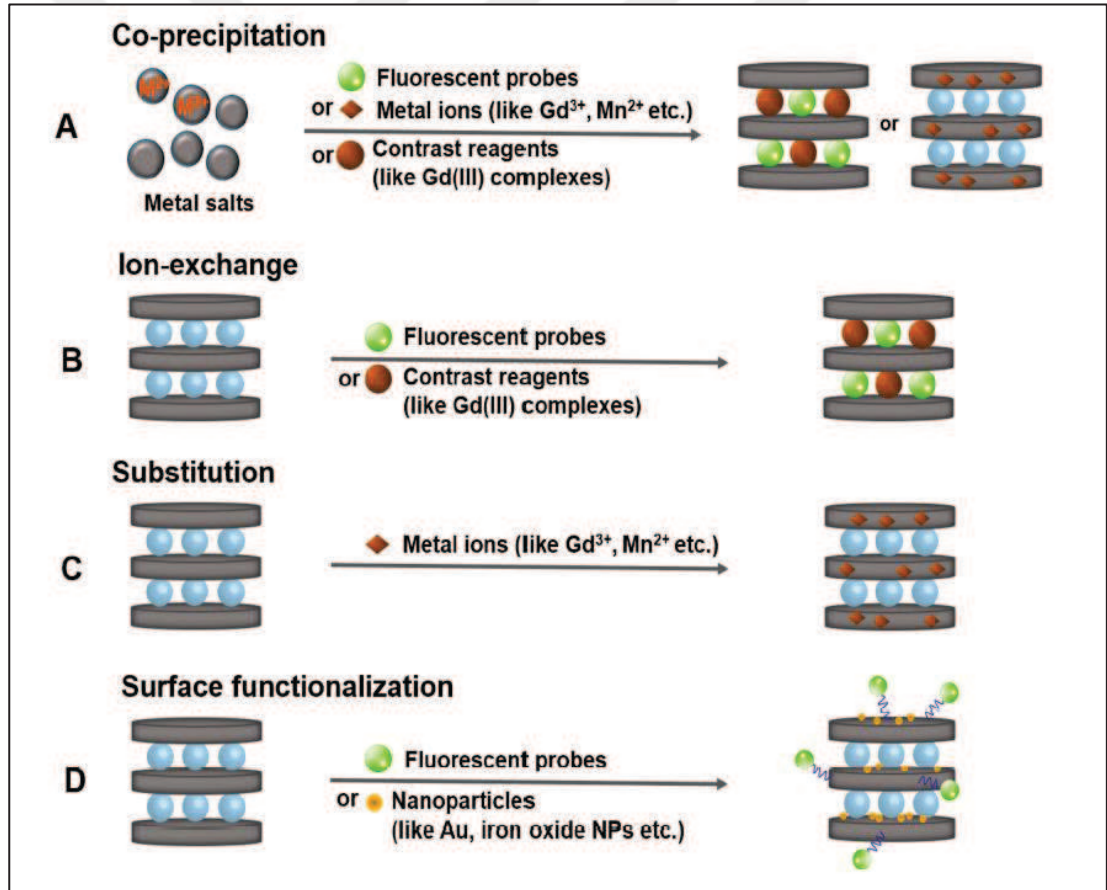
Anyonların, LDH tabakaları arasında interklat oluşturması için üç yöntem vardır.

- Birlikte çöktürme yöntemi
- Doğrudan iyon değişimi yöntemi
- Yeniden hidrasyon yöntemi

Birlikte çöktürme, iyon değişimi, kalsinasyon-yeniden yapılandırma, eksfoliyasyon-yeniden birleştirme yöntemleri gibi hibridizasyon için çeşitli sentez yöntemleri bulunmaktadır. Bu tür interkalatif nanohibritler, birçok farklı kimyasal itici güç (elektrostatik etkileşimler, kısmen koordineli bağlanma, hidrojen bağı ve van der Waals bağları gibi moleküler etkileşimler) tarafından oluşturulabilmektedir [28].

Birlikte çöktürme, biyo-hibrid hazırlamak için kolay ve ekonomik bir yöntemdir (Şekil 2.7.a). Bu reaksiyonda gadolinyum (Gd^{3+}) ve mangan (Mn^{2+}) dahil olmak üzere iki veya daha fazla metal iyonunun karıştırıldığı sulu bir çözelti, nano ölçekli görüntüleme ajanı oluşturmak üzere baz titrasyonu ile hemen çöktürülür. Negatif yüklü işlevselleştirilmiş moleküller, aynı anda katmanlı çift hidroksitlere eklenebilmektedir. İyon değişim reaksiyonunda ise bozulmamış LDH'ler önce değişebilir anyonlarla hazırlanır ve ardından gadopentetik asit (Gd-DTPA) gibi

kontrast arttırıcı maddeler, LDH matrisinin ara katmanında önceden işgal edilmiş olanları ile değiştirilebilmektedir (Şekil 2.7.b). Mangan (Mn^{2+}), disprozyum (Dy^{3+}), bakır (Cu^{2+}), vb. gibi metal iyonlarının LDH katmanlarına ikame edilmesi, LDH'lere dayalı fonksiyonel nanomalzemeler geliştirmek için uygun olan diğer bir yöntemdir (Şekil 2.7.c). Örneğin Mn^{2+} katkılı LDH nanoparçacıklarının sentezi: ilk önce bozulmamış LDH'leri elde etmek için birlikte çöktürme ve ardından konukçu katmanlar üzerinde eşit olarak dağılan Mn^{2+} iyonları ile Mn-LDH oluşturmak için izomorfik ikame olmak üzere iki adımda gerçekleştirilebilir. LDH nanoparçacıklarının yüzey işlevselleştirilmesi, metal iyonlarının etrafında yer alan OH grupları kullanılarak mümkündür ve floresan maddeler veya altın nanoparçacıklar gibi fotofonksiyonel bileşenlerin eklenmesi sonucu bir nano kontrast madde malzemesi olarak kullanılabilir (Şekil 2.7.d) [28].



Şekil 2.7. (a) birlikte çöktürme, (b) iyon değişimi, (c) ikame ve (d) yüzey modifikasyonu fonksiyonel LDH nanohibritlerinin sentez stratejileri[28]

2.4.3.1. Birlikte çöktürme yöntemi

LDH'ler genellikle alkali ortamda inorganik tuzların sabit veya artan pH'da birlikte çöktürülmesiyle sentezlenmektedir. Sentez çözeltisinin aşırı doygunluğu LDH morfolojisi ve parçacık boyutu dağılımını etkilemektedir. Çözeltinin aşırı doygunluğu fiziksel (buharlaşıma) veya kimyasal (pH değişimi) yöntemlerle elde edilmektedir. LDH'lerin hazırlanması için genellikle pH değişimi yöntemi kullanılmaktadır. pH değerinin çok düşük olması farklı metal iyonlarının çökmesini olumsuz etkilerken, pH'ın çok yüksek olması bir veya daha fazla metal iyonunun çözünmesine yol açabilmektedir. Birlikte çöktürme yönteminde dikkat edilmesi gereken diğer nokta ise LDH'lerin çöktürülmesi için gereken pH değerinin, en çözünür metal hidroksitin çökme pH değerine eşit olmamasıdır [27].

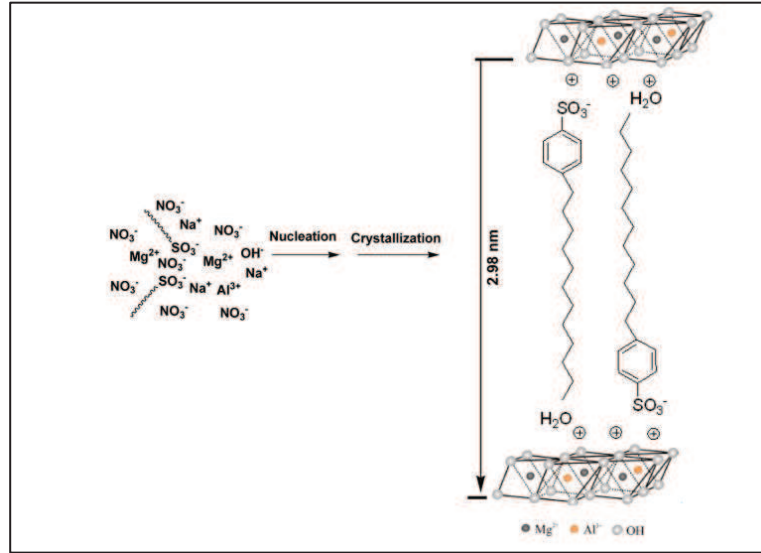
LDH yapısındaki kristallik özelliği çöktürme anındaki doygunluk seviyesinden etkilenmektedir. Yüksek doygunlukta çöktürme ile daha düşük oranda kristal özellik elde edilirken, düşük doygunlukta çöktürme ile daha yüksek kristal özellik elde edilmektedir. Bunun nedeni ise çözelti pH'ının sentez sırasında değişiklik göstermesi olarak belirtilmektedir [15].

2.4.3.2. Doğrudan iyon değişimi yöntemi

Doğrudan iyon değişimi yöntemiyle LDH sentezlenmesi için istenilen anyonun derişik çözeltisi içinde karıştırılmaktadır. Organo-LDH hazırlamak için tek adımlı sentez yöntemi ile organik bir değiştirici olarak yaygın şekilde kullanılan ve yüzey aktif madde olan sodyum dodesilbenzensülfonat (DBS) tercih edilebilmektedir [28].

NO_3^- , CO_3^{2-} ve Cl^- gibi diğer anyonların varlığından bağımsız olarak yüksek kristallliği muhafaza eden yüzey aktif madde ile yüksek derecede bir interkelasyon elde edilebilmektedir. Bunun için ortamın pH'ının kontrol edilmesinin dışında başka bir önlem almaya gerek yoktur.

Şekil 2.8'de tek adımlı sentez ile modifiye edilmiş LDH ara katmanında yüzey aktif madde anyonlarının tek katmanlı bir düzende olduğu görülmektedir [29].

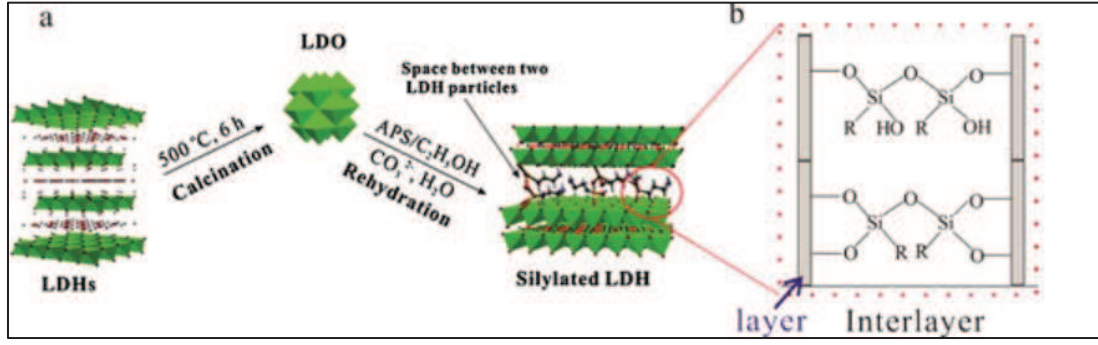


Şekil 2.8. Tek adımlı sentez ile modifiye edilmiş LDH'ye eklenen anyon yapısının şematik gösterimi [29]

2.4.3.3. Yeniden hidrasyon yöntemi

Yeniden hidrasyon yönteminde, LDH'ler istenen anyonun çözeltisine eklenmektedir. $68 \pm 3^\circ\text{C}$ ' de 100 ml suya 0,1 mol organik asit ve stokiometrik miktarda sodyum hidroksit ilave edilerek bu yöntem ile LDH sentezi mümkündür. Çeşitli çözeltilerin pH değerleri 10-11,5 arasındadır. Bu değerler asit ilave edilerek yavaş yavaş 4,5'a düşürülmüştür. İnterkele MgAl LDH sentezinde, yüzeyde adsorbe edilmiş olan karboksilik asidi uzaklaştırmak için kurutma adımından önce LDH'in aseton ile yıkanması gerekmektedir [30].

Şekil 2.9'da gösterildiği gibi, LDH'lerin 500°C 'de 6 saat kalsine edilmesi sonucu karışık metal oksitler (LDO) elde edilmektedir. Silillenmiş LDH (LDO-Si) sentezlenmesi için yaklaşık 1.0 g LDO ile yaklaşık 0,015 mol Na_2CO_3 içeren 50 mL'lik bir çözeltiye konulmaktadır. Karıştırılarak 0,014 mol 3-aminopropiltrietoksisilanın (APS) ve 50 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ içeren bir çözelti damla damla ilave edilir ve 6 saat karıştırıldıktan sonra jel benzeri nihai ürün elde edilmektedir. Bu nihai ürün suyla yıkandıktan sonra 4000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenir ve bu işlemin döngüleri 1 L su tüketilene kadar tekrarlanmaktadır. Son aşamada nihai jel benzeri ürünler (LDO-Si) 75°C 'de kurutulmaktadır [31].



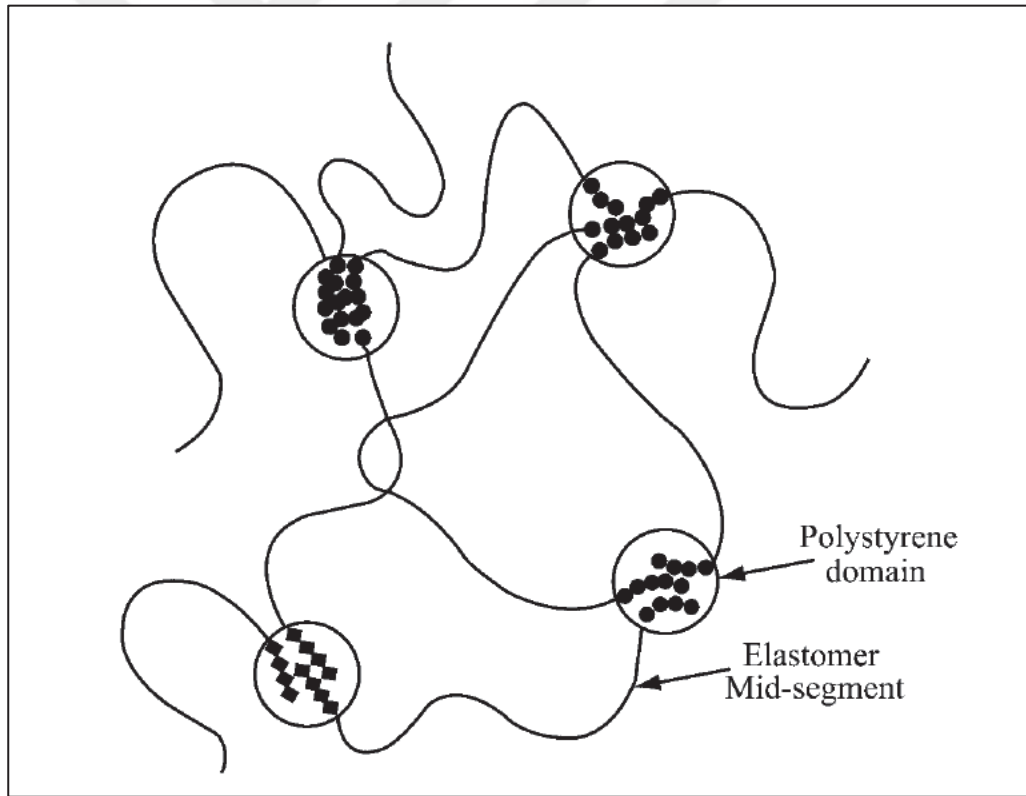
Şekil 2.9. (a) Kalsinasyon-rehidrasyon işlemi (hafıza etkisi) yoluyla 3-aminopropiltrietoksilanın (APS) MgAl-LDH'nin ara katmanlarına eklenmesi şeması ve (b) misafirler ve rehidrate LDH arasındaki etkileşimler[31]

2.5. Termoplastik Elastomer

Termoplastik elastomerler (TPE); kauçuklar gibi yumuşaklık, esneklik ve rezilyans gibi özelliklerin birçoğuna sahiptirler. TPE'lerin geleneksel kauçuklardan/elastomerlerden farklı özelliği ise termoplastikler gibi şekillendirilebilmesidir. Kauçuklar, çapraz bağlanma prosesi olan vulkanizasyon ile elastomer forma dönüştürülürler ve elastomer form kazandıktan sonra yüksek uzama ve çekme kuvveti değerleriyle elastikiyet özelliklerini sergilerler. Vulkanizasyon prosesi, termosetlerdeki gibi yavaş ve tersinmez bir tepkime olarak, sıcaklığa ihtiyaç duyarak gerçekleşir. TPE'lerde ise kimyasal çapraz bağlar bulunmaz ve işlenebilir eriyik durumdan kauçuk benzeri katı formun kazanılması tersinirdir. Nihai formun kazanılması için eriyik polimerin soğutulması yeterlidir. Enjeksiyon ve ekstrüzyon gibi geleneksel polimer işleme yöntemleri TPE şekillendirilmesinde tercih edilmektedir. Şekillendirme işlemi sonrası oluşan hurda polimerler termoplastik olmaları sayesinde geri dönüştürülebilmektedir. Kalıcı deformasyon, çözücülere karşı dayanım, yüksek sıcaklıklarda deformasyona karşı direnç gibi özellikleri kıyaslandığında TPE'ler, geleneksel kauçuklara göre daha düşük performans göstermektedir. Bu sebeple bu özelliklerin daha az önem arz ettiği ayakkabı tabanları, kablo yalıtımları, yapıştırıcılar ve polimer harmanları gibi uygulama alanlarında kullanılırlar [32].

TPE'lerde sert ve yumuşak polimer fazların birbiri içerisinde çok iyi dağıldığı çok-fazlı bir kompozisyon bulunmaktadır. Sert ve yumuşak fazlar blok veya aşırı kopolimerizasyonu ile kimyasal bağlar sayesinde birbirine bağlanırlar. TPE

fazlarından en az 1 tanesi oda sıcaklığında serttir ve ısıtıldıktan sonra akışkan hale gelmektedir. Diğer faz ise diğerine göre daha yumuşaktır ve oda sıcaklığında kauçuk özelliklere sahiptir. Blok kopolimerler en basit haliyle A-B-A şeklinde gösterilmektedirler. A sert fazı, B ise elastomer fazını temsil etmektedir. Bu yapıya örnek olarak stirenik TPE'ler poli(stiren-elastomer-stiren) verilebilir. Şekil 2.10'da poli(stiren-b-elastomer-b-stiren) TPE'i için elastomer sürekli faz içerisinde dağıtılmış polistiren küresel sert segmentler gösterilmektedir. Polistiren fazı oda sıcaklığında serttir ve elastomer fazı üç boyutlu ağ yapısında bir arada tutan fiziksel çapraz bağ olarak davranırlar. Geleneksel kauçuklardan farklı olarak bu sert bölgeler ısıtıldıklarında ya da çözüldüklerinde mukavemet kaybına uğrarlar. Bu durum polimerin ya da polimer çözeltisinin akışkan hale geçmesini sağlar. Malzeme soğutulur ya da çözücü uzaklaştırılırsa bölgeler yeniden sertleşir ve ağ-yapı bütünlüğü tekrar kazanır [33].



Şekil 2.10. Elastomerlerdeki stirenik blok kopolimerlerde, faz ayrımına giden blokların düzenlenmesi [33]

Termoplastik elastomerler kimyasal yapılarına göre 6 farklı kategoride sınıflandırılmaktadır. Her kategorinin polimer zincirlerinde ufak farklar olmasından dolayı nihai ürün özelliklerinde de kullanılan TPE türüne göre farklılıklar

oluşmaktadır. Ayrıca TPE' leri polar ve polar olmayanlar olarak iki kategoride incelemek de mümkündür. Polar yapıdaki TPE'ler için kopoliesterler, kopoliamidler ve poliüretanlar örnek verilebilir. Polar olmayan TPE'ler için ise termoplastik vulkanizatlar, stirenik TPE'ler ve poliolefin TPE'ler örnek olarak verilebilir [34].

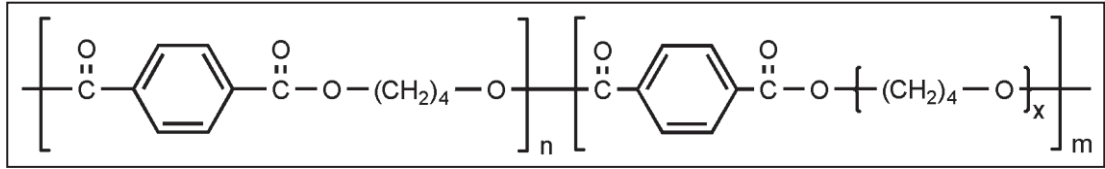
1. Stirenik blok kopolimerler (SBC)
2. Poli olefin elastomerler (TPO)
3. Termoplastik vulkanizatlar (TPV)
4. Termoplastik poliüretanlar (TPU)
5. Kopoliester elastomerler (COPE)
6. Poliamid esaslı elastomerler (COPA)

2.5.1. Termoplastik kopoliester elastomerler (COPE)

Kopoliester elastomer (COPE) iki farklı segmente sahip polimer zincirlerinden meydana gelmektedir. Kopoliester elastomerler, yumuşak ve esnek bir faz içerisinde dağıtılmış sert polyester kristallerinden meydana gelmektedir. Çift fazlı yapısı sayesinde COPE'ler kauçuklar gibi elastik özelliklerin yanı sıra termoplastikler gibi kolay işlenebilen ve geri dönüşümü mümkün olan termoplastik elastomer malzemelerdir. PBT sert segmentlerine ve poli (etilen oksit) (PEO), poli(tetrametilen oksit) (PTMO) veya poli(etilen oksit)-blok polimer gibi düşük molekül ağırlıklı polieter yumuşak segmentlerine dayalı kopoliesterler üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır [35].

COPE'ler PBT fazının yüksek erime noktası ve yumuşak fazın sahip olduğu düşük camsı geçiş sıcaklığı sayesinde geniş bir sıcaklık aralığında kullanım olanağı sunmaktadır. Bununla birlikte, polieter yumuşak segmentler, yüksek sıcaklıklarda oksidatif bozunma ve hidrolize eğilim gösterirler ve stabilizatörlerin kullanımını gerektirirler. Bu problemin üstesinden gelmek adına alternatif yumuşak segmentler olarak doymuş dimerize yağ asitleri kullanılmaktadır [35, 36].

COPE ailesinin en önemli üyelerinden biri olan Hytrel, Amerikan DuPont firmasının ticari markalı ürünüdür [37]. COPE (Hytrel) kimyasal yapısı Şekil 2.11'de yer almaktadır [38].



Şekil 2.11. COPE kimyasal yapısı

COPE, mükemmel tokluk, darbe dayanımı ve sürünme direncine ek olarak mükemmel yorulma direnci gibi özelliklere sahiptir ve bu özellikleri geniş bir sıcaklık aralığında koruyabilmektedir. Düşük sıcaklıklarda esneklik ve yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerin iyi korunması da COPE'nin tercih edilmesini sağlayan özelliklerindendir [37].

COPE'nin diğer özellikleri:

- Yağlara, yakıtlara, hidrokarbon çözücülere ve diğer birçok kimyasala karşı dayanım
- Enjeksiyon, şişirme, rotasyon kalıplama ve ekstrüzyon teknikleri ile şekillendirilebilirlik (tüpler, profiller, filamentler, levhalar, şişirilmiş ya da döküm film, kaplama, dokusuz yüzeyler, tel ve kablo kılıfları)

2.5.1.1. COPE uygulama alanları

COPE termoplastik elastomeri; otomotiv, elektrik-elektronik ve çeşitli diğer endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. COPE'nin bazı kullanım alanları aşağıdaki gibi listelenebilir [37].

- Otomobil parçaları ve sistemleri: CVJ botları, hava giriş kanalları, hava yastığı açma kapakları, ağır vasıta ve arazi ekipmanı için çeşitli bileşenler.
- Endüstriyel ürünler: Tahrik kayışları, enerji yönetim parçaları, dişliler, hortum ve borular, pompa diyaframları, contalar, darbe ve gürültü emici konektörler ve bağlantı elemanları, tel ve kablo kılıfları.
- Tüketici ürünleri: Beyaz eşya, sağlık, mobilya, elektrikli el aletleri, spor malzemeleri ve diğer ürünler için parçalar.

- Polimer blendleri: PVC, ABS vb. malzemelerde aşınmaya, darbeye, kimyasala ve sıcaklığa dayanım gibi özellikleri geliştirmek için kullanılır [37].

2.6. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler, taşıyıcı matris malzemesinin türüne göre üç ayrı kategoriye ayrılmaktadır [39].

- Metal matrisli kompozitler
- Seramik matrisli kompozitler
- Polimer matrisli kompozitler

Kompozit malzemeler, matris (sürekli faz) ve takviye edici (süreksiz faz) olmak üzere temel iki komponentin birleşmesi sonucu meydana gelmektedir. Kompozit malzemeye dayanıklılık ve güç sağlayan faz takviye edici fazdır. Genellikle takviye ediciler kompozit matrisinden daha sert, daha güçlü ve daha sağlamdır. Sürekli faz ise süreksiz fazı sararak bir arada tutmaktadır ve yapısına göre polimer, seramik veya metal olabilir. Kompozit malzemelerin üretimindeki amaç, malzeme üzerindeki gerilimi matristen takviye edici faza iletebilmektir. Kompozitler için matris görevi görecek malzeme seçiminde polimerlerin tercih edilmesi hafiflik, kolay işlenebilirlik, dayanıklılık, düşük maliyet gibi özellikleri içermelerinden gelmektedir [40].

2.6.1. Polimer nanokompozitler (PNC)

PNC'ler, en az bir boyutu nanometre mertebesine sahip dolguların polimer matrisi içerisinde nano boyutta dağıtılması sonucu elde edilmektedir. Hafiflik, kolay işlenebilirlik, dayanıklılık ve ucuz maliyet gibi özellikler sayesinde PNC'ler çok geniş bir kullanım alanına sahiptir.

PNC hazırlanması için yukarıdaki özellikleri koruyacak şekilde mekanik, alev geciktiricilik, ısı dayanımı gibi özellikleri geliştirilebilmektedir. Taşıyıcı matrislerine göre kıyaslandığında polimerler; metal ve seramiklere göre göreceli olarak daha zayıf mekanik, ısı ve elektriksel özelliklere sahiptirler. Polimerlerin zayıf kalan bu özelliklerinin iyileştirilmesi için polimer matrisi fiber, farklı geometriye sahip (tabakasal, tüpsü, küresel vb.) dolgular veya taneciklerle takviye edilmektedir[40].

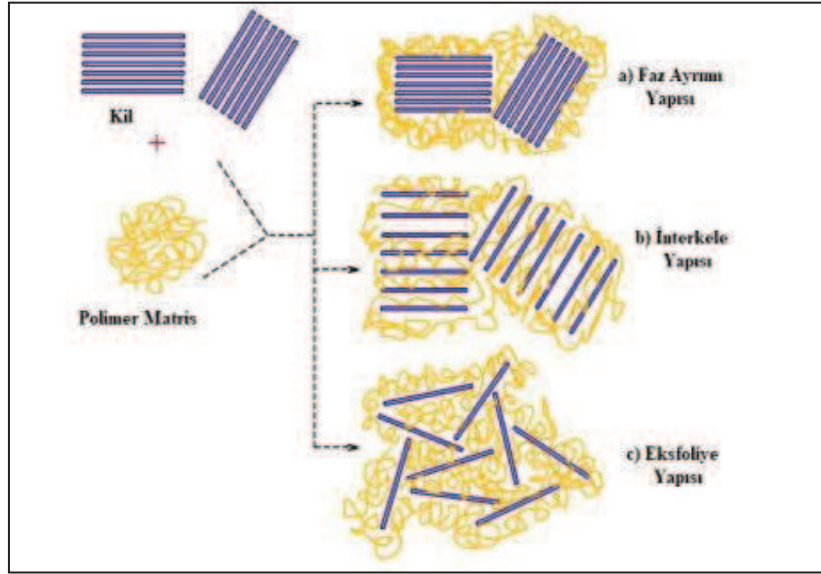
Polimer nanokompozit hazırlanmasında polimer seçimi yapılırken polimere ait mekanik, ısı, elektrik, optik ve manyetik özellikler ele alınmaktadır. Bu özelliklere ek olarak hidrofilik/hidrofobik karakter, kimyasal kararlılık, biyo-uyumluluk, optoelektronik özellikler ve kimyasal fonksiyonallik gibi özelliklere de dikkat edilmelidir [40].

