



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

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

**PS/SIBS/KARBON NANOTÜP KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ: ISIL VE
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MELEK IRMAK CENGİZ

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

**YALOVA
OCAK 2023**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDSİLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

PS/SIBS/KARBON NANOTÜP KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ: ISIL VE
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MELEK IRMAK CENGİZ
195101015

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

YALOVA
OCAK 2023

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “PS/SIBS/Karbon Nanotüp Kompozitlerin Üretimi: Isıl ve Mekanik Özelliklerinin incelenmesi” başlıklı bu tez çalışmada; 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 çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Melek IRMAK CENGİZ

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, beni her zaman cesaretlendiren, bilgi birikimiyle çalışmama farklı açılardan bakmamı sağlayan beraber çalışmaktan ve öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli danışman hocam Prof. Dr. Sinan ŞEN'e sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmamda bana destek olan bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan hocam Doç. Dr. Emre TEKAY ayrıca teşekkür ederim.

Bu tez çalışması desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2021/YL/0001) teşekkür ederim.

Hayatım boyunca aldığım kararları her zaman destekleyen, cesaretlendiren, yanımda olan haklarını asla ödeyemeyeceğim annem Ayten IRMAK'a, babam Zeki IRMAK'a ve hayatımın her anında olduğu gibi yüksek lisans eğitimim boyunca bana her türlü desteği veren sevgili eşim Ömer CENGİZ'e ve son olarak gösterdikleri fedakarlık için canım oğullarım Yiğit Ali CENGİZ ve Ata Mert CENGİZ'e en içten teşekkürü borç bilirim...

Ocak – 2023

Melek IRMAK CENGİZ



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	2
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Polistiren Polimeri ve Özellikleri	5
2.2. SIBS Blok Kopolimeri	6
2.3. Polimer Nanokompozitler	7
2.4. Polimer Nanokompozit Hazırlamada Kullanılan Dolgu Malzemeleri	8
2.4.1. Nanodolgu malzemeleri	8
2.4.2. Karbon nanotüp (CNT)	9
2.5. Polimer Nanokompozitlerin Yapısı ve Üretim Yöntemleri	10
2.5.1. Faz ayrımlı (phase-separated) kompozit yapısı	11
2.5.2. İnterkele (aralanmış tabakalı) nanokompozit yapısı	11
2.5.3. Eksfoliye (delamine) nanokompozit yapısı	11
2.6. Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	14
2.6.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	14
2.6.2. Termogravimetrik analiz (TGA)	15
2.6.3. Çekme testi	15
2.6.4. Sünme testi (Creep)	16
2.6.5. Darbe mukavemeti	17
2.7. Literatür Araştırması	17
3. MATERYAL VE METOT	21
3.1. Malzemeler	21
3.2. PS/SIBS Blend ve PS/SIBS/CNT Nanokompozitlerin Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanışı	21



3.3. Karakterizasyon.....	22
3.3.1. SEM	22
3.3.2. Çekme testi	23
3.3.3. Darbe testi.....	23
3.3.4. Sünme analizi (Creep)	23
3.3.5. TGA	23
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1. PS/SIBS Blendlerinin SEM Analizi	25
4.2. PS/SIBS/CNT Nanokompozitlerin SEM Analizi.....	25
4.3. PS, PS/SIBS Blendleri ve PS/SIBS/CNT Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri.....	28
4.3.1. Çekme testi	28
4.3.2. Darbe mukavemeti.....	30
4.3.3. Sünme analizi (Creep)	31
4.4. PS/SIBS Blendleri ve PS/SIBS/CNT Nanokompozitlerin Termogravimetrik Analizi (TGA).....	32
5. SONUÇLAR	37
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ	47



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

°C	: Santigrad
CaCO ₃	: Kalsiyum Karbonat
FeO	: Demir Oksit
GHz	: Gigahertz
GPa	: Gigapaskal
K	: Kelvin
m	: Metre
MPa	: Megapaskal
nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
T _g	: Kristallenme Sıcaklığı
TPa	: Terapaskal
ZnO	: Çinko Oksit
Ω	: Ohm

KISALTMALAR

ABS	: Akrilonitril Bütadien Stiren
CNC	: Seramik Matrisli Nanokompozitler
CNT	: Karbon Nanotüp
EPDM	: Etilen Propilen Dien Monomer
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
HDPE	: Yüksek Yoğunluklu Polietilen
HIPS	: Yüksek Dayanımlı Polistiren
HNT	: Halloysit Nanotüp
MNC	: Metal Matrisli Nanokompozitler
MWCNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
Org-HNT	: Organofilik Halloysit Nanotüp
PIB	: Polibütilen
PNC	: Polimer Matrisli Nanokompozitler
PS	: Polistiren
SBR	: Stiren Butadien Kauçuğu
SBS	: Stiren Butadien Stiren
SBS-g-MA	: Maleik Anhidrid ile aşılınmış Stiren Butadien Stiren
SEBS	: Stiren Etilen Bütilen Stiren
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SIBS	: Stiren İzobütilen Stiren
SIS	: Stiren İzopren Blok Kopolimeri
SWCNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-Işını Kırınım Yöntemi

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan karışımlar	22
Tablo 4.1. Çekme ve Tokluk testi sonuçları	29
Tablo 4.2. Darbe Mukavemeti sonuçları.....	30
Tablo 4.3. Sünme Gerinimi Testi Sonuçları	31
Tablo 4.4. TGA sonuçları	33





ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Stiren-İzobütülen-Stiren (SIBS)'in kimyasal yapısı [32]	6
Şekil 2.2. Düşük stiren içeriği, (a) yüksek stiren içeriği (b) olan SIBS polimerinin mikro yapısı [33]	6
Şekil 2.3. Boyutlarına göre nanomalzeme türleri [48]	9
Şekil 2.4. SWCNT ve MWCNT yapıları [52]	10
Şekil 2.5. Polimer- dolgu (Tabaka şeklindeki) arasındaki muhtemel kompozit yapıları, a) faz ayrımlı, b) interkele c) eksfoliye [65]	10
Şekil 2.6. Çözelti interkelyasyonu ile nanokompozit sentezlenmesi [68]	12
Şekil 2.7. In-situ polimerizasyon yöntemiyle nanokompozit setezi [68]	13
Şekil 2.8. Eriyik harmanlama yöntemiyle nanokompozit sentezi [68]	13
Şekil 2.9. Izod ve Charpy darbe testleri [81]	17
Şekil 3.1. PS/SIBS/MWCNT nanokompozitlerin hazırlanma prosedürü [92]	21
Şekil 4.1. PS/SIBS blendlerinin 2000X büyütme SEM görüntüleri (a) PS-10SIBS, (b) PS-20SIBS, (c) PS-30SIBS	25
Şekil 4.2. PS-20 SIBS blendi ve CNT ilaveli nanokompozitlerin 5000X büyütme SEM görüntüleri (a) PS-20SIBS, (b) 3CNT-8020, (c) 5CNT-8020, (d) 7CNT-8020, (e) 10CNT-8020	26
Şekil 4.3. PS/SIBS/CNT nanokompozitlerin 10 000X büyütme SEM görüntüleri (a) 3CNT-8020, (b) 5CNT-8020, (c) 7CNT-8020, (d) 10CNT-8020	27
Şekil 4.4. PS/SIBS/CNT nanokompozitlerin 20 000X büyütme SEM görüntüleri (a) 3CNT-8020, (b) 5CNT-8020, (c) 7CNT-8020, (d) 10CNT-8020	27
Şekil 4.5. 5CNT kompozitinin 20 000X büyütme SEM görüntüsü	28
Şekil 4.6. PS ve PS/SIBS blendlerinin çekme grafiği	29
Şekil 4.7. PS-20SIBS blendi ve nanokompozitlerin çekme testi sonuç grafiği	30
Şekil 4.8. PS-20SIBS blendi ve nanokompozitlerin sünme testi sonuç grafiği	32
Şekil 4.9. PS ve PS-SIBS blendlerin TGA termogramları	34
Şekil 4.10. PS ve PS-SIBS blendlerin türevsel TGA eğrileri	34
Şekil 4.11. PS-20SIBS blendi ve nanokompozitlerin TGA termogramları	35
Şekil 4.12. PS-20SIBS blendi ve nanokompozitlerin türevsel TGA eğrileri	36



PS/SIBS/KARBON NANOTÜP KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ, ISIL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Literatürde farklı stirenik termoplastik elastomerlerin (SIS, SEBS, SBS vs), PS polimeri ile birlikte blend nanokompozit hazırlamada kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Fakat, polistiren-poliizobutilen-polistiren (SIBS) triblok kopolimer içeren PS blendi ile ilgili çalışmaların oldukça az olduğu görülmüştür. PS/SIBS ile karbon nanotüp (CNT) dolgunun kullanıldığı bir nanokompozit çalışmasına ise rastlanmamıştır. Bu çalışmada, PS/SIBS blendleri ve PS/SIBS/CNT nanokompozit kompaundları, eriyik harmanlama yöntemiyle bir dahili karıştırıcıda hazırlanmış ve elde edilen nano kompozitlerin şekillendirilmesi laboratuvar tip bir sıcak preste gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan malzemelerin detaylı morfolojik, ısı ve mekanik özellikleri dolgu yükleme derecesi açısından incelenmiştir. Üretilen blendlerde, PS matris içindeki, SIBS elastomer partikül boyutu, SIBS oranı arttıkça artmış ve bunun sonucunda beklendiği gibi, malzemelerin modül, çekme dayanımı ve tokluk değerleri azalırken, darbe direnci değerleri artmıştır. Ağırlıkça %20 SIBS içeren PS blendinin darbe mukavemeti değerinin, saf PS matris polimerine kıyasla yaklaşık %530 arttığı bulunmuştur. Bu blendin CNT dolgusu (3,5,7,10 phr) ile karıştırılması sonucu oluşturduğu nanokompozitlerde ise, nanotüp oranı artışı ile PS20SIBS blendine kıyasla, SIBS elastomer partiküllerinin boyutunun azaldığı görülmüştür. Bu sonuç, matris içinde dağılan nanotüplerin, proses sırasında PS viskozitesini arttırması sonucu, elastomer fazların birleşmesini engellemesine bağlanmıştır. Nanokompozitlerin tokluk, modül ve çekme dayanımı değerlerinin ise blende nazaran arttığı, darbe dirençlerinin ise azaldığı saptanmıştır. Hazırlanan malzemeler arasında, mekanik özellikler açısından optimum kompozisyona sahip olduğu düşünülen 5 phr CNT içeren nanokompozitin tokluk değerinin, PS20SIBS blendine kıyasla %117 arttığı, aynı nanokompozitin sabit gerilim altındaki sünme deformasyonunun ise, blende kıyasla yaklaşık %40 azaldığı bulunmuştur. Hazırlanan tüm PS20SIBS/CNT nanokompozitlerin ağırlıklarının %50 sini kaybettikleri sıcaklık (T_{d50}) değerlerinin ve maksimum bozunma hızlarındaki sıcaklıklarının, PS20SIBS blendine göre yüksek olduğu ve bu nedenle ısı kararlılıklarının arttığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: PS, SIBS, Termoplastik elastomer, Karbon Nanotüp, Nanokompozit, Mekanik özellikler, Termal özellikler



PRODUCTION OF PS/SIBS/CARBON NANOTUBE COMPOSITES, INVESTIGATION OF THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES

ABSTRACT

In the literature, there are some studies in which different styrenic thermoplastic elastomers (SIS, SEBS, SBS etc.) are used together with PS polymer to prepare blend nanocomposites. However, studies on PS blend containing polystyrene-polyisobutylene-polystyrene (SIBS) triblock copolymer were found to be very few. A nanocomposite study using PS/SIBS and carbon nanotube (CNT) filler has not been found. In this study, PS/SIBS blends and PS/SIBS/CNT nanocomposite compounds were prepared in an internal mixer by melt blending method and they were molded in a laboratory type hot press. Detailed morphological, thermal and mechanical properties of the prepared materials were examined in terms of filler loading degree. In the blends, the SIBS elastomer particle size in the PS matrix increased as the SIBS ratio increased, and as expected, the modulus, tensile strength and toughness values of the materials decreased while the impact resistance values increased. It was found that the impact strength value of the PS blend containing 20% by weight SIBS increased by approximately 530% compared to the neat PS matrix polymer. In the nanocomposites it was observed that the size of SIBS elastomer particles decreased with the increase of nanotube ratio compared to PS20SIBS blend. This result was attributed to the fact that the nanotubes dispersed in the matrix increased the PS viscosity during the process, thus preventing the elastomer phases from coalescing. It was determined that the toughness, modulus and tensile strength values of nanocomposites increased compared to blends, and their impact resistances decreased. It was determined that the toughness, modulus and tensile strength values of nanocomposites increased compared to blends, and their impact resistances decreased. It was found that the toughness value of the nanocomposite containing 5 phr CNT, which is thought to have the optimum composition in terms of mechanical properties, increased by 117% compared to the PS20SIBS blend, and its creep deformation under stress decreased by approximately 40% compared to the blend. The T_{d50} values at which all the prepared PS20SIBS/CNT nanocomposites lost 50% of their weight and the degradation temperatures at the maximum degradation rates were all found to be higher than the PS20SIBS blend, and therefore it can be stated that their thermal stabilities increased.

Keywords: PS, SIBS, Thermoplastic elastomer, Carbon Nanotube, Nanocomposite, Mechanical Properties, Thermal Properties



1. GİRİŞ

Günümüzde, diğer malzemelere oranla ekonomik olmaları, geri dönüştürülebilir ve bakteri üretmemeleri, daha düşük sıcaklıklarda üretilibilmeleri ve kolay işlenebilmeleri gibi nedenlerle plastik malzeme kullanımı tercih edilmektedir [1]. Plastik malzemeler tek başına kullanıldıklarında beklenen mekanik, ısı ve diğer özelliklerde istenilen performansı çoğu zaman sağlamamaktadır. Ancak; son kullanıcıların talepleri doğrultusunda plastik türüne uygun olan katkı ve dolgu malzeme ilavesi yapılarak farklı ısı ve mekanik özelliklere sahip polimer karışımları hazırlanabilmektedir [1,2].

Plastiklerin herhangi bir ilave katkı ya da dolgu malzemesi olmaksızın saf halde kullanımı, üretilen ürünün mekanik ve diğer özelliklerinin üründen beklenen performansın düşük kalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle polimer malzemelerin mekanik ve diğer özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla ilave edilen katkı malzemeleri, ürün çeşitliliğin artmasına ve üründen beklenen özelliklerin elde edilmesini sağlamaktadır. Bu amaçla, iki veya daha fazla organik ya da inorganik malzemelerin ihtiyaç duyulan özelliklerini tek malzemede birleştirmek ve yeni bir niteliğini ortaya çıkarmak için makro düzeyde birleştirme ile oluşturulan hafif yapılı malzemeler üretilmektedir. Üretilen bu malzemelere kompozit malzemeler denilmektedir. Kompozit malzemelerin üretiminde polimer içerisine katılan katkı maddeleri organik ve inorganik malzemelerden oluşabilir. Kullanım amacı ve yerine göre bu katkı/dolgular; talk, CaCO_3 , CNT, HNT, silika, cam lifi vb. inorganik malzemeler ve keten lifi, odun talaşı vb. organik malzemeler olabilmektedir [3].