İnorganik parçacıklardaki (silika, geçiş metal oksitleri, metalik fosfatlar, nanokiller, nanometaller) taneciğın kimyasal içeriğine, yapısına, boyutuna ve kristalliğine bağılı olarak yeni fonksiyonlar kazandırılabilirken, mekanik ve ısı kararlılık sağlanmaktadır. Bu tanecikler kullanılarak polimer matrisinin mekanik, ısı, elektronik, yoğunluk, refraktif indeks gibi ekstra özellikleri de iyileştirilebilir[41]. Bu sayede nanokompozitler askeri ekipmanlar, otomotiv, havacılık, elektronikler, optik cihazları, güvenlik ve koruyucu kıyafetler de dahil olmak üzere oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu uygulamalarda kullanılacak olan malzemelerden mekanik mukavemet, yanmazlık, yüksek kimyasal direnç, UV dayanımı, elektriksel iletkenlik, çevresel kararlılık, su iticilik, manyetik alan dayanımı, radar adsorpsiyonu gibi özelliklerde sürekli olarak iyileştirme talep edilmektedir. PNC' in sahip olduğı özellikler; bileşenlerin cinsine, oranına, dolgunun şekline, boyutuna ve dolgu ile polimer matrisi arasındaki uyuma, sentez yöntemine ve kullanılan taşıyıcı polimerin özelliklerine bağılıdır [42, 43].

2.7. Polimer Nanokompozitlerin (PNC) Yapısı ve Elde Edilme Yöntemleri

2.7.1. Polimer nanokompozitlerin yapısı

PNC'lerde polimer matrisi içerisinde nano-dolgunun sergilediğı dağılım nanokompozitlerin ısı, bariyer ve mekanik özelliklerini etkilemektedir. Matris içerisinde dağıtılan fazın dağılım derecesi polimer-dolgu arasındaki fiziksel veya kimyasal etkileşimlere ve polimer nanokompozitlerinin hazırlanma yöntemine bağılıdır. Nano-dolguların polimer matrisi içerisinde gösterdiği dağılım dereceleri faz ayırım yapısı, interkelasyon ve eksfoliyasyon olarak üç farklı polimer/nanokompozit yapısı olarak bulunmaktadır. Bu üç yapı Şekil 2.12'de gösterilmektedir [44].



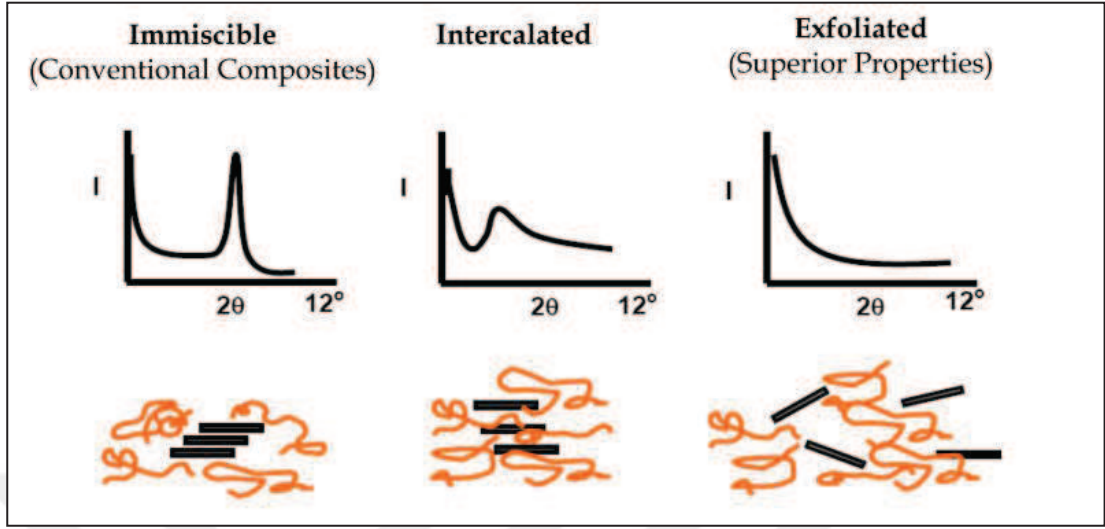
Şekil 2.12. Polimer nanokompozit a) Faz ayrımı yapısı b) interkele yapısı c) eksfoliye yapısı[44]

Faz ayrımı yapısı: Bu yapıya sahip nanokompozitlerde, polimer matrisi ve kil parçacıklarının arasındaki etkileşim çok zayıftır. Bunun nedeni, polimer matrisinin kil tabakalarının arasına nüfuz edememesi sonucu interkelasyonun imkansız olmasıdır. Bu durumda faz ayrımı gerçekleşir ve kompozit yapı nanokompozit değil mikro-kompozit olarak adlandırılır. Bunun sonucunda polimer-kil kompozitlerinin özelliklerinde olumsuz etki görülebilir [44, 45].

İnterkele (aralanmış tabakalı) yapısı: Bu yapı, kil tabakaları arasına, uzamış şeklindeki bir veya daha fazla polimer zincirinin interkele olması sonucu oluşur. Sonuçta polimer ve inorganik tabakaların ardışık sıralanmasıyla düzenli çok tabakaya sahip kompozit yapı oluşur. İnterkelasyon ile kil tabakaları arasındaki mesafe daha fazla açılmaktadır [46, 47].

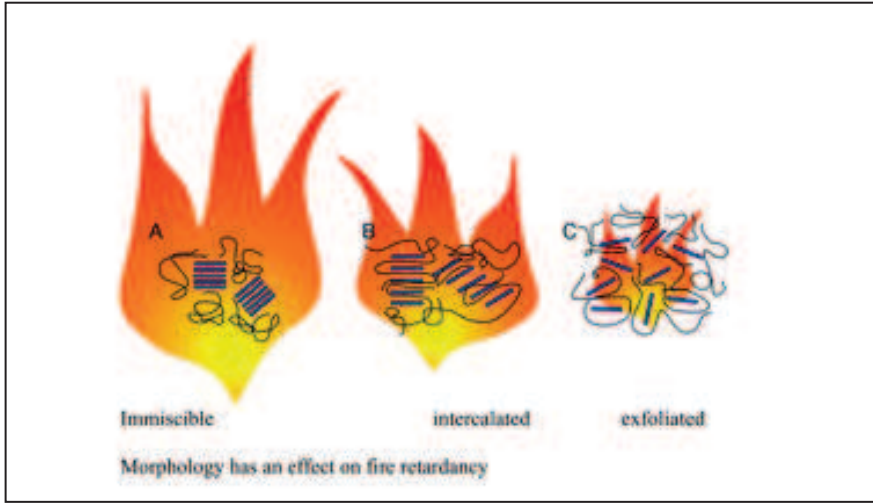
Eksfoliye (delamine) yapısı: Eksfoliye nanokompozit yapısında kil tabakaları birbirinden tamamen ayrılmış durumdadır. Birbirinden tamamen ayrılmış kil tabakalar polimer matrisi içerisinde farklı yönlerde yönlenmiş ve bağımsız olarak dağıtılmasıyla elde edilmektedir. Eksfoliye yapıda polimer zincirleri kil tabakalarını, eğer tabakalar arasında bir düzen kaldıysa, X ışını difraksiyonu (XRD) ile ölçülemeyecek mesafelere (80-100 Å) ayırır. Kristal yapı yoksa, dolgu malzemesinin

tamamen eksfoliye veya delamine edildiği söylenmektedir ve XRD sonuçları ile nanokompozit yapıları arasındaki ilişki Şekil 2.13'te gösterilmektedir [48].



Şekil 2.13. Polimer-kil nanokompozitlerinin yapısı ve XRD sonuçları ilişkisi [48]

Polimer-LDH kompozitlerinde yapısal dağılımın özellikle yanmazlık performansının iyileştirilmesi üzerine etkisi bulunmaktadır. Eksfoliye dağıtılmış yapıdaki LDH yayma hızı (PHRR) değerlerinde en büyük azalmayı sağlarken, daha zayıf dağılımın gerçekleştiği interkalasyon durumunda, eksfoliye dağıtılmış yapının yarısı kadar bir azalma sağlanmaktadır [49]. Polimer-LDH dağılımı uyumsuz olursa alev geciktiricilik özellikleri olumsuz etkileneceği için yapısal dağılım polimer-LDH kompozitlerinde alev geciktiricilik için önemli bir parametredir. Morfolojik yapı dağılımının polimer nanokompozitlerinin alev geciktiricilik özelliği üzerindeki etkisi Şekil 2.14'te gösterilmektedir [49].

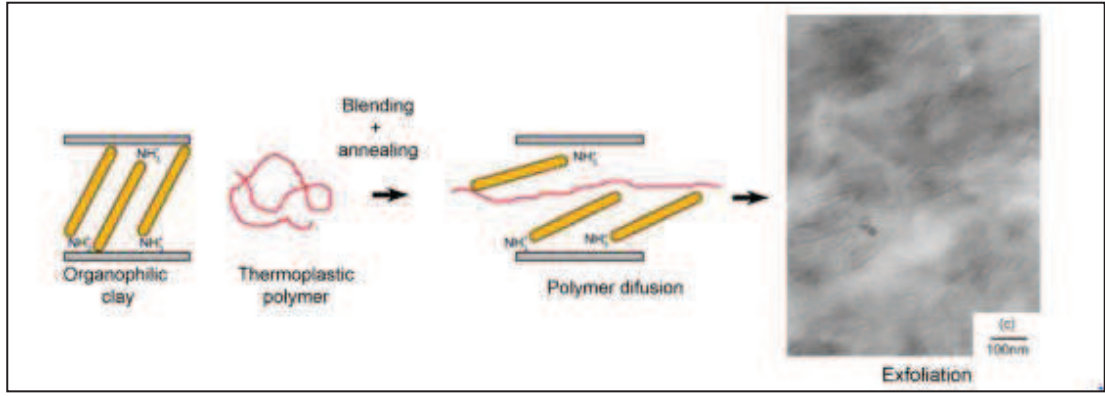


Şekil 2.14. Morfolojik dağılımın alev geciktiricilik üzerine etkisi [49]

2.7.2. Polimer nanokompozit üretim yöntemleri

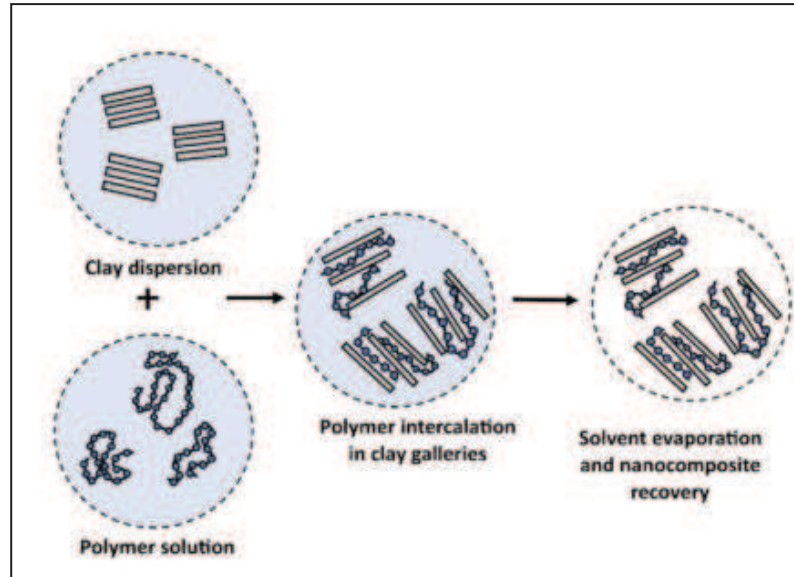
Polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanması; eriyik harmanlama, çözelti interkelyonu ve in-situ polimerizasyonu olarak 3 kategoride incelenebilmektedir.

Eriyik harmanlama/interkelyon: Eriyik harmanlama, erimiş haldeki termoplastik polimer ile nano-dolgunun karıştırılma prosesidir. Eriyik harmanlama yöntemi in-situ polimerizasyon ve çözelti interkelyonu yöntemlerine göre büyük avantajlara sahiptir. Bu yöntemde çevreye zararlı olabilecek organik çözücüler kullanılmamaktadır. Diğer avantajı ise büyük üretim miktarlarına gerek duyulan endüstriyel uygulamalara (enjeksiyon kalıplama ve ekstrüzyon gibi) elverişli olmasıdır[50]. Eriyik harmanlama işleminde meydana gelen kayma hareketi sayesinde nanodolgunlar, eriyik fazda dağılım gösterirler. Dolgu dağılımının kalitesi; organik modifiye ediciye, prosese ve karıştırma koşullarına bağlıdır. Eriyik harmanlama yöntemi Şekil 2.15'te gösterilmektedir [51, 52].



Şekil 2.15. Eriyik harmanlama yöntemi[51], [52]

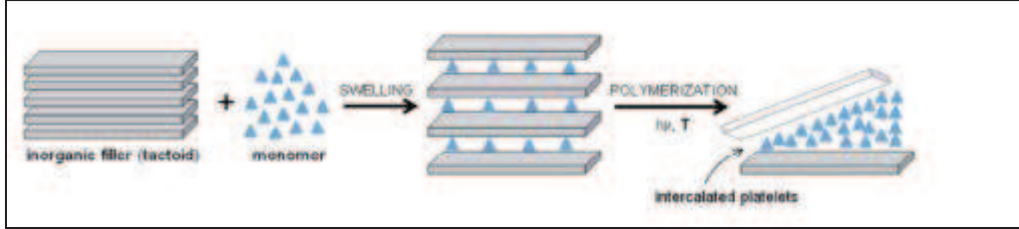
Çözelti interkelasyonu: Nanokil, kuvvetli bir karıştırıcı altında uygun çözücü içerisinde karıştırılır. Karıştırma sonunda kil çözücü içerisinde şişer. Matris polimeri aynı çözücü kullanılarak çözülür ve polimer/çözücü çözeltisi hazırlanır. Kil/çözücü karışımı ve polimer çözeltisi birbiri üzerine eklenerek karıştırılır ve daha sonra çözücünün uzaklaştırılması işlemi gerçekleştirilir. Bu yöntem, dağılmanın maksimum olduğu en ideal yöntem olmasına karşın, fazla miktarda organik çözücü kullanılması sebebiyle ekonomik değildir [50, 53]. Çözelti interkelasyon proses adımları Şekil 2. 16’da gösterilmektedir [53].



Şekil 2.16. Polimer-kil nanokompozitlerinin çözelti interkelasyonu[53]

In-situ polimerizasyon (eş-anlı polimerizasyon): In-situ polimerizasyon yöntemi, monomerlerin kil katmaları arasında dağıtılması ve sonrasında polimerizasyonun

gerçekleştirilmesidir. Tabakasal silikat, sıvı monomer veya bir monomer çözeltisinde şişirilir ve böylece tabakalar arasına nüfuz eden monomerlerin polimerizasyonu uygun başlatıcı kullanılarak gerçekleştirilerek polimer oluşumu sağlanır [50, 53]. In-situ polimerizasyonu Şekil 2. 17’de gösterilmektedir [54].



Şekil 2.17. In-situ polimerizasyonu ile nanokompozit sentezi [54]

2.8. Polimer Harmanları (Blendleri)

Polimer harmanları (blendleri), kimyasal olarak birbirleri arasında bağ bulunmayan ve polimerik malzemelerin geliştirilmesi için oluşturulan iki veya daha fazla polimerin fiziksel karışımları olarak tanımlanabilir [55].

Polimer harmanlarının üretiminin başlıca nedeni, diğer polimerlerle harmanlama yoluyla ticari polimerlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini geliştirmektir. Polimer harmanlarının tercih edilme özelliklerinin başında maliyeti düşürmeleri ve polimerlerin özelliklerini geliştirebilmeleridir. Nispeten ucuz bir polimer, daha pahalı bir polimer ile harmanlandığında maliyetin düşmesine neden olabilir. Polimer harmanları ile geliştirilebilen bazı özellikler üst kullanım sıcaklığı, tokluk, modül, kimyasal dayanım ve işlenebilirlik olarak sıralanabilir. Diğer taraftan, rijit polimerler içerisinde elastomerlerin kullanımıyla elde edilen harmanlarda darbe direnci arttırımı, çevresel çatlama direnci ve düşük sürtünme katsayıları gibi özellikler de geliştirilebilmektedir [56].

Harmanlamada kullanılacak olan polimerlerin birbiriyle homojen olarak karışabilir özellikte olması veya fazlar arasındaki uyumluluğun sağlanması önemlidir. Polimer harmanlarının karışabilirliğini belirlemek için farklı yöntemler vardır. Olası karışabilirliğin bir temsili, polimer çözeltisinin yüksek konsantrasyonlarda berrak olmasıdır. Bundan elde edilen sonuçlar kesin olmamakla beraber, potansiyel olarak karışabilen harmanların incelenmesi için faydalıdır. Diğer yöntemler optik, taramalı

elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) gibi mikroskop teknikleridir. Işık, x-ışını veya nötron saçılma tekniklerine ek olarak kızılötesi (IR) spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans (NMR), dinamik mekanik analiz (DMA) ve floresan da kullanılabilir. Uygun ve daha güvenilir bir analiz tekniği ise diferansiyel taramalı kalorimetredir (DSC). DSC analizinden elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g) faz davranışlarını belirlemek için yardımcı olmaktadır [57].

Polimer harmanları, birbiriyle uyumlu polimerlerden oluşuyor ise tek bir homojen faz içerirken, birbiriyle uyumsuz iki veya daha fazla polimerden meydana geliyorsa karışmayan ve faz ayrımlı bir yapı oluştururlar [56]. Genel olarak polimer harmanları, uyumlu ve uyumsuz olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilirler. Uyumlu bir harman, yüksek derecede homojenliğe sahiptir, hidrojen bağı ve van der Waals kuvvetleri gibi moleküller arası etkileşimleri içeren tek fazlı bir karışımdır. Uyumsuz bir harman ise heterojen faz morfolojisi sergileyen çok fazlı bir sistemden oluşmaktadır [57].

2.9. PBT Harmanları (Blendleri)

Son 25 yılda, PBT polimerinin diğer polimerlerle birlikte eritilerek harmanlanması yöntemiyle birçok ticari ürün çalışması yapılmıştır. PBT' nin, ikinci bir polimer bileşeniyle harmanlanması için en yaygın kullanılan yöntem ekstrüzyon prosesidir. PBT harmanlarının performanslarının geliştirilmesi için katkı maddeleri, dolgu maddeleri veya takviye ediciler eklenebilmektedir [4].

2.9.1. PBT/PET harmanları

Cam elyaf takviyeli PBT ürünlerin (PBT-GF) bir dezavantajı, dolgusuz PBT'nin sahip olduğu pürüzsüz parlak yüzeyinin kaybıdır. Çekici bir görünüme ihtiyaç duyulan ev aletleri ve kulplar gibi PBT-GF parçaları için daha yüksek parlaklık istenmektedir. PBT-GF'ye PET eklenerek, uygun koşullar altında kalıplandığında pürüzsüz, parlak bir yüzey elde edilir. PBT ve PET harmanları, iki farklı erime sıcaklığına sahiptirler ancak birlikte kristallenirler, yani PBT/PET harmanı tek bir geniş kristalizasyon sıcaklığı (T_c) gösterir. Mekanik özellikler cam elyaf içeriğine göre değişkenlik gösterse de PET mekanik özellikleri bir dereceye kadar

iyileştirecektir. PBT, harmana hızlı kristalizasyon ve kalıplanmış olarak iyi özellikler veren hala baskın polimerdir [4, 58].

2.9.2. PBT/PC harmanları

PBT'nin sahip olduğu bazı olumsuz özellikleri, polikarbonat (PC) gibi amorf bir polimer ile harmanlanarak giderilebilir. PC ve PBT birbirleriyle doğal bir uyuma sahiptir ve harmanlandığında iyi faz etkileşimleri ile ince dağılım gösteren kısmi uyumlu bir morfoloji verirler. Yaklaşık 220°C' de erime sıcaklığı gösteren PBT kristallerinden oluşan bir poliestер fazı ve az miktarda PC amorf fazı PBT fazı içerisinde çözülmüş olarak yer almaktadır. PC fazı az miktarda çözünmüş bir amorf PBT içerir ve 130-145°C' de Tg vermektedir. PC'nin normalde Tg değerinin 149°C'den düşürülmesi, PC/PBT arasındaki kısmi karışabilirliği ile ilişkilidir. PBT/PC harmanının sahip olacağı Tg sıcaklığı, karışım oranına, molekül ağırlığına, PBT amorf fazının PC içerisinde çözünme derecesine bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir [59, 62].

2.9.3. PBT/Stirenik kopolimer harmanları

PBT, SAN ile iyi uyumlu polimer harmanları oluşturur ve genellikle bir akrilonitrilbütadienstiren (ABS) reçinesi kullanılmaktadır. ABS reçineleri, harmana daha az kalıp çekmesi ve daha iyi boyutsal kararlılık kazandırır. ABS Tg'si yaklaşık 110°C'dir ve ayrı bir faz oluşturmaktadır. ABS, PBT/ABS harmanının 0,45 MPa HDT dayanımı ABS'in Tg değerine yaklaşan sıcaklıklara kadar iyileştirilebilmektedir [4].

2.9.4. PBT/Elastomer harmanları

PBT ve elastomerler genel olarak aralarındaki polarite farkından dolayı uyumsuzdur. Fazlar arasındaki zayıf etkileşim, elastomerin PBT matrisi içerisinde zayıf dağılımına ve yetersiz mekanik özelliklere sebebiyet vermektedir. Bu yüzden, uyumluluğun iyileştirilmesi ve fazlar arasındaki ara yüzey etkileşimlerinin artırılması, PBT'nin kırılma tokluğunun artırılmasında oldukça önemlidir [63].

Genel olarak, PBT ve elastomer arasındaki etkileşimi arttırmanın yolu, PBT'yi işlevselleştirilmiş elastomerle karıştırmak veya uyumlaştırıcılar eklemektir. Modifiye edilmiş elastomerlerin fonksiyonel grupları genellikle maleik anhidrit ve epoksidir. Eriyik karıştırma sırasında maleik anhidrit veya epoksi molekülleri ile PBT'nin terminal karboksil ve hidroksil grupları arasında aşılama reaksiyonları meydana gelebilmektedir. Oluşturulan aşırı kopolimeri, arayüzey yapışmasını etkin bir şekilde arttırabilir ve faz dağılımını iyileştirebilir. Bu iyileşme akabinde istenen özellikler elde edilmektedir [63].

Literatürde yer alan PBT/elastomer harman çalışmalarına bakıldığında; PBT için darbe arttırıcı olarak maleik anhidrit (MAH) ile modifiye edilmiş poli (etilen-okten) kopolimerinde (POE) modifiye edilmiş elastomerlerin aşılama oranı %0,32 olduğunda PBT/POE-g-MAH (80/20) harmanlarının çentikli izod darbe mukavemetinin, saf PBT'ye kıyasla 20 kat arttırılabildiği ifade edilmektedir[64]. Ayrıca, difonksiyonlu epoksi reçinenin PBT/POE harmanları için etkili bir uyumlaştırıcıdır. Yalnızca ağırlıkça %1,0 epoksi reçinesi ile, PBT/POE (80/20) karışımlarının darbe mukavemeti, saf PBT'ye göre 17 kat artabilmektedir [65].

Ayrıca, stiren-(etilen-ko-bütadien)-stiren kopolimer (SEBS), etilen-propilen kopolimer (EPR) ve etilen-propilen-dien kopolimer (EPDM) gibi diğer işlevselleştirilmiş elastomerler de PBT'ye tokluk kazandırmak için kullanılmaktadır [63].

2.10. Literatür Araştırması

Literatürde polimer/LDH kompozitlerinin hazırlanması, mekanik ve ısı özelliklerinin incelenmesi çalışmaları yer almaktadır.

Liu ve çalışma grubu, PS/LDH ve PS/OMMT nanokompozitlerini in-situ polimerizasyon yöntemiyle hazırlayarak ısı özelliklerini incelemiştir. OMMT iyon değişim reaksiyonu , SHD-LDH tek adımda çöktürme yöntemiyle modifiye etmiştir. Elde ettikleri nanokompozitlerin TEM görüntülerinde eksfoliye olmuş yapıları elde etmiş olup TGA ve HRR analizleriyle ısı özelliklerini incelemişlerdir. Farklı oranlarda yaptıkları PS/LDH nanokompozitleriyle HRR değerinde düşüş ve termal bozunma sıcaklıklarında artış sağlamışlardır. LDH için en iyi yanmazlık sonuçları %3 oranıyla elde edilmiştir [66].

M. Shabanian vd. Poliamid-6/MgAl tabakalı çift hidroksit (MgAl-LDH) nanokompozitler, Poliamid-6'nın organik dodesil sülfat (DS) anyonu ile modifiye edilerek (MgAl (H-DS)) eriyik karıştırma ile hazırlamıştır. Poliamid-6 matrisindeki eksfoliye olmuş MgAl-LDH tabakalarının nanodispersiyonu, d_{001} XRD kırınım pikinin MgAl (H-DS) kaybolması ve TEM görüntüsüyle doğrulamıştır. DSC eğrilerinde MgAl (H-DS) katmanlarının kristalizasyon sıcaklığını 12°C üzerinde arttırdığı görülmüştür [67].

F. Costa vd. eriyik karıştırma yöntemiyle farklı oranlarda LDPE/Mg-Al LDH nanokompozitleri elde edip LDPE' nin yanmazlık özellikleri ve ısı özelliklerinin üzerine olan etkisini incelemiştir. Az miktarda LDH yüklemesiyle LDPE'nin TGA' daki degradasyon başlangıç sıcaklığının arttığını ifade etmiştir. Koni-kalorimetre testinde ısı yayma oranı (HRR), artan LDH konsantrasyonu ile önemli ölçüde azalmıştır. Nanokompozit yapısında LDH miktarı arttıkça limit oksijen indeksi(LOI) artarken damlama davranışı iyileşmiştir [68].

X. Jin vd. PLA içerisine şişebilen alev geciktirici ve fitik asit ile modifiye edilmiş interkele yapılı LDH nanokompozitlerin ısı ve mekanik özelliklerini incelemiştir. PLA kompozitleri, 50 rpm hıza sahip bir mikro çift vidalı ekstrüder kullanılarak eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır. PLA bileşiklerinin oksijen indeksi (LOI), dikey yanma (UL-94), koni kalorimetresi ve mekanik testleri incelenmiştir. %14 DT-M (şişebilen alev geciktirici) ve %1 PA-LDH (fitik asit-LDH) kombinasyonunda LOI değeri saf PLA' ya göre %19,4'ten %38,9'a yükselmiştir. UL-94 testinde V0 performansı gözlenirken, pik ısı yayma oranında da 812 kW/m²' den 301 kW/m²' ye düşüş gözlenmiştir. PLA içerisine DT-M ve PA-LDH ilave edilmesiyle mekanik özellikler olumsuz yönde değişmiştir [69].

Benzer şekilde **C.M. Backer vd.** farklı oranlardaki (%1, %3, %5) LDH içeriğine sahip epoksi/LDH kompozitlerinin mekanik, termal ve alev geciktiricilik özelliklerini incelemiştir. Epoksi reçinesi içerisinde LDH dağılımını kolaylaştırmak için aseton, kloroform ve dimetilformamid çözücüleri kullanılmıştır. %1, %3 ve %5 LDH içeren epoksiler dikey yanmazlık testinde kendi kendini söndürme özelliği göstermiştir. LDH içeren kompozitler, saf epoksiye göre daha iyi yanmazlık performansı göstermiştir. Kompozitlerin mekanik özellikleri kullanılan çözücüye bağlı olarak

değişirken en iyi mekanik performansı %1 LDH içeriğine sahip epoksi vermiştir. LDH içeriği arttıkça mekanik özellikler olumsuz yönde etkilenmiştir [70].