Polistiren (PS), iyi işleme özelliklerinden dolayı plastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak uygulanan kuvvet altında kırılma oluşu birçok uygulamada kullanımını sınırlamaktadır. Bu sınırlamanın genişlemesi için, PS'nin çeşitli termoplastik elastomerlerle blendleri yapılmıştır [4-6]. Polimer matrisinde elastomerik inklüzyonlarla kauçuk sertleştirme işlemi bunlardan biridir ve sert polimerler için kullanılan en etkili yöntemdir [7-9]. Ticari bir polibütadien kauçukla toklaştırılmış polimer olarak bilinen yüksek darbe dayanımlı PS, paketleme, oyuncaklar, şişeler, ev eşyaları, ev elektronik aletleri, kaplar gibi endüstriyel uygulamalar da yaygın olarak kullanılmaktadır [10,11].

PS polimeri, farklı tipte nanoparçacıklarla polimer nanokompozitlere dönüştürülmüştür [12,13]. Halloysit nanotüpler (HNT'ler), içi boş boru şeklinde geometriye sahip bir tür alüminosilikat kildir. İç çapı ve uzunluğu sırasıyla yaklaşık 20–50 nm ve mikrometre mertebesinde [14].

Gevrek polimerlerde nanoparçacık kullanımı ile ilgili temel konu, özellikle polimer matrisi içinde nanoparçacık aglomerasyonu durumunda modülün artmasıyla birlikte tokluğun azalmasıdır. Bu nedenle, nanoparçacıkla birlikte kauçuksu bir malzeme kullanmak, her ikisi de matris içinde iyi dağıldığında sertlik ve tokluk/darbe dayanımı arasında bir denge sağlamanın bir yoludur [15].

Bu çalışmada silika nanotüplerden farklı olarak, geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip karbon nanotüple güçlendirilmiş genel amaçlı polistiren matrisli nanokompozitler üretilmiştir. İlk olarak, PS/SIBS karışımları hazırlanmış ve optimize edilmiş karışım bileşimini seçmek için morfolojik ve statik mekanik özellikleri incelenmiştir. Daha sonra seçilen PS/SIBS blendi ile eriyik harmanlama tekniği kullanılarak karbon nanotüp takviyeli PS/SIBS nanokompozitleri üretilmiştir. Tüm nanokompozitlerin morfolojik yapıları ile statik mekanik özellikleri ve kısa süreli sünme direnci, nanotüp yükleme derecesinin bir fonksiyonu olarak tartışılmıştır.

1.1. Tezin Amacı

Zayıf mekanik dayanıma sahip polistiren termoplastik polimerinin tokluk ve darbe direnci özelliklerinin, SIBS ve bu proje kapsamında ilk defa CNT nanodolgusu kullanımı ile iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

Polistiren diğer elastomerlere göre, göreceli olarak daha düşük tokluk ve darbe direncine sahip bir malzemedir. Projede PS ile farklı oranlarda CNT, SIBS içeren nanokompozit harmanlar polimer işleme laboratuvarımızdaki mevcut eriyik karıştırıcı ile veya çözeltide harmanlama tekniği ile elde edilecek ve Hot-Press ile yüksek sıcaklık ve basınç altında kalıplanacaktır. Nanokompozitlerin ısı ve mekanik özellikleri, uyumlaştırıcı ajanı tipi ve nanotüp dolgulama derecesi açısından irdelenecektir.

Literatürde, farklı stirenik termoplastik elastomerlerin (SIS, SEBS, SBS vs), PS polimeri ile birlikte blend nanokompozitlerin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [1-3]. Fakat özellikle, polistiren-poliizobutilen-polistiren (SIBS) triblok kopolimer içeren

PS çalışmalarının oldukça az olduğu [4] ve özellikle karbon nanotüp (CNT) dolgunun kullanıldığı çalışmaların hiç bulunmadığı görülmüştür.

Karbon nanotüpler, bilhassa termal ve elektrik özelliklerinde diğer karbon malzemelere göre daha üstündür. Karbon nanotüp ile üretilen kompozitler, biyoteknolojide, enerji depolamada, filmlerde ve kaplamalarda, liflerde, mikro elektronik ve aerojeller gibi birçok alanda çok sık tercih edilen bir malzemedir [5].

Karbon nanotüp dolgulu polimer nanokompozitler, yakın geçmişte birçok araştırmada incelenmiş ve geliştirilmesinde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Karbon nanotüpler uçak, otomotiv endüstrisi, kurşun geçirmez yelek üretimi, şarj edilebilir piller için elektrotlar, kimyasal ve biyo sensörler, ince film transistörlerinin uygulaması olan esnek elektronikler, organik EL ekranlar için esnek elektrotlar, suni kaslar, aktüatörler, gerdirilebilir iletkenlerde kullanılan ultra güçlü materyaller, süper kapasitörler, hidrojen depolama cihazları gibi çeşitli alanlarda kullanılabilir. Ayrıca CNT dolgulu kompozitler, geliştirilmiş elektriksel iletkenlik, alev geciktirici performans, optik yayıcı cihazlar, elektrostatik şarj davranışı ile yüksek ve hafif yüksek mukavemetli kompozitler için gözlemlenmiştir. CNT'ler çok yüksek mekanik özelliklere sahiptir. MWCNT'ler için 1 TPa'ya yaklaşan bir elastik modül ve 100 GPa'lık bir gerilme kuvveti sözkonusudur [9]. Bu mukavemet, herhangi bir endüstriyel elyafın değerlerinden daha yüksektir. CNT duvarları, kiralitesine bağlı olarak metalik veya yarı iletken olabilirler. MWCNT'ler normalde metaliktir ve 10^9 A cm^{-2} 'ye kadar akım kapasitesine sahiptir. CNT'lerin bazı önemli ve benzersiz özellikleri vardır [7]. Yaklaşık $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ geniş yüzey alanına sahiptir. Çok yüksek sıcaklık kararlılığına sahiptirler (havada 800°C 'ye kadar). CNT'lerin kimyasal stabilitesi mükemmeldir. CNT'ler diyamanyetiktir ve belirgin bir anizotropi duyarlılığı göstermektedir. Tüplerin çapına ve simetrisine güçlü bir şekilde bağlı olan doğrusal olmayan optik özelliklere sahiptirler. CNT'lerin mekanik mukavemeti ve rijitliği bilinen herhangi bir malzemeyle karşılaştırıldığında istisnai bir durumdur. Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) modülü $\sim 1 \text{ TPa}$ iken, çok duvarlı (MWCNT)'ün değeri $\sim 1.28 \text{ TPa}$ 'dır. CNT'ler için $\sim 30 \text{ GPa}$ 'lık bir maksimum gerilme mukavemeti tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra karbon nanotüpler üstün elektriksel niteliklere sahiptir. Özdirenç değeri $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 'dir. CNT'lerin termik iletkenliği $\sim 2000 \text{ W/m/K}$ 'dir [6-8].

Bu projede, SIBS termoplastik elastomerinin toklaştırıcı ve CNT nanodolgununun ise güçlendirici olarak kullanılması ile üretilecek PS nanokompozitlerin, mekanik ve ısı performans özelliklerinin iyileştirileceği düşünölmüştür.

PS/SIBS/CNTnanokompozitleri, eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Elde edilen nanokompozitlerin şekillendirilmesi sıcak preste gerçekteştrilmiştir. Hazırlanan malzemelerin detaylı bir şekilde morfolojik, ısı ve mekanik özellikleri dolgu yükleme derecesi ağıısından incelenmiştir.



2. GENEL BİLGİLER

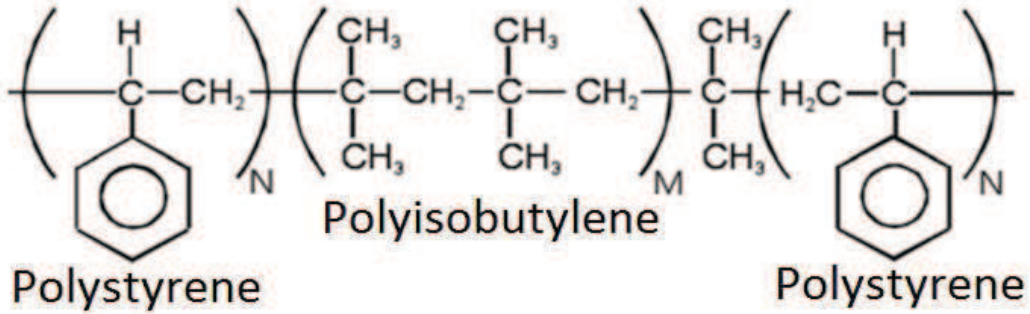
PS termoplastik uygulamaları, kırılganlıkları ve zayıf darbe mukavemetleri nedeniyle sınırlıdır. Bu nedenle PS'nin darbe mukavemetini arttırmak için genellikle kauçuk ve elastomer malzemelerle blendler üretilir. Darbe mukavemetinin, kauçuk parçacıklarının hacim oranı, çapraz bağ oranı ve kauçuğun bileşimi gibi çeşitli yapısal özelliklerin karmaşık bir fonksiyonu olduğu bilinmektedir. Elastomerik bileşenin arayüzey adhezyonu, parçacık boyutu ve hacim oranı, kauçukla toklaştırılmış plastiklerin mekanik özelliklerini etkileyen kritik faktörlerdir [16]. HIPS ve ABS'deki bütadien kauçuğa kıyasla, SISB'deki doymuş PIB kauçuksu segmentleri nedeniyle, SIBS/PS karışımlarının daha iyi hava koşullarına dayanıklılık ve sönümleme özelliklerine sahip olduğu bilinmektedir [17-22].

2.1. Polistiren Polimeri ve Özellikleri

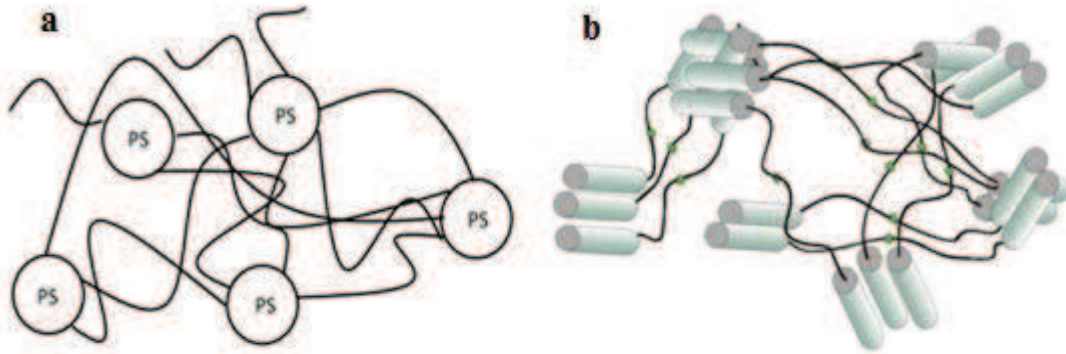
Stirenin polimerizasyonu ile üretilen ve genel amaçlı termoplastiklerden biri olarak tanımlanan malzemeye Polistiren (PS) denilmektedir. Stireni ilk defa Alman kimyager Eduard Simon tarafından 1839 yılında sıvı storax'ın (storax; kahve çekirdeği, tarçın, yerfıstığı kabuklarından oluşan doğal balsam yağı) destilasyonu ile sentezlenmiştir [23,24]. 1931 yılında Almanya'da bulunan IG Farben endüstri tesisinde PS'nin ilk ticari üretimine geçilmiş ancak bir süre sonra ABD'deki Dow Chemical Company tarafından PS üretimi yapılmıştır. Her iki şirket, bugün de halen ana yöntem olarak kullanılan etilbenzenin katalitik dehidrojenasyonu yöntemiyle PS üretimine devam etmektedir [25]. PS; etilbenzenin dehidrojenasyonu, stirenin anyonik, katyonik ve serbest radikal polimerizasyonu yöntemleriyle sentezlenebilmektedir. [24]. Etilbenzenin direkt dehidrojenasyonla stirene indirgeme yöntemi, bugün ticari üretimin %85'ini oluşturmaktadır. Metal oksitlerin (FeO, ZnO gibi) katalizör olarak kullanıldığı dehidrojenasyon reaksiyonu buhar fazda gerçekleşir. Endotermik olan etilbenzenin stiren ve hidrojene dönüşme reaksiyonu, adyabatik veya izotermal ortamda gerçekleşebilir. PS polimeri içeren blok kopolimerlerden termoplastik elastomer olarak kullanılan ve en çok bilineni stiren-butadien-stiren blok kopolimeri olup kısaca SBS olarak tanınmaktadır [26-31].

2.2. SIBS Blok Kopolimeri

Termoplastik bir elastomer olan Poly(Styrene-block-Isobutylene-block-Styrene) (SIBS), Şekil 2.1'de gösterildiği gibi üç bloklu faz-ayrılmış yapısı nedeniyle adapte edilebilir mekanik özelliklere sahiptir. SIBS, yumuşak kauçuk benzeri izobütülen ve sert camsı polistirenin düzenli, ayrılmış ve uyumsuz fazlarından oluşmaktadır [32]. Bileşimini değiştirmeden stiren/izobütülen oranını değiştirerek SIBS'nin mekanik özelliklerini özelleştirme yeteneği, uygulama yelpazesinde çok çeşitlilik ve esneklik sunar [32,33]. SIBS'nin mikro yapısının karakterizasyonu ile stirenin düşük kütle fraksiyonlarında küresel fazlar olarak mevcut olduğu tespit edilmiştir. Stirenin daha büyük kütle fraksiyonlarında, küresel alanlar silindirik, çift gyroid yapılar veya katmanlı hale gelir [34]. Diğer yandan, yüksek stiren içeriğine sahip SIBS, sertleştirilmiş bir plastiğe benzer şekilde davranır [35-37]. SIBS'nin mekanik özelliklerinin ayarlanabilirliği, kapsamlı mekanik özelleştirmenin gerekli olduğu uygulamalarda potansiyel kullanım sunar [38,39]. Şekil 2.2'de küresel ve silindirik alanlara sahip SIBS için mikro yapıyı göstermektedir.



Şekil 2.1. Stiren-İzobütülen-Stiren (SIBS)'in kimyasal yapısı [32]



Şekil 2.2. Düşük stiren içeriği, (a) yüksek stiren içeriği (b) olan SIBS polimerinin mikro yapısı [33]

2.3. Polimer Nanokompozitler

Bileşenlerinden en az birinin, en az bir boyutta nanometrik olduğu birden çok fazlı malzemeler Nanokompozit olarak adlandırılmaktadır. Nanokompozitler matris malzemesine göre; metal (MNC), seramik (CNC) ve polimer matrisli nanokompozitler (PNC) olarak üç ana bölüme ayrılmaktadır. Matris malzemesi polimer olan nanokompozitler, matris malzeme içerisine eklenen en az bir dolgu malzemesinin minimum bir boyutunun nanometrik ölçüde olması ve matris malzeme içerisinde dağılmış olması ile elde edilmektedir. PNC'ler hafif olması, kolay üretilebilmesi ve işlenebilmesi, dayanıklı olması ve göreceli olarak daha düşük maliyetlerde olması nedeni ile çok geniş bir kullanım alanı mevcuttur.

Kullanım alanına göre PNC'lerin hazırlanmasındaki amaç, yukarıda bahsedilen özellikleri muhafaza ederken, elastisite modülü, yanmazlık, mukavemet değerlerini ve ısı dayanımı gibi mekanik ve ısı özelliklerini iyileştirebilmektir. Polimer malzemeler, seramik ve metal malzemelere göre daha düşük ısı, mekanik ve elektrik özelliklere sahiptir. Bu açıdan bakıldığında polimer malzemelerden beklenen veya istenen ısı, mekanik ve elektrik özelliklerini karşılamakta yeterli düzeyde olmamaktadır. Bu nedenle polimer malzemelerin bahsedilen özelliklerini geliştirmede kullanılan bazı yaklaşımlar mevcuttur. Bunlardan bazıları, polimerler içerisine fiber gibi farklı geometride (tabakasal, tüpsü, küresel vb.) dolgular veya taneciklerle ilave edilmesiyle sağlanabilmektedir [40].

Kompozit hazırlamak için kullanılacak polimerin, kendine ait ısı, mekanik, elektrik ve manyetik özelliklerine göre seçilmesinde büyük bir etkiye sahiptir. Amacına uygun olan polimer seçilerek kompozit üretiminde kullanılır. Bir de bu özelliklerin yanında hidrofobik, hidrofilik karakter, optoelektronik özellik, biyo-uyumluluk, kimyasal kararlılık ve kimyasal fonksiyonallite gibi diğer özelliklerinin de dikkate alınması oldukça önemlidir [40].

İnorganik dolgu malzemeleri (geçiş metal oksitleri, silika, metalik fosfatlar, nanometaller ve nanokiller) sadece ısı kararlılık ve mekanik dayanımlarını iyileştirmekle kalmayıp, dolgu malzemesinin boyutuna, kimyasal yapısına, içeriğine ve kristalliliğine bağlı olarak yeni değişimler sağlayabilmektedir. Bu parçacıklar, polimer malzemesinin, ısı, mekanik, manyetik, yoğunluk, elektronik ve refraktif indeks gibi ekstra özellikler de katabilir [41]. Bu sebeple nanokompozit malzemeler, otomotiv,

askeri techizatlar, havacılık, koruyucu giyisiler, optik, elektronik ve optik cihazları da kapsayan geniş bir kullanım alanına sahiptir. Fakat bu uygulamalar, kimyasal dayanım, mekanik dayanım, alev geciktirici olarak, UV dayanımı, elektrik iletkenlik, çevresel kararlılık, su iticilik, manyetik alan dayanımı, radar adsorpsiyonu gibi özelliklerde sürekli olarak iyileştirme talep edilmektedir. Nanokompozitin sahip olduğu özellikler; bileşenlerin cinsine, bileşim oranına, dolgunun şekline ve boyutuna, dolgu ile matris arasındaki etkileşime, sentez yöntemine ve polimer matrisin özelliklerine bağlıdır [42-47].

2.4. Polimer Nanokompozit Hazırlamada Kullanılan Dolgu Malzemeleri

2.4.1. Nanodolgu malzemeleri

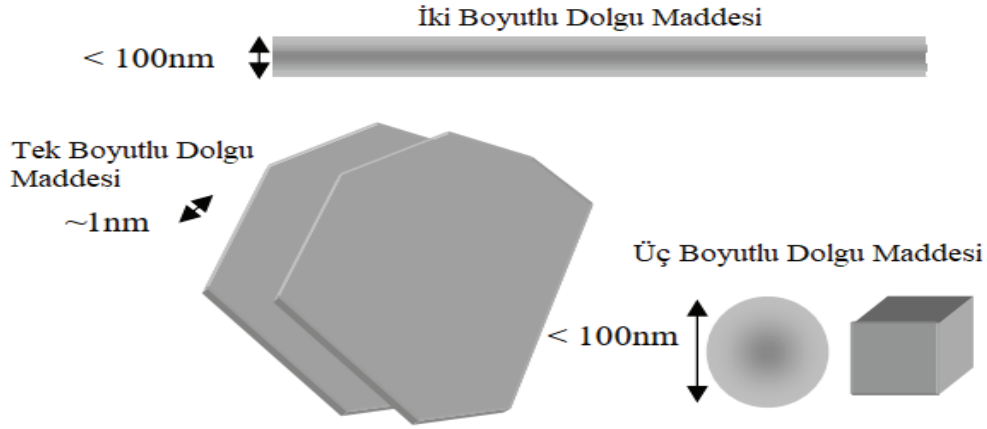
Nano boyutlu malzemeler, 1 nm ila 100 nm arasında en az bir boyutta nanometrik olan malzemelerdir. Bu nanomalzemeler, kendisine göre daha büyük malzemelerden veya diğer muadillerinden farklı olan kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olabilir. Bu nanomalzemeler, tüketici ve endüstri ürünleri yelpazesinde sıklıkla talep edilmekte ve kullanılmaktadır. Bu malzemelerin üstün özellikleri, özellikle ultra küçük boyutları, daha büyük muadillerinde fark edemeyeceğiniz avantajlar ve olanaklar sağlar. Örneğin, spor endüstrisi de CNT'lerin eklenmesiyle yapılan beyzbol sopalarını üretilmektedir. CNT'nin kullanımı sayesinde bu sopalar daha hafif hale getirilmesi ile ürün performansının daha iyi hale getirilmesi sağlanmıştır.

Nanomalzemeler genellikle Şekil 2.3'de gösterildiği gibi nano ölçekte boyutlarına göre üç ana sınıfa ayrılır.

1-Nanomalzemeler, tek boyutta nanometrik (1-D) tabakasal yapıdaki dolgulardır.

2-Nanomalzemeler, iki boyutta nanometrik (2-D) nanotüp dolgu malzemelerdir.

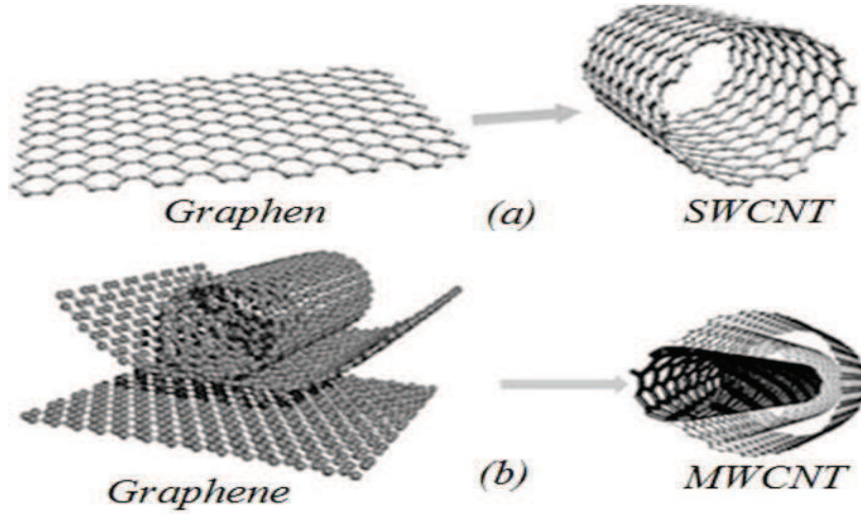
3-Nanomalzemeler, üç boyutta nanometrik (3-D) küresel geometrideki parçacıklardır.



Şekil 2.3. Boyutlarına göre nanomalzeme türleri [48]

2.4.2. Karbon nanotüp (CNT)

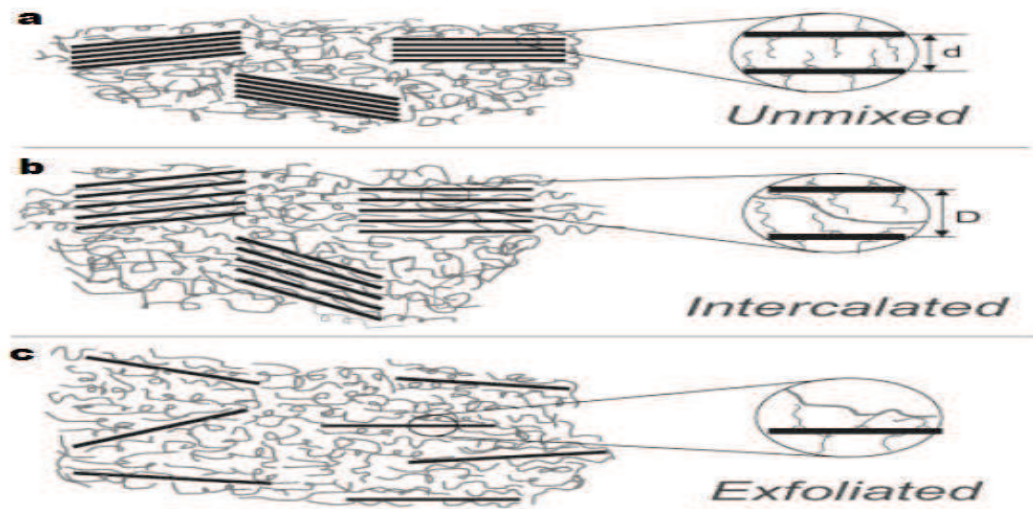
Karbon nanotüp (CNT) yapısı, altıgen bir ızgara şeklinde birbirine bağlanan karbon atomu katmanından oluşmaktadır ve her bir atomlu karbon tabakası grafen olarak bilinmektedir. Grafenler CNT'yi oluşturmak için silindir şeklinde birbirleri üzerinden rulolanırlar. CNT'ler, fiziksel tasarımına bağlı olarak değiştirilebilen bir dizi mekanik, termal ve elektriksel özelliklere sahiptir. Teoride, CNT'lerin mekanik özellikleri, özellikle mukavemeti ve sertliği diğer herhangi bir malzemeden daha iyidir. [49,50]. CNT'ler çelikten daha yüksek ve daha iyi bir çekme mukavemetine sahiptir. Bu üstün mukavemet değerinin, karbon atomları arasındaki sp^2 bağlarından geldiğini gözlemlemişlerdir [51]. Karbondaki bu bağ, elmasta bulunan sp^3 bağından daha güçlüdür [52]. Karbon atomları arasındaki çok güçlü bağlar sayesinde CNT'lerin bakırdan daha yüksek elektrik akımlarına dayanmasına izin vermektedir. Tek duvarlı karbon nanotüpün (SWCNT), yarı iletken cihazlarda arayüz olarak kullanıldığında elektrik sinyallerini 10 GHz'e kadar olan hızlarda yönlendirebildiği saptamıştır. CNT'lerin atomik bağlarının güçlü olması, çok yüksek bir sıcaklığa dayanmalarını sağlamaktadır. Bunun için CNT'lerin iyi termal iletkenlerden biri olduğu tespit edilmiştir. CNT'leri genellikle termal iletken olarak kullanılan bakır tellerle karşılaştırsak, CNT'ler metre başına watt miktarının yaklaşık 15 katını iletebilir [53]. CNT'ler şekil 2.4'de görüldüğü gibi temel olarak iki tipte sınıflandırılır, tek katmanlı grafenden oluşan yapıya SWCNT, birden fazla katmanlı grafenden oluşan yapıya ise MWCNT denilmektedir [54].



Şekil 2.4. SWCNT ve MWCNT yapıları [52]

2.5. Polimer Nanokompozitlerin Yapısı ve Üretim Yöntemleri

Polimer nanokompozit yapılarının da en çok tercih edilen nano-dolgu malzemesi tabaka şeklindeki silikatlardır. Her birinin kalınlığı 1 nm olan tabaka yapısındaki silikatların aspek oranları ise 10-1000 arasında değişebilmektedir. Polimer matris malzemesi içerisine az miktarda ilave edilen ve homojen bir şekilde dağılmış silikatlı kompozit malzeme, diğer kompozitlere nazaran polimer-dolgu etkileşimini sağlayan daha geniş bir yüzey alanına sahiptir. Birleştirme yöntemine ve kullanılan bileşenlerin yapısına bağlı olarak, tabaka şekline benzer yapıdaki kilin, polimer ile etkileşimi açısından üç grup kompozit yapıdan bahsedilebilir. (Şekil 2.5) [55, 64].



Şekil 2.5. Polimer- dolgu (Tabaka şeklindeki) arasındaki muhtemel kompozit yapıları, a) faz ayrımlı, b) interkele c) eksfoliye [65]

2.5.1. Faz ayrımlı (phase-separated) kompozit yapısı

İnorganik modifiye olmuş veya olmamış kil ile organik olan polimer birleştirildiğinde, kil tabakaları arasına polimer moleküllerinin interkelasyonunun olmaması sebebiyle, tabakaların birbirine yapışarak aglomeratlar oluşturması ile polimer matris malzeme içerisine dağılmaktadır (Şekil-2.5a). Faz ayrımlı görünümde olan kompozitlerin ısı ve mekanik özelliklerinin genel olarak mikro kompozit mertebesinde değerlendirilmektedir [66].

2.5.2. İnterkele (aralanmış tabakalı) nanokompozit yapısı

Kullanılan tabakalı kilin, tabakaları arasına, yatay durumdaki (Uzatılmış durumdaki) bir veya bazı olası durumlarda daha fazla polimer zincirinin interkelasyonu ile nanokompozit hazırlanır. Sonuçta, polimer ve inorganik tabakalarının düzenli bir şekilde çok tabakalı bir yapı oluşur. Kil tabakalarının arasındaki mesafenin daha fazla açılması interkelasyon sağlamaktadır (Şekil 2.5b) [64,67].

2.5.3. Eksfoliye (delamine) nanokompozit yapısı

Nanokompozit yapılarından eksfoliye nanokompozitler, polimer matris içerisindeki kil tabakalarının hem birbirlerinden ayrı olduğu hemde yapı içerisinde karışık şekilde dağılması ile elde edilmektedir (Şekil 2.5c). Polimer matris içerisinde dağılmış olan takviye malzemesinde kristal bir düzeninin olmaması durumunda, takviye malzemesinin bütünüyle delamine ve eksfoliye olduğunu söylenebilmektedir [68].

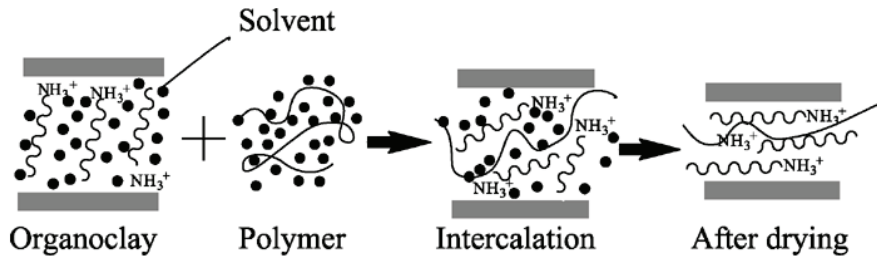
Malzeme özellikleri iyileştirilmiş eksfoliye ve interkele yapısındaki polimer-dolgu nanokompozitlerinin üretilmesi için büyük bir özveri ve emek verilmektedir. Kil boşluklarına polimer zincirlerinin etkili bir şekilde tesir edebilmesi, polimerin molekül ağırlığına, polarlığına, hidrofobisitesine, zincirleri üzerindeki reaktif grupları gibi karakteristik özellikleri ile ilgili olmasının yanı sıra, kil malzemesinin modifikasyon yapısına, polarlığına ve yük yoğunluğu gibi diğer özelliklerinin de ilgili olduğunu söylenebilir.

Bu projede ise tabakasal silikat killeri yerine tüpsü formdaki CNT, dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. CNT kullanıldığında da polimer kompozit yapısı olarak, yukarıda bahsedildiği gibi nanotüp agregatlarının olduğu durumda mikrokompazit, nanotüplerin matris polimer içinde homojen dağıldığı durumda ise nanaokompazit terminolojisi kullanılmaktadır. PNC'lerin hazırlanmasında farklı yöntemler

kullanılabilmektedir [69,70]. Genel olarak PNC'lerin hazırlamasında kullanılan yöntemler; in-situ polimerizasyonu, çözelti interkasyonu ve eriyik harmanlama olarak üç farklı çeşittir.