Termoplastikkopoliesterelastomerin (COPE) darbe dayanımı ve tokluk artırıcı olarak kullanımıyla saf polimerin mekanik özelliklerinde ve darbe dayanımında iyileştirmeler elde edilebilmektedir. Örneğin **V. Nagarajan ve çalışma grubu** polilaktasitin darbe dayanımını iyileştirmek için polieter glikol ve polibütilentereftalattan meydana gelen biyo bazlı termoplastik kopoliester elastomerini kullanmıştır. Farklı ağırlık oranlarına sahip PLA/COPE harmanları ekstrüzyon yardımıyla hazırlandıktan sonra enjeksiyon kalıplama yöntemiyle şekillendirilmiştir. PLA/COPE (70/30) harmanında iki polimerin optimum seviyede sinerji yakaladığı ve saf PLA'nın darbe mukavemeti altı katı kadar artırılmıştır. Dayanıklılıkta daha fazla gelişme elde etmek için, reaktif uyumlulaştırmayı gerçekleştirmek için fonksiyonellendirilmiş bir terpolimerler olan etilen metil akrilat-glisidilmetakrilat (EMA-GMA), etilen butilakrilat-glisidilmetakrilat (EBA-GMA), etilen metil akrilat-maleik anhidrit (EMA-MaH) ve etilen butilakrilat-maleik anhidrit (EBA-MaH) kullanılmıştır. PLA üçlü harmanlarında farklı terpolimerlerle kıyaslandığında, glisidilmetakrilat (GMA) içeren terpolimerler, maleik anhidrit (MaH) terpolimer karışımlarına kıyasla daha yüksek darbe tokluğu göstermiştir [71].

M. Bhatnagar ve çalışma grubu da yüksek yoğunluklu polietilenin termoplastikester elastomer ile harmanlanması için uyumlaştırıcı olarak etilen-bütillakrilat-glisidilmetakrilattan (PE-BA-GMA) oluşan bir terpolimerinin kullanılması üzerine çalışmıştır. COPE ve HDPE arasındaki uyumsuzluk nedeniyle fazların uygun olmayan şekilde karıştırılmasıyla birlikte mekanik özellikler olumsuz etkilenmektedir. SEM analizleri sonucu, uyumluluğun karışımındaki COPE oranı arttıkça değiştiği, bunun 40:60 oranında arttığı ve 60:40 harmanı için en kötü hale geldiği belirtilmiştir. Bununla beraber, COPE:HDPE (60:40 ve 40:60) oranında %5 uyumlaştırıcı eklenerek izod darbe mukavemeti 60:40 harmanı için 1,97 katı kadar artarken, çekme ve eğme mukavemetleri cüzi miktarlarda azalmıştır. Uyumluluk, oksiran gruplarının poliesterin hidroksil gruplarıyla reaksiyona girmesi ve PE-BA segmentlerinin HDPE ile reaksiyona girmesiyle sağlanmış, bu da arayüzey geriliminin azalmasıyla sonuçlanmıştır. HDPE içerisindeki COPE varlığının, yanma sırasında COPE'nin sahip olduğu aromatik yapı sayesinde karbonizasyonu arttırdığı

ve ayrıca PE-BA-GMA-BA-GMA terpolimerlerinin katkısıyla yüksek doymamışlık ihtiva etmesi sonucu yatay yanma hızının yavaşlatıldığı vurgulanmıştır [72].

Bu çalışmada, literatür çalışmalarından farklı olarak, ağırlıkça %3, %5 ve %7 oranında hidrotalsit (LDH) içeren PBT/LDH ikili kompozitleri, ağırlıkça %5, %10 ve %15 COPE içeren PBT/COPE harmanları ve farklı oranlarda dolgu ve elastomer içeren PBT/COPE/LDH üçlü kompozitlerinin üretimi ilk kez gerçekleştirilmiştir. PBT kompozitlerinin ve harmanlarının hazırlanması için bir çift vidalı ekstrüderden yararlanılarak eriyik harmanlama yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen malzemeler enjeksiyon kalıplama yöntemiyle şekillendirildikten sonra morfolojik, ısı ve mekanik özellikleri karakterize edilmiştir. Elde edilen PBT kompozitlerinin ve harmanlarının ısı dayanım ve mekanik özellikleri LDH ve COPE miktarının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir.

3. MALZEMELER VE YÖNTEMLER

3.1. Malzemeler

Polibütilentereftalat (PBT) polimeri (CC 1100 211D, MFI: 51-60 g/10 dk (250°C, 2,16 kg)) ChangChunPlasticsCo. Ltd. (Taipei, Tayvan) firmasından temin edildi. Termoplastikkopoliesterelastomer (COPE) (Hytrel G4074, MFI (5,3 g/10 dk (190°C, 2,16 kg) ve Shore D: 40) Dupont (Delaware, ABD) firmasından tedarik edildi. Magnezyum alüminyum hidroksikarbonat (hidrotalsit) tabakalı çift hidroksit (LDH) (MgO/Al₂O₃ oranı 4-5) Sigma-Aldrich (Missouri, ABD) firmasından satın alındı. Tabakalı çift hidroksite (LDH) ait kimyasal formülü Şekil 3. 1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Hidrotalsit (LDH) kimyasal formülü

3.2. PBT, COPE ve LDH Polimer Kompozit ve Harmanların Hazırlanması

Farklı kompozisyonlara sahip PBT/COPE harmanları, PBT/LDH ikili ve PBT/COPE/LDH üçlü kompozitleri bir eş yönlü çift vidalı ekstrüder (ZSK26 model 25 mm vida çapına sahip çift vidalı ekstrüder) (Coperion, Almanya) kullanılarak eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlandı. Harmanlama işlemi;260-250-240-220-200-190-180-180-180-260°C sıcaklık profilinde ve 700 rpm vida hızıyla gerçekleştirildi. Üretilen polimer harman ve kompozitlere ait kompozisyonlar Tablo 3. 1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. İkili ve üçlü polimer kompozit ve polimer harmanları

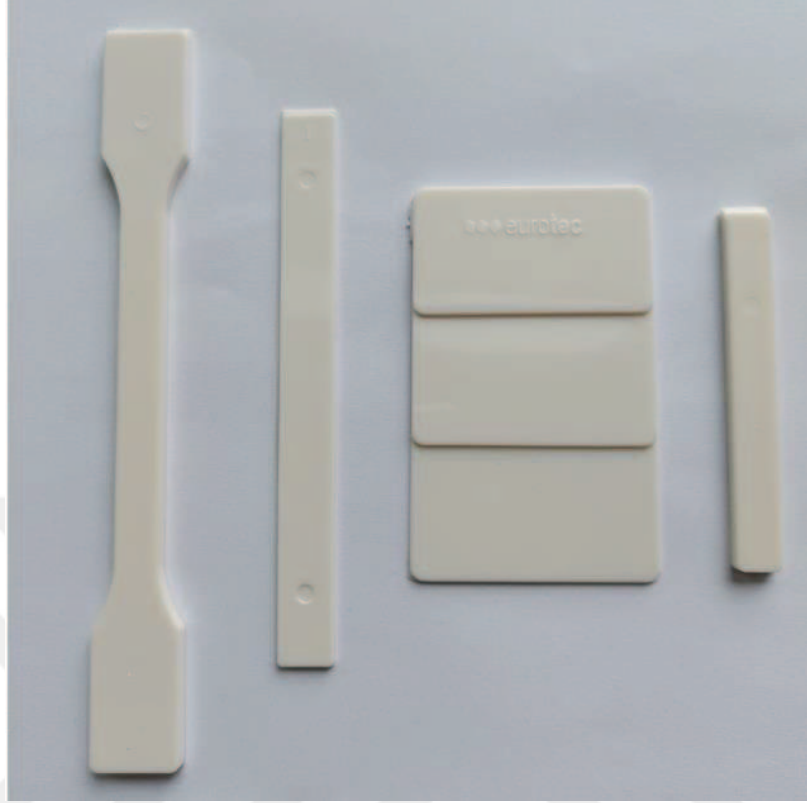
Malzeme	Ağırlıkça %		
	PBT	COPE	LDH
PBT	100	-	-
LDH3	97	-	3
LDH5	95	-	5
LDH7	93	-	7
COPE5	95	5	-
COPE10	90	10	-
COPE15	85	15	-
COPE5 LDH3	92	5	3
COPE5 LDH5	90	5	5
COPE5 LDH7	88	5	7
COPE10 LDH3	87	10	3
COPE10 LDH5	85	10	5
COPE10 LDH7	83	10	7
COPE15 LDH5	80	15	5

Granül haline getirilen malzemeler, sahip olduğu nemin uzaklaştırılması için 120°C’de 2 saat boyunca FN500 (Nüve, Türkiye) model kurutma fırınında kurutuldu. Kurutulan malzemeler daha sonra bir 320C model 600 kN sıkma kuvveti ve 30 mm vida çapına sahi bir enjeksiyon makinesi (Arburg, Almanya) yardımıyla mekanik ve ısıl karakterizasyon testleri için ilgili ISO standartlarına (çekme testi (ISO 527), 3 nokta eğme (ISO 178), darbe mukavemeti (ISO 180 / 1A) ve yanmazlık (UL94)) uygun ölçülere sahip kalıplarda aşağıdaki parametreler kullanılarak şekillendirildi.

Enjeksiyon parametreleri:

- Enjeksiyon basıncı: 1500 bar
- Ütöleme basınçları: 700 – 600-500 bar
- Ütöleme süreleri: 2-0,5-0,1 sn
- Kovan sıcaklıkları: 240-260°C
- Kalıp sıcaklığı: 80°C
- Soğuma süresi: 15 sn
- Vida dönüş hızı: 13 mm/s

Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle elde edilen test numunelerinin görseli Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Enjeksiyon baskısı alınan test numuneleri

3.3. Kompozit ve Harmanların Karakterizasyonu

Elde edilen malzemelerin erime sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı ve erime entalpileri Q2000 (TA Instruments, Delaware, ABD) model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı ile belirlendi. Analizler inert azot gazı ortamında ısıtma-soğutma-ısıtma şeklinde üç adımda yapıldı. İlk adımda malzemeler 20°C/dk ısıtma hızıyla 300°C’ye kadar ısıtıldı. İkinci adımda 5°C/dk soğutma hızıyla 30°C’ye kadar soğutuldu ve üçüncü adımda 20°C/dk ısıtma hızıyla 300°C’ye kadar numuneler ısıtıldı.

DSC eğrilerinde ısıtma adımından endotermik yönde erime sıcaklıkları ve erime entalpi değerleri ilgili termogramlar üzerinden hesaplandı. Soğutma adımından elde edilen ekzotermik yöndeki eğrilerden kristalizasyon sıcaklıkları elde edildi. PBT kompozitleri ve harmanlarının kristalizasyon değişimleri endotermik erime entalpileri ve Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplandı.

$$X_c = [(\Delta H_m) / (\Delta H_m^0) \times (W_{PBT})] \times 100 \quad (3.1)$$

Eşitlikteki ΔH_m ve ΔH_m^0 sırasıyla örneğin ve %100 kristalin polibütilentereftalata ait olan erime entalpileridir. w_{PBT} kompozit içerisindeki PBT'nin ağırlık kesrini ifade etmektedir. ΔH_m^0 değeri 142 J/g olarak alınmıştır [73].

PBT, PBT/LDH, PBT/COPE ve PBT/COPE/LDH numunelerinin termogravimetrik analizleri (TGA) Q500 HI-RES (TA Instruments, Delaware, ABD) marka cihaz ile 25-900°C aralığında inert azot atmosferinde ve 50°C/dk hızıyla gerçekleştirildi. TGA eğrilerinden %5 ağırlık kaybının gerçekleştiği başlangıç bozunma sıcaklıkları (T_{d5}), %50 ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar (T_{d50}) ve test sonunda kalan kalıntı miktarları hesaplandı. Türevsel termogramlardan (DTG) maksimum ısıl bozunma sıcaklıkları ve ısıl bozunma hızları (%/dk) elde edildi.

Polimer kompozitlerine ve polimer harmanlarına ait morfoloji özellikler ve polimer matrisi içerisine ilave edilen katkıların dağılımı PHENOM XL-2 (THERMO SCIENTIFIC) model taramalı elektron mikroskop (SEM) yardımıyla incelendi. SEM analizlerinde, enjeksiyonla kalıplanmış numunelerin sıvı azot altında kırılmış yüzeyleri incelendi. Tüm numunelere ait element analizi, BSD detektörü ve 60 Pa basınç altında noktasal yöntem ile gerçekleştirildi.

Geçirimli elektron mikroskop (TEM) görüntüleri FEI Tecnai G2 SpiritBiotwin (FEI Company, Hillsboro, OR, ABD) model cihaz ile elde edildi. TEM analizleri 120 kV hızlanma geriliminde gerçekleştirildi. Ultra ince numuneler (yaklaşık 100 nm), bir elmas bıçakla donatılmış bir kriyo-ultramikrotom (Leica EMUC6/EMFC6, Viyana, Avusturya) yardımıyla kesildi.

Çekme testleri, ISO 527-1A standardı (170 mm x 10 mm x 4 mm) ölçülerine göre şekillendirilmiş papyon (dogbone) numuneler kullanılarak Z050 Allround (Zwick) model çekme test cihazı yardımıyla 60 N ön yükleme ve 5 mm/dk çekme hızıyla oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Analiz sonucunda elastik modül (MPa), çekme mukavemeti (MPa) ve kopmadaki uzama (%) değerleri elde edildi.

Üç nokta eğme testleri, ISO 178 standardına göre Z050 Allround (Zwick) model çekme test cihazında 2 mm/dk test hızıyla yapıldı. Üç nokta eğme testi için 80x10x4 mm boyutlarına sahip numuneler kullanıldı. Alınan ölçümler sonucunda üç nokta eğme modülü (MPa) ve üç nokta eğme mukavemeti (MPa) değerleri karşılaştırıldı.

Sünme testleri, Q800model(TA Instruments, Delaware, ABD)dinamik mekanik analiz (DMA) cihazı yardımıyla 35 mm x 10 mm x 4 mm ölçülerine sahip örnekler kullanılarak tek destekli eğme (single cantilever bending) modunda, 30°C sıcaklıkta 5 MPa yük uygulanarak 15 dakika yükleme ve 15 dakika yükün kaldırılması (recovery) şeklinde gerçekleştirildi.

Geliştirilen malzemelerin darbe dayanımı analizleri ISO 180 / 1A standardına (80 mm x 10 mm x 4 mm) göre şekillendirilmiş çentikli (2 mm derinliğinde 45° açılı) numuneler kullanılarak 2,75J'lük çekice sahip CEAST 9050 (Instron, Massachusetts, ABD) model izod darbe test cihazı yardımıyla yapıldı. Izod darbe dayanım testleri 23°C ve -30°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirildi. -30°C'de gerçekleştirilen düşük sıcaklık darbe darbe dayanımı testi için test numuneleri 6 saat boyunca PRO 11/EL6L model derin dondurucuda şartlandırıldı.

LDH ve COPE kullanımının PBT'nin sertliği üzerine etkileri ISO 868 standardına göre 3 mm kalınlığındaki örnekler kullanılarak $50 \pm 0,5$ N ağırlık altında Shore D ölçümleriyle oda sıcaklığında belirlendi.

Üretilen polimerik malzemelerin yoğunlukları 23°C' de ISO 1183 standardına göre GR-200 model yoğunluk ölçme cihazıyla (A&D Instruments Ltd, Birleşik Krallık) oda sıcaklığında ölçüldü.

Saf haldeki PBT'ye ilave edilen LDH'nin yanmazlık performansını ve termogravimetrik analizindeki % inorganik kalıntı miktarını kıyaslamak için ISO 3451 standardına göre kül testi yapıldı. Kül testi, MF 110 (Nüve) model kül fırınında 750 °C sıcaklık altında 30 dakika boyunca yakılarak gerçekleştirildi.

Hazırlanan polimer kompozit ve polimer harmanlarının yanmazlık özelliklerindeki değişimi gözlemlemek için UL94 standardına göre 127 mm x12,7 mm x1,6 mm ve 127 mm x12,7 mm x3,2 mm boyutlarındaki numunelere dikey yanmazlık testi yapıldı. Test anında 2 cm uzunluğundaki alev, numunenin tam orta noktasından dikey pozisyonunda numuneye temas ettirildi. Numunelere 10 saniye boyunca iki defa tekrar edilerek toplam 20 saniye alev uygulaması yapıldı. İlk 10 saniye sonrasında alev kaynağı numuneden uzaklaştırılarak kendini söndürme davranışı ve yanma süresi gözlemlendi. Ardından ikinci alev uygulaması yapıldı ve ilk adımdaki gibi numunenin kendini söndürme davranışı ve yanma süresi kaydedildi.

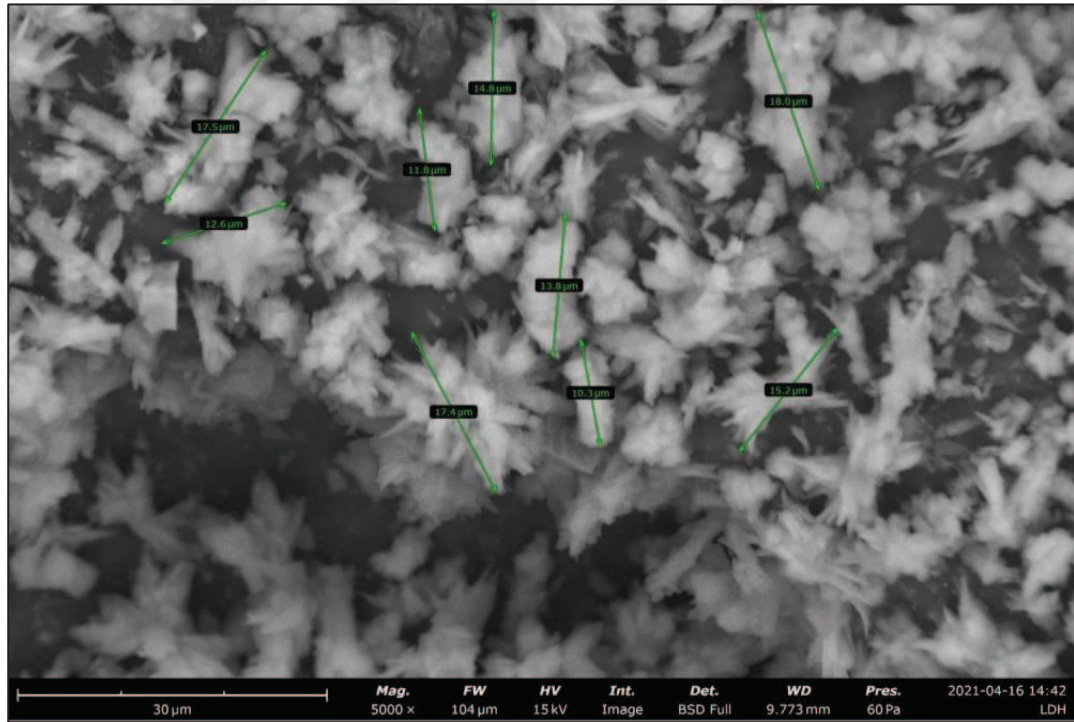


4. BULGULAR ve TARTIŞMA

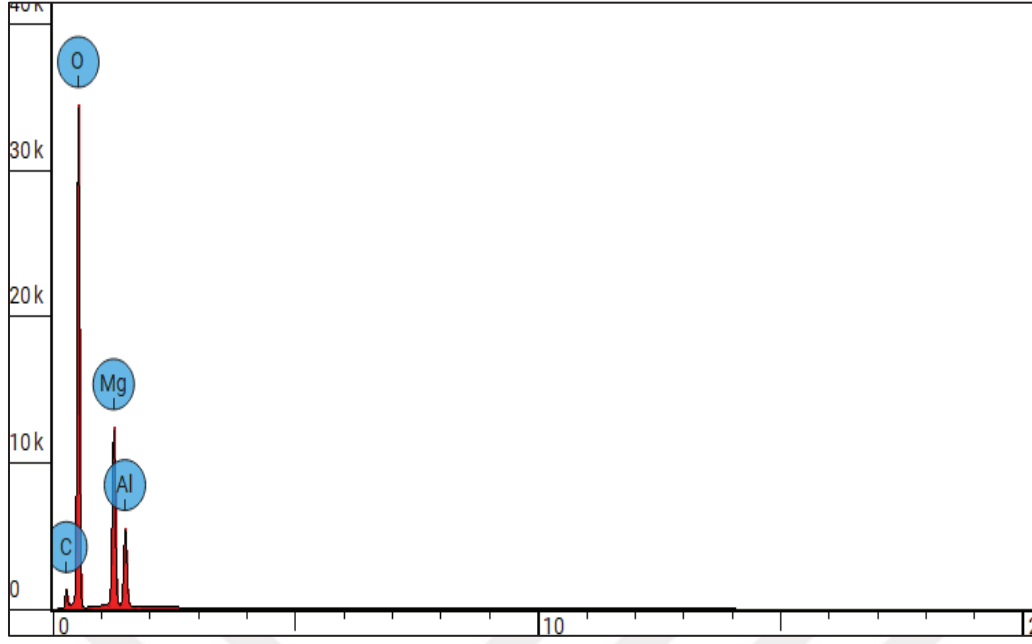
4.1. PBT, COPE ve LDH İçeren Polimer Kompozit ve Harmanlarının Karakterizasyonu

4.1.1. PBT, COPE ve LDH içeren polimer kompozit ve harmanlarının SEM analizi

LDH dolgusu, PBT/COPE harmanları ve PBT kompozitlerinin morfolojik özellikleri SEM analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.1’de LDH dolgusuna ait agregat boyutlarının da belirlendiği SEM görüntüsü ve Şekil 4.2 SEM ile gerçekleştirilmiş elementel analize (EDX) ait sonuçlar yer almaktadır. Şekil 4.1’de görüldüğü üzere LDH tabakaları agregatlar halinde bulunmaktadır. Partikül boyutlarının ortalama büyüklüğü 14,6 μm olarak ölçülmüştür. Gerçekleştirilen elementel analiz sonucunda hidrotalsit (LDH) yapısında bulunan karbonat, magnezyum oksit, alüminyum oksit kaynaklı C, O, Mg ve Al elementleri tespit edilmiştir (Şekil 4.2).

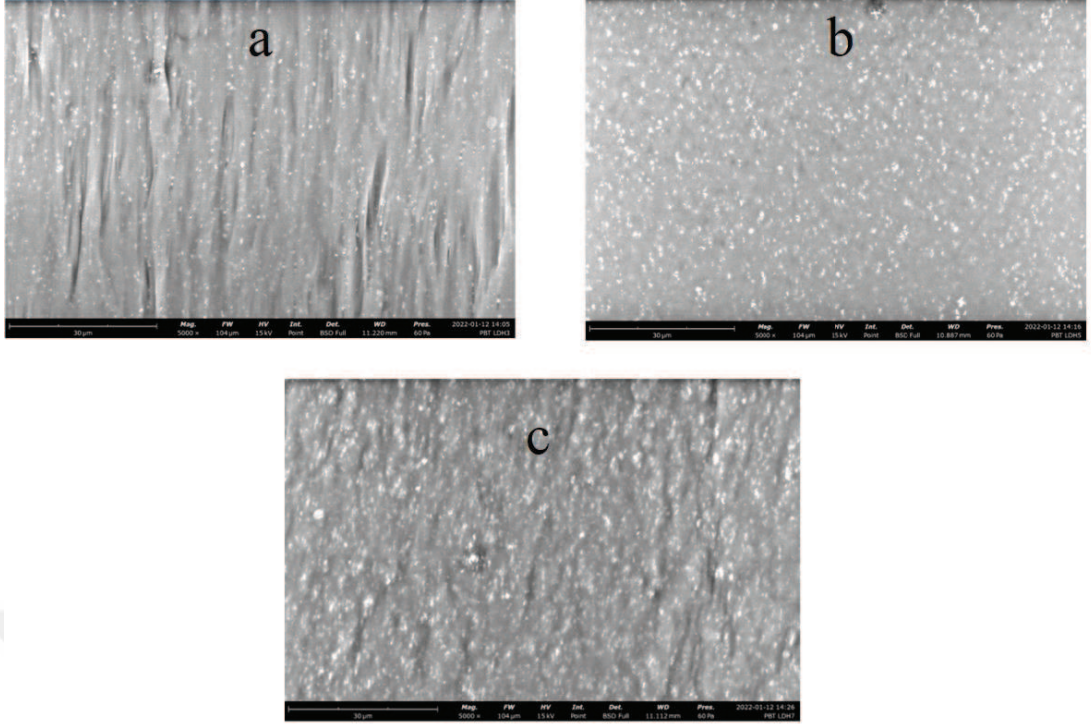


Şekil 4.1. LDH dolgusuna ait SEM görüntüsü



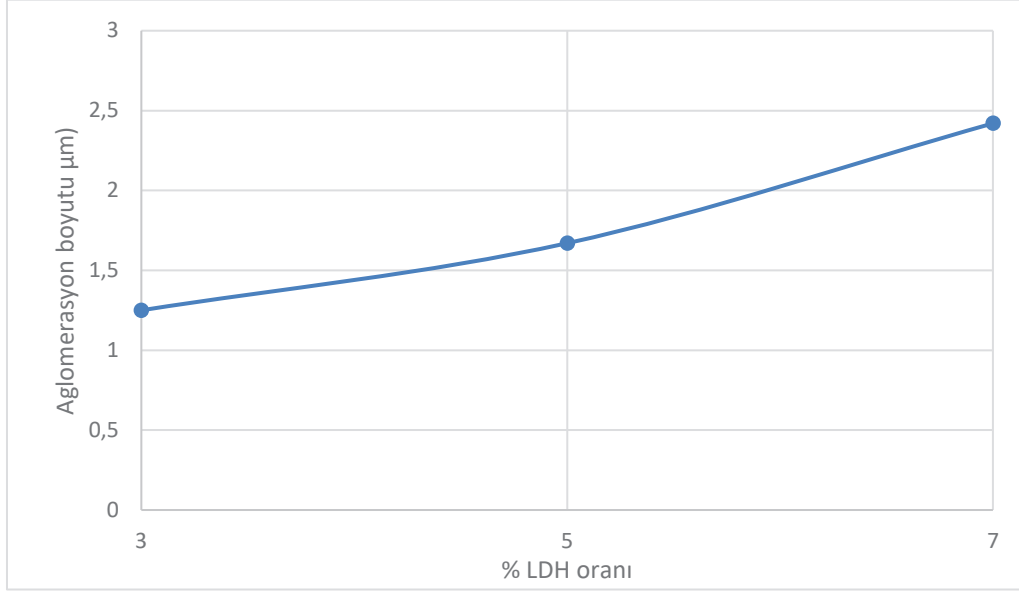
Şekil 4.2. LDH dolgusuna ait EDX element analizi

Farklı oranlarda dolgu içeren PBT/LDH ikili kompozitlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Görüntülerden açıkça görüleceği üzere, LDH agregatlarının PBT matrisi içerisinde orijinal boyutlarından (Şekil 4.1) çok daha küçük agregatlar oluşturarak, homojen bir distribüsyon gösterdiği net olarak görülmektedir. LDH partiküllerinin polimer matrisinde homojen şekilde dağıtılması, polimer-LDH arasındaki uyumun derecesine bağlıdır. Polar yapıya sahip PBT polimeri üzerinde bulunan karbonil grupları ile LDH üzerinde bulunan hidroksit grupları arasında etkileşim kurarak uyumluluk yaratmış ve LDH tanecik boyutunun azalmasına neden olmuş olabilir [74]. Ayrıca, PBT/LDH kompozitlerinin kırık yüzeylerinin SEM görüntülerine bakıldığında polimer-dolgu arayüzeyinde boşlukların bulunmadığı görülmektedir. Polimer kompozitlerinde, kırılma yüzeyindeki parçacıklar ile matris arasında boşluk olmaması polimer ve LDH arasında güçlü bir etkileşim olduğunu gösterir [75]. Diğer taraftan, LDH oranının daha yüksek olduğu LDH5 ve LDH7 kompozitlerine ait yüzeylerin, LDH3 kompozitine göre daha engebesiz ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. Bu durum, LDH oranı arttıkça PBT/LDH kompozitlerinin tokluğunun azaldığı ve kırılma özelliğinin arttığını göstermektedir.



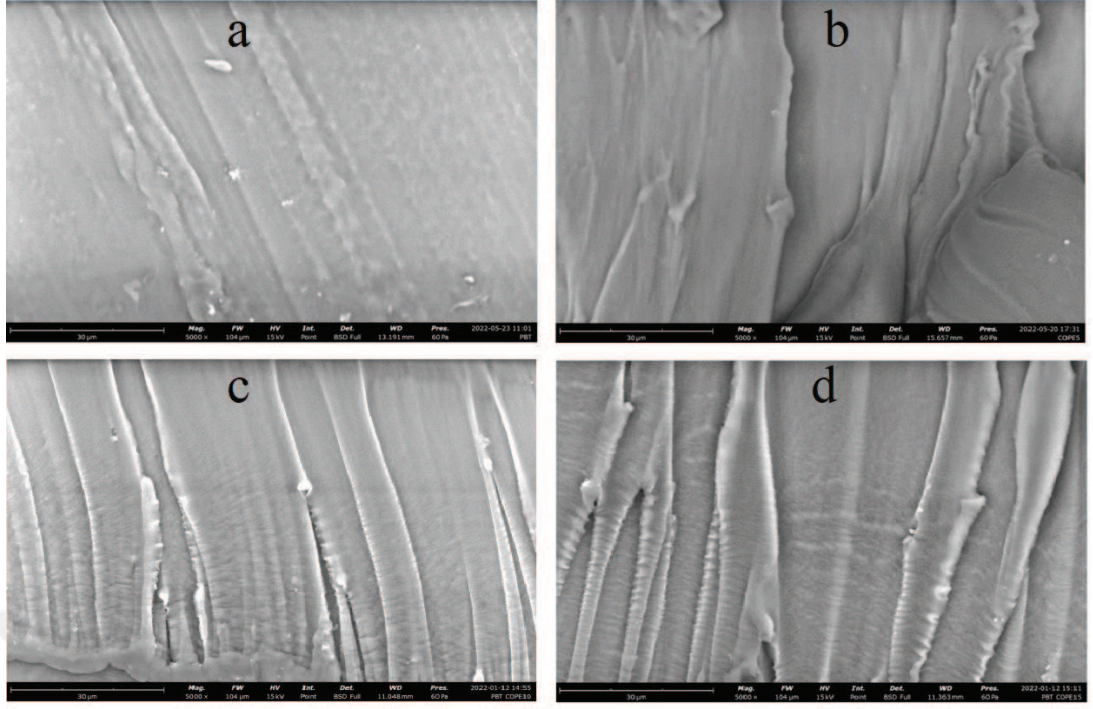
Şekil 4.3. (a) LDH3, (b) LDH5 ve (c) LDH7 kompozitlerinin SEM görüntüleri

Diğer taraftan, PBT/LDH ikili kompozitlerinde LDH miktarı arttıkça LDH agregat boyutlarının da arttığı belirlenmiştir. SEM görüntüleri üzerinden alınan tanecik boyut ölçümleri ile LDH miktarına bağlı polimer matrisinde oluşan aglomerat boyutları incelenmiştir. LDH3, LDH5 ve LDH7 kompozitlerinde ortalama tanecik boyutları sırasıyla 1,25 μm , 1,67 μm ve 2,42 μm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.4). LDH miktarının artması, eriyik harmanlama sırasında koalesans gerçekleşmesi nedeniyle aglomerasyon oluşumuna yol açmış olabilir.



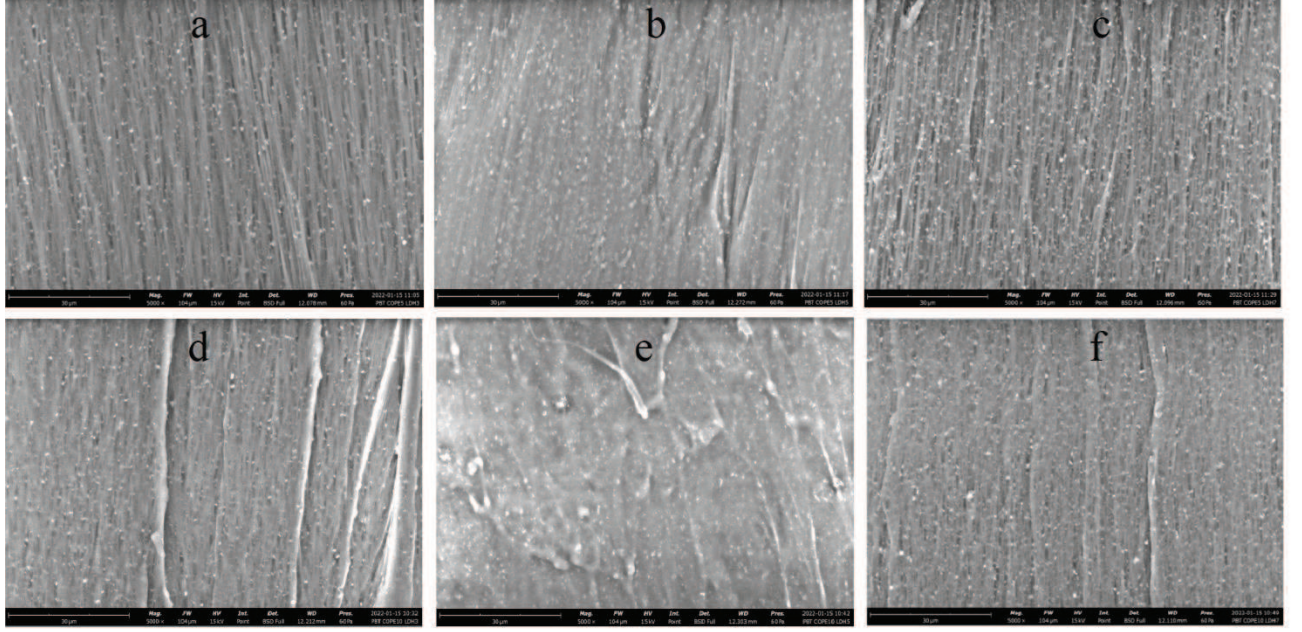
Şekil 4.4. PBT/LDH ikili kompozitlerinde ortalama agregat boyutları

Saf PBT ve PBT/COPE polimer harmanlarının kırık yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Saf PBT ve PBT/COPE harmanlarının görüntüleri karşılaştırıldığında ana faz PBT ile dağılan faz COPE arasında net bir faz ayrımı görülmemektedir. Bu durum, harmanı oluşturan polimerlerin uyumluluğuna atfedilebilir [76]. Her iki polimerinde PBT içeriğine sahip olması, uyumluluğun artmasına katkıda bulunmuş ve fazların birbirinden ayrılmasına engel olmuş olabilir. Diğer taraftan, saf PBT'nin kırık yüzeyinin oldukça düz engebesiz olduğu, buna karşılık PBT/COPE harmanlarının oldukça engebeli bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Kırılğan polimerler genellikle mikro çatlaklar (crazing) oluşturarak kırılma sergilerken, sünek polimerler genellikle plastik deformasyon gösterirler. PBT/COPE harmanlarına ait engebeli yüzey ve lamelsi şekillerin varlığı, iyi bir uyumluluk ve toklaştırmanın gerçekleştiğini göstermektedir [77]. Bununla birlikte, sünek plastik deformasyonun varlığı PBT polimerinin kırılma mekanizmasının kırılğan yapıdan sünek hale geçtiğini göstermektedir. Bu da, COPE kullanımı ile PBT'nin tokluğunun artmasına yardımcı olabilir. Bu tür uzamış/deforme olmuş (elongated) elastomer fazı morfolojilerine dair literatürde diğer dolgu takviyeli ve elastomer katkılı çalışmalarda da raporlanmıştır [78, 79].



Şekil 4.5. PBT ve PBT/COPE harmanlarının SEM görüntüleri; (a) PBT, (b) COPE5, (c) COPE10 ve (d) COPE15

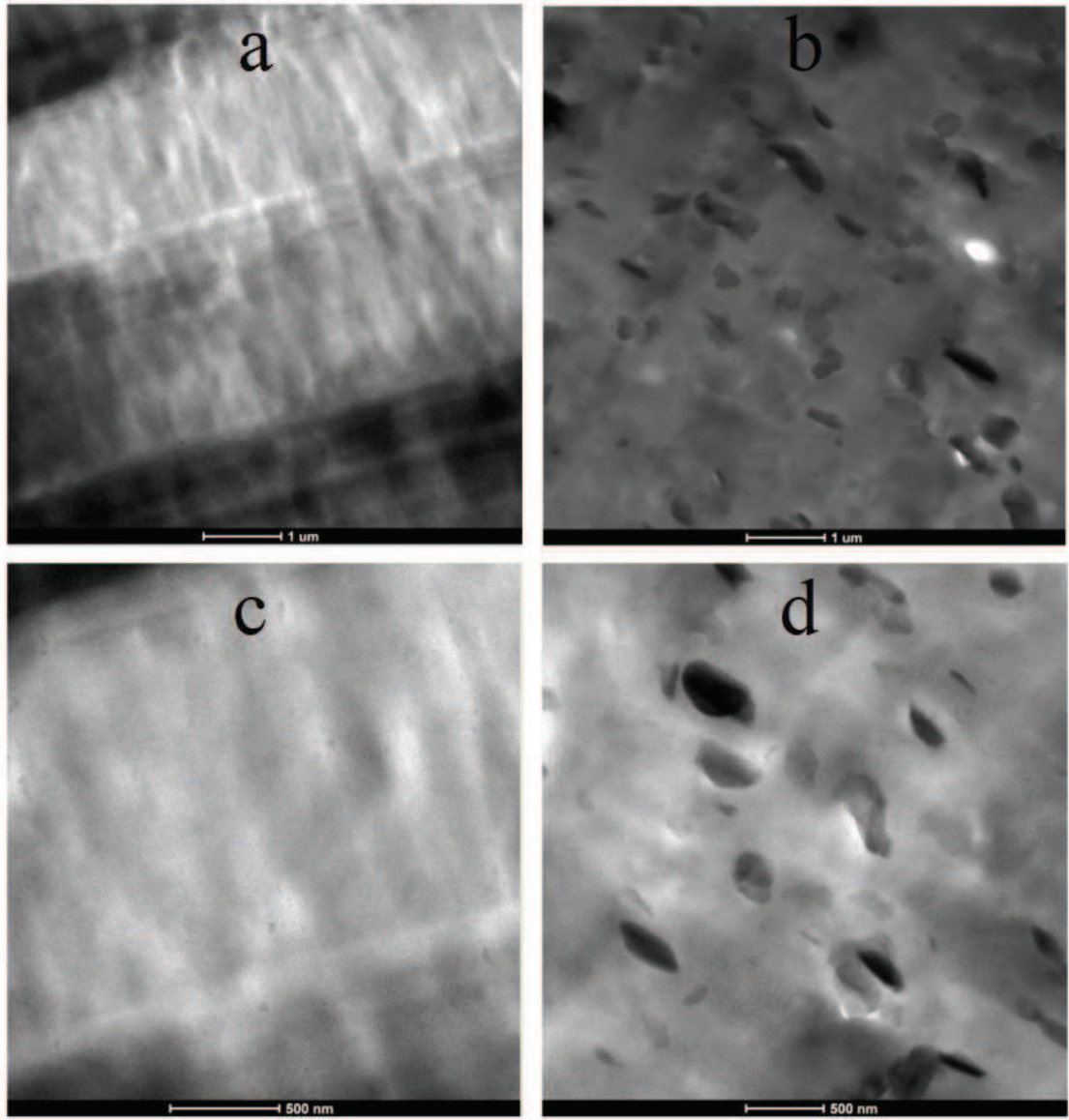
COPE ve LDH dolgusunun bir arada bulunduğu PBT/COPE/LDH üçlü kompozitlerinin kırık yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir. LDH dolguları, PBT/LDH ikili kompozitlerinde olduğu gibi üçlü kompozitlerde de homojen bir dağılım sergilemiştir. LDH agregatları, PBT/COPE harman matris içinde dağılım gösteren küçük beyaz parçacıklar olarak görülmektedir (Şekil 4.6. a,b,c,d,e ve f). COPE'nin LDH miktarından daha yüksek olduğu kompozitlerde LDH partiküllerinin aglomerasyonu minimum düzeydeyken (Şekil 4.6. a, d, e ve f), LDH'nin COPE miktarından daha yüksek oranda hazırlanan kompozitlerde LDH aglomerasyonu artış göstermektedir (Şekil 4.6.c). Üçlü kompozitlerde LDH agregatlarının boyutlarının PBT/LDH ikili kompozitleriyle karşılaştırıldığında (Şekil 4.3.a,b ve c) daha küçük olduğu görülmektedir. Bu durum büyük olasılıkla, yüksek eriyik viskozitesine sahip (~5 g/10dk) COPE elastomerinin daha düşük viskoziteye sahip (~50 g/10dk) PBT ile harmanlanması sonucu, polimer harmanın viskozitesinin artmasına neden olarak büyük agregatların parçalanmasına katkıda bulunmasından kaynaklanmaktadır[80]. PBT/COPE/LDH üçlü kompozitlerinin kırık yüzeyleri, PBT/COPE harmanlarından farklı olarak daha az plastik deformasyon gösterirken, PBT/LDH ikili kompozitlerine göre ise daha dar aralıklara sahip fiber benzeri mikro çatlaklar oluşturmıştır.



Şekil 4.6. SEM görüntüleri; (a) COPE5/LDH3 (b) COPE5/LDH5 (c) COPE5/LDH7 (d) COPE10/LDH3 (e) COPE10/LDH5 ve (f) COPE10/LDH7

4.1.2. PBT, COPE ve LDH içeren polimer kompozit ve harmanlarının TEM analizi

PBT/COPE polimer harman ve PBT/COPE/LDH kompozitlerinin morfolojilerini daha detaylı incelemek için COPE10 ve COPE10/LDH5 kompozitinin TEM analizi gerçekleştirilmiştir. COPE10 harmanı ve COPE10/LDH5 kompozitine ait farklı magnifikasyona sahip TEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.7.a,c ve Şekil 4.7.b,d verilmiştir. Ağırlıkça %10 oranında COPE içeren PBT/COPE harmanında ve COPE10/LDH5 kompozitinde PBT ile COPE elastomeri arasında belirgin bir faz ayrımı görülmemiştir. Bu durum, SEM analizi görüntüleriyle örtüşmektedir. COPE10/LDH5 kompozitine ait görüntü (Şekil 4.7.b ve Şekil 4.7.d) incelendiğinde ise LDH dolgusunun polimer harman matris içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı ve polimer bileşenler arasında seçimli bir lokalizasyon gerçekleştirilmediği belirlenmiştir. Dolgu boyutları açısından, genel olarak dağılımın 1 μm 'den daha küçük agregatlar şeklinde olduğu ve kısmen eksfoliyasyona yakın boyutlarda tabakalar şeklinde de dağılımların olduğu görülmektedir (Şekil 4.7.d).



Şekil 4.7. Farklı magnifikasyonlarda TEM görüntüleri COPE10 (a ve c) ve COPE10/LDH5 (b ve d)

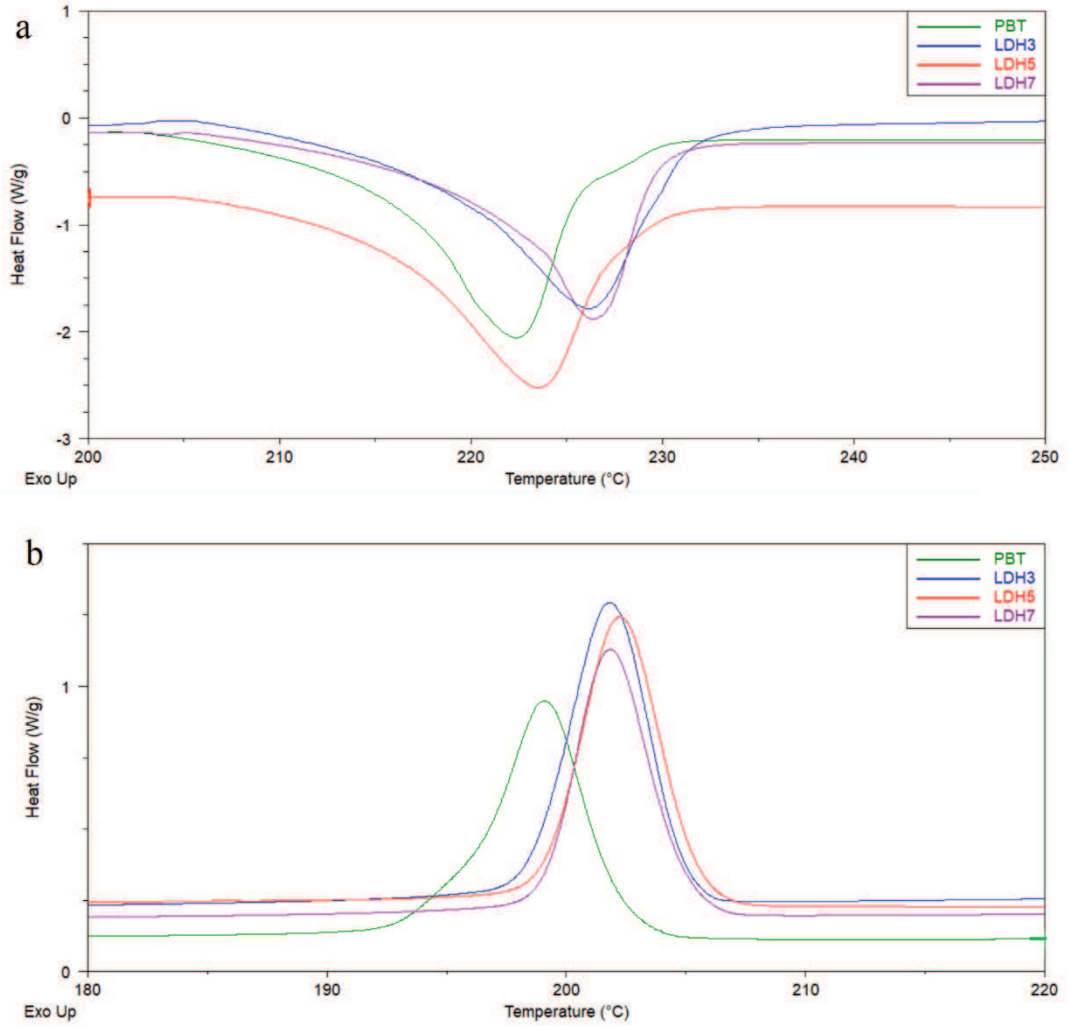
4.1.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi

Saf PBT, PBT/COPE harmanları ve kompozitlerin ısı geçiş sıcaklıkları ve erime entalpisi değişimleri DSC analizi ile belirlendi. PBT/LDH ikili kompozitlerine ait endotermik ve ekzotermik DSC eğrileri sırasıyla Şekil 4.8.a ve Şekil 4.8.b’ de, PBT/COPE harmanlarına ait eğriler ise sırasıyla Şekil 4.9.a ve Şekil 4.9.b’ de verilmiştir. Tablo 4.1’ de ise DSC analizinden elde edilen saf PBT ve hazırlanan malzemelerin erime entalpileri, erime sıcaklıkları değerleri verilmiştir. Saf PBT, PBT/COPE5 ikili polimer harmanı ve PBT/COPE5/LDH3-5-7 üçlü polimer

kompozitlerine ait endotermik ve ekzotermik DSC eğrileri sırasıyla Şekil 4.10.a ve Şekil 4.10.b’ de verilmektedir. Saf PBT, PBT/COPE10 ikili polimer harmanı ve PBT/COPE10/LDH3-5-7 polimer kompozitlerine ait endotermik ve ekzotermik DSC eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.11.a ve Şekil 4.11.b’ de verilmektedir.

PBT/LDH ikili kompozitlerinde LDH kullanımı ile PBT’ın erime entalpi değerleri ve dolayısıyla kristalizasyon derecesi değerlerinin arttığı görülmektedir (Tablo 4.1). Bu durum, LDH dolgusunun, PBT için çekirdeklenme ajanı (nucleating agent) etkisi göstererek heterojen nükleasyonuna neden olmasıyla açıklanabilir. İkili PBT/LDH kompozitleri ile saf PBT’a ait erime sıcaklıkları karşılaştırıldığında da artış eğiliminin olduğu belirlenmiştir. LDH dolgusunun PBT matrisinde dağılımı sayesinde, kristalizasyon sırasında farklı boyutlarda yeni kristallerin meydana gelmesi ve bununla birlikte PBT moleküllerinin segment hareketlerinin LDH dolgusu tarafından kısıtlanması, erime entalpisi ve erime sıcaklığı değerlerinde yükselmelere neden olmuş olabilir. Benzer şekilde, LDH dolgusunun, farklı yarı-kristal polimer matrislerle kullandığında da polimer matrisin segmentel hareketlerini kısıtladığı ve nükleasyon ajanı etkisi gösterdiği raporlanmıştır [67, 81].

Şekil 4.8.b ’de saf PBT ve PBT/LDH ikili kompozitlerinin ekzotermik yöndeki kristalizasyon pikleri incelendiğinde, PBT/LDH kompozitlerine ait piklerin daha yüksek sıcaklıklara kaydığı ve kristalizasyon sıcaklıklarının arttığı görülmektedir (Tablo 4.1). Bu durum, LDH dolgusuna ait MgAl katmanlarının PBT matrisi için çekirdekleştirici ajan etkisi göstermesiyle PBT’ın heterojen çekirdeklenme göstermesiyle açıklanabilir. Aynı zamanda, LDH varlığı kristalizasyon sürecinin daha kısa bir sıcaklık aralığında ve daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanmasını ve pik genişliklerinin daralmasına neden olmuştur. Böylelikle, LDH dolgusunun PBT’ın erken kristalizasyonuna neden olduğu ve daha homojen bir kristal boyut dağılımının gerçekleştiği söylenebilir. LDH’nin benzer etkiyi poliamid/LDH kompozitlerinde de gösterdiği literatürde raporlanmıştır [82].



Şekil 4.8. DSC’de PBT ve PBT/LDH ikili polimer sistemine ait erime ve kristalizasyon pikleri. (a) PBT, PBT/LDH3-5-7 endotermik erime pikleri ve (b) PBT, PBT/LDH3-5-7 ekzotermik kristalizasyon pikleri

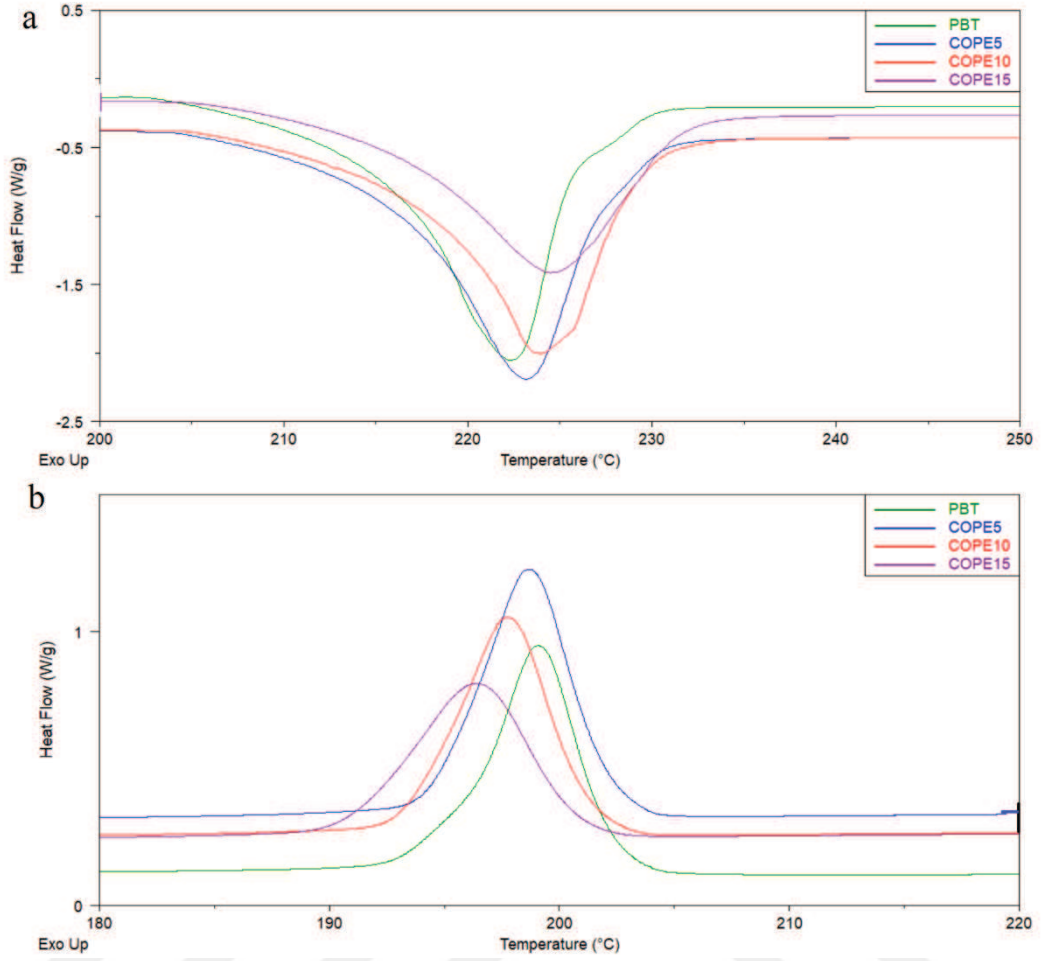
PBT/COPE polimer harmanlarında, PBT’a ait erime sıcaklıklarında dikkate değer değişimler görülmezken, erime piklerinin genişlediği ve erime entalpilerinin harman içerisindeki COPE oranının artmasıyla ters orantılı olarak azaldığı belirlenmiştir. Bu durum, hem harman içindeki PBT oranının azalması sonucu kristallenebilen molekül sayısının azalmasından, hem de harmanlarda artan COPE miktarıyla birlikte hareketli elastomerik polieter yumuşak zincirlerin varlığında segment hareketleri sayesinde erimenin daha rahat gerçekleşmesiyle ilişkili olabilir. DSC analizinde, endotermik termogramdan elde edilen saf COPE’nin erime entalpisi, saf PBT’nin erime entalpisinden oldukça düşük değerlerdedir (Tablo 4.1). COPE’nin saf PBT’ye göre oldukça düşük bir erime entalpisine sahip olduğu literatür çalışmalarında yer almaktadır. Örneğin %100 kristal yapıdaki PBT’nin erime entalpisi 142 J/g iken

COPE'nin (Hytrel G4078) erime entalpisi 17 J/g'dır [83]. COPE'nin düşük erime entalpisine sahip olması, yapısında yer alan hareketli elastomerik polieter yumuşak zincirler ve segment hareketlerinden kaynaklanmış olabilir.

Tablo 4.1. PBT, PBT/LDH kompozitleri, PBT/COPE blendleri ve PBT/COPE/LDH kompozitlerine ait DSC hesaplamaları

Malzeme	Erime Sıcaklığı (T _m) (°C)	Kristalizasyon Sıcaklığı (T _c) (°C)	Erime Entalpisi (J/g)	% Kristalinite
PBT	222,75	199,12	45,54	32,07
COPE	166,13	103,20	12,15	-
LDH3	223,04	201,78	52,41	38,05
LDH5	223,53	202,46	50,05	37,1
LDH7	223,57	201,93	53,88	40,79
COPE5	222,79	198,99	39,64	-
COPE10	222,27	197,37	36,68	-
COPE15	221,8	197,37	33,49	-
COPE5 LDH3	223,02	198,39	46,65	-
COPE5 LDH5	222,10	199,34	46,76	-
COPE5 LDH7	222,41	197,55	58,19	-
COPE10 LDH3	222,36	199,18	44,59	-
COPE10 LDH5	221,7	198,41	43,76	-
COPE10 LDH7	221,61	199,18	41,92	-
COPE15 LDH5	221,95	200,33	35,13	-

Polimer harmanların kristalizasyon pikleri incelendiğinde ise, harman içinde COPE miktarı arttıkça kristalizasyon sıcaklıklarının azalma eğiliminde olduğu ve pik genişliğinin artarak, kristalizasyonun daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 4.9.b). Bu durum, PBT polimeri ile COPE içindeki PBT blokların birlikte kristalizasyon gerçekleştirmesi ve COPE içindeki elastomer segmentlerin PBT kristalizasyonunu geciktirmesi ve farklı boyutlarda siferülitlerin oluşmasından kaynaklanmış olabilir.