Çözelti interkasyonu (“solution intercalation”):

Çözelti interkasyon yöntemi, pre-polimerin veya polimer malzemesinin çözünmediği ve kullanılan nano dolgu malzelerinin (nanotüp, nanosilika ve kil tabakaları) dağılabildiği bir çözelti sistemi esasına dayanmakta olup ilk olarak nano dolgu malzemesinin toluen, kloroform veya su gibi bir çözücü içerisinde dağılması ile sağlanmaktadır. Daha sonra polimer malzemesinin çözünmüş halde olduğu çözelti ile nano dolgu mevcut olan çözeltinin karıştırılması sağlanır. Karışım sonrasında polimer molekülleri nano dolgu tabakalarının arasında olan çözücü moleküller ile yer değiştirir [71]. Nanotüp kullanılıyorsa, polimer molekülleri nanotüp lümen boşluğuna girebildiği gibi, tüp yüzeyi ile de etkileşim kurabilir ve nanotüplerin birbirinden, tüpleri arası etkileşimi yenerek ayrılmasını ve polimer matris içinde daha iyi dağılmasını sağlar. Sonraki adımda çözücünün uzaklaştırılmasıyla nanokompozit elde edilir. Şekil 2.6, polimer-tabakasal silikat dolgusu ile nanokompozit hazırlamada çözeltide harmanlama yöntemi gösterilmektedir.

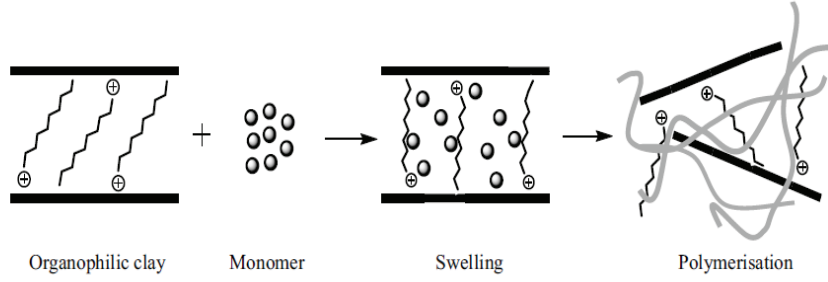


Şekil 2.6. Çözelti interkasyonu ile nanokompozit sentezlenmesi [68]

In-situ Polimerizasyon (“eş-anlı polimerizasyon”):

In-situ polimerizasyonu yönteminde, tüp şeklinde, küresel ve tabakasal geometrideki dolgu mazemeleri sıvı formdaki monomer çözeltisinde çözündürülmesi ile monomer dolgu ilavesi ile polimerleştirilerek, dolgu malzemesi aralarına polimer moleküllerinin girmesi ile dolgu aglomerlerinin birbirinden ayrılmaktadır. Monomer dolgu çözeltisinde dağılmış olan uygun başlatıcının ışık veya ısı ile aktif hale getirmesi ile polimerleşme reaksiyonu başlatılmaktadır. Şekil 2.7 organofilik bir tabakasal dolgu

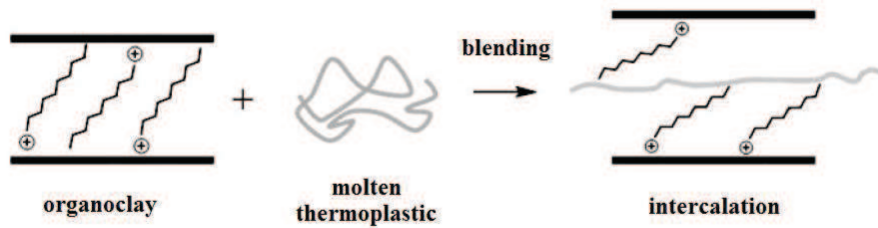
varlığında, in-situ polimerizasyon yöntemiyle polimer nanokompozit üretimi göstermektedir [68].



Şekil 2.7. In-situ polimerizasyon yöntemiyle nanokompozit setezi [68]

Eriyik Harmanlama (“melt blending”):

Bu yöntemde, nano boyutlu dolgu malzemesinin eriyik haldeki termoplastik polimer ile karıştırılması ile olmaktadır (Şekil 2.8). Eriyik harmanlama yönteminin, çözelti harmanlama yöntemine ve in-situ polimerizasyon yöntemine göre büyük avantajları vardır. Eriyik harmanlama yönteminde, çevreye olumsuz etkileri olan organik çözücülerin olmaması, ayrıca ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi endüstriyel anlamda kullanılmasına olanak sağlaması avantaj sağlamaktadır. Bu yöntemin ekstra bir avantajı ise diğer iki yöntemle uygulanamayan polimerlerin, polimer-dolgu kompozitlerinin hazırlanmasına da imkan sağlamasıdır [55].



Şekil 2.8. Eriyik harmanlama yöntemiyle nanokompozit sentezi [68]

Nano partiküllerin polimer matris içerisindeki dispersiyonu için kullanılan makine ve teçhizatlar; üç silindirli değirmen (three roll mill), sıvı reçineler için yüksek hızda harmanlama (high-shear mixer), katı reçineler için çift vidalı ekstruder ve viskoz reçineler için dahili karıştırıcı (Brabender karıştırıcı) şeklinde sıralayabiliriz [65].

Bu projede CNT dolgulu PS/SIBS blend nanokompozitlerin üretimi için eriyik harmanlama yöntemi kullanılmıştır.

2.6. Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

2.6.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Geçirimli elektron mikroskobuyla (TEM) yapılan görüntüleme, XRD ile yapılan görüntüleme kadar nanokompozitlerin yapısını yorumlamada çok kullanılan bir yöntemdir. TEM görüntüleme ile malzemenin morfolojisini, atom dizilimlerini, fazların dağılımını ve yapısal kusurların olup olmadığı ile ilgili direk görsel data sağlamaktadır. Fakat TEM görüntülemeyle malzemenin iç yapısı ile ilgili nitel bilgi vermesi nedeniyle kullanılacak numunesin kesiti özenle seçilmesi gerekmektedir [72].

TEM görüntüsünün alınması için çoğunlukla numuneden çok ince kesit alınır ve bu kesit kullanılır. Örnek malzeme içerisindeki farklı fazların, kendine has farklı oranda elektron adsorplama kapasitesine sahip olması sayesinde görüntüleme hakkında yorum yapılır. TEM cihazı; örnek istasyonu, aydınlatma sistemi, bilgi kayıt sistemi, magnifikasyon sistemi, lens sistemi ve kimyasal analiz sisteminden oluşmaktadır. Magnifikasyon sayısı 1,5 milyonu yakalayabilmektedir. TEM görüntüleme ile dolgu malzemesinin kompozit içindeki dağılımını (eksfoliasyon ve interkelasyon), yaklaşık parçacık sayı bilgisini ve ortalama parçacık boyutu belirlenmektedir [73]. TEM görüntülerinin XRD görüntüleme yöntemi ile desteklenmesi daha doğru sonuca ulaşılmasını sağlamaktadır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) malzemenin yüzey görünümünün analizi için en eski ve çok sık kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. SEM görüntüleme, polimer nanokompozit morfolojisi araştırmalarında cihaz çözünürlüğünün imkan verdiği ölçüde kullanılmaktadır. SEM görüntüleme ile malzemenin üç boyutlu görüntüsü elde edilmektedir. Bu görüntü ile daha kolay nitel analiz yapılmasına olanak tanır. SEM görüntüleme, odaklandırılmış elektron demetinin hazırlanmış örnek malzeme yüzeyini taraması ile elde edilmektedir. Bu analiz tekniğinde, numune yüzeyi tarayan ve elektron tabancasına göre değişen çapta ama nanometre boyutlarında çapı olan elektron demetinin, katot ışın tüpünden gelen ışın demetiyle senkronize edilmesi ilkesine dayanmaktadır. SEM görüntüsünün alınması için incelenecek numune yüzeyinin iletken olması gerekmektedir, bu nedenle polimer malzemeler genelde iletken olan altın, platin veya gümüş gibi metaller ile kaplama işlemi yapılmaktadır. SEM görüntüleme, polimer malzemenin ilgili yüzey özelliklerinin tespit edilmesinde,

yapışma ve birleşme hataları, blendlerin faz sınırlarının belirlenmesi, kırık yüzeylerin analizi gibi uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır. SEM görüntüsünden malzemenin iç yapısı hakkında data sağlamaması sadece yüzey ile ilgili bilgi vermesi bu yöntemin dezavantajı olarak söylenebilmektedir. [74]. Fakat SEM cihazında EDAX aksesuarı mevcut olduğu durumda yarı nicel analiz yapma imkanı tanımaktadır [75].

2.6.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA, kontrol edilebilen atmosfer altında malzemenin sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaybını ölçmeye yarayan bir yöntem olarak tanımlanır. TGA, incelenecek özelliğe bağlı olarak genellikle izotermal veya izotermal olmayan mod olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilir. Cihazın sabit bir hızda sıcaklık artışı ile malzemenin bozunması esnasında atmosfere uçucu bileşenler vermesi nedeni ile terazi üzerindeki örneğin ağırlığı azalmaktadır. Bu azalmanın sıcaklık zaman grafiği datasını oluşturur. TGA'nın başlıca kullanım amacı malzemelerin kompozisyonlarını ve ısıl kararlılıklarını belirlenmesidir [76]. Bir diğeri ise TGA ile polimer esaslı ürünlerin yapısındaki serbest ya da bağlı olan su (nem) miktarını ve kompozit malzemelerin içeriğindeki dolgu miktarını belirlenmesinde kullanılmalarıdır.

2.6.3. Çekme testi

Gerinim/gerilim davranışına bakılarak, malzemelerin yüklemeye karşı verdiği mekanik tepkisi görülmektedir. Bu tepkiyi görmek için çekme testi kullanılmaktadır. Bu test, universal çekme test cihazlarında yapılmaktadır. Ölçüm yapılacak malzemenin bu test için belirtilen standartlara göre numunesi hazırlanır. Bu numuneler, test cihazının alt ve üst kısmında bulunan hareketli çeneler vasıtası ile bağlanır ve sabit bir hız ile çekme işlemi gerçekleştirilir. Test hızı gerinim-gerilim sonuçlarına doğrudan bağlantılıdır. Polimerlerin kendilerine has viskoelastik karakterleri olması nedeni ile uygun test hızı seçilmesi elzemdir. Yüksek çekme hızıyla gerçekleştirilen ölçümlerde malzemeler deformasyona karşı daha sert yani daha yüksek modül değerleri ile cevap veriler. Ayrıca, testin yapıldığı ortam sıcaklığı polimerlerin gerinim-gerilim davranışları doğrudan etkilemektedir [76].

Malzemenin çekme davranışı, malzemenin çekme kuvveti altında kırılmaya karşı gösterdiği direnç olarak bilinmektedir. Plastik malzemelerde çok kullanılan ve önemli olan ölçme yöntemlerinden birisidir. Çekme mukavemeti (dayanımı), malzemenin

kırıldığı andaki birim alana uygulanan kuvvet olarak tanımlanır. Kopma uzaması, gerilim etkisinde bulunan malzemenin kırılmadan önce gösterdiği uzunluğun yüzde olarak artışı şeklinde ifade edilir. Yüksek kopma uzaması ve yüksek çekme mukavemeti olan malzemenin yüksek tokluğa sahip olduğu bu sayede belirlenir [77]. Young modülü (çekme modülü), gerilmiş malzemeye ait gerilim değerinin gerinim değerine oranı olarak tanımlanmaktadır. Yüksek çekme modülü olan malzemenin sert olduğu ve malzemeye istenilen gerinimin sağlanması için daha yüksek bir gerilime ihtiyaç duyulduğunu belirtmektedir. Polimerlerin gerilim-gerinim bağlantısı metal malzemelere göre doğrusal olmaması nedeni ile karmaşaya yol açabilmektedir. Polimer malzemelerin modül değeri gerinimin artması ile azalır ve ölçüm değerinin grafikte bulunan eğrinin hangi alanından alındığına bağlı olarak değişir. Bu nedenle, uygun kriterlere sahip standartlar kullanılarak modül ölçümleri yapılmalıdır [78].

2.6.4. Sünme testi (Creep)

Polimer malzemelerin uzun süreli yük altındaki davranışının belirlenmesi için kullanılan bir test yöntemidir. Malzemenin kullanım altında maruz kalacağı yükün yönüne göre çekme, eğme (3 ya da 4 nokta) ya da basma uygulaması gerçekleştirilir. Standartlarda belirtilen boyutlarda hazırlanmış numunelere test yapılabildiği gibi, son ürünler de sünme (creep) testinde numune olarak kullanılabilir.

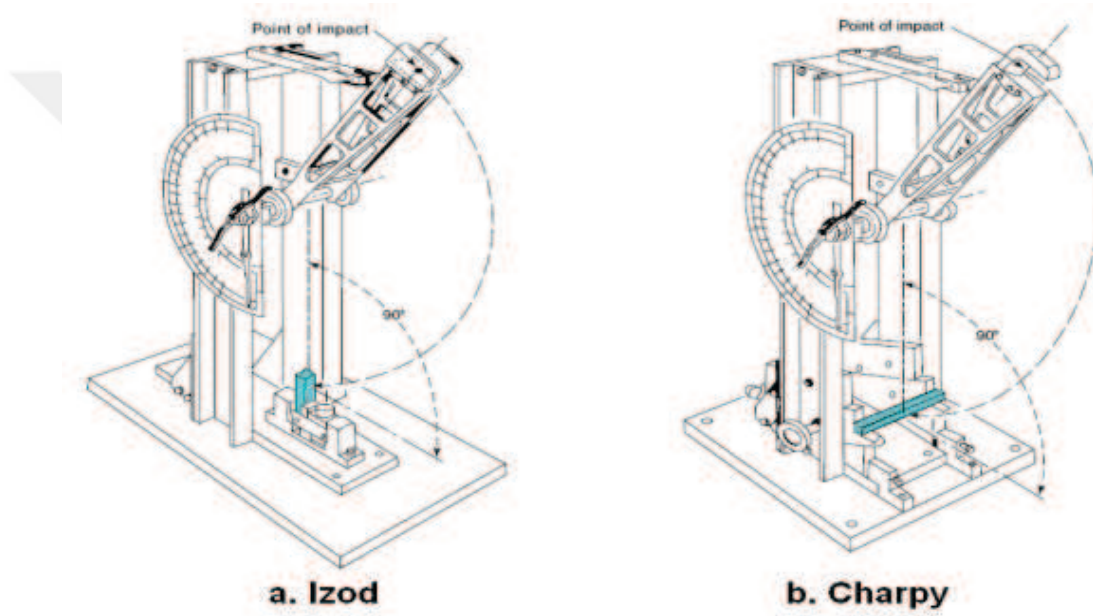
Temel olarak iki farklı ölçüm yöntemi mevcuttur. Bunlardan ilki ekonomik olması dolayısı yoğun olarak tercih edilen stress retardation (gerilme bozunması) testidir. Bu yöntemde numune sabit bir yüke maruz bırakılır, zamanla sünme işlemi gerçekleşeceği için sabit yükün numunede oluşturacağı deplasman ölçülüp kaydedilir. İkinci yöntemse deplasman değerinin sabit olduğu, sünme gerçekleştikçe kuvvetin düşürüldüğü stress relaxation (gerilme gevşemesi) testidir.