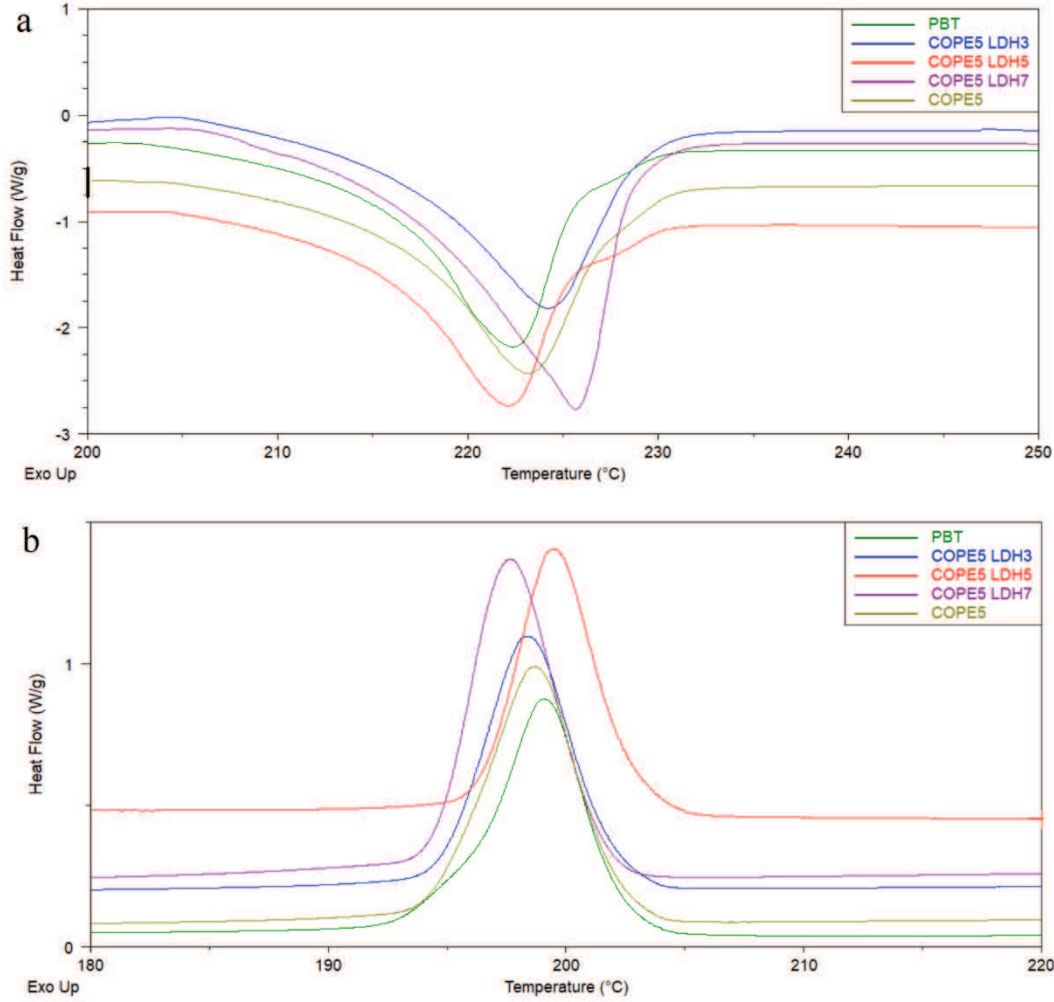


Şekil 4.9. DSC’de PBT ve PBT/COPE ikili polimer sistemine ait erime ve kristalizasyon pikleri. (a) PBT/COPE5-10-15 endotermik erime pikleri ve (b) PBT, PBT/COPE5-10-15 ekzotermik kristalizasyon pikleri

Şekil 4.9.b’ de belirtilen COPE varlığında saf PBT’nin kristalizasyon sıcaklıklarının azalma eğiliminde olması ve pik genişliğinin artarak, kristalizasyonun daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşmesi durumu üçlü kompozit sisteminde kristalizasyon sıcaklıkları artarak, pik genişliklerinde ise azalmalar meydana gelmiştir.

LDH dolgusuna ait MgAl katmanlarının PBT/COPE5 matrisi için çekirdekleştirici ajan etkisi göstermesi ve heterojen kristal oluşumunu tetiklemesi sonucunda PBT/COPE5/LDH kompozitlerine ait erime entalpileri artış göstermiş olabilir. COPE5 harmanı 39,65 J/g erime entalpisi değerine sahipken, LDH miktarına bağlı olarak PBT/COP5E/LDH kompozitlerinin erime entalpileri sırasıyla 46,65 J/g, 46,76 J/g ve 58,19 J/g şeklinde artmıştır (Tablo 4.1). PBT/COPE5/LDH kompozitlerinin de LDH varlığında erime sıcaklıklarında ciddi değişimler olmazken, COPE5 LDH5 kompozitinde en yüksek kristalizasyon sıcaklığı elde edilmiştir. Ekzotermik

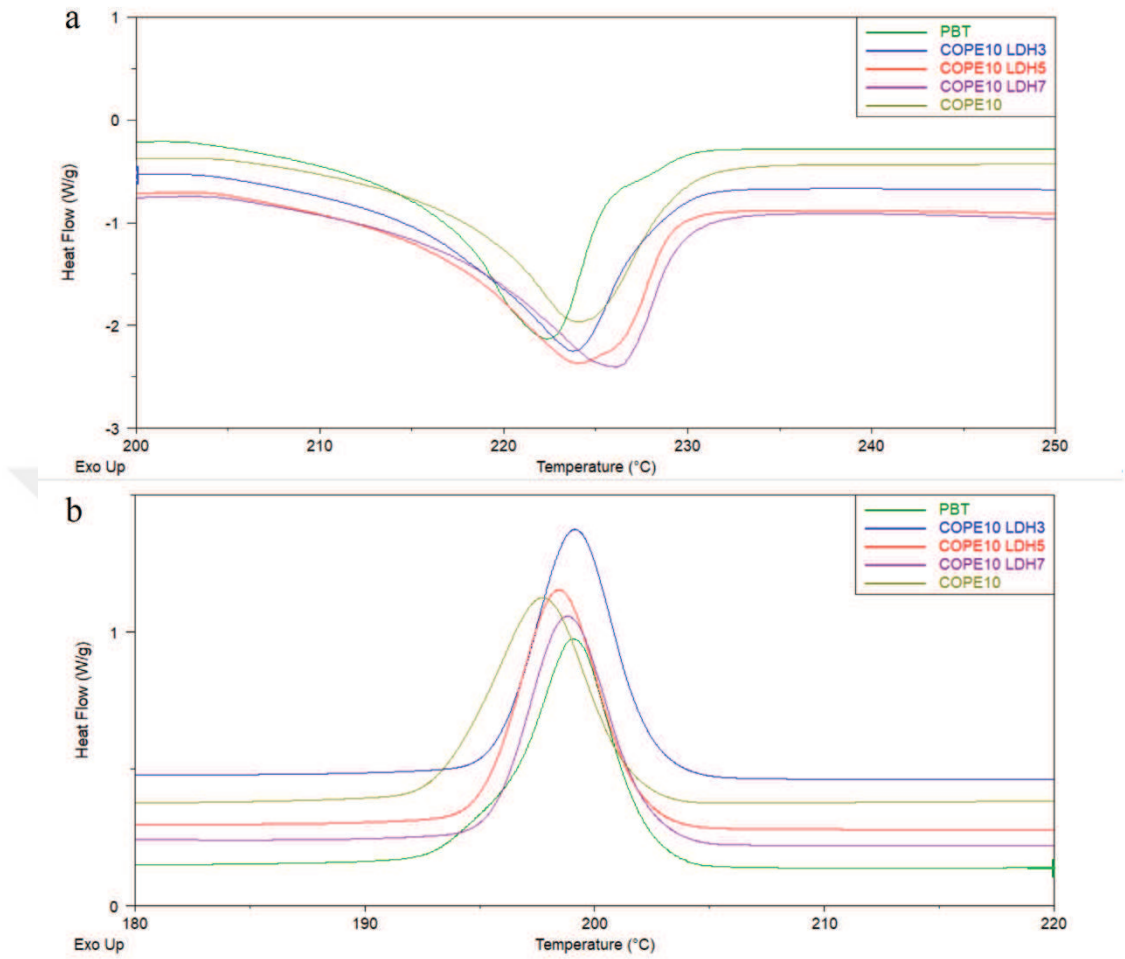
termogramlarına bakıldığında COPE5 LDH5 kompozitinin diğer kompozitler, saf PBT ve COPE5 harmanının eğrilerinden daha da sağ tarafa kaydığı görülmüştür (Şekil 4.10.b).



Şekil 4.10. DSC’de PBT ve PBT/COPE5 ikili polimer sistemine ait erime ve kristalizasyon pikleri. (a) PBT/COPE5 ve PBT/COPE5/LDH3-5-7 endotermik erime pikleri ve (b) PBT/COPE5 ve PBT/COPE5/LDH3-5-7 ekzotermik kristalizasyon pikleri

COPE10 harmanına LDH dolgusunun ilave edilmesiyle elde edilen kompozitlerin, COPE5 LDH kompozitlerindeki benzer davranış sergilediği görülmüştür (Şekil 4.11). Tablo 4.1’de COPE10 ve farklı oranlarda LDH dolgusu içeren COPE10 LDH kompozitlerine ait kristalizasyon sıcaklıkları incelendiğinde, LDH miktarındaki artış ile COPE10 harmanının kristalizasyon sıcaklıklarında ve erime entalpilerinde artış elde edilmiştir (Tablo 4.1). LDH dolgusuna ait MgAl katmanlarının PBT/COPE10 matrisi için çekirdekleştirici ajan etkisi göstermesi ve heterojen kristal oluşumunu

tetiklemesi sonucunda kristalizasyon sıcaklıklarında ve erime entalpilerinde artış görülmesine etki etmiş olabilir.



Şekil 4.11. DSC’de PBT ve PBT/COPE ikili polimer sistemine ait erime ve kristalizasyon pikleri. (a) PBT/COPE10 ve PBT/COPE5/LDH3-5-7 endotermik erime pikleri ve (b) PBT/COPE10 ve PBT/COPE5/LDH3-5-7 ekzotermik kristalizasyon pikleri

4.2. Polimer Kompozit ve Harmanlarının Mekanik Özellikleri

Hazırlanan harman ve kompozitlerin mekanik özellikleri çekme testi, üç nokta eğme testi, sünme testi ve darbe dayanımı testleri incelenmiştir. Çekme testinde çekme mukavemeti, elastik modül ve kopmadaki uzama verileri, üç nokta eğme testinde ise üç nokta eğme modülü ve üç nokta eğme mukavemeti verileri saf PBT ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Sünme testinde ise malzemelerin yük altında sünme deformasyonları ve elastik şekil geri kazanım özellikleri incelenmiştir.

4.2.1. Çekme testi

Hazırlanan polimer harmanlar ve kompozitlerin çekme testi verileri Tablo 4.2’de verilmiştir. PBT/LDH ikili kompozitlerinde, PBT’ye ait çekme mukavemeti değerlerinde dikkate değer değişimler gözlenmemiş olup sadece LDH5 kompozitinde mukavemet artışı gözlenmiştir. İkili kompozitlerin elastik modül (çekme modülü) değerleri artan LDH miktarıyla doğru orantılı olarak artarken, kopmadaki uzama değerleri dolgu miktarıyla ters orantılı olarak azalmıştır. Saf PBT’ye %3, %5 ve %7 LDH eklenmesi sonucu elastik modül değerlerinde sırasıyla %4,36, %12,48 ve %15,36 artış görülürken kopmadaki uzama değerlerinde %22,45, %59,32 ve %62,87 azalma görülmüştür. Elastik modül değerindeki bu artış, LDH’ın PBT için çekirdekleştirici ajan görevi üstlenip polimer matrisin kristalizasyon derecesini arttırması ve polar yapıya sahip PBT ile LDH arasındaki etkileşimler sayesinde matrisin molekül hareketlerinin kısıtlanarak takviye edilmesiyle açıklanabilir [81]. Kopma uzamasındaki azalma ise, takviye edilen polimer matrisin sünekliğinin azalması ve LDH dolgusuna ait agregatların deformasyon sırasında gerilim konsantrasyon noktaları yaratması nedeniyle erken kopmalara sebebiyet vermesidir [90]. LDH miktarındaki artış ile kopma uzamasının orantı olarak azalması ise SEM görüntülerinde de görüldüğü üzere dolgu miktarının artması ile topaklanmanın artışı ve agregat boyutlarının büyümesinden kaynaklanmaktadır. Polimer matrisine ilave edilen dolgu miktarının kopmadaki uzama değerlerini azalttığı bilinmektedir. Literatürde polimer/tabakalı silikat nanokompozitler için mekanik özelliklerin değişimine ilişkin benzer gözlem rapor edilmiştir [81],[84], [90].

PBT/COPE harmanlarında PBT içerisinde COPE elastomerinin varlığı toklaştıracı etki yaparak genel olarak PBT’nin sertliğinin azalmasına ve sünekliğinin artmasına neden olmuştur. Artan COPE miktarı ile PBT’nin elastik modül değeri azalırken kopmada uzama değerleri artmıştır. Tablo 4.2’ de kopmadaki uzama değerleri incelendiğinde en yüksek uzama değeri COPE15 harmanı ile elde edilmiştir. Süneklik özelliğinin artış göstermesi, sert PBT polimer matrisine yumuşak segmentli bir yapının (COPE) eklenmesinden kaynaklıdır [85]. Elde edilen sonuçlar polimer harmanlara ait kırık yüzey SEM görüntülerinde görülen plastik deformasyonlarla da örtüşmektedir. Öte yandan, PBT’nin sert kırılma davranışı gösterdiği ve COPE

ilavesiyle PBT'nin sünekliğinde iyileşme olduğu uzama değerlerindeki artış ile ilişkilidir[86]. Kopmadaki uzama değerinde en yüksek artış %370,58 artışla COPE15 harmanında gerçekleşmiştir. Benzer sonuçlar literatürde COPE'nin toklaştırıcı olarak kullanıldığı PLA/COPE ve PMMA/COPE harmanlarında da gözlemlenmiş olup çekme modülü, çekme mukavemeti ve sertlik değerlerinde azalmalara neden olmuştur [87], [88].

PBT/COPE/LDH kompozitlerinde ise LDH ilavesiyle birlikte eşdeğer PBT/COPE harmanlarıyla karşılaştırıldığında elastik modül değerinde ve kopma mukavemetleri değerlerinde artış gözlenirken kopmadaki uzama değerlerinde azalmalar elde edilmiştir. Bu durum, PBT/LDH kompozitlerinde olduğu gibi, üçlü kompozitlerde LDH varlığının polimer matrisi takviye etmesi ve molekül hareketlerini kısıtlamasından kaynaklanmaktadır. LDH dolgusu sadece PBT polimerini değil aynı zamanda COPE elastomerini de takviye ederek matrisin sertlik ve mukavemetini arttırırken sünekliğini azaltmıştır. Özellikle ağırlıkça %7 LDH içeren üçlü kompozitlerde uzama değerlerinin LDH7 kompozitinden de daha düşük değerler alması, dolgunun COPE elastomerini de yüksek derece etkilediğini göstermektedir.

Tablo 4.2. Çekme testi verileri

Malzeme	Çekme Modülü (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Kopmadaki Uzama (%)
PBT	2367,76±8,86	58,04±1,84	15,81±0,17
LDH3	2471,83±25,14	58,03±0,15	12,26±1,78
LDH5	2663,39±166,78	59,78±0,57	6,43±0,62
LDH7	2731,59±9,11	57,80±0,33	5,87±0,49
COPE5	2174,42±72,05	52,56±0,42	20,03±2,63
COPE10	2002,27±66,13	49,15±0,28	25,87±0,08
COPE15	1738,84±49,31	44,52±0,1	74,40±20,06
COPE5 LDH3	2324,50±12,59	54,85±0,23	14,16±1,11
COPE5 LDH5	2617,63±57,59	55,37±0,24	8,49±0,18
COPE5 LDH7	2563,09±1,1	55,08±0,24	3,69±0,17
COPE10 LDH3	1983,86±21,72	49,61±0,25	15,97±0,81
COPE10 LDH5	2066,65±66,75	50,41±0,15	6,97±0,71
COPE10 LDH7	2114,54±5,33	49,26±0,24	3,44±0,09
COPE15 LDH5	1757,40±26,43	45,87±0,33	13,45±0,61

4.2.2. Üç nokta eğme testi

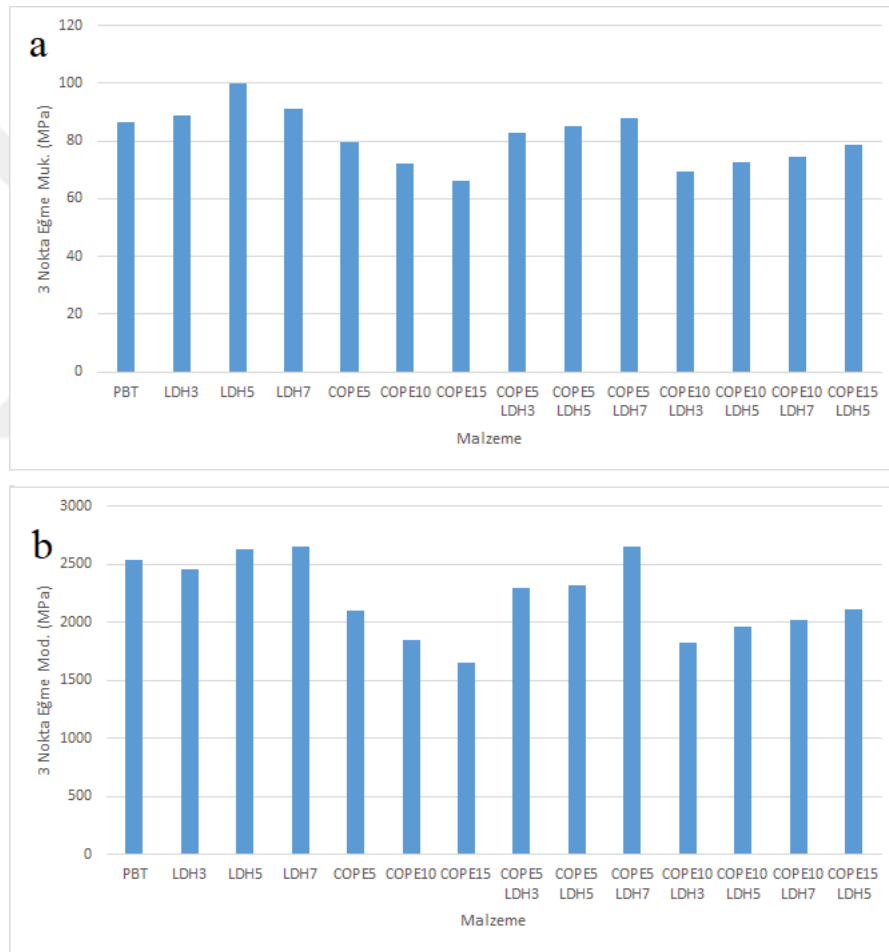
Saf PBT ve üretilen malzemelere ait üç nokta eğme testi sonucu elde edilen eğme mukavemeti ve eğme modülü değerleri sırasıyla Şekil 4.12.a ve Şekil 4.12.b’de verilmiştir. PBT/LDH ikili kompozitlerinde, çekme testinde olduğu gibi LDH dolgusunun ilavesiyle PBT’nin modül ve mukavemet değerlerinde artış eğilimi gözlenmiştir. Bu durum, LDH partiküllerinin PBT matrisinde homojen dağılım göstermesi ve MgAl-CO₃-LDH’nin hidroksil grupları ile PBT matrisinin güçlü arayüzey etkileşimlerine atfedilebilir [89]. Bu etkileşimler, LDH varlığında PBT’ninkristalizasyonunda artışa ve LDH dolgusunun polimer matrisi takviye etmesine neden olmaktadır. Üç nokta eğme modülleri incelendiğinde ağırlıkça %7 LDH içeren PBT/LDH kompoziti ve PBT/COPE5/LDH kompoziti yaklaşık 2060 MPa ile en yüksek eğme modülü değerlerine sahiptir. Eğme mukavemetleri incelendiğinde ise PBT içerisine ağırlıkça %3, %5 ve %7 LDH yüklendiğinde, sırasıyla 2,5 MPa, 13,4 ve 4,8 MPa değerlerinde artışlar görülmüştür (Şekil 4.12.a).

LDH7 kompozitinde LDH5’e göre daha düşük eğme mukavemeti elde edilmesi, artan LDH miktarına bağlı olarak LDH partiküllerinin PBT matrisi içinde topaklaşarak küçük aglomeratlar meydana getirmesi ve bu aglomeratların safsızlık olarak davranması sonucu erken kırılmalara neden olmasıyla ilgili olabilir. PBT/LDH kompozitlerine ait SEM görüntülerinde %7 LDH içeriğinde agregat oluşumu daha belirgindir. Takviye olarak dolgu içeren polimer kompozitlerde de artan mika konsantrasyonuna göre üç nokta eğme mukavemeti ve modülündeki benzer artışlar literatürde yer almaktadır [90].

PBT harmanlarında modül değeri, PBT’den daha düşük sertlik özelliğine sahip COPE eklenmesi sonucu, artan COPE miktarıyla birlikte azalma göstermiştir. Sert polimer/elastomer harmanlarında elastomer fazın baskın olması durumunda zincir hareketleri kolaylaşır ve yüksek esneklik sonucu kopmadaki uzama değerleri artış gösterir, yani malzeme sünek bir yapıya bürünür (Tablo 4.2). Harman içerisindeki COPE miktarının artması ile eğme modülü ve eğme mukavemeti değerlerinde azalmalar elde edilmiştir. PBT harmanlarında sırasıyla %5, %10 ve %15 COPE eklenmesi sonucunda üç nokta eğme mukavemeti değerleri %7,97, %16,61 ve

%23,23 oranında azalmıştır. Benzer özellikler literatürde ABS ile COPE'nin birlikte kullanıldığı harmanlarda da elde edilmiş olup, artan COPE içeriği ile ABS'in üç nokta eğme modülü ve mukavemet değerlerinin azaldığı raporlanmıştır [91].

Üçlü PBT kompozit sistemleri incelendiğinde en yüksek eğme modülü ve eğme mukavemetinin en yüksek LDH içeriği ve en düşük COPE içeriğine sahip COPE5/LDH7 kompozitinde elde edilmiştir. LDH dolgusunun hem PBT'ı hem de COPE elastomerini takviye etmesi ve her iki polimerdeki polar gruplar ile LDH arasında kurulan etkileşimler sayesinde uygulanan eğme kuvvetinin dolguya aktarılması daha yüksek mukavemet değerlerine ulaşılmasına katkı sunmuş olabilir.



Şekil 4.12. LDH ve COPE ile PBT üç nokta eğme özelliklerindeki değişim; (a) üç nokta eğme mukavemeti ve (b) üç nokta eğme modülü

4.2.3. Sünme analizi

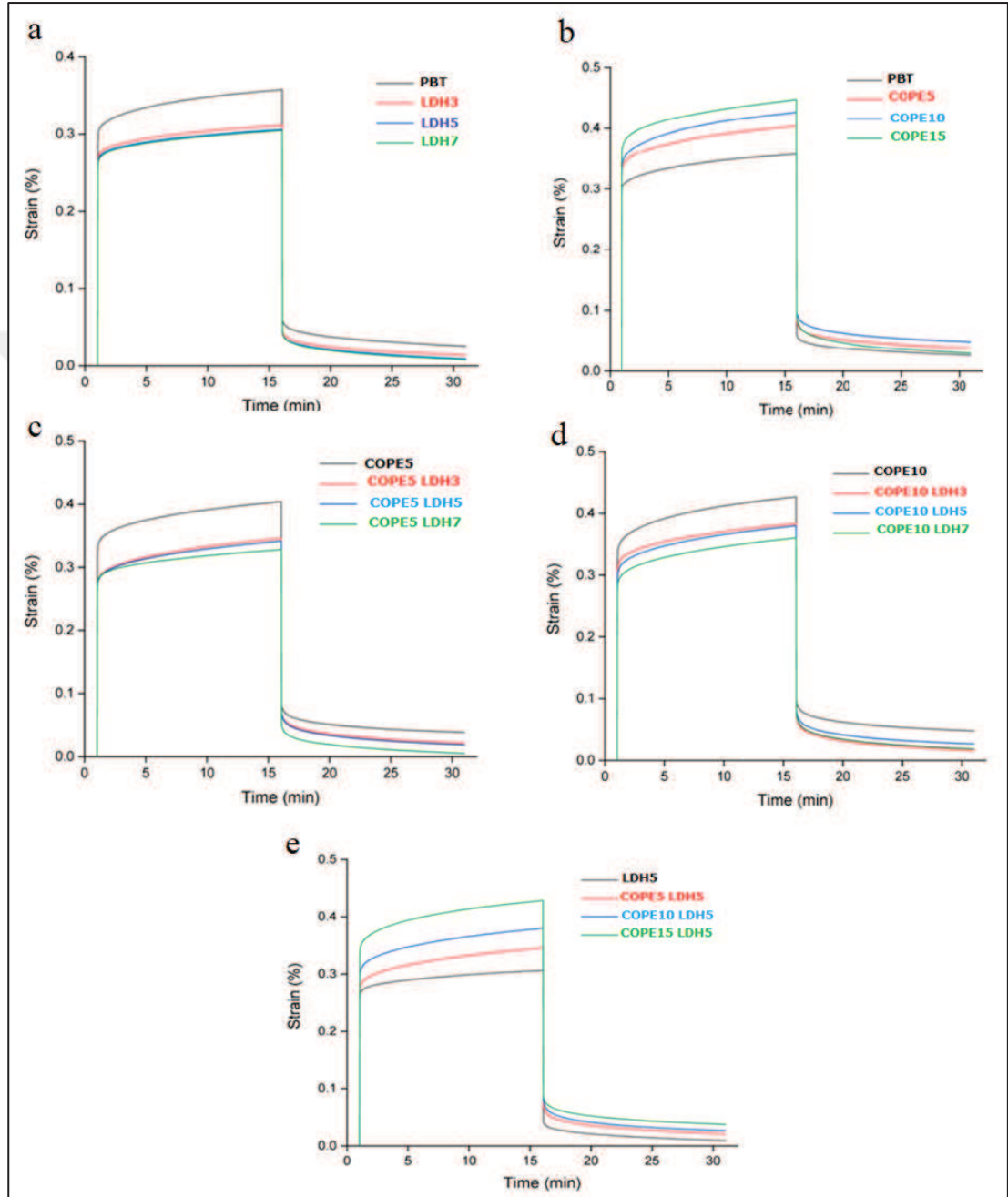
Sünme davranışı polimerik malzemelerin yük altında uzun süreli kullanım durumlarında boyutsal kararlılıklarını ne ölçüde koruyabildiği hakkında bilgiler verir.

LDH ve COPE miktarının sünme davranışı üzerine etkileri 30°C’ de kısa süreli izotermal sünme testiyle incelendi. Sünme testine ait grafikler Şekil 4.13’te ve analiz sonuçları Tablo 4.3’te sunulmuştur. LDH3, LDH5 ve LDH7 ikili kompozitler, saf PBT ile kıyaslandığında daha düşük sünme gerinimi ve daha yüksek sünme geri kazanımına sahiptir. PBT/LDH kompozitleri arasında en düşük sünme gerinimi ve en yüksek sünme geri kazanım davranışı LDH7 ile elde edilmiştir. Bu durum LDH’ın partiküllerinin PBT matrisini takviye etmesi ile açıklanabilir. En yüksek kristalinite ve en yüksek çekme/eğme modülleri değerlerine sahip olması, LDH7 kompozitinin yüksek performanslı sünme davranışı sergilemesini desteklemektedir. Artan kristallik ve yüksek takviye edici varlığı, bu kompozitin deformasyona karşı direnç göstermesinde etkili olmaktadır. Diğer yandan, PBT/COPE harmanlarında sünme deformasyonları COPE oranı arttıkça saf PBT’den daha yüksek değerler almıştır. Deformasyon geri kazanım değerleri COPE5 ve COPE10 harmanlarında saf PBT’den daha düşük iken, COPE15 harmanında en yüksek deformasyon elde edilmiş olmasına rağmen daha iyi bir geri dönüş elde edilmiştir. Bu durum, COPE elastomerinin kauçuksal elastik özelliğinin, ağırlık oranı %15 olduğunda daha belirgin hale gelmesinden kaynaklanmış olabilir.

PBT/COPE/LDH üçlü kompozitlerinde ise içerdiği COPE oranına bağlı olarak sünme davranışının değiştiği belirlenmiştir. Ağırlıkça %5 COPE içeren üçlü kompozitlerin tamamı saf PBT ve COPE5 harmanına göre daha az sünme deformasyonu ve daha yüksek deformasyon geri kazanımı sergilemiştir. Üçlü kompozitler arasında en iyi sünme performansı ise COPE5 LDH7 kompozitinde elde edilmiştir. Bu durumda, COPE oranı ağırlıkça %5 olduğunda LDH dolgusu sinerjistik etki yaratarak polimer matrisin elastik karakterini maksimum seviyede artırdığı söylenebilir. Ağırlıkça %10 COPE içeren kompozitlerde ise sünme deformasyonu saf PBT ile COPE10 harmanı arasında değerler almış olup, deformasyon geri kazanımı performansı ise hem saf PBT hem de COPE10 harmanına göre daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Bu sonuç çekme testi sonucu elde edilen elastik modül değerleriyle örtüşmekte olup, ağırlıkça %10 COPE kullanıldığında LDH’ın takviye özelliğinin azaldığı ve elastomer varlığı nedeniyle sünme karakterinin arttığı şeklinde yorumlanabilir.

Bir diğer performans karşılaştırması olarak ağırlıkça %5 LDH içeriğine sahip PBT/LDH ve PBT/COPE/LDH kompozitlerinin sünme davranışları incelendiğinde

(Şekil 4.13.e), COPE oranı arttığında sünme deformasyonunun doğru orantılı olarak arttığı ve deformasyon geri kazanımının azaldığı belirlenmiştir. Sünme geriniminin artmasının sebebi COPE'nin kompozite süneklik kazandırması ve kompoziti daha yumuşak hale getirmesi olarak değerlendirilebilir.



Şekil 4.13. Kompozit ve blendlere ait sünme testi sonuçları; (a) LDH oranı etkisi, (b) COPE oranı etkisi (c) COPE5 harmanına LDH etkisi, (d) COPE10 harmanına LDH etkisi ve (e) COPE15 harmanına LDH etkisi

Tablo 4.3. PBT kompozit ve harmanlarına ait sünme deformasyonu verileri

Numune	Sünme Gerinimi (%)	Gerinim Geri Kazanımı (%)
PBT	0,3574	92,92
COPE5	0,4039	90,51
COPE10	0,4268	88,82
COPE15	0,447	93,59
LDH3	0,3119	95,51
LDH5	0,3062	96,96
LDH7	0,3047	97,34
COPE5 LDH3	0,3461	93,82
COPE5 LDH5	0,3416	94,58
COPE5 LDH7	0,3281	98,44
COPE10 LDH3	0,3835	95,84
COPE10 LDH5	0,3801	92,97
COPE10 LDH7	0,3606	94,88
COPE15 LDH5	0,4285	91,23

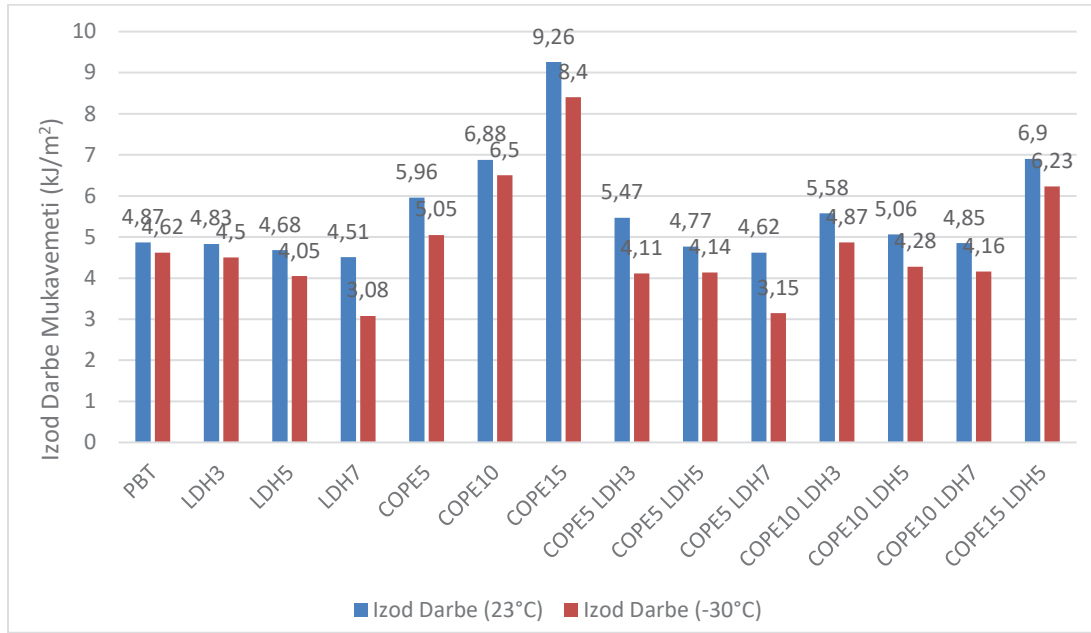
4.3. Darbe Dayanımı ve Shore D Sertlik Değişimi

Üretilen harmanların ve kompozitlerin darbe dayanımlarındaki değişimi görebilmek için 23°C ve -30°C şartlarında çentikli izod darbe testinden yararlanılmıştır. PBT/COPE harmanlarında COPE elastomerinin oranı arttıkça her iki sıcaklıktaki darbe dayanımı değerleri de doğru orantılı olarak artmış ve her iki test koşulunda da en yüksek darbe dayanımı PBT/COPE15 ile elde edilebilmiştir. Saf PBT'nin darbe dayanımı ağırlıkça %15 COPE ilavesiyle birlikte %90,14 oranında artış gösterirken -30°C'deki darbe dayanımının da %81,81 oranında artış elde edilmiştir (Şekil 4.14). Bu durum, bir termoplastik elastomer olan COPE'nin testlerin gerçekleştirdiği sıcaklıklarda elastomer özelliklerini koruması ve PBT için darbe direnci artırıcı bileşen olarak davranarak darbe kuvvetini absorbe etmesinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, harmanların SEM kırık yüzey analizlerinde plastik deformasyonların görülmesi de yine kırılma anında daha fazla enerjinin absorplanabileceğinin ve darbe tokluğunun artabileceğinin göstergesi olarak düşünülebilir. Çekme testi verilerinde en düşük elastik modül ve en yüksek % kopmadaki uzama değerine PBT/COPE'nin sahip olması ve yine üç nokta eğme testi verilerinde en düşük üç nokta eğme modülü ve eğme mukavemeti değerine sahip

olan numunenin PBT/COPE15 olması darbe dayanımındaki artışı desteklemektedir. Ayrıca, DSC analizinde belirlenen COPE varlığında PBT'nin kristalizasyon sıcaklıklarındaki ve erime entalpilerindeki azalma da dolaylı olarak darbe tokluğuna katkıda bulunmuş olabilir (Şekil 4.5 ve Tablo 4.1).

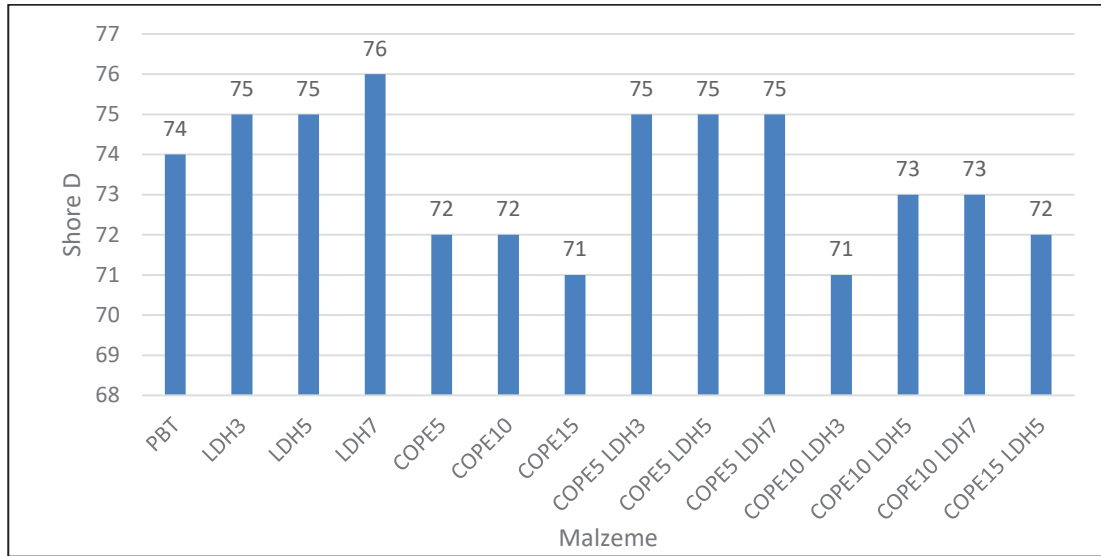
LDH içeren PBT/LDH ikili kompozitleri ve PBT/COPE/LDH üçlü kompozitlerinde darbe dayanımının, artan LDH içeriğiyle birlikte azaldığı görülmektedir. PBT/LDH kompozitlerinde en yüksek darbe dayanımını, %3 LDH içeriğiyle elde edilmesi bu durumu doğrulamaktadır. Dolgu ilavesiyle polimer malzemenin sertliğinin (modül) ve kırılabilirliğinin artması ve dolayısıyla, matrisin sünekliğinin azalmasına yol açarak kompozitin şok darbe kuvveti karşısında zayıflama eğilimi göstermesi, LDH ilavesinin darbeyi olumsuz yönde etkilemesini tetiklemektedir [90]. PBT/COPE/LDH içeriğine sahip kompozitlerde ise en yüksek darbe dayanımını PBT/COPE15/LDH5 gösterirken en düşük darbe dayanımına PBT/COPE5/LDH7 sahiptir. LDH oranının COPE'den yüksek olduğu durumda sertlikteki artış ve segmentel hareketlerin kısıtlanması darbe dayanımının azalmasına etki etmiş olabilir.

COPE'nin PBT'ye kıyasla daha yüksek toklukta olması sebebiyle hem PBT/COPE harmanlarında hem de PBT/COPE/LDH kompozitlerinde darbe dayanımını artırıcı yönde etkisi olmuştur. Ayrıca, yumuşak segment miktarının da artışı polimer zincirlerinin hareketini kolaylaştırdığından dolayı saf PBT'nin gelen darbe enerjisini absorbe edebilme kabiliyeti artmıştır.



Şekil 4.14. PBT, PBT/LDH, PBT/COPE ve PBT/COPE/LDH'a ait 23°C ve -30 °C çentikli izod darbe mukavemeti değerleri

LDH ve COPE oranındaki değişimin malzemelerin sertlik özelliği üzerindeki etkisi ShoreD sertlik ölçümleriyle belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 4.15'te verilmektedir. Shore D değerlerine göre, LDH dolgusunun varlığının PBT'ı sertleştirdiği, COPE'nin ise yumuşattığı yorumu yapılabilir. En yüksek COPE içeriği ile en düşük Shore D sertliği elde edilirken, en yüksek LDH içeriğiyle en yüksek Shore D sertliği elde edilmiştir. DSC analizlerindeki kristalinite değişimleri ve elastik modül değerleri, Shore D değişimiyle örtüşmektedir. Üretilen malzemeler arasında en yüksek elastik modülüne (2731,59 MPa) sahip olan PBT/LDH7 kompoziti, Shore D 76 ile en yüksek sertlik değerini vermektedir. Benzer şekilde Shore D 71 ile en düşük sertliğe sahip PBT/COPE15 harmanı yine 1738,84 MPa ile en düşük elastik modül değerine sahiptir (Tablo 4.2). Kalsiyum karbonat ilavesiyle polipropilen/klorlu polietilen (PP/CPE) harmanında sertlik değişimine bakıldığında artan elastomer oranıyla Shore D sertlik değeri azalırken, en yüksek sertlik değeri en yüksek kalsiyum karbonat (CaCO_3) ile elde edilmiştir [92]. Literatürde de benzer şekilde dolgu ve elastomer içeriğine bağlı sertlik özelliğindeki değişim bu çalışmadakilerle benzerlik göstermektedir.

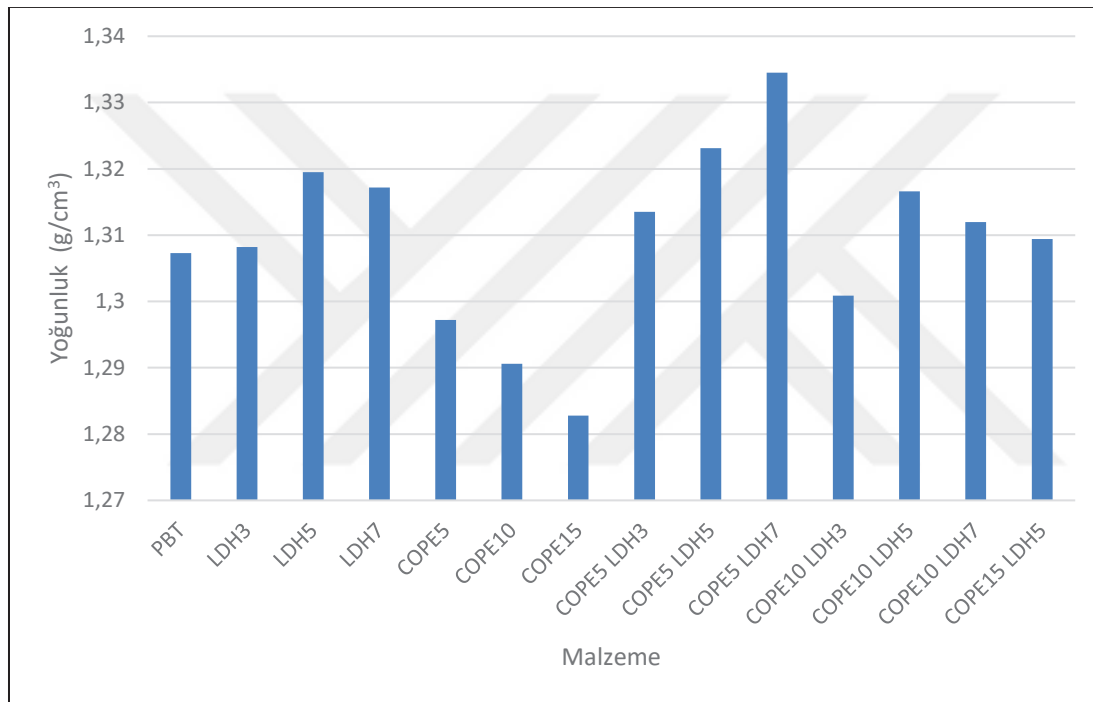


Şekil 4.15. LDH ve COPE oranındaki değişimin PBT Shore D değerine olan etkisi

4.4. Polimer Kompozit ve Harmanlarının Yoğunluk Testleri

İnorganik dolgu malzemelerinin yoğunluk değerleri genellikle polimer malzemelerden daha yüksektir. Literatürde LDH yoğunluk değerinin yaklaşık $2,0 \text{ g/cm}^3$ olduğu raporlanmıştır [93]. PBT içerisinde artan LDH konsantrasyonuna göre saf PBT yoğunluk değerinde artış olması beklenmektedir. Literatürde polimer/LDH kompozitlerinde artan LDH miktarının kompozit yoğunluk değerini arttırmasına yönelik raporlar bulunmaktadır [94]. Bu çalışmada da ağırlıkça %3, %5 ve %7 LDH varlığında saf PBT' nin yoğunluğunda sırasıyla %1,24, %2,11 ve %2,55 oranında artmıştır. LDH varlığı, yoğunluk değişiminde benzer etkiyi PBT/COPE harmanlarına LDH ilavesinde de göstermiştir. Ağırlıkça %5 COPE içeren polimer harmanı yoğunluk değerleri %3, %5 ve %7 LDH ilavesi ile sırasıyla %1,25, %1,99 ve %2,87 oranında artış göstermiştir. Aynı etkiyi COPE10 polimer harmanında da elde edilmiştir ve yine yoğunluk değerleri %3, %5 ve %7 LDH ilavesi ile sırasıyla %0,79, %2,01 ve %1,65 arttırılmıştır (Şekil 4.16). PBT/LDH kompozitlerinin yoğunluk özelliğini etkileyen tek özellik kompozite ilave edilen nanodolgunun % konsantrasyonu değildir. % inorganik dolgu içeriğine ek olarak polimer-dolgu arayüzey etkileşimleri sonucu güçlü bağlar kurabilmesi ve uyumu da yoğunluk değişimini etkilemektedir. PBT/LDH kompozitlerinde en yüksek yoğunluk değerinin LDH5 ile elde edilmesi ve PBT/COPE/LDH kompozitlerinde en yüksek yoğunluk değerinin COPE5 LDH7 ile elde edilmesi, PBT/LDH arasındaki kuvvetli etkileşimlerle ilişkilidir [94].

Yoğunluk değeri $1,18 \text{ g/cm}^3$ olan COPE'nin, daha yüksek yoğunluğa sahip ($1,31 \text{ g/cm}^3$) PBT matrisine ilave edilmesi sonucu saf PBT'nin yoğunluk değerinin azalması beklenmektedir. Dolayısıyla COPE oranı arttıkça saf PBT, PBT/COPE ve PBT/COPE/LDH içeriklerinde yoğunluk değerinde azalmalar elde edilmiştir. Saf PBT için yoğunlukta en fazla azalma COPE15 harmanında %1,87 oranıyla raporlanmıştır. PBT ile COPE arasındaki uyum ve COPE polimer zincirindeki esnek birimlerin serbest hacmi artırması ile yoğunluğun azalması arasında bir ilişki olabilir. PVC/COPE harmanında yüksek COPE ile en düşük yoğunluk değerinin elde edilmesi bu ilişkiyi destekleyici bir örnektir [95].



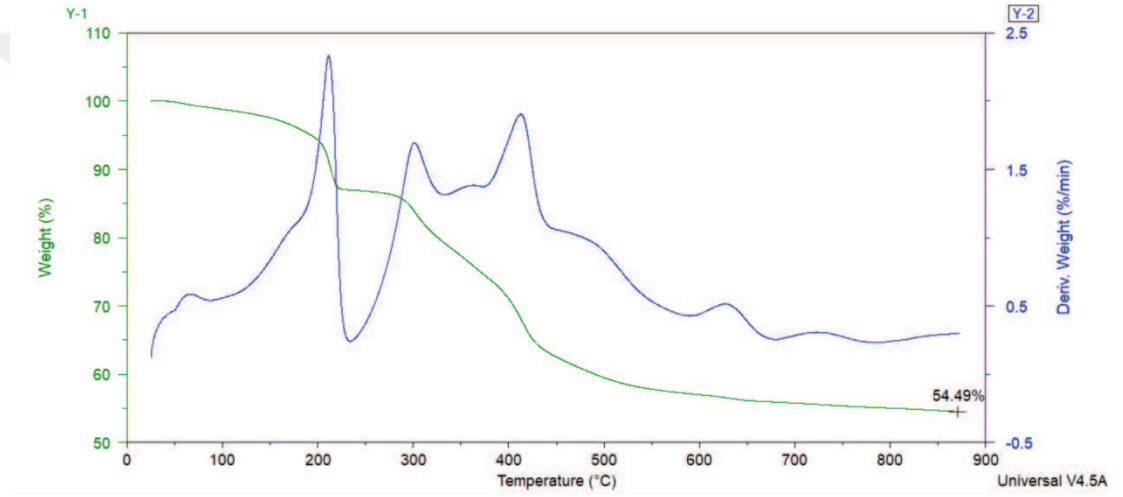
Şekil 4.16. LDH ve COPE ilavesi sonucu PBT'nin yoğunluk özelliğindeki değişim

4.5. PBT, COPE ve LDH İçeren Kompozit ve Harmanlarının Isıl Testleri

4.5.1. Termogravimetrik analiz

LDH dolgusu, PBT, polimer harmanlar ve kompozitlerin azot gazı atmosferindeki ısıl bozunma davranışları termogravimetrik analiz ile incelendi. Şekil 4.17'de LDH dolgusuna ait termogram ve Tablo 4.4' te termogravimetrik analize ait veriler sunulmaktadır. LDH dolgusuna ait termogram incelendiğinde, dolgunun dört basamaklı ısıl bozunma davranışı sergilediği ve %54,49 oranında kalıntı bıraktığı

görülmüştür. İlk bozunma adımı 25-100°C arasında gerçekleşmiştir. Bu bozunma, LDH yüzeyde fiziksel olarak adsorbe edilen su moleküllerinin (nem) uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır [96]. İkinci adımda, DTG eğrisinde (Şekil 4.17) 211,97°C’de görülen %11,48’lik kütle kaybına neden olan pik, LDH’in katmanlar arasında bulunan suyun ve alüminyum hidroksitin bozunması sırasında oluşan suyun uzaklaşmasından, üçüncü adımda 250°C-360°C sıcaklık aralığında %10,16’lık gerçekleşen kayıp ise magnezyum hidroksitin bozunmasıdır. Son adımdaki bozunma ise LDH yapısındaki karbonatın bozunması sonucu CO₂ uzaklaşmasındandır [97]. Analiz sonrası, LDH’in kalıntı miktarı %54,49 olarak tespit edilmiştir. Benzer kalıntı içeriği oranları, LDH degradasyonuna ait literatürdeki çalışmalarla benzerdir [98].

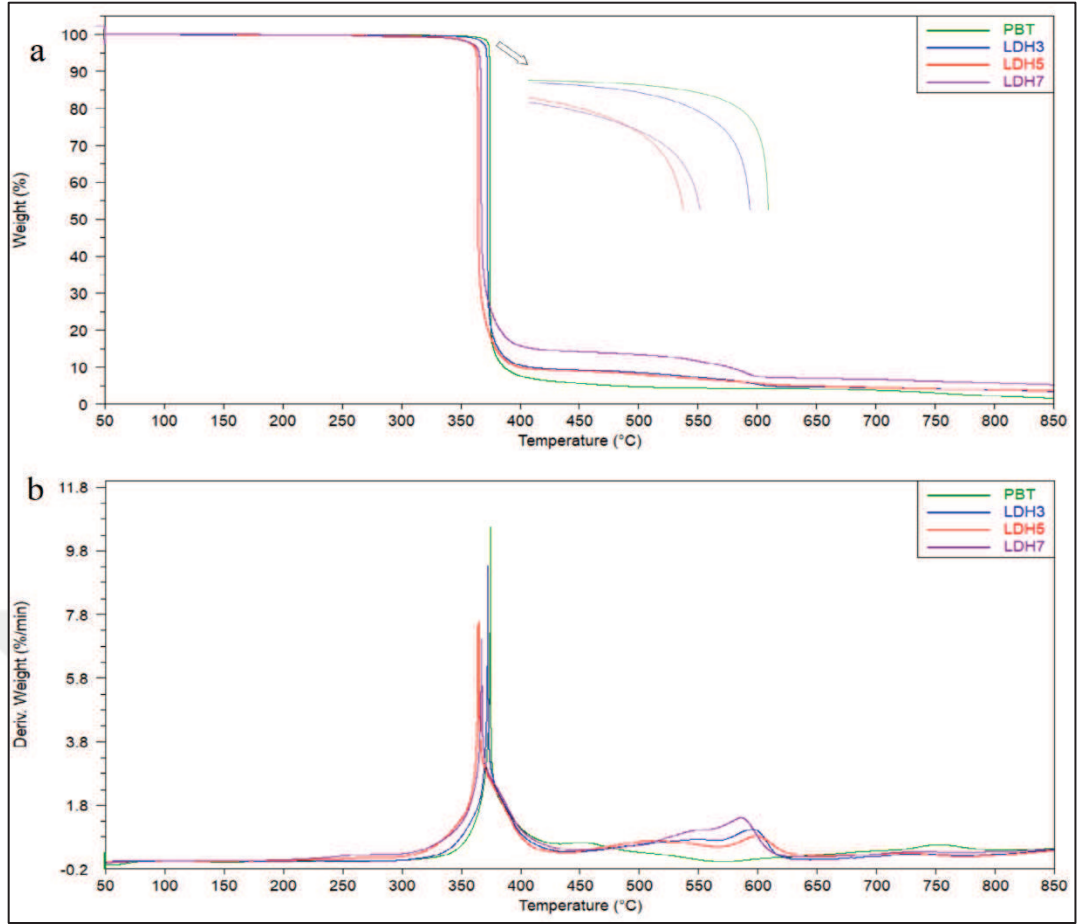


Şekil 4.17 LDH’a ait termogravimetrik analiz ısıl bozunma termogramı

TGA, polimerlerin termal stabilitesini değerlendirmek için etkili bir tekniktir. Tablo 4.4’ te PBT, PBT harmanları ve PBT kompozitlerinin TGA verileri sunulmaktadır. PBT/LDH ikili kompozitlerinde artan LDH oranıyla birlikte, saf PBT’nin ısıl başlangıç bozunma sıcaklıklarında (T_{d5}), %50 ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklıklarda (T_{d50}) ve maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık değerlerinde azalma gözlenmiştir. Bu durum, LDH dolgusunun polimer matrisin bozunmasına yaptığı katalitik etkiyle açıklanabilir. LDH dolgusunun PBT’ye göre daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlayarak yapısında bulundurduğu su moleküllerini kaybetmesi polimer matrisin degradasyonunu hızlandırmış olabilir[99]. Diğer taraftan, LDH’in harmanlama ve kalıplama sırasında su kaybına uğraması, ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama süreçlerinde PBT üzerinde bulunan ester bağlarının hidrolizine neden olarak molekül ağırlığında azalma yaratmış ve bozunma sürecini hızlandırmaya katkıda bulunmuş olabilir [99]. Bununla birlikte, polimer

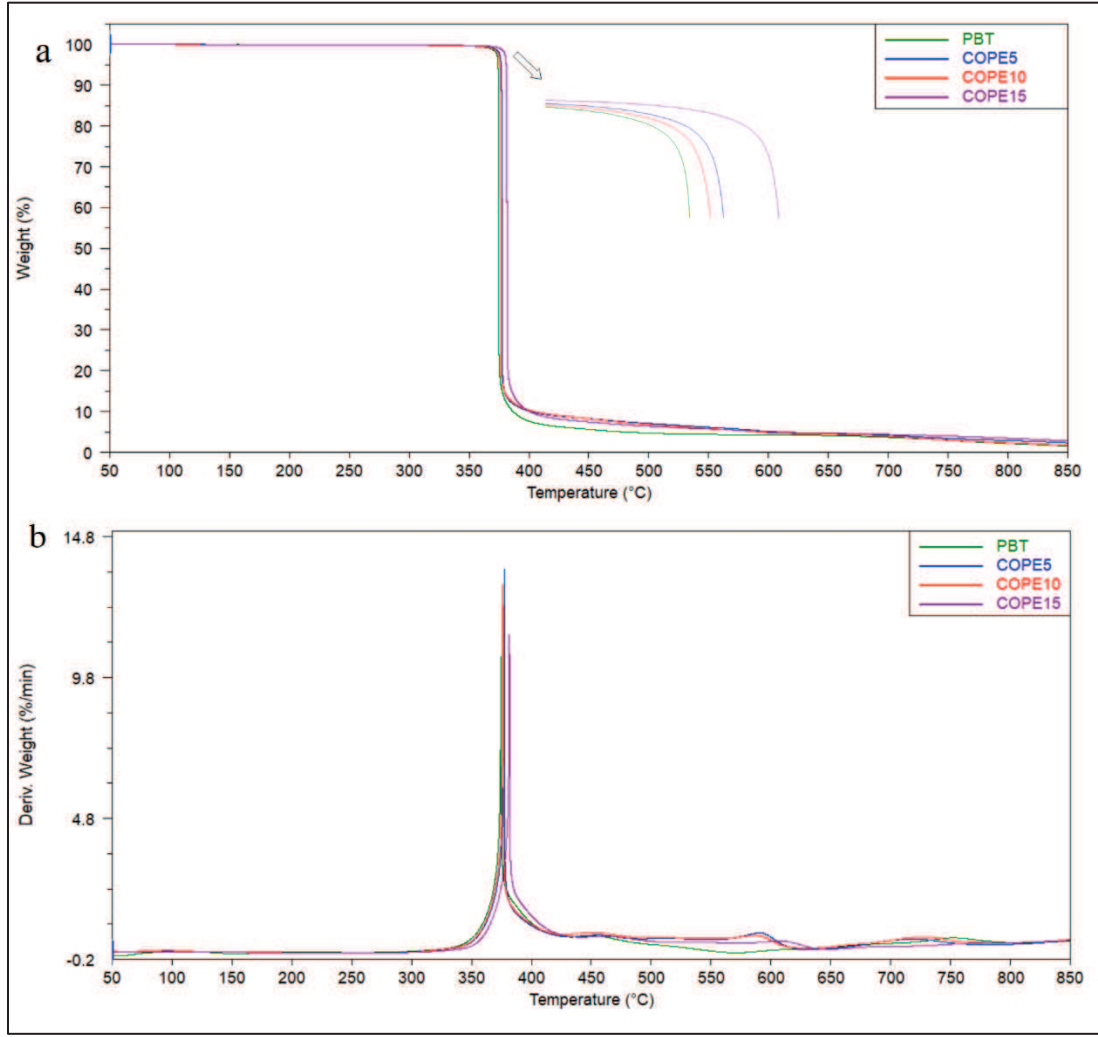
matrisinde LDH'a ait Mg ve Al iyonu sayısının artması katalitik etkiyi arttırarak termal dayanım sıcaklıklarında azalmalara neden olabilmektedir [81, 100]. Bunun nedeni, zayıf bir alkali olarak MgAl ile PBT'nin bozunmasının katalize edilebilmesidir. İlave olarak, LDH'ın PBT matrisinde dispersiyonu, katalitik etkiyi tetiklemektedir. LDH dolgusunun benzer etkiyi PA6 ve poli(propilen karbonat) (PPC) polimer matrisleri ile birlikte kullanıldığı kompozitlerde de göstermesi, ısıl bozunma sürecinde katalitik etki sağlayabilceğini desteklemektedir [81, 82].