Yükün uygulanması için de 2 alternatif yöntem bulunmaktadır. İlki yükün mekanik olarak asılması yöntemidir. Bu tip sistemlerde yalnızca stress retardation (gerilmesi bozunması) testi yapılabilir. Kullanıcıya daha fazla imkan sağlayan yöntem ise yükün motor ile uygulanmasıdır. Burada yük servo motorlar ile kontrol edilebildiği için hem stress retardation (gerilme bozunması) hem de stress relaxation (gerilme gevşemesi) testi yapılabilir, yükleme esnasındaki kuvvet-gerilme davranışı grafiksel olarak görüntülenebilir. Sünme (creep) testleri çoğunlukla koşullandırılmış ortamda yapılmaktadır. Sıcak, soğuk, nemli ya da artırılmış ozon gibi malzemeye uzun vadede

zarar verecek etmenler test esnasında simule edilip, malzemenin uzun vadeli mekanik davranışı daha kesin şekilde belirlenebilmektedir [79].

2.6.5. Darbe mukavemeti

Darbe testi, tokluğu değerlendirmenin başka bir yöntemidir. Numunenin kırılması için gereken enerji, bir malzemenin darbe direncidir. Darbe direnci, malzemenin absorpladığı enerjinin yüzey alanına oranıdır. Darbe testi, desteğin geometrisine göre iki tipte yüksek yük uygulamak için tasarlanmış makinelerle gerçekleştirilir; Izod ve Charpy (Şekil 2.9) [80].



Şekil 2.9. Izod ve Charpy darbe testleri [80]

2.7. Literatür Araştırması

Literatürde PS polimerinin tüpsü, tabakasal ve küresel geometrideki farklı nano dolgularla güçlendirildiği nanokompozit çalışmaları mevcuttur. Ayrıca, farklı stirenik elastomerlerin (SIS, SEBS, SBS vs), PS polimeri ile birlikte blend hazırlamada veya blend kompozit hazırlamada kullanıldığı çalışmalar da literatürde yer almaktadır.

Lin ve çalışma grubunun bir çalışmasında, PS/HNT nanokompozitleri, stirenin sodyum dodesil sülfat yüzey aktif madde ve HNT'lerin varlığında emülsiyon polimerizasyonu ile üretilmiştir. Ağırlıkça %5 HNT içeren nanokompozitin, saf PS ile karşılaştırıldığında %300 daha yüksek darbe mukavemetine sahip olduğu ve HNT

miktarı arttırıldığında darbe direncinin azaldığı rapor edilmiştir. Nanotüplerin polimerle olan ara fazındaki çatlak oluşumu ve ayrılma kavitasyonu ile çıkması ana kırılma mekanizmaları olarak değerlendirilmiştir [81].

Tekay, yaptığı çalışmada polistiren (PS)/poli(stiren-izopren-stiren)(SIS)/organofilik halloysit nanotüp (Org-HNT) nanokompozitleri eriyik karıştırma tekniği ile başarılı bir şekilde üretmiştir. Katkısız PS ile karşılaştırıldığında %20, %30 ve %40 SIS elastomer içeren PS/SIS karışımlarında hem tokluk hem de darbe mukavemeti değerlerinde önemli gelişmeler gözlemlenmiştir. Ayrıca 3, 5, 7 ve 10 phr Org-HNT içeren blend nanokompozitleri de eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlamıştır. Tüm nanokompozitlerde, PS-30SIS harmanına kıyasla daha küçük elastomer partiküllerinin olduğu, daha yüksek çekme modülü ve tokluğunun elde edildiği saptanmıştır [82].

Farklı stirenik elastomerlerle hazırlanan PS blendler de literatürde yoğun çalışılmıştır. Wu ve çalışma grubu yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) harmanı ile PS'nin toklaştırılmasında, stiren-bütadiyenstiren (SBS) termoplastik elastomerinin etkisini incelemiş ve PS'nin darbe dayanımının yaklaşık 10 kat arttığını bildirmiştir [83-86]. Martinez ve çalışma grubu PS/stiren-bütadien kauçuk (SBR) karışımları hazırlamış ve SBR polimerinin yapısının (doğrusal, yıldız ve çok bloklu), mekanik özellikler üzerindeki etkisini tartışmışlardır [87]. Üretilen blend malzemeler, saf PS'ye göre, daha düşük bir çekme mukavemeti ve daha yüksek kopma uzaması göstermiştir. S/B oranı 30/70 olan lineer türdeki SBR'nin çok daha yüksek darbe dayanımına neden olduğu rapor edilmiş ve bu sonuç, morfolojik analizle uyumlu olarak, daha fazla darbe enerjisi sönmeyen çatlak açılması kırılma mekanizmasına bağlanmıştır. Fang ve çalışma grubu, SBS blok kopolimeri ile uyumlu hale getirilmiş etilen propilen-dien terpolimer (EPDM) PS blendi hazırlamışlardır. Maksimum darbe dayanımı ağırlıkça 69/21/10 oranına sahip olan PS/EPDM/SBS karışımı ile elde edilmiştir. Ayrıca, ağırlıkça %21 EPDM kullanımı durumunda karışımın darbe direncindeki artışın saf PS'ninkinin 20 katından fazla olduğu bulunmuştur. Başka bir çalışmada PS polimeri, %25 SBS ve %1 SBS-g-MA ile harmanlanmış ve darbe dayanımında %25 artış sağlanmıştır [84].

Yeniova ve Yılmaz'ın yaptığı çalışmada, PS polimerine %30 SEBS-g-MA toklaştırıcısı ilave edilerek hazırlanan harmanın darbe dayanımının saf PS'ye göre %200 arttığı tespit edilmiştir. Daha sonra bu karışıma %2 organofilik MMT kili

eklenmesi, üretilen nanokompozitte darbe dayanımının azalmasına neden olmuştur [5].

Issam ve çalışma grubu, çok duvarlı karbon nanotüplere (MWCNT) asit muamelesi ile işlem yapmışlardır. Hem işlenmemiş hem de asitle işlenmiş karbon nanotüplerin PS/CNT kompozitlerini hazırlamışlardır. Çekme testleri, asitle işlenmiş CNT'nin ağırlıkça %0,5 eklenmesinin, Young modülünde %22'lik bir artışa neden olduğunu, ancak camsı geçiş sıcaklığında (Tg) düşüş olduğunu gözlemlemişlerdir. Reolojik analizler sonucunda, asit ile işlenmiş CNT'nin ise plastikleştirici görevi gördüğünü göstermişlerdir. Ayrıca, PS matris malzemesine CNT ilavesiyle matris polimerinin termal özelliklerinin geliştiği raporlanmıştır [88].

Rati ve çalışma grubu, tek duvarlı karbon nanotüpün (SWCNT), 4-vinilanilin ile nanotüp yan duvar fonksiyonlandırılmasını gerçekleştirmişlerdir. Fonksiyonlandırma işlemini FT-IR, NMR ve TGA analizleri ile karakterize etmişlerdir. Termal analiz sonucunda, saf SWCNT'ye kıyasla fonksiyonlandırılmış SWCNT'de yaklaşık %48 ağırlık kaybının olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca bu SWCNT'ü içeren nanokompozitin, mekanik özelliklerde ve elektriksel özelliklerinde önemli bir gelişme gösterdiğini tespit edilmiştir. Bunun sonucunda 4-vinilanilin monomerinin karbon nanotüp yüzeyine aşılama işlemini başarılı bir şekilde gerçekleştirdiğini doğrulamışlardır. Fonksiyonlandırılmış SWCNT ile saf SWCNT kullanarak farklı oranlarda PS/SWCNT ve PS/fonks. CNT nanokompozitleri hazırlanmıştır. PS/saf SWCNT kompozitlerinin, saf PS'ye kıyasla eğilme modülünde artışa neden olduğu saptanmıştır. Ayrıca PS/saf SWCNT ve PS/fonks. SWCNT nanokompozitlerinin çekme mukavemeti dolgu maddesi yüklenmesindeki artışla arttığı ve ağırlıkça %2'den sonra sabit kaldığı raporlanmıştır. Fonksiyonlandırılmış SWCNT içeren kompozitlerin gerilme mukavemetinde, saf SWCNT içeren kompozitlere kıyasla, yaklaşık %60 artış olduğu tespit edilmiştir [89].

Yang ve çalışma grubu, ağırlıkça %0-4 oranında karbon nanotüp (CNT) ile PS/CNT nanokompozitleri hazırlamışlardır. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ile yaptıkları incelemede CNT'lerin PS matris içerisinde homojen şekilde dağıldığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca hazırlanan nanokompozitlerin sertlik, sürtünme ve aşınma dirençlerinin davranışlarını incelemişlerdir. PS matris içerisine ilave edilen CNT ile hazırlanan nanokompozitlerin, saf PS matris malzemesine göre sertliğinin etkili bir

şekilde arttığını, yapılan sürtünme testlerinde yüksek aşınma direnci ile düşük sürtünme katsayısına sahip olduğunu bulmuşlardır. Ağırlıkça %1,5 CNT içeren PS/CNT nanokompozitin hem en düşük aşınma oranına hem de daha düşük sürtünme katsayısına sahip olduğu tespit edilmiştir [90].

Literatürde PS'nin mekanik özelliklerinin farklı elastomerlerle olan blendleri ile tokluğunun (elongation vs) artırılması amacıyla birçok bilimsel çalışma mevcuttur. Fakat çalışmalar incelendiğinde PS ile SIBS'in blend çalışmalarının çok az sayıda olduğu bilinmektedir. Özellikle bu iki polimerin blendinin CNT dolgulu bir kompozit yapısının hazırlandığı bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada literatürden farklı olarak SIBS elastomeri katkılı PS/CNT kompozitleri hazırlanacaktır. Zayıf mekanik dayanıma sahip polistirenin mekanik özelliklerinin, SIBS termoplastik elastomerinin toklaştırıcı ve CNT nanodolgununun güçlendirici etkileri ile iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

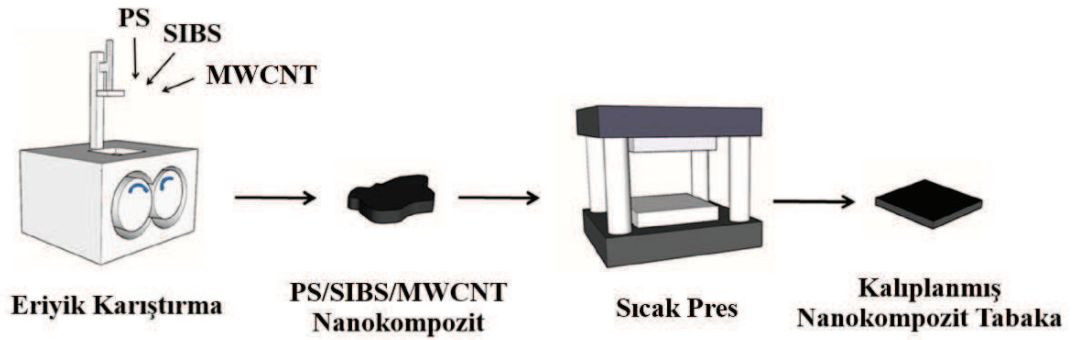
3. MATERİYAL VE METOT

3.1. Malzemeler

Bu çalışmada matris malzemesi olarak genel amaçlı polistiren, toklaştırıcı olarak SIBS ve dolgu olarak MWCNT kullanılmıştır. “GPPS 1540” ticari kodlu polistiren (MFI: 11 g/10 dk) Tabriz Petrochemical Company (Tebri, İran) firmasından temin edilmiştir. D1171 PT kodlu SIBS (PS içeriği molce %19) termoplastik elastomeri Kraton (Teksas, ABD) firmasından alınmıştır. Uzunluğu 8-35 µm ve çapı 8 nm olan çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) Nanografi’den (Ankara, Türkiye) temin edilmiştir.

3.2. PS/SIBS Blend ve PS/SIBS/CNT Nanokompozitlerin Eriyik Harmanlama Yöntemiyle Hazırlanışı

Eriyik harmanlama, polimer/CNT nanokompozitlerinde en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir ve endüstriyel uygulamalar için diğer yöntemlere göre maliyet bakımından düşük olması büyük avantaj sağlamaktadır. Diğer yöntemlere göre başka bir avantajı ise çözücüye ihtiyacın olmamasıdır. Eriyik harmanlama; karbon nanotüplerinin, polimer matris ile yumuşama noktasının üzerinde bir sıcaklıkta kesme gerilimi altında karıştırılması ile uygulanan bir yöntemdir. (Şekil 3.1) [14,15].



Şekil 3.1. PS/SIBS/MWCNT nanokompozitlerin hazırlanma prosedürü [91]

Farklı kompozisyonlara sahip PS/SIBS blendleri, PS/CNT ikili kompozitleri ve PS/SIBS/CNT üçlü kompozitleri Kökbir-RTX-M40 (Kökbir Makina, Türkiye) marka/model dahili karıştırıcı yardımıyla eriyik harmanlanmıştır. Harmanlama işlemi 190°C’de 40 rpm rotor hızında 10 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Üretilen blendlerin ve kompozitlerin formülasyonları Tablo 3.1’de verilmiştir. Eriyik

harmanlama sonrasında elde edilen malzemeler, granül formunda kesildikten sonra, laboratuvar tipi bir sıcak pres makinası (Gülnar Makina, Türkiye) yardımıyla 100*100*1 mm³ ebatlarında plakalar şeklinde kalıplandı. Kalıplama işlemi, 190 C’de 120 bar basınç altında 2 dk ısıtma ve 15 C’de 135 bar altında 3 dk soğutma olmak üzere iki basamakta gerçekleştirildi.

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan karışımlar

Numune Kodları	PS (ağırlıkça %)	SIBS (ağırlıkça %)	CNT (phr)
PS	100	-	-
PS-10SIBS	90	10	-
PS-20SIBS	80	20	-
PS-30SIBS	70	30	-
3CNT-8020	80	20	3
5CNT-8020	80	20	5
7CNT-8020	80	20	7
10CNT-8020	80	20	10
5CNT	95	-	5

3.3. Karakterizasyon

3.3.1. SEM

Üretilen blend ve kompozitlerde polimer bileşenlerin ve CNT dolgusunun dağılımını kırık yüzey SEM görüntüleriyle incelendi. Sıcak pres ile kalıplanmış PS/SIBS harmanları ve PS/SIBS/CNT nanokompozitlerinden alınan örnekler öncelikle sıvı azot altında kırılmıştır. SIBS elastomerinin PS matris içerisindeki dağılımını belirlemek için kırık yüzeyler hekzan çözücüsüne oda sıcaklığında 30 dakika süreyle daldırılarak a ındırılmı tır (etching). A ındırılma işlemi tamamlandıktan sonra vakum etüvünde kurutulmuştur. Elde edilen kırık yüzeyler, platinle kaplandıktan sonra bir alan taramalı elektron mikroskobu (ESEM-FEG/EDAX Philips XL-30 microscope, Philips, Hollanda) vasıtasıyla alınan farklı magnifikasyonlarda görüntülerle incelendi.

3.3.2. Çekme testi

Üretilen malzemelerin çekme mekanik 1 kN kapasiteli Zwick/Roell (Zwick GmbH & Co.KG, Almanya) marka universal test cihazıyla oda sıcaklığında ve 50mm/dk hızla gerçekleştirilen çekme testleriyle belirlendi. Çekme testleri 100*10*1 mm³ ölçülerine sahip örnekler kullanılarak gerçekleştirildi.