Saf PBT ve PBT/LDH ikili kompozitlerinin DTG eğrileri incelendiğinde maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık değerinde azalmalar gözlenirken, maksimum bozunma hızlarının LDH oranı arttıkça azaldığı belirlenmiştir. Bozunma hızlarındaki azalma, LDH dolgusunun PBT matris içinde iyi bir dağılım sergilemesi sonucubozunma sırasında oluşan uçucu bozunma ürünleri için engebeli bir yol oluşturması ve böylelikle bariyer etkisi yaratmasıyla açıklanabilir [101]. Diğer taraftan, 800°C'de geriye kalan kalıntı miktarları da LDH oranı ile artmıştır. Bu durum, LDH'in inorganik kalıntı miktarındaki artıştan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.18. LDH oranının ısıl bozunma üzerine etkisi (a) TGA ve (b) DTG eğrileri

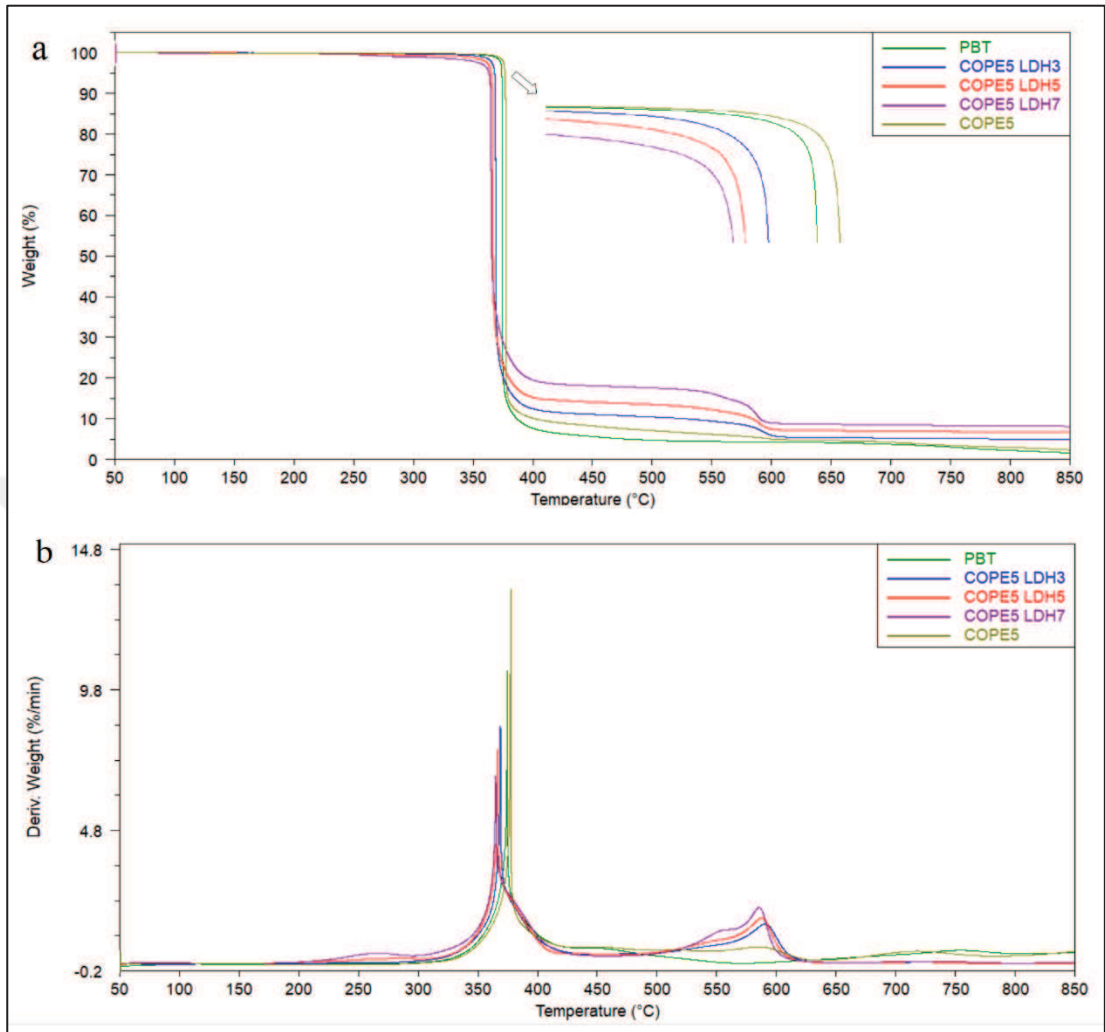
PBT/COPE polimerler harmanlarının ısıl bozunma başlangıç sıcaklıklarının, polimer harmanındaki artan COPE miktarıyla doğru orantılı olarak arttığı PBT/COPE termogramlarında görülmektedir (Şekil 4.19). Saf PBT, PBT/COPE5, PBT/COPE10 ve PBT/COPE15 harmanların ısıl bozunma başlangıç sıcaklıkları sırasıyla 360,42°C, 365,52°C, 368,12°C ve 375,8°C olarak bulunmuştur. Ağırlıkça %15 COPE kullanımıyla saf PBT'nin ısıl bozunma başlangıç sıcaklığı 15,38°C arttırılmıştır. PBT/COPE harmanları arasında maksimum bozunma sıcaklığı 380,45°C değeri ile PBT/COPE15 harmanında elde edilmiştir. T_{max} sıcaklığındaki artış, harman içindeki COPE miktarının artmasından kaynaklanmıştır.



Şekil 4.19. COPE oranının ısıl bozunma üzerine etkisi (a) TGA ve (b) DTG eğrileri

Ağırlıkça %5 COPE ve farklı oranlarda LDH (ağırlıkça %3,%5 ve %7) içeren PBT/COPE/LDH üçlü kompozitlerinde, LDH dolgusunun katalitik etkisinin COPE elastomerinin varlığından daha etkili olduğu görülmektedir (Şekil 4.20). Üçlü kompozitlere ait bozunma sıcaklıkları ve T_{max} sıcaklık değerleri hem COPE5 harmanı hem de eşdeğer miktarda LDH içeren ikili kompozitlere göre daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. Bu durum, PBT kristallik oranı daha düşük olan COPE'nin LDH varlığında daha erken degradasyona uğramasından kaynaklanmış olabilir. Her ne kadar bozunma sıcaklıkları değerlerinde azalma gözlenirse de, LDH dolgusu varlığında, bozunma hızları saf PBT ve COPE5 harmanına göre azalma göstermiştir. LDH oranı arttıkça bozunma sıcaklık ve bozunma hızları azalma göstermiş ve PBT/COPE5/LDH kompozitleri arasında en düşük değerler PBT/COPE5/LDH7 kompozitinde elde edilmiştir. 800°C'de kalıntı miktarları incelendiğinde LDH

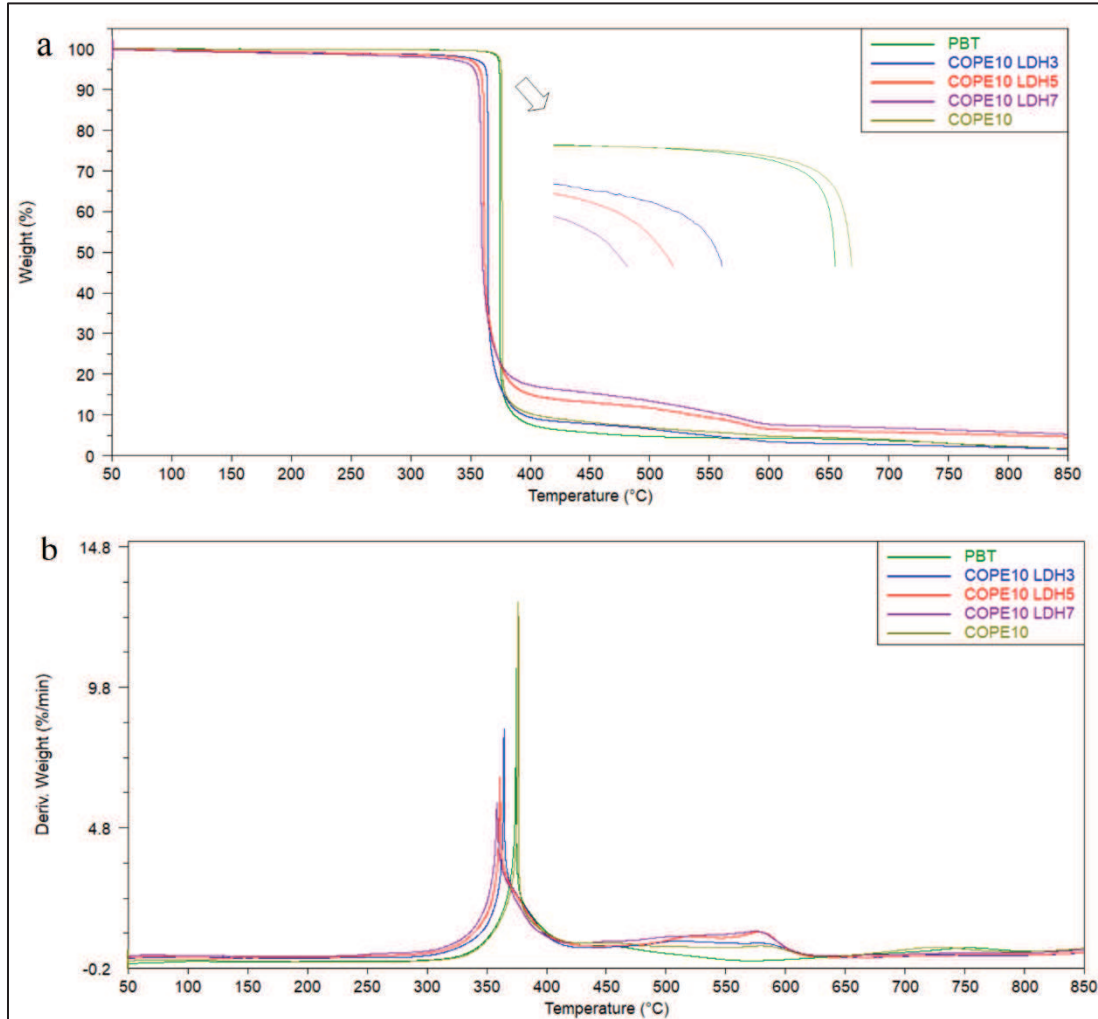
miktariyla doğru orantılı olarak artış gösterirken, en yüksek LDH içeriğine sahip BT/COPE5/LDH7kompozitinde en yüksek % kül kalıntısı elde edilmiştir.



Şekil 4.20. PBT, PBT/COPE5 harmanı ve PBT/COPE5/LDH kompozitlerinin (a) TGA ve (b) DTG eğrileri

PBT/COPE10 harmanı içerisine LDH ilavesiyle elde edilen polimer kompozitlerinde de PBT/COPE5/LDH kompozitlerindeki benzer ısı dayanım özellikleri elde edilmiştir (Şekil 4.20). LDH miktarındaki artış ile ısı bozunma sıcaklıkları ve maksimum bozunma hızlarında azalmalar ve 800°C'deki kül kalıntılarında artış görülmüştür. Şekil 4.21.a ve Şekil 4.21.b PBT/COPE10 ve PBT/COPE10/LDH kompozitlerinin TGA ve DTG eğrilerindeki sonuçlara bakıldığında LDH'in katalitik etkisinden söz etmek mümkündür. PBT/COPE10 harmanına sırasıyla ağırlıkça %3, %5 ve %7 LDH ilave edildiğinde ısı bozunma başlangıç sıcaklığı 375,66°C' den sırasıyla 362,77°C, 357,57°C ve 352,91°C' ye düşmüştür. Bu sonuç, kompozit içerisindeki COPE miktarının ağırlıkça %10 olması durumunda, LDH dolgusunun

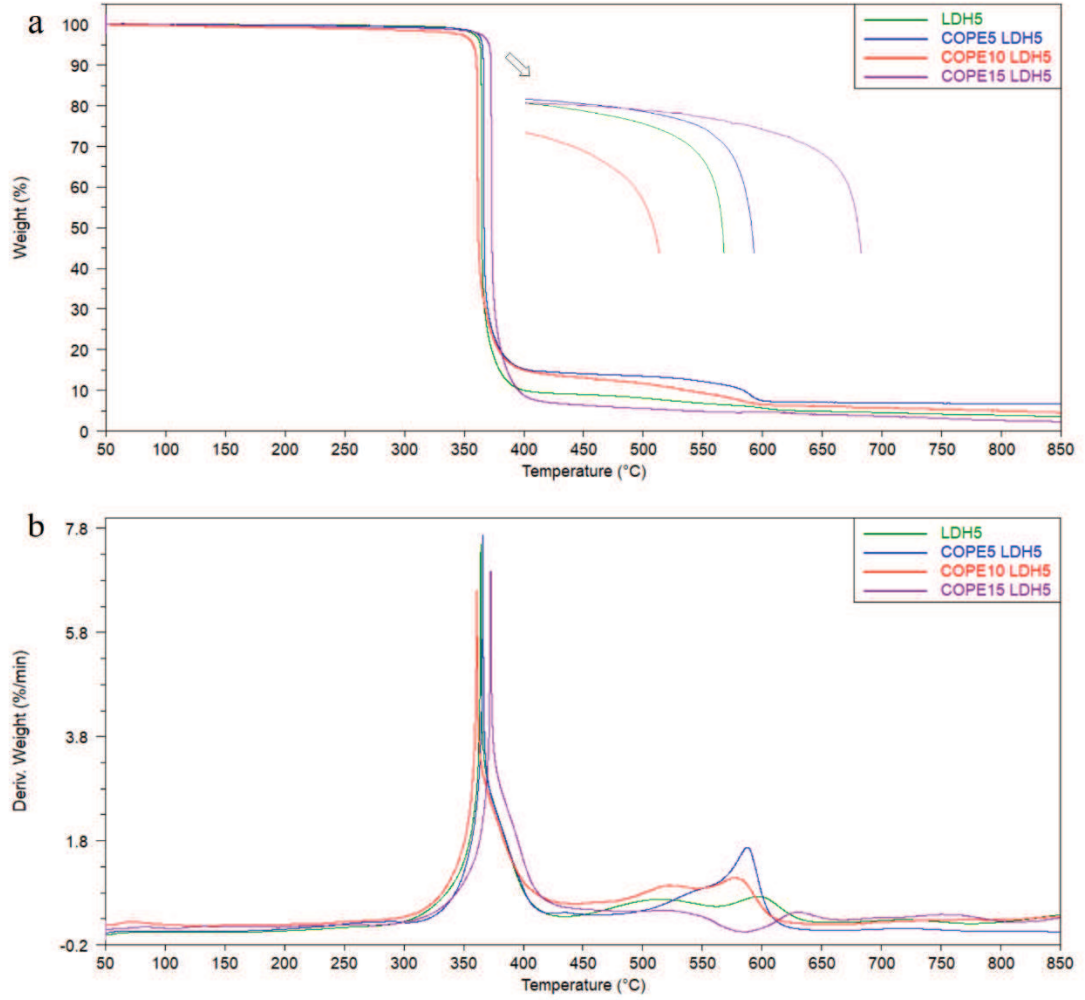
katalitik etkisinin %5 COPE kullanımına göre daha baskın olduğu göstermektedir. Böylelikle, LDH dolgusunun katalitik etkisinin PBT'den daha çok COPE üzerinde etkili olduğu söylenebilir. Diğer taraftan, maksimum bozunma hızlarına bakıldığında yine artan LDH içeriğine bağlı olarak PBT/COPE10 harmanının bozunma hızının 13,29 %/dk 'dan sırasıyla 7,69 %/dk, 6,31 %/dk ve 5,54 %/dk değerlerine kadar azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.21. PBT, PBT/COPE10 harmanı ve PBT/COPE10/LDH kompozitlerinin (a) TGA ve (b) DTG eğrileri

PBT/LDH5 polimer kompoziti içerisine farklı oranlarda COPE ilave edildiğinde LDH dolgusunun katalitik etki göstermeye devam etmektedir (Şekil 4.22). Ağırlıkça %5 LDH dolgu takviyesi sonucu, COPE5, COPE10 ve COPE15 harmanlarının ısıl bozunma başlangıç sıcaklıkları sırasıyla 376,72°C, 375,66°C ve 381, 08°C'den 365,01°C, 357,57°C ve 370,91°C değerlerine kadar azalmıştır. Diğer taraftan maksimum bozunma hızlarına bakıldığında %5 LDH dolgusunun varlığında

PBT/COPE harmanlarının maksimum bozunma hızları azalma eğilimi göstermiştir. Örneğin, PBT/COPE15 polimer harmanının maksimum bozunma hızı 11,44°C/dk ağırlıkça %5 LDH dolgusu eklendiğinde 6,74°C/dk'a düşmüştür (Tablo 4.4).



Şekil 4.22. PBT/LDH5 kompozitinin ve PBT/COPE/LDH kompozitlerinin (a) TGA ve (b) DTG eğrileri

Tablo 4.4. PBT, PBT/LDH kompozitleri, PBT/COPE harmanları ve PBT/COPE/LDH kompozitlerine ait TGA hesaplamaları

Numune	T%5wt (°C)	T%50wt (°C)	Tmax (°C)	Maks. deg. Hızı (%/min)	Kalıntı (%)
PBT	374,11	374,68	374,6	10,57	1,2
COPE	357,69	363,22	361,07	4,88	2,72
LDH3	371,74	372,54	372,38	9,35	3,02
LDH5	363,25	364,78	364,58	7,59	3,13
LDH7	365,34	367,49	367,07	7,14	4,89
COPE5	376,72	377,53	377,38	13,7	1,83
COPE10	375,66	376,54	376,41	13,29	1,19
COPE15	381,08	381,83	381,72	11,44	2,38
COPE5 LDH3	368,06	369,07	368,85	8,59	4,95
COPE5 LDH5	365,01	366,62	366,23	7,68	6,66
COPE5 LDH7	363,22	365,78	364,94	6,78	8,01
COPE10 LDH3	362,77	364,67	364,48	7,69	1,36
COPE10 LDH5	357,57	361,78	361,12	6,31	4,28
COPE10 LDH7	352,91	359,9	358,57	5,54	4,86
COPE15 LDH5	370,91	373,15	372,71	6,74	1,94

4.5.2. UL 94 yanmazlık testleri

PBT kompozitlerinin ve harmanlarının dikey pozisyonundaki alev geciktiricilik özelliklerindeki gelişimi incelemek için UL94 dikey yanmazlık testinden faydalanılmıştır. Test sonuçlarının değerlendirilmesi için Tablo 4.5’ ta yer alan kriterler referans alınmıştır [102]. UL-94 dikey yanmazlık test verileri Tablo 4.6’ da yer almaktadır. 1,6 mm ve 3,2 mm kalınlığında hazırlanan test numunelerine ait dikey yanmazlık test verileri Tablo 4.6 ’da sunulmaktadır.

Tablo 4.5. UL-94 Yanmazlık Testi Sınıflandırması

	V0	V1	V2
T_1 (Alev sönme süresi)	<10 s	<30 s	<30 s
T_2 (Alev sönme süresi 2.uygulama)	<10 s	<30 s	<30 s
t_1+t_2 (Beş örnek için, 10 uygulama sonrası alev sönme süresi)	<50 s	<250 s	<250 s
t_2+t_3 (Alev sönme süresi t_2 ve sönme sonrası kor görünümünün devam etme süresi t_3)	<30 s	<60 s	<60 s
Pamuğun damlayan parçalar, damlalar ile alev alması	Hayır	Hayır	Evet
Parçanın tamamen yanması	Hayır	Hayır	Hayır

PBT/LDH ikili kompozitlerinde saf PBT'nin yanma sınıfı iyileştirilerek standart dışı (yanıcı) sınıfından V2 sınıfına yükselmiştir. Saf PBT'nin 1,6 mm test numunelerinde, LDH3, LDH5 ve LDH7' de yanma süreleri sırasıyla %92,63, %90,32 ve %93,54 azalmıştır. Benzer şekilde 3,2 mm test numunelerinde, LDH3, LDH5 ve LDH7' de yanma süreleri sırasıyla %74,38, %77,83 ve %73,40 azalmıştır (Tablo 4.6).

Saf PBT, PBT/COPE harmanlarında ve PBT/COPE/LDH kompozitlerinde yanmazlık performansı standart dışı olarak bulunmuş ve hazırlanan harmanlar testi geçememiştir. Tablo 4.6' da UL-94 yanma sınıfı standart dışı olan tüm malzemeler test anında numune tutucu aparata kadar tamamen yanmıştır. COPE içeren malzemelerde damlama hızında artış görülmüştür. Bu durum COPE'nin yanıcı özelliğinden kaynaklanıyor olabilir [103].

TG analizlerinde maksimum ısıl bozunma hızları ve 800°C' de % kalıntı verileri ile UL-94 yanma süreleri kıyaslandığında, artan LDH miktarının saf PBT yanma süresinde ve ısıl bozunmanın azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.18). Bu durum, LDH'nin katalitik etkisiyle erken polimer matrisin erken karbonizasyonunu (kül oluşumu) sağlayarak yanmayı yavaşlatmasından kaynaklanıyor olabilir [103]. UL-94 ve TG analizi verileri sadece LDH kullanıldığında ile PBT'nin alev geciktiricilik

özelliğinin iyileştiğini ifade etmektedir. Yanma sürelerindeki azalma ile yanma anında damlama yapma özelliğinin de azaldığı görülmüştür. Tüm numuneler yanma sırasında damlama davranışı sergilese de LDH partiküllerinin sayesinde damlama sonrası kendini söndürebilme kabiliyeti önemli ölçüde artış göstermiştir. LDH kompozitlerinde, LDH partiküllerinin ısı transferini sınırlayan ve bunun sonucunda damlamayı önleyen ısı yalıtım etkisi ile açıklanabilir. LDH yapısındaki metal hidroksit tabakasının endotermik ayrışması, LDH'ın galeri boşluğu içerisindeki organik türlerin (yüzey aktif madde anyonu, polimer zincir bölümleri, vb.) yanma sürecini daha fazla etkileyebilen bir soğuma etkisi sağlayabilir [104].

Tablo 4.6. LDH ve COPE ilavesiyle PBT'nin UL94 yanmazlık performansındaki değişim

Malzeme	UL94 Yanma Sınıfı	Toplam Yanma Süresi (sn) - 1,6 mm	Toplam Yanma Süresi (sn) - 3,2 mm	Damlama	Damlama Sonrası Pamuk Yanması
PBT	Std. dışı	217	203	Evet	Evet
LDH3	V2	16	52	Evet	Evet
LDH5	V2	21	45	Evet	Evet
LDH7	V2	14	54	Evet	Evet
COPE5	Std. dışı	121	150	Evet	Evet
COPE10	Std. dışı	229	237	Evet	Evet
COPE15	Std. dışı	220	283	Evet	Evet
COPE5 LDH3	Std. dışı	233	372	Evet	Evet
COPE5 LDH5	Std. dışı	306	323	Evet	Evet
COPE5 LDH7	Std. dışı	259	303	Evet	Evet
COPE10 LDH3	Std. dışı	257	296	Evet	Evet
COPE10 LDH5	Std. dışı	267	282	Evet	Evet
COPE10 LDH7	Std. dışı	208	299	Evet	Evet
COPE15 LDH5	Std. dışı	255	304	Evet	Evet

5. SONUÇLAR

- Bu çalışmanın ilk adımında mühendislik plastiklerinden yaygın kullanım alanına sahip PBT'nin ısı ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için farklı oranlara sahip LDH içeren kompozitler, COPE içeren polimer harmanları ve COPE/LDH birlikte içeren kompozitler eriyik harmanlama yöntemi ile çift vidalı bir ekstrüder hattında granül formunda hazırlandı. Elde edilen malzemelerin nem uzaklaştırması için kurutması yapıldıktan sonra ısı, mekanik, darbe gibi testlerinin yapılabilmesi için bir enjeksiyon makinesinde ilgili test standartlarına uygun olarak test numuneleri hazırlandı.
- PBT matrisine LDH ilave edildiğinde LDH'nin nükleasyon ajanı etkisi gösterdiği gözlemlenmiştir. LDH partiküllerinin yeni kristalizasyon oluşturma özelliği bulunurken, COPE ilavesiyle amorf yapı benzeri yapıdan dolayı kristalizasyon oluşturma eğiliminde azalmalar gözlemlenmiştir. Artan COPE miktarı sonucu PBT/COPE harmanındaki % kristalinitenin azalmasıyla (Polimer harmanında PBT oranının azalmasından dolayı) erime entalpi değerleri azalmıştır. PBT/COPE harmanlarına LDH ilave edilmesiyle birlikte LDH dolgusundan yeni kristalizasyon oluşturma özelliğinden dolayı erime entalpilerinde yeniden artış görülmüştür.
- TGA sonuçlarında LDH7 ile saf PBT'nin ısı bozunma başlangıç sıcaklıkları %2,84 ve ısı bozunma hızı %32,45 katalitik etki sayesinde azalmıştır. Ayrıca 800°C' de kalıntı değerlerinin artması LDH' ın kömür (char) oluşumu eğiliminde olduğunu göstermektedir. UL-94 testinde PBT/LDH kompozitlerinde damlayarak kendini söndürme performansı, ısı bozunma hızındaki azalma ve char oluşumu ile ilişkilendirilebilir. COPE varlığında ısı bozunma hızlarında ciddi değişim görülmezken COPE15 varlığında en yüksek ısı bozunma başlangıç sıcaklığı elde edilmiştir. PBT-COPE arasında uyumluluğun yüksek olmasının sonucu olarak en yüksek COPE içeriği ile en yüksek düzeyde ısı bozunma başlangıç sıcaklığı geliştirilmiştir. PBT/COPE harmanlarının 800°C' de kalıntı içeriğinin yüksek olması bağlanmanın iyi düzeyde gerçekleştiğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

- SEM element analizi ile LDH yapısında C, O, Mg ve Al elementleri tespit edilerek MgAl-LDH' ın kimyasal yapısı doğrulandı ve LDH partiküllerinin ortalama boyutu 14,6 μm olarak ölçüldü. Morfolojik analizlerde LDH dolgusunun PBT matrisi içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmüştür. Artan LDH oranının, polimer matrisi içerisinde LDH partiküllerinin kümeleşerek aglomerat oluşumuna yol açtığı ve aglomerat boyutlarının %LDH oranıyla birlikte artış gösterdiği SEM analizlerinde tespit edilmiştir. COPE harmanlarında sürekli faz morfoloji görülürken, bu morfolojinin PBT harman ve kompozitlerinin mekanik ve darbe dayanım özelliklerinin gelişiminde önemli bir rol üstlendiği söylenebilir. SEM analizlerinde morfolojik özellikler ve partikül dispersiyonu TEM görüntülerinde de tutarlılık göstermiştir. COPE sayesinde sürekli faz morfolojisi ve LDH partiküllerinin kısmı interkelasyon göstererek homojen şekilde polimer matrisinde dağılım gösterdiği SEM ve TEM incelemeleri ile doğrulanmıştır.
- LDH varlığı saf PBT'nin çekme ve eğme modülü değerleri ile sünme davranışlarında gelişmeler gözlenirken, COPE kullanımıyla kopmadaki uzama ve izod darbe dirençlerinde iyileşmeler elde edilmiştir. Saf PBT'nin izod darbe dayanımı %15 COPE ilavesiyle %90,14 oranında artış göstermiştir. PBT/COPE/LDH üçlü kompozitlerinde ise en yüksek izod darbe dayanımı COPE15/LDH5 ile elde edilmiştir ve saf PBT'nin darbe dayanımı %41,68 arttırılmıştır. -30°C darbe dayanım testlerinin de 23°C koşulundaki sonuçlarla benzerlik göstermesi, sıcaklık değişimlerinde darbe dayanım özelliğinin bu çalışmadaki PBT harmanları ve kompozitleri için hemen hemen aynı seyir düzeyinde değişeceği şeklinde yorumlanabilir. Darbe dayanımlarında en yüksek iyileşmenin en yüksek COPE içeriğinde elde edilmesi, mekanik özelliklerde en yüksek kopmadaki uzama, en düşük Shore D sertliği ve en düşük elastik modül değerine sahip olarak sünek bir yapıya bürünmesi ile uyum içindedir denilebilir. LDH kompozitleri sayesinde PBT kompozitlerinin sünme performansının iyileştirilmesi, PBT/LDH kompozitlerinin sünme dayanımının hassas özellik olduğu uygulamalar için tercih edilir malzeme sınıfı olmasını sağlayabilir.
- Artan LDH içeriğiyle birlikte PBT' nin sertliği de artış gösterirken, artan COPE içeriğiyle birlikte PBT' nin sertliği azalmıştır. Maksimum sertlik değeri LDH7 (Shore D 76) ile elde edilirken minimum sertlik değeri COPE15 (Shore D 71) ile

elde edilmiştir. Sertlik değerlerindeki değişimin etkisi mekanik özellikler ve izod darbe dayanım özellikleriyle de desteklenmektedir. Ayrıca DSC verilerinde de ifade edilen kristalizasyon sıcaklık artışları ve kristalinite artışı da Shore D sertlik değerlerinin artışına etki etmektedir.