3.3.3. Darbe testi

Malzemelerin Charpy darbe dayanım değerleri, 5 J'lük çekiç ile donatılmış Ceast 9050 (Instron, Norwood, Massachusetts, ABD) marka darbe test cihazı kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilen testlerle elde edildi.

3.3.4. Sünme analizi (Creep)

Malzemelerin viskoelastik davranışları bir dinamik mekanik analiz (DMA) cihazı (Q800 TA-Instruments Delaware, ABD) yardımıyla tek destekli eğme modunda 30°C'de gerçekleştirilen kısa süreli sünme analizleriyle belirlendi. 35*10*1 mm³ ölçülerine sahip örnekler üzerine 15 dakika boyunca sabit 3 MPa gerilim uygulanarak oluşan sünme gerinimleri ve daha sonra uygulanan gerilim kaldırılarak 15 dakika boyunca deformasyon geri kazanımları incelendi.

3.3.5. TGA

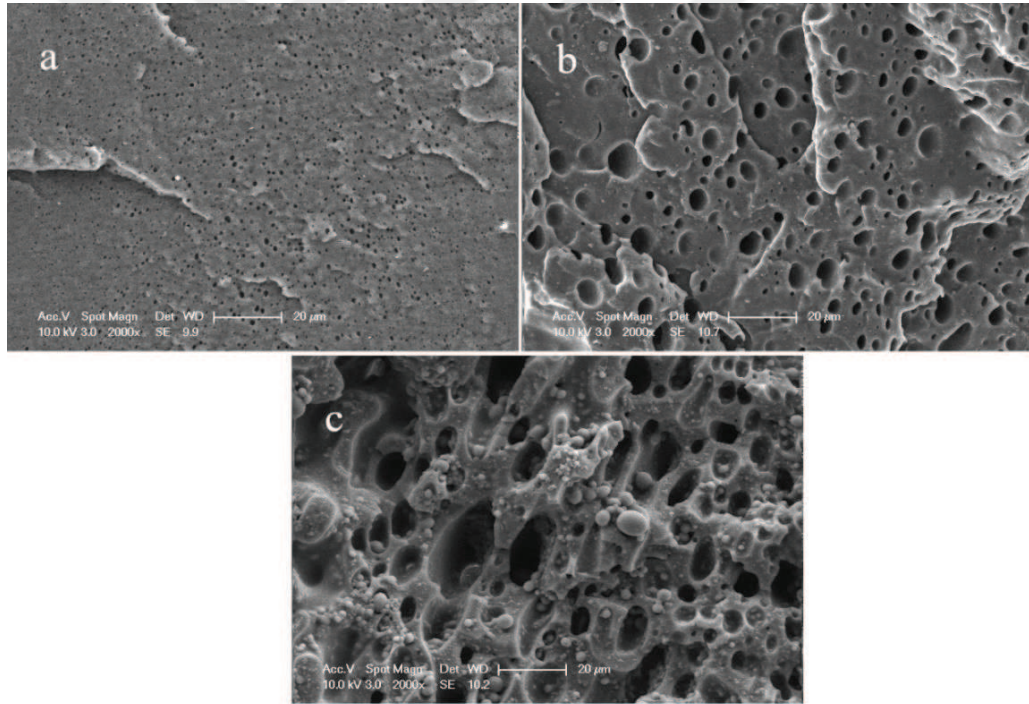
Üretilen blend ve kompozitlerin ısıl dayanımları inert azot gazı atmosferinde gerçekleştirilen termogravimetrik analizlerle (TGA) incelendi. Analizler Seiko TG/DTA 6300 (Seiko Instruments Inc., Tokyo, Japonya) marka/model TGA cihazı kullanılarak 10°C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirildi.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. PS/SIBS Blendlerinin SEM Analizi

PS/SIBS harmanları ve PS/SIBS/CNT nanokompozitlerinin kırık yüzeylerinin hekzan çözücüsü ile dağlanmasından SIBS fazı uzaklaştırılmış olup, ardından kalan kaviteler SIBS elastomerinin bıraktığı boşluklarıdır. PS/SIBS blendlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.1’de görülmektedir. Ağırlıkça %10, 20 ve 30 SIBS içeren PS-SIBS blendlerinde, SIBS’in homojen olarak dağıldığı, SIBS oranının artmasıyla elastomer boyutunda ve sayısında artış olduğu gözlenmiştir. SIBS elastomer boyutlarındaki artışın, blendin tokluk değerlerinde düşüşe, darbe mukavemeti değerlerinde ise artışa neden olacağı düşünülmüştür.



Şekil 4.1. PS/SIBS blendlerinin 2000X büyütme SEM görüntüleri (a) PS-10SIBS, (b) PS-20SIBS, (c) PS-30SIBS

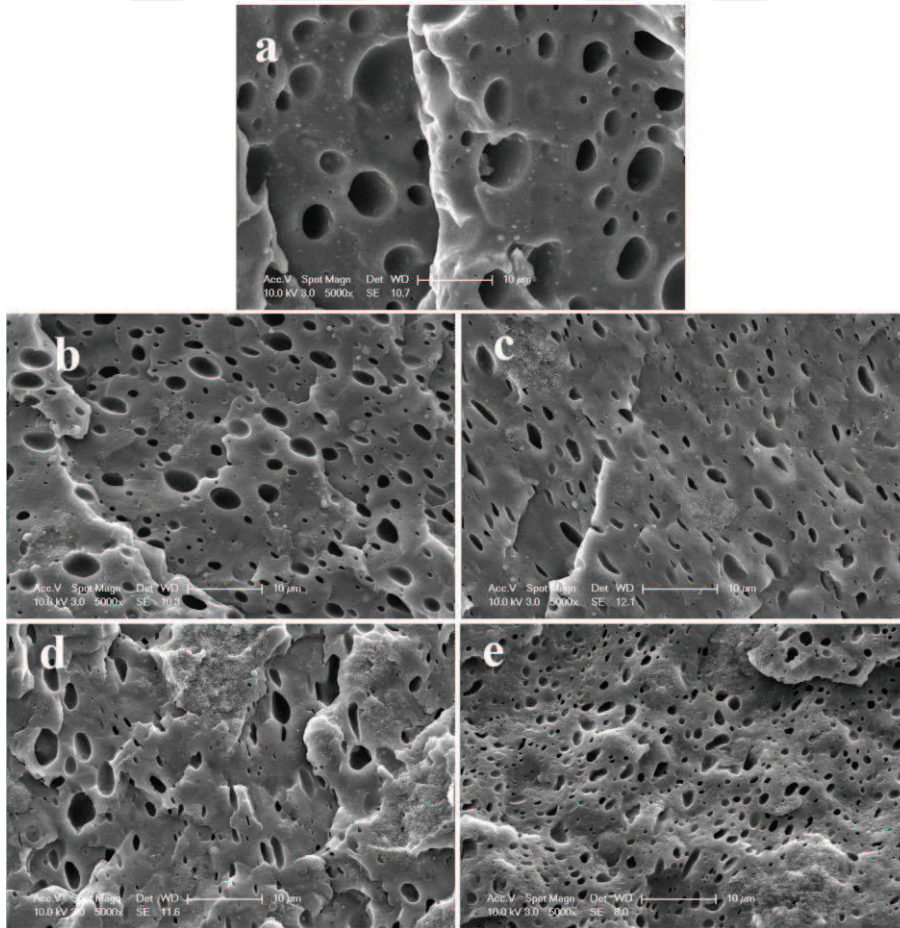
4.2. PS/SIBS/CNT Nanokompozitlerin SEM Analizi

Üretilen PS-20SIBS blend nanokompozitlerin SEM görüntüleri Şekil 4.2’de görülmektedir. PS-20SIBS blendi içerisindeki CNT’in oranı arttıkça saf PS-20SIBS blendine kıyasla, SIBS elastomerinin boyutlarının azaldığı izlenmiştir (Şekil 4.2). Bu

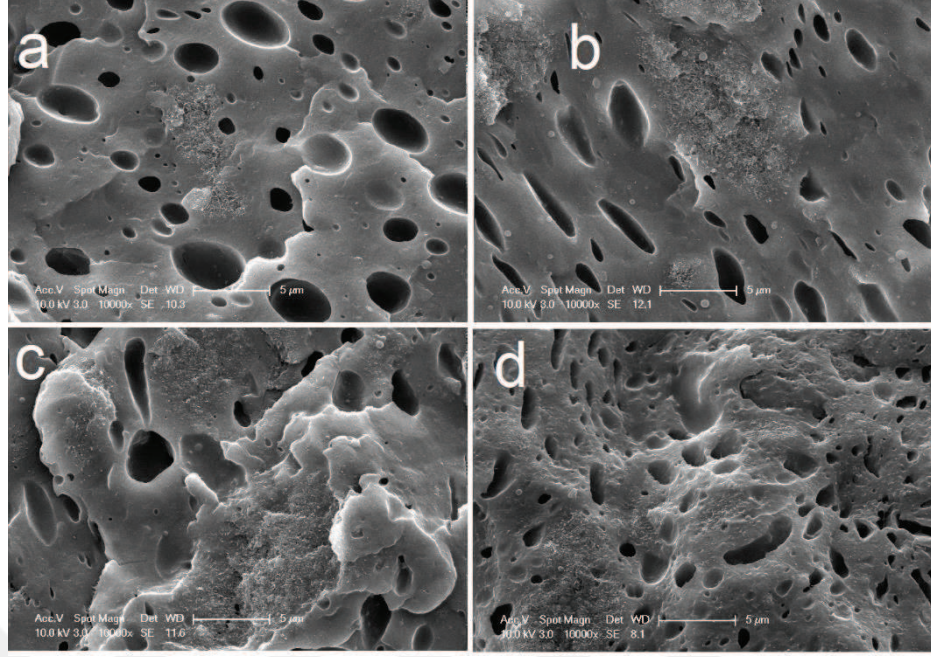
sonucun, artan CNT oranı ile, nanokompozitlerde tokluk değerini arttırmaya, darbe mukavemeti değerini ise azaltmaya neden olabileceği düşünülmüştür

PS/SIBS/CNT nanokompozitlerinin yüksek magnifikasyonlu SEM görüntüleri (10 000 x ve 20 000 x büyütme) incelendiğinde ise, CNT miktarı arttıkça, nanotüp dağılımının daha homojen olduğu ve SIBS elastomer geometrisinin küresel formdan, lamelsi/deforme olmuş forma dönüştüğü gözlenmiştir (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4).

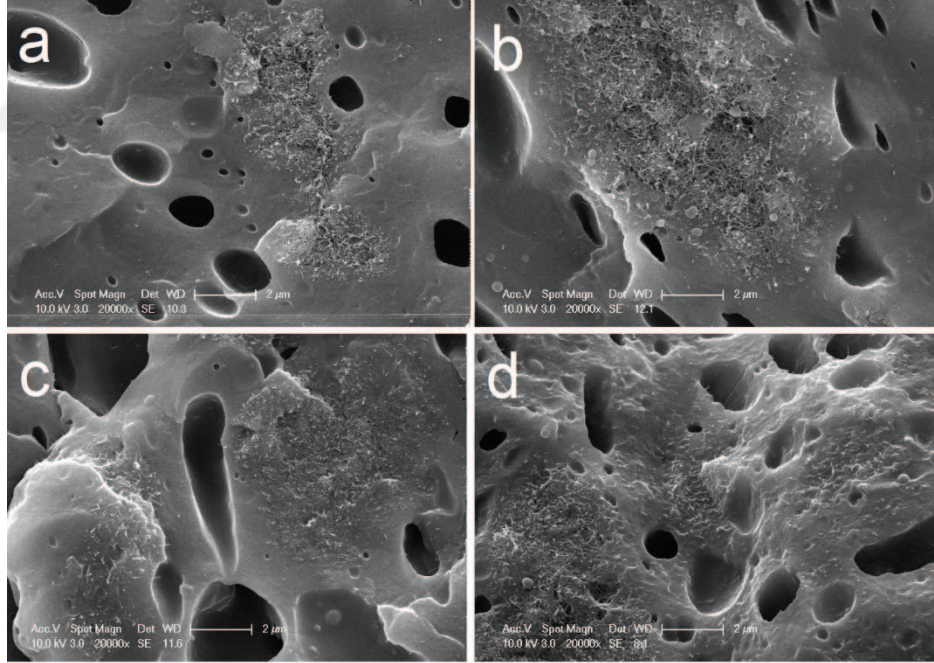
Diğer yandan, 5CNT ikili kompozitinin SEM görüntüsü Şekil 4.5’de verilmiştir. 5CNT kompozitinde, PS matris içindeki CNT dolgularının, tüpler arası etkileşimlerinin kırılmadan daha çok birarada olduğu, homojen dağılmadığı görülmektedir. SIBS varlığında ise özellikle stiren bloğu ile CNT dolgusundaki pi elektronlarının etkileşimi ile, üçlü kompozitlerde CNT dolgularının daha homojen dağıldığı söylenebilir.



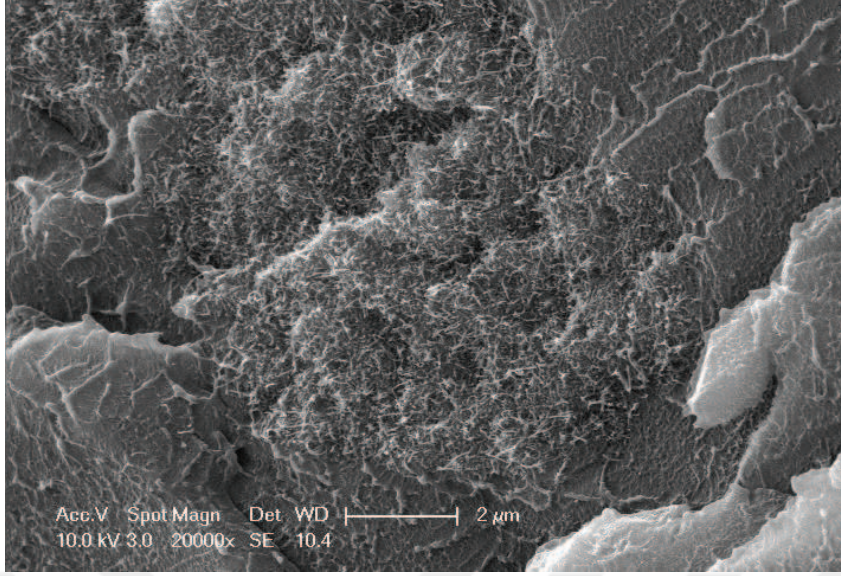
Şekil 4.2. PS-20 SIBS blendi ve CNT ilaveli nanokompozitlerin 5000X büyütmeli SEM görüntüleri (a) PS-20SIBS, (b) 3CNT-8020, (c) 5CNT-8020, (d) 7CNT-8020, (e) 10CNT-8020



Şekil 4.3. PS/SIBS/CNT nanokompozitlerin 10 000X büyütme SEM görüntüleri
(a) 3CNT-8020, (b) 5CNT-8020, (c) 7CNT-8020, (d) 10CNT-8020



Şekil 4.4. PS/SIBS/CNT nanokompozitlerin 20 000X büyütme SEM görüntüleri
(a) 3CNT-8020, (b) 5CNT-8020, (c) 7CNT-8020, (d) 10CNT-8020



Şekil 4.5. 5CNT kompozitinin 20 000X büyütme SEM görüntüsü

4.3. PS, PS/SIBS Blendleri ve PS/SIBS/CNT Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri

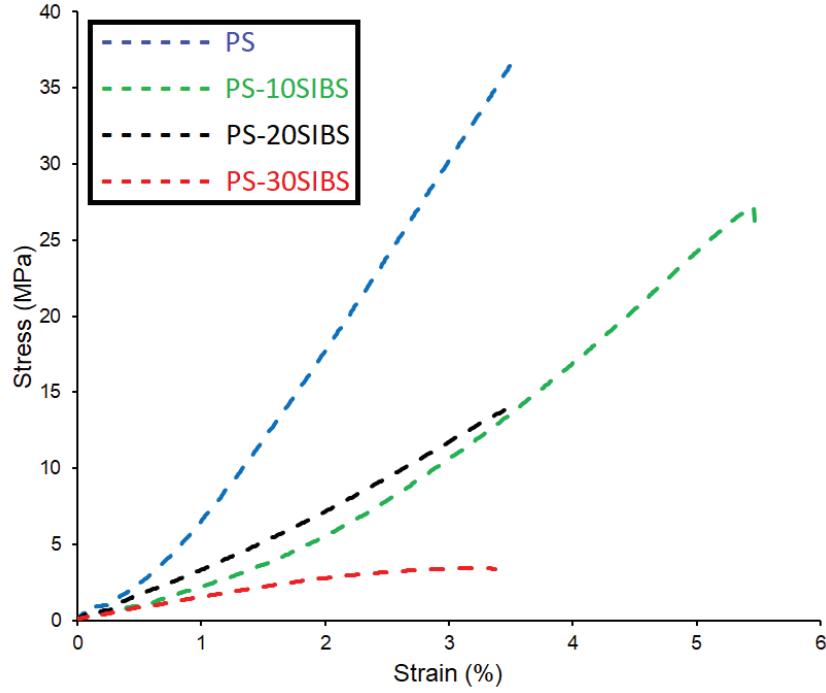
4.3.1. Çekme testi

PS blend ve nanokompozitlerinin çekme testi sonuçları Tablo 4.1’de sunulmuştur. PS blendlerin ve nanokompozitlerin gerilim-gerinim eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de verilmiştir. Saf PS matrise kıyasla, PS/SIBS blendlerinin elastik modülü ve çekme dayanımı değerlerinde azalma gözlenmiştir ve bu sonuç, blendlerde yumuşak SIBS fazının varlığına dayandırılmıştır. Blendler arasında en yüksek tokluk değeri PS-10SIBS ile elde edilirken, SIBS oranının artması ile tokluk değerleri azalmıştır. Blendlerin tokluk değerlerindeki azalma, bu malzemelerin SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi artan SIBS fazı ile daha büyük elastomer partiküllerinin elde edilmesine bağlanabilir. Daha büyük elastomer partikülleri, zaten uyumlu olmayan bir blendi oluşturan PS ve SIBS polimerlerinin arafazında çekme deformasyonu sırasında daha büyük kaviteler oluşturmakta ve malzemenin daha erken kırılmasına neden olmaktadır [88]. PS-20SIBS blend nanokompozitlerinde, PS-20SIBS blendine nazaran, modül ve tokluk değerlerinde artış gözlenmiştir (Tablo 4.1’de) Bu sonuçlar, sırasıyla, CNT varlığına ve blend malzemesine kıyasla artan CNT oranı ile azalan SIBS elastomer boyutlarına bağlanabilir (Şekil 4.7). Özellikle 5 ve 7 phr CNT içeren nanokompozitlerde tokluk ve sertlik dengesinin daha iyi optimize olduğu görülmüştür. 10 phr CNT kullanıldığında ise, tokluk değerinde büyük azalma

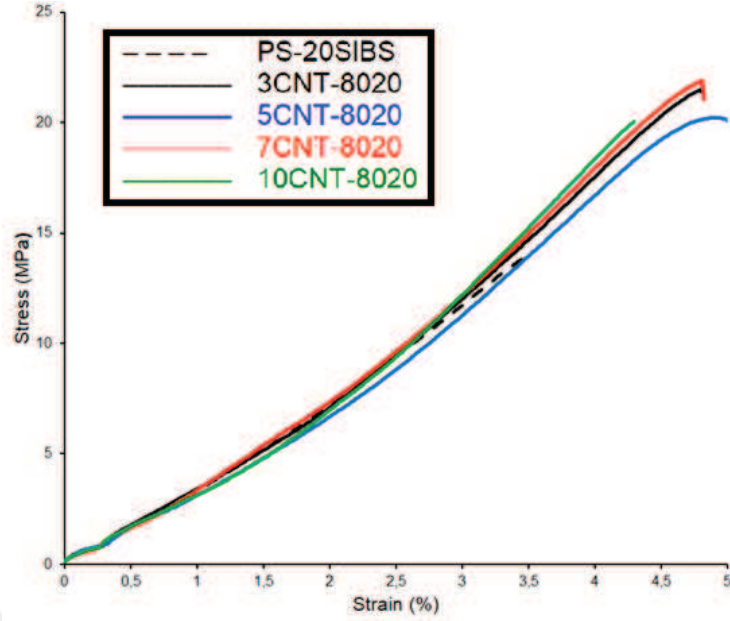
görülmüştür (Tablo 4.1). Bunun nedeni, elastomer fazın, yüksek oranda CNT kullanımı ile daha sert bir faz haline dönüşmesi ve olması muhtemel CNT gregatlarına bağlanabilir.

Tablo 4.1. Çekme ve Tokluk testi sonuçları

Numune Kodları	Elastik Modül (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Uzama (%)	Tokluk (MPa)
PS	254.38±20.00	36.49±5.85	3.49±0.46	394.48±13.13
PS-10SIBS	162.34±17.80	27.23±2.41	5.45±0.54	420.96±21.65
PS-20SIBS	179.39±19.97	14.10±3.21	3.52±0.33	147.45±20.41
PS-30SIBS	139.84±18.15	3.44±0.43	3.19±0.68	55.77±12.06
3CNT-8020	186.39±17.53	21.49±0.47	4.79±0.07	327.27±4.50
5CNT-8020	227.45±15.96	20.21±1.56	4.91±0.27	319.17±16.49
7CNT-8020	188.24±14.39	21.88±1.70	4.80±0.30	342.48±15.56
10CNT-8020	206.60±16.49	20.03±0.48	4.29±0.11	252.77±7.24
5CNT	213.89±10.37	30.92±0.77	3.00±0.08	261.95±4.87



Şekil 4.6. PS ve PS/SIBS blendlerinin çekme grafiği



Şekil 4.7. PS-20SIBS blendi ve nanokompozitlerin çekme testi sonuç grafiği

4.3.2. Darbe mukavemeti

PS blend ve nanokompozitlerin darbe mukavemeti değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. Darbe Mukavemeti sonuçları

Numune Kodları	Darbe Mukavemeti (MPa)
PS	3.16±0.38
PS-10SIBS	6.16±0.23
PS-20SIBS	20.08±0.47
PS-30SIBS	-
3CNT-8020	15.23±0.28
5CNT-8020	9.10±0.73
7CNT-8020	9.68±0.24
10CNT-8020	5.57±0.39
5CNT	4.06±0.43

PS-20SIBS blendinde tokluk değerinin saf PS’ye göre %63 oranında azalmasına karşın (Tablo 4.1), darbe mukavemetinde %535 oranında artarak maksimum değere

ulaştığı tespit edilmiştir. PS-20SIBS blend nanokompozitlerinde, CNT artışı ile darbe mukavemeti değerleri saf PS-20SIBS blendine kıyasla azalmalar göstermiştir. Bunun nedeni blend nanokompozitlerinde, blende nazaran gözlenen SIBS elastomerin boyut azalmalarına dayandırılabilir. Literatürde darbe enerjisi kaynaklı gerilimle oluşan çatlak yayılmasının, daha küçük boyutta dağılan elastomer fazlarına adeta dokunmadan büyüdüğü raporlanmıştır [88].

4.3.3. Sünme analizi (Creep)

PS, PS-20SIBS blendi ve nanokompozitlerinin, kısa süreli izotermal sünme davranışları incelenmiştir. Sünme testi sonuçları Tablo 4.3’de sunulmuştur.

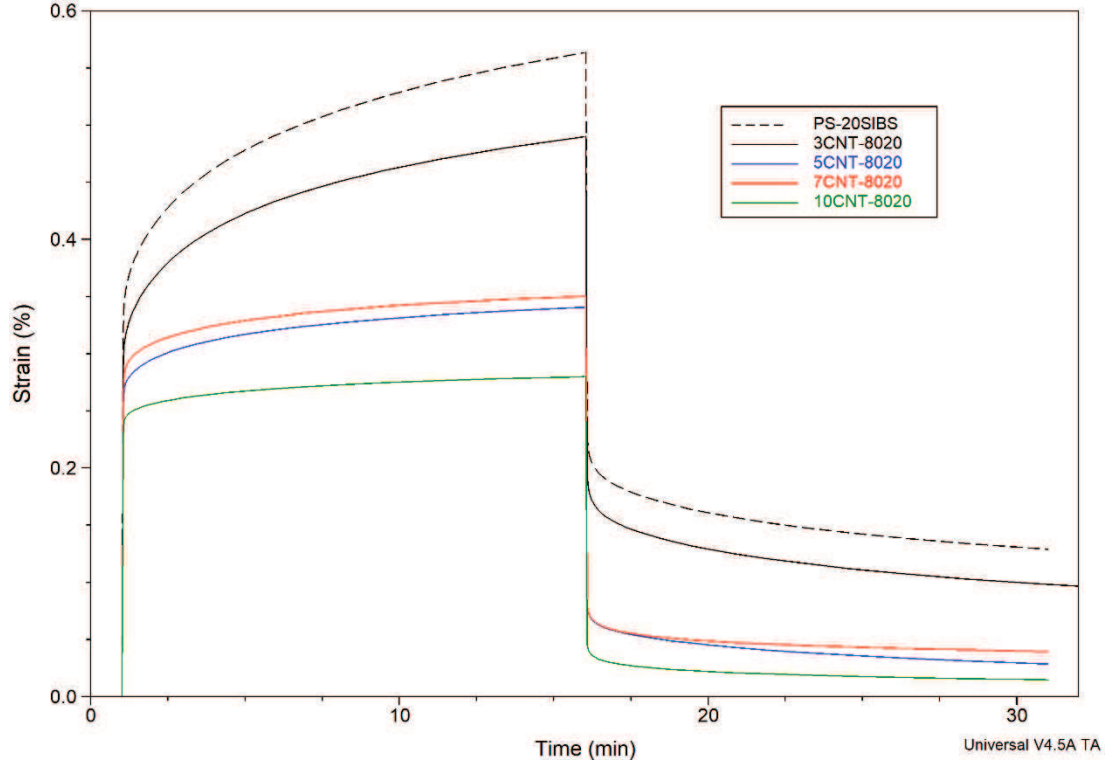
Tablo 4.3. Sünme Gerinimi Testi Sonuçları

Numune Kodları	Sünme Gerinimi (%)	Kalıcı Deformasyon (%)	Deformasyon Geri Kazanımı (%)
PS	0.1774	0.004	97.75
PS-20SIBS	0.5636	0.1287	77.16
3CNT-8020	0.4901	0.098	79.98
5CNT-8020	0.3407	0.028	91.65
7CNT-8020	0.3502	0.039	88.73
10CNT-8020	0.2799	0.014	94.78
5CNT	0.1798	0.003	98.14

Malzemelerin sünme deformasyonu-zaman eğrileri ise Şekil 4.8’de verilmiştir. Saf PS polimerine kıyasla, PS-20SIBS blendinde sünme deformasyonu artışı ve deformasyon geri kazanım artışı azalmıştır. Bunun nedeni, viskoz karakteri yüksek SIBS elastomerin kullanılmasıdır. Diğer yandan PS-20SIBS blend nanokompozitlerin sünme deformasyonu, blende kıyasla azalmış ve deformasyon geri kazanımları artmıştır. Bunun nedeni malzemeye artan elastic karakter kazandıran CNT dolgusunun kullanılmasına dayandırılabilir. Kompozitler arasında en düşük sünme deformasyonu ve en yüksek defromasyon geri kazanımı 5CNT ikili kompozit için elde edilse de, Bu

kompozitin tokluk ve darbe mukavemeti değerleri üçlü kompozitlere kıyasla daha düşük bulunmuştur.

Hazırlanan kompozitler arasında, 5CNT-8020 nanokompozitinin, daha iyi bir sertlik-tokluk/darbe mukemeti dengesine sahip olduğu düşünölmektedir.



Şekil 4.8. PS-20SIBS blendi ve nanokompozitlerin sünme testi sonuç grafiği

4.4. PS/SIBS Blendleri ve PS/SIBS/CNT Nanokompozitlerin Termogravimetrik Analizi (TGA)

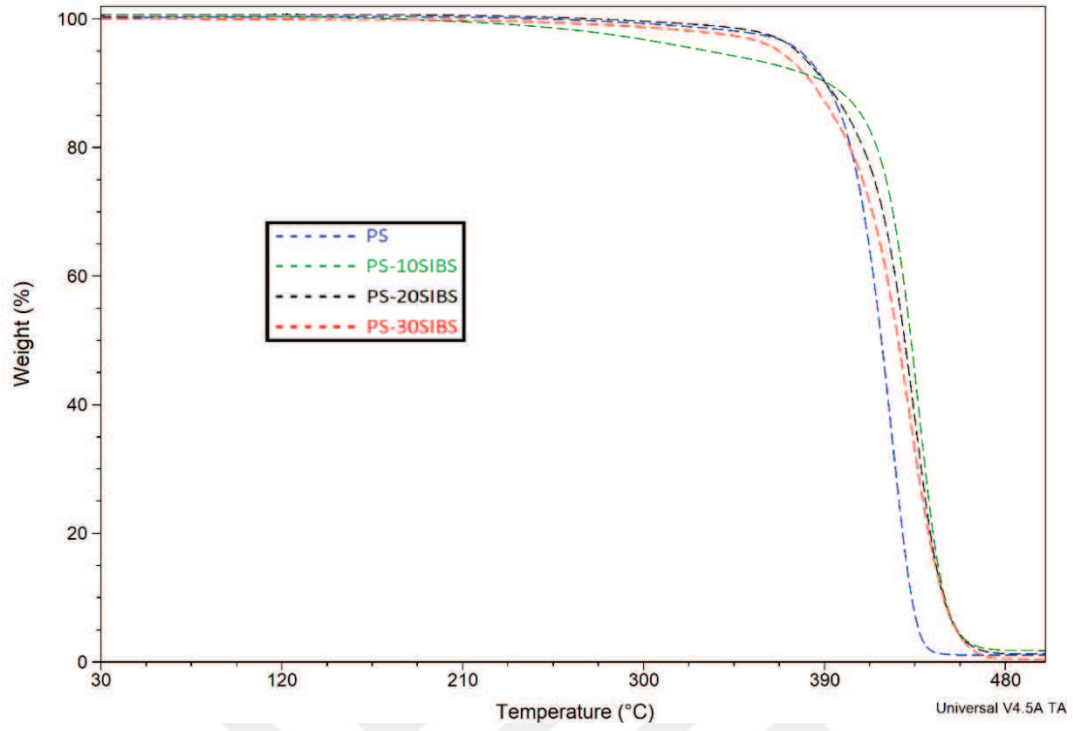
PS, PS/SIBS blendi ve kompozitlerinin termogravimetrik analiz sonuçları Tablo 4.4’de sunulmuştur. TGA termogramları ve türevsel TGA eğrileri ise sırasıyla, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da verilmiştir. PS-SIBS blendlerinin bozunma başlangıç sıcaklıkları, saf PS ye kıyasla, % 10 ve % 20 SIBS içeren blendlerde çok değişmemiş, ancak PS-30SIBS blendinde yaklaşık 6 °C azalmıştır. Bu durum, IB bloğu nedeniyle daha düşük ısıl kararlılığa sahip SIBS polimerinin yüksek oranda kullanılmasından kaynaklanabilir. Diğer yandan, blendlerin ağırlıklarının % 50 sini kaybettiği sıcaklık olan T_{d50} sıcaklığı, saf PS ye göre artmıştır. Ayrıca, blendlerin bozunma hızları ve maksimum bozunma sıcaklıkları da saf PS den daha büyük bulunmuştur.