- %3 LDH ile PBT'nin sırasıyla 1,6 mm ve 3,2 mm kalınlıktaki yanma süresi %92,62 ve %74,58 azaltılmıştır. %3 gibi düşük oranlarda LDH ilavesiyle birlikte PBT'nin UL-94 yanmazlık performansının V2'ye çıkarılarak iyileştirilmesi sonucu; PBT/LDH kompozitleri, yüksek oranda alev geciktirici katkı içeren malzemelere muadil olarak değerlendirilebilir.





KAYNAKLAR

- [1] M. Pyda, E. Nowak-pyda, J. Mays, and B. Wunderlich, "Heat Capacity of Poly (butylene terephthalate)*,*" Polymer Physics*, vol.85, pp. 4401–4411, May 2004.
- [2] T. Wu, H. L. Hu, Y. P. Du, D. Jiang, and B. H. Yu, "Discrimination of Thermoplastic Polyesters by MALDI-TOF MS and Py-GC / MS," *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, pp. 441–453, July 2014.
- [3] A. Carolina, M. Faria, A. Cl, B. Sanches, and C. Mattos, "FT-IR / UATR and FT-IR transmission quantitative analysis of PBT / PC blends," *Polymer Testing* vol. 85, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106447, February 2020.
- [4] R. R. Galluchi and B.R Patel, G. E. Plastics, "Poly (Butylene Terephthalate)," *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, pp. 293–321, 2003.
- [5] S. Z. D. Chengb, R. Panc, and B. Wunderlich, "Thermal analysis of poly(butylene terephthalate) for heat capacity, rigid-amorphous content, and transition behaviora)," *Macro-Molecular Chemistry and Physics*, vol. 2458, pp. 2443–2458, 1988.
- [6] C. Arslan and M. Dogan, "The e ff ects of silane coupling agents on the mechanical properties of basalt fi ber reinforced poly (butylene terephthalate) composites," *Composites Part B*, vol. 146, no. April, pp. 145–154, 2018.
- [7] A. I. Balabanovich, A. M. Balabanovich, and J. Engelmann, "Intumescence in poly (butylene terephthalate): the effect of 2-methyl-1 , 2-oxaphospholan- 5-one 2-oxide and ammonium polyphosphate," *Polymer International*, vol. 1314, no. January, pp. 1309–1314, 2003.
- [8] I. J. Desborough, "Crystal Deformation in Aromatic Polyesters," *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 13, pp. 799–813, 1975.
- [9] H. Brody and I. C. I. F. Division, "The Mechanical Properties and Structure of Poly (m-methylene Terephthalate) Fibers," *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 14, pp. 263–274, 1976.
- [10] P. T. Film, K. Song, and J. L. White, "Formation and Characterization of Cast and Biaxially Stretched Poly(butylene Terephthalate) Film," *Polymer Engineering and Science*, vol. 38, no. 3, pp. 505–515, 1998.
- [11] X. Bi, H. Zhang, and L. Dou, "Layered Double Hydroxide-Based Nanocarriers for Drug Delivery," *Pharmaceutics*, pp. 298–332, 2014.
- [12] J. Oh, S. Hwang, and J. Choy, "The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles," *Solid States Ioincs*, vol. 151, pp. 285–291, 2002.
- [13] J. W. Boclair, P. S. Braterman, B. D. Brister, Z. Wang, and F. Yarberry,

- “Physical and Chemical Interactions between Mg : Al Layered Double Hydroxide and Hexacyanoferrate,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 258, pp. 249–258, 2001.
- [14] K. Goh, T. Lim, A. Banas, and Z. Dong, “Sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg / Al layered double hydroxide nanoparticles,” *Journal of Hazardous Matererials*, vol. 179, no. 1–3, pp. 818–827, 2010.
- [15] K. Goh, T. Lim, and Z. Dong, “Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review,” *Water Research*, vol. 42 pp. 1343–1368, 2008.
- [16] Z. P Xu, G. S. Stevenson, C. Lu, G. Q. Lu, P. F. Bartlett, and P. P. Gray, “Stable Suspension of Layered Double Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Solution,” *Journal of the American Chemical Society*, pp. 36–37, 2006.
- [17] P. Benito, M. Herrero, F. M. Labajos, and V. Rives, “Applied Clay Science Effect of post-synthesis microwave – hydrothermal treatment on the properties of layered double hydroxides and related materials,” *Applied Clay Science.*, vol. 48, no. 1–2, pp. 218–227, 2010.
- [18] C. Manzi-nshuti, D. Wang, M. Hossenlopp, and C. A. Wilkie, “Aluminum-containing layered double hydroxides : the thermal , mechanical , and fire properties of (nano) composites of poly (methyl methacrylate) †,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18 pp. 3091–3102, 2008.
- [19] Q. Tao, Y. Zhang, X. Zhang, P. Yuan, and H. He, “Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, pp. 708–715, 2006.
- [20] Y. Kuang, L. Zhao, S. Zhang, F. Zhang, M. Dong, and S Xu, “Morphologies, Preparations and Applications of Layered Double Hydroxide Micro-/Nanostructures,” *Materials*, pp. 5220–5235, 2010.
- [21] J. A. Gursky, S. D. Blough, C. Luna, C. Gomez, A. N. Luevano, and E. A. Gardner, “Particle - Particle Interactions between Layered Double Hydroxide Nanoparticles,” *Journal of the American Chemical Society*, no. 110, pp. 8376–8377, 2006.
- [22] M. Everaert, F. Degryse, M. J. Mclaughlin, D. E. De Vos, and E. Smolders, “Agronomic effectiveness of granulated and powdered P-exchanged Mg-Al LDH relative to struvite and MAP Agronomic effectiveness of granulated and powdered P- exchanged Mg-Al LDH relative to struvite and MAP,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, pp. 6736–6744, 2017.
- [23] P. Gunawan and R. Xu, “Synthesis of unusual coral-like layered double hydroxide microspheres in a nonaqueous polar solvent / surfactant system †,” *Journal of Material Chemistry*, pp. 2112–2120, 2008.
- [24] X. Chem, “Direct Assembly of Anisotropic Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocrystals on Spherical Template for Fabrication of Drug-LDH Hollow Nanospheres,” *Chemistry of Materials*, no. 5, pp. 781–783, 2009.

- [25] L. Li, Y. Feng, Y. Li, W. Zhao, and J. Shi, "Fe₃O₄ Core / Layered Double Hydroxide Shell Nanocomposite : Versatile Magnetic Matrix for Anionic Functional Materials," *Angewandte Chemie*, vol. 48, pp. 5888–5892, 2009.
- [26] E. Lima, V. Lara, and J. Me, "Structural and Textural Evolution during Folding of Layers of Layered Double Hydroxides," *Langmuir*, no. 21, pp. 8904–8911, 2008.
- [27] K. Goh, T. Lim, and Z. Dong, "Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions : A review," *Water Research*, vol. 42, pp. 1343–1368, 2008.
- [28] W. Jin and D. Park, "Functional Layered Double Hydroxide Nanohybrids for Biomedical Imaging," *Nanomaterials*, pp. 20–25, 2019.
- [29] D. Wang et al., "One-Step Synthesis of Organic LDH and Its Comparison with Regeneration and Anion Exchange Method," *Chemistry of Materials*, no. 19, pp. 4490–4497, 2009.
- [30] W. Kagunya, M. Chibwe, and W. Jones, "Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology . Section A . Molecular Crystals and Liquid Crystals Synthesis and Structural Characterisation of LDH-Organic Intercalates," *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology*, vol. 244, pp. 155–160, 1994.
- [31] Q. Tao et al., "Silylation of Layered Double Hydroxides via a Calcination - Rehydration Route," *Langmuir*, vol. 30, no. 7, pp. 2769–2773, 2010.
- [32] C. C. Honeker and E. L. Thomas, "Impact of Morphological Orientation in Determining Mechanical Properties in Triblock Copolymer Systems," vol. 4756, *Chemistry of Materials*, no. 96, pp. 1702–1714, 1996.
- [33] C. Holden, E. T. Bishop, and N. R. Legge, "Thermoplastic Elastomers *," *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, vol. 57, no. 26, pp. 37–57, 1969.
- [34] A. Chandra and B. Young, "Thermoplastic Elastomers" *Journal of Science: Part C*, vol. 57, no. 26, pp. 37-57, 1969
- [35] S. P. Copolyesters, H. Schmalz, V. Abetz, R. Lange, and M. Soliman, "New Thermoplastic Elastomers by Incorporation of Nonpolar Soft," *Macromolecules*, pp. 795–800, 2001.
- [36] G. K. Hoeschele, "Thermostabile Polyester-Block-Copolymere," *Macromolecular Chemistry* vol. 59, no. 359, pp. 299–319, 1977.
- [37] P. R. Guide, "Dupont TM hytrel ® thermoplastic polyester elastomer."
- [38] S. Kwak and N. Nakajima, "Morphology Formation in Mixing of Copolyester Thermoplastic Elastomer (Hytrel) with Poly (vinyl chloride) and Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Study on Solid Structures of the Mixture," *Macromolecules*, vol. 9297, no. 95, pp. 3521–3524, 1996.
- [39] H. Altenbach et. al., "1 . Classification of Composite Materials," *Mechanics of*

Composite Structural Elements, pp. 1–14, 2004.

- [40] I. Jeon and J. Baek, “Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles,” *Materials*, pp. 3654–3674, 2010.
- [41] B. Julia and M. Popall, “Applications of hybrid organic – inorganic nanocomposites,” *Journal of Materials Chemistry*, pp. 3559–3592, 2005.
- [42] J. Wu and M. M. Lerner, “Structural, Thermal, and Electrical Characterization of Layered Nanocomposites Derived from Na-Montmorillonite and Polyethers,” *Chemistry of Materials*, vol. 73, no. 1, pp. 835–838, 1993.
- [43] E. Ruiz-hitzky, “Electrical Characterization of Poly (ethylene oxide)– Clay Nanocomposites Prepared by Microwave Irradiation,” *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 41 no. 1, pp. 3249–3263, 2003.
- [44] R. B. Valapa, S. Loganathan, G. Pugazhenth, S. Thomas, and T. O. Varghese, “An Overview of Polymer-Clay Nanocomposites,” *Clay-Polymer Nanocomposites*, pp. 29–81, 2017.
- [45] L. T. Sin and A. R. Rahmat, “Polymer Nanocomposites based on Silylated-Montmorillonite: A Review,” *Progress in Polymer Science*, 2018.
- [46] M. Alexandre and P. Dubois, “Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation , properties and uses of a new class of materials,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 28, no. March, pp. 1–63, 2000.
- [47] S. Pavlidou and C. D. Papaspyrides, “Progress in Polymer Science A review on polymer – layered silicate nanocomposites,” *Progress in Polymer Science*, vol. 33, pp. 1119–1198, 2008.
- [48] C. Statement, “Multi-Scale Effects on Deformation Mechanisms of Polymer Nanocomposites : Experimental Characterisation and Numerical Study,” M. S. thesis, University of Auckland, New Zealand, 2018.
- [49] Z. Matusinovic and C. A. Wilkie, “Fire retardancy and morphology of layered double hydroxide nanocomposites: a review,” *Journal of Materials Chemistry*, pp. 18701–18704, 2012.
- [50] S. S. Ray and M. Okamoto, “Polymer / layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing,” *Progress in Polymer Science*, vol. 28, pp. 1539–1641, 2003.
- [51] H. O. Pastore, “Metallocene Supported on Inorganic Solid Supports: an Unfinished History,” *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 25, no. 12, pp. 2164–2185, 2014.
- [52] S. Hotta and D. R. Paul, “Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays,” *Polymer*, vol. 45, pp. 7639–7654, 2004.
- [53] A. Mtibe, T. H. Mokhothu, M. J. John, T. C. Mokhena, and M. J. Mochane, “Fabrication and Characterization of Various Engineered Nanomaterials,” *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, pp. 151–171, Elsevier Inc., 2018.

- [54] Y. Cui, S. Kumar, R. Kona, and D. Van Houcke, "Effect of cellulose nanocrystal polymorphs on mechanical, barrier and thermal properties of poly(lactic acid) based bionanocomposites," *RSC Advances*, vol. 5, pp. 63669–63690, 2015.
- [55] D. R. Paul, "Chapter 1 Background and Perspective" *Polymer Blends*, vol. 1. pp. 1–14, 1978.
- [56] C. J. T. Landry et al., "Miscibility in Binary Blends of Poly(vinylphenol) and Aromatic Polyesters," *Macromolecules*, pp. 6299–6307, 1993.
- [57] T. Hendrick and T. M. Hendrick, "Structure-miscibility relationships in weakly interacting polymer blends Structure-Miscibility Relationships in Weakly Interacting Polymer Blends," *Rochester Institute of Technology RIT Scholar Works*, 2012.
- [58] S. C. E. Backson and R. W. Richards, "A ^{13}C n . m . r , study of transesterification in mixtures of poly (ethylene terephthalate) and poly (butylene terephthalate)," *Polymer*, vol. 36, no. 10, pp. 1991–1998, 1998.
- [59] S. Y. Hobbs, J. T. Bendler, G. Electric, and D. Schenectady, "Diffusion bonding between BPA polycarbonate and poly(butylene terephthalate)," *Polymer*, vol. 31, pp. 1663–1668, 1990.
- [60] S. Y. Hobbs, M. E. J. Dekkers, and V. H. Watkins, "Toughened blends of poly (butylene terephthalate) and BPA polycarbonate Morphology," *Journal of Materials Science*, vol. 23, pp. 1219–1224, 1988.
- [61] Y. Cheng, M. Brillhart, P. Cebe, and M. Capel, "X-ray scattering and thermal analysis study of the effects of molecular weight on phase structure in blends of poly(butylene terephthalate) with polycarbonate." *Journal of Polymer: Science Part B: Polymer Physics*, vol. 34, pp. 2953–2965, 1996.
- [62] D. G. Hamilton, and R. R. Gallucci, "The effects of molecular weight on polycarbonate–polybutylene terephthalate blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 48, pp. 2249–2252, 1993.
- [63] M. Shang, Y. Wu, B. Shentu, and Z. Weng, "Toughening of PBT by POE/POE-g-GMA Elastomer through Regulating Interfacial Adhesion and Toughening Mechanism," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, pp. 12650–12663, 2019.
- [64] M. Gaztelumendi, J. Naza, and A. Aro, "Toughened poly(butylene terephthalate) by blending with a metallocenic poly(ethylene–octene) copolymer," *Polymer*, vol. 42, pp. 9565–9574, 2001.
- [65] J. Naza, "Compatibilization of a Poly (butylene terephthalate)/ Poly (ethylene octene) Copolymer Blends with Different Amounts of an Epoxy Resin," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, pp. 260–269, 2003.
- [66] J. Liu et al., "The Influence of Typical Layered Inorganic Compounds on the Improved Thermal Stability and Fire Resistance Properties of Polystyrene Nanocomposites," *Polymer Composites*, vol. 38, pp. 320–330, 2015.

- [67] M. Shabanian, N. Basaki, H. Ali, S. Hassan, K. Hedayati, and U. Wagenknecht, "Applied Clay Science Novel nanocomposites consisting of a semi-crystalline polyamide and Mg – Al LDH: Morphology , thermal properties and flame retardancy," *Applied Clay Science*, vol. 90, pp. 101–108, 2014.
- [68] F. R. Costa, U. Wagenknecht, and G. Heinrich, "LDPE / Mg e Al layered double hydroxide nanocomposite: Thermal and flammability properties," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, pp. 1813–1823, 2007.
- [69] X. Jin *et al.*, "The fire performance of polylactic acid containing a novel intumescent flame retardant and intercalated layered double hydroxides," *Journal of Material Science*, pp. 12235–12250, 2017.
- [70] C. M. Becker, A. D. Gabbardo, F. Wypych, and S. C. Amico, "Composites : Part A Mechanical and flame-retardant properties of epoxy / Mg – Al LDH composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 42, no. 2, pp. 196–202, 2011.
- [71] V. Nagarajan, A. K. Mohanty, and M. Misra, "Blends of Polylactic Acid With Thermoplastic Copolyester Elastomer : Effect of Functionalized Terpolymer Type on Reactive Toughening," *Polymer Engineering and Science*, vol. 58, pp. 280–290, 2017.
- [72] M. P. Bhatnagar, and P. Mahanwar, "Investigating the compatibility of thermoplastic polyester elastomer / high-density polyethylene blends and its effect on the horizontal flame propagation," *Plastic Rubber, and Composites*, pp. 1–13, 2019.
- [73] M. P. Gashti, R. Hajiraissi, and M. P. Gashti, "Morphological , Optical and Electromagnetic Characterization of Polybutylene Terephthalate / Silica Nanocomposites," *Fibers and Polymers*, vol. 14, no. 8, pp. 1324–1331, 2013.
- [74] A. Laskowska, A. Marzec, and W. Maniukiewicz, "Ionic elastomers based on carboxylated nitrile rubber (XNBR) and magnesium aluminum layered double hydroxide (hydrotalcite)," *eXPRESS Polymer Letters*, Vol.8, No.6, pp. 1324–1331, 2013
- [75] W. Chen, L. Feng, and B. Qu, "In situ synthesis of poly (methyl methacrylate)/ MgAl layered double hydroxide nanocomposite with high transparency and enhanced thermal properties," *Solid State Communications*, vol. 130, pp. 259–263, 2004.
- [76] A. C. Tehran, K. Shelesh-nezhad, and F. J. Barazandeh, "Mechanical and thermal properties of TPU-toughened PBT / CNT nanocomposites," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 32, pp. 815–830, 2018.
- [77] H. Shin, and E. Park, "Mechanical and dielectric breakdown properties of PBT/TPE, PBT/PBT/PET, and PBT/antioxidant blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 114, pp. 3008–3015, December, 2009.
- [78] J. Sook, H. Namkung, K. Hyun, S. Jong, and C. Kim, "The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT /

- PE blends,” *Polymer*, vol. 47, pp. 3967–3975, 2006.
- [79] C. G. Martins, N. M. Larocca, D. R. Paul, and L. A. Pessan, “Nanocomposites formed from polypropylene / EVA blends,” *Polymer (Guildf)*., vol. 50, no. 7, pp. 1743–1754, 2009.
- [80] R. Socher, B. Krause, M. T. Müller, R. Boldt, and P. Pötschke, “The influence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites,” *Polymer (Guildf)*., vol. 53, no. 2, pp. 495–504, 2012.
- [81] L. Du and B. Qu, “Structural characterization and thermal and mechanical properties of poly (propylene carbonate) / MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via solution intercalation,” *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 913–918, 2006.
- [82] L. Du, B. Qu, and M. Zhang, “Thermal properties and combustion characterization of nylon 6 / MgAl-LDH nanocomposites via organic modification and melt intercalation,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, pp. 497–502, 2007.
- [83] J. L. White, “Structure Development in Melt Spinning Filaments From Polybutylene Terephthalate Based Thermoplastic Elastomers.” *Polymer Engineering and Science*, vol. 40, pp. 917–928, 2000.
- [84] T. D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskkula, and D. R. Paul, “Nylon 6 nanocomposites : the effect of matrix molecular weight,” *Polymer*, vol. 42, pp. 9929–9940, 2001.
- [85] H. Kang, X. Hu, M. Li, L. Zhang, and Y. Wu, “RSC Advances Novel biobased thermoplastic elastomer consisting of synthetic polyester elastomer and polylactide by in situ dynamical crosslinking method †,” *RSC Advance*, vol. 5, pp. 23498–23507, 2015.
- [86] J. Huang, J. Wang, Y. Qiu, and D. Wu, “Mechanical properties of thermoplastic polyester elastomer controlled by blending with poly (butylene terephthalate),” *Polymer Testing*, vol. 55, pp. 152–159, 2016.
- [87] S. Kasmi, J. Cayuela, B. De Backer, E. Labb, and S. Alix, “Modified Polylactic Acid with Improved Impact Resistance in the Presence of a Thermoplastic Elastomer and the Influence of Fused Filament Fabrication on Its Physical Properties,” *Journal of Composites Science*, DOI: 10.3390/jcs5090232, 2021.
- [88] P. Poomalai and T. O. Varghese, “Investigation on Thermoplastic co-poly(ether-ester) Elastomer Toughened poly(methylmethacrylate) Blends,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol.109, pp. 3511–3518, 2008.
- [89] Y. Peng, W. Wang, J. Cao, and X. Guo, “Effects of a layered double hydroxide (LDH) on the photostability of wood flour/polypropylene composites during UV weathering,” *RSC Advance*, vol. 5, no. 3, pp. 41230–41237, 2015.
- [90] M.S. Sreekanth, S. Joseph, S.T. Mhaske, P.A. Mahanwar and V.A. Bambole,

- “Effects of Mica and Fly Ash Concentration on the Properties of Polyester Thermoplastic Elastomer Composites,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, DOI: 10.1177/0892705710389293, 2011.
- [91] P. Sivaraman, L. Chandrasekhar, V. S. Mishra, and B. C. Chakraborty, “Fracture toughness of thermoplastic co-poly (ether ester) elastomer — Acrylonitrile butadiene styrene terpolymer blends,” *Polymer Testing*, vol. 25, pp. 562–567, 2006.
- [92] P.V. Ashalatha, K. E. George, and D. J. Francis “Studies on the rheological and mechanical properties of compatible PP/CPE blends,” *Journal of Elastomers and Plastics*, vol. 28, DOI: 10.1177/009524439602800303, 1996.
- [93] X. G. Qiao, P.-Y. Dugas, V. Prevot, and E. Bourgeat-Lami, “Surfactant-free synthesis of layered double hydroxide-armored latex particles,” *Polymer Testing*, pp. 3195–3208, 2020.
- [94] B. Ramaraj and K. R. Yoon, “Thermal and Physicomechanical Properties of Ethylene-vinyl Acetate Copolymer and Layered Double Hydroxide Composites,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 108, pp. 4090–4095, 2008.
- [95] S. Thomas, B. R. Gupta, and S.K. De, “Studies on Morphology, Mechanical Properties and Failure Mode of Blends of Plasticized Poly(Vinyl Chloride) and Thermoplastic Copolyester Elastomer,” *Journal of Vinyl Technology*, vol. 9, no. 2, pp. 71–85, 1987.
- [96] J. Wang, L. A. Stevens, T. C. Drage, and J. Wood, “Preparation and CO₂ adsorption of amine modified Mg – Al LDH via exfoliation route,” *Chemical Engineering Science*, vol. 68, no. 1, pp. 424–431, 2012.
- [97] B. Fıcicilar and T. Dogu, “Breakthrough analysis for CO₂ removal by activated hydrotalcite and soda ash,” *Catalysis Today*, vol. 115, pp. 274–278, 2006.
- [98] N. Kang, D. Wang, B. Kutlu, P. Zhao, A. Leuteritz, U. Wagenknecht, and G. Heinrich, “Article A new approach to reducing flammability of layered double hydroxide (LDH)-based polymer composites : preparation and characterization of dye-structure intercalated LDH and its effect on the flammability of PP-g-MA / LDH composites,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, pp. 8991–8997, 2013.
- [99] F. M. Labajos, V. Rives, M. Herrero, and S. Martı, “Journal of Solid State Chemistry Layered double hydroxide / polyethylene terephthalate nanocomposites . Influence of the intercalated LDH anion and the type of polymerization heating method,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 184, pp. 2862–2869, 2011.
- [100] Y. Wang and J. Zhang, “Thermal stabilities of drops of burning thermoplastics under the UL 94 vertical test conditions,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 246–247, pp. 103–109, 2013.
- [101] N. Bunukar, and Tsung-Yen Tsai, “The effect of Organomodified ZnAl LDH

for In situ synthesis and the property of Polyethylene terephthalate Nanocomposites,” *RSC Advances*, DOI: 10.1039/C6RA15790D, 2016.

- [102] M. Çoban, “Alev geciktiricilik özelliği geliştirilmiş ve plastikleştirilmiş poli (laktik asit)’ in özelliklerine farklı nano katkıların etkisinin incelenmesi Investigation of the different nanoparticles effects on the improved flame retardancy properties and plasticized of poly (lactic acid),” *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, vol. 4, pp. 1109–1119, 2017.
- [103] Y. Zhong, W. Wu, X. Lin, and M. Li, “Flame-Retarding Mechanism of Organically Modified Montmorillonite and Phosphorous-Nitrogen Flame Retardants for the Preparation of a Halogen-Free , Flame-Retarding Thermoplastic Poly (ester ether) Elastomer,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, pp. 1–9, 2014.
- [104] M. Ardanuy and J. I. Velasco, “Applied Clay Science Mg – Al Layered double hydroxide nanoparticles Evaluation of the thermal stability in polypropylene matrix,” *Applied. Clay Science.*, vol. 51, no. 3, pp. 341–347, 2011.



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Edirne’de tamamladı. 2013 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümünden 2018 yılında mezun oldu. 2019 yılından beri Eurotec Mühendislik Plastiklerinde kalite kontrol mühendisi olarak çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

SÖZLÜ BİLDİRİ

- E. Tekay ve H. Kirez, ‘‘PBT, COPE ve LDH İçeren Polimer Kompozitlerin Hazırlanması: LDH Dolgusunun Isıl ve Mekanik Özellikler Üzerine Etkisi,’’ 7. *Uluslararası Mühendislik ve Teknoloji Yönetimi Kongresi*, pp. 877, 2022.