Diğer yandan, PS-20SIBS blend nanokompozitlerin, PS-20SIBS blendine nazaran, daha yüksek T_{d50} değerleri, daha düşük bozunma hızları ve daha yüksek pik maksimum sıcaklıkları ve kalıntı miktarları ile daha yüksek ısıl kararlılık sergiledikleri saptanmıştır. 5CNT ikili kompozit ise, üçlü nanokompozitlerdeki karşılığı olan 5CNT-8020 ye kıyasla, daha düşük T_{d50} , daha yüksek bozunma hızı ve maksimum bozunma hızındaki daha düşük sıcaklık değeri ile ısıl kararlılık açısından kötü bir performans sergilemiştir.

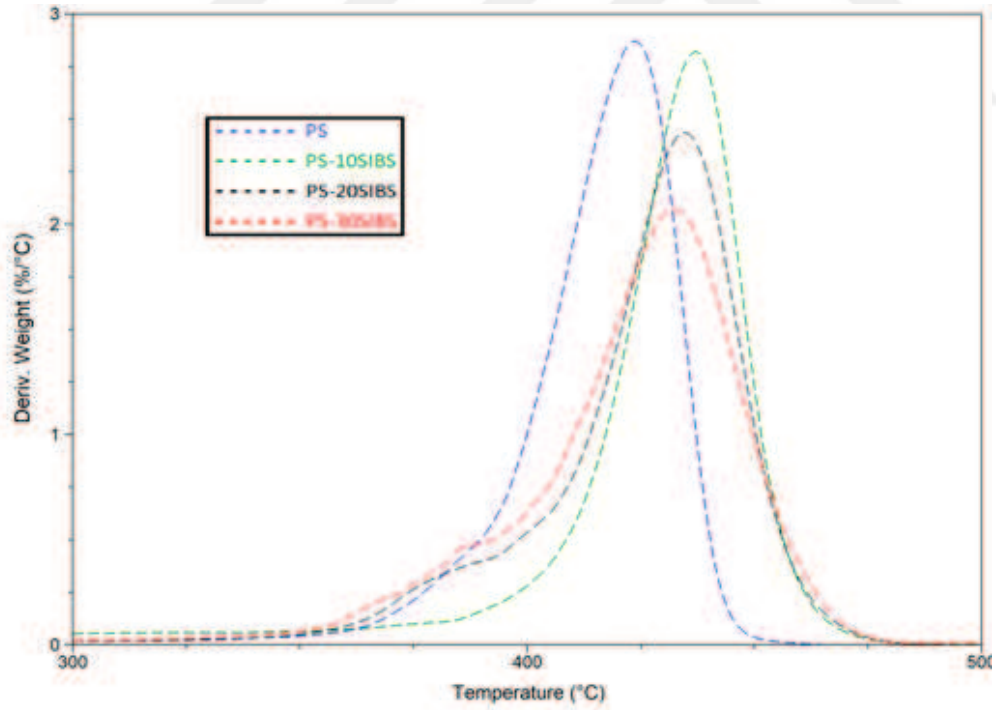
Üçlü nanokompozitler arasında, özellikle 5CNT-8020'nin en yüksek bozunma başlangıç sıcaklığı (T_{d10}) ve maksimum bozunmadaki yüksek sıcaklık değeri ile yüksek ısıl kararlılık sergileyen optimum kompozisyona sahip üçlü nanokompozit olduğu söylenebilir.

Tablo 4.4. TGA sonuçları

Numune Kodları	T_{d10} (°C)	T_{d50} (°C)	Bozunma Hızı, (%/°C)	Pik Maks. Sıcaklık (°C)	Kalıntı (%) (500°C)
PS	390.75	418.36	2.869	423.74	1.036
PS-10SIBS	391.69	433.11	2.820	437.14	1.738
PS-20SIBS	390.60	429.97	2.435	434.72	1.220
PS-30SIBS	384.11	426.73	2.071	432.27	0.322
3CNT-8020	392.12	433.42	2.307	437.37	5.123
5CNT-8020	393.83	435.68	2.097	439.25	6.150
7CNT-8020	389.96	437.97	1.948	439.88	8.996
10CNT-8020	387.17	438.79	1.887	439.09	11.20
5CNT	398.92	423.94	2.652	425.78	6.274



Şekil 4.9. PS ve PS-SIBS blendlerin TGA termogramları



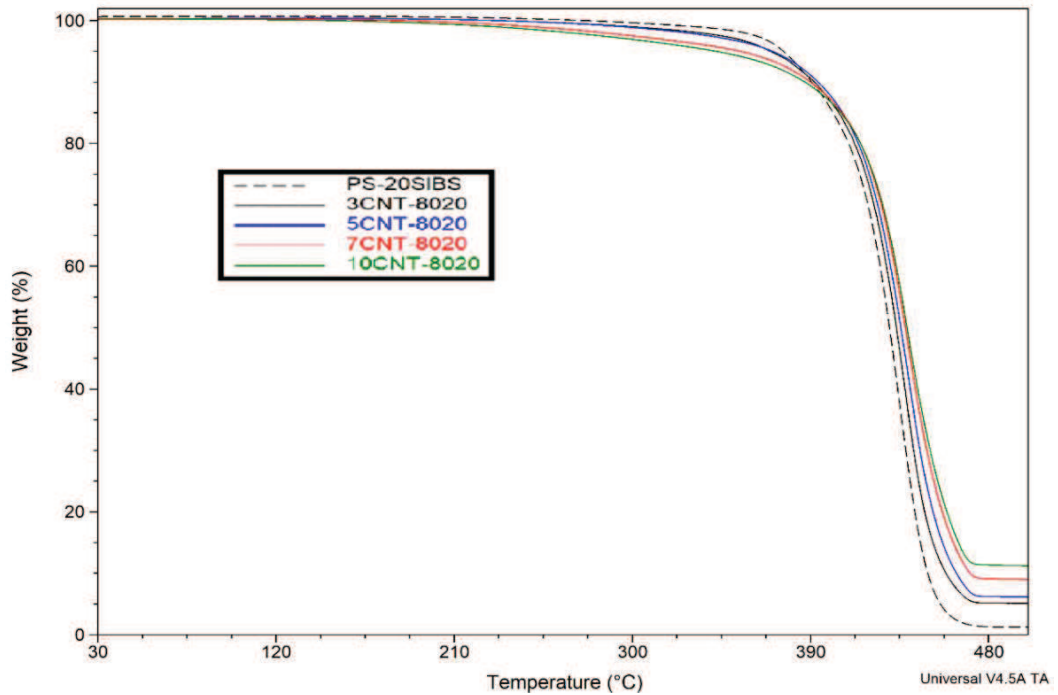
Şekil 4.10. PS ve PS-SIBS blendlerin türevsel TGA eğrileri

PS-20SIBS ve bu blende %3, 5, 7 ve 10 phr CNT ilavesi ile elde edilen nano kompozitlere ait termogravimetrik analiz sonuçları Tablo 4.4’de, TGA termogramları ve türevsel TGA eğrileri ise Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir.

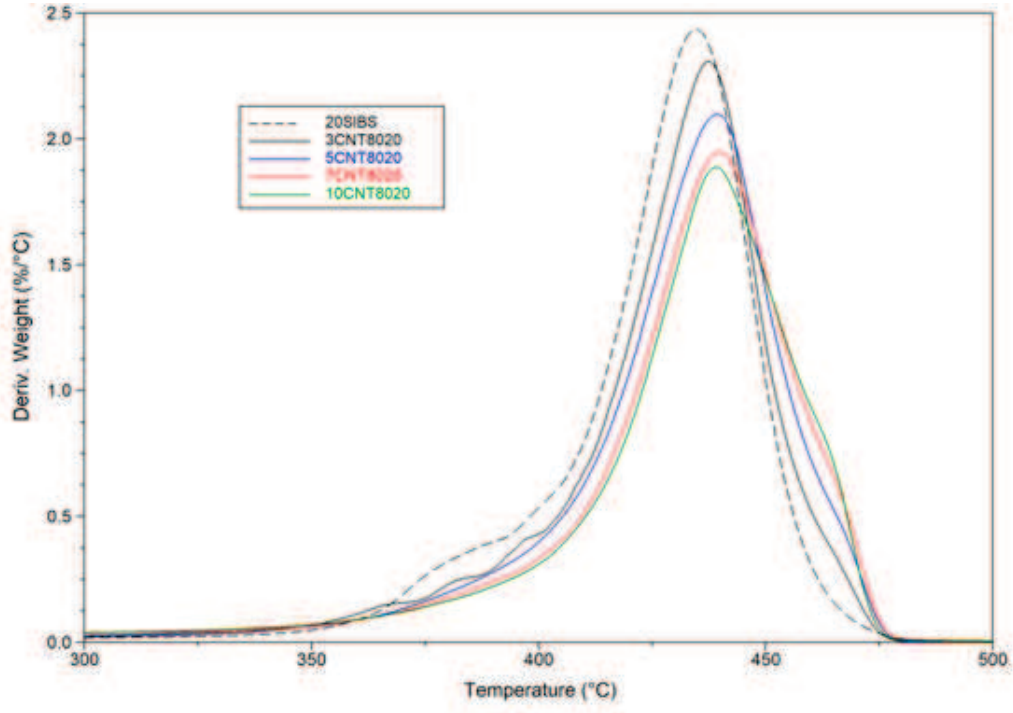
Tablo 4.4 incelendiğinde CNT ilaveli nanokompozitlerin T_{d5} sıcaklık ve bozunma hızı değerleri, PS-20SIBS blendinin değerine göre düşük kaldığı belirlenmiştir. CNT ilaveli nanokompozitlerin T_{d50} ve pik sıcaklıklar değerleri bakımından PS-20SIBS sıcaklık değerlerine göre yüksek olduğu bulunmuştur. PS-20SIBS blendinin T_{d10} sıcaklık değerleri 3CNT-8020 ve 5CNT-8020 nanokompozitlerine göre düşük, diğer nanokompozitlere göre yüksek olduğu görülmektedir. Pik sıcaklıkları içerisinde 7CNT-8020 olan nanokompozitte maksimum seviyeye ulaştığı anlaşılmaktadır.

Kalıntı miktarları değerleri incelendiğinde, saf PS %1.036 oranında, PS/SIBS blendlerinde en yüksek değeri PS-10SIBS numunesinde görülmektedir. PS-30SIBS kalıntı miktarı saf PS’ye göre düşük kalması, PS matris içerisinde artan SIBS’in boşluk miktarının ve boyutunun artması sonucu olduğu düşünülmektedir.

PS-20SIBS blendi ile hazırlanan CNT nanokompozitlerde kalıntı miktarı artan CNT miktarı ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. Bu da yanma sonucu CNT’nin uçmaması ve kalıntı olarak kaldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.11. PS-20SIBS blendi ve nanokompozitlerin TGA termogramları



Şekil 4.12. PS-20SIBS blendi ve nanokompozitlerin türevsel TGA eğrileri

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada PS/SIBS blendleri ve PS/SIBS/CNT nanokompozitleri başarılı bir şekilde üretilmiştir. PS/SIBS blendleri ve 3, 5, 7 ve 10 phr CNT içeren PS20-SIBS blend nanokompozitleri tek basamaklı (eş zamanlı) eriyik harmanlama yöntemi ile dahili karıştırıcıda (internal mixer) hazırlanmıştır. Üretilen malzemelerin SEM, TGA, çekme testi, darbe testi, sünme testleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen malzemeler laboratuvar tip bir sıcak pres yardımıyla şekillendirilmiştir. Blend malzemelerde, SIBS oranı arttıkça daha büyük elastomer partiküllerinin matris içinde dağıldığı görülmüştür. PS-20SIBS blendinin darbe dayanımı saf PS ye kıyasla %530 artmıştır. PS-20SIBS blend nanokompozitlerinde ise, yapılan SEM analizleri sonucunda, CNT oranı artışı ile SIBS elastomer partikül boyutunda azalma görülmüştür. Bu sonuca paralel olarak nanokompozitlerin tokluk, modül ve çekme dayanımı değerlerinin blende kıyasla, iyileştiği, darbe mukavemeti değerlerinin ise düştüğü bulunmuştur. 5 phr CNT içeren 5CNT-8020 nanokompozitin tokluk değerinin, PS-20SIBS'e göre %117 daha fazla olduğu ve sünme geriniminin %40 azaldığı saptanmıştır. Üretilen üçlü nanokompozitlerin, blend malzemeye kıyasla, Td₅₀ sıcaklıklarının arttığı, bozunma hızlarının düştüğü ve bu hızlardaki bozunma sıcaklıklarının yüksek olduğu bulunmuş ve bu nedenle ısı kararlılıklarının arttığı sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak, 5 ve 7 phr CNT içeren üçlü nanokompozitlerin, ısı ve mekanik performans özellikleri açısından optimum kompozisyonlara sahip malzemeler olduğu bulunmuştur.



KAYNAKLAR

- [1] S.F. Demircan, “Fındık kabuğu dolgulu polietilen kompozitlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Göztepe, İstanbul, 2009.
- [2] M. Balasubramanian, *Composite Material sand Processing International Standard Book*, Number-13: 978-1-4398-8054-8 (eBook - PDF) 2014.
- [3] H. Bükim, “Fındık kabuğu dolgulu polipropilenkompozitlerin SEBS ve SEBS–g–MA ile modifikasyonu,” Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Göztepe, İstanbul, 2009.
- [4] C.B. Bucknall “Manufacture of toughened plastics” *Toughened plastics book* Dordrecht: Springer, 1977.
- [5] C.E. Yeniova and U. Yilmazer “Characteristics of impact modified polystyrene/organoclay nanocomposites” *Polym Compos* 2010; 31: 1853–1861.
- [6] A.S. Dike and U. Yilmazer “Improvement of organoclay dispersion into polystyrene based nanocomposites by incorporation of SBS and maleic anhydride-grafted SBS.” *J Thermoplast Compos Mater* 2019; 33: 554–574.
- [7] I. Gonz’alez, J.I. Eguiaz’abal and J. Nazabal “Attaining high electrical conductivity and toughness in PA6 by combined addition of MWCNT and rubber.” *Composites Part A* 2012; 43:1482–1489.
- [8] W. Ignaczak, X. Sui, I. Kellersztein, et al. “The effect of fibre sizing and compatibilizer of polypropylene/poly (butylene terephthalate) blends on the mechanical and interphase properties of basalt fibre reinforced composites.” *Polym Int* 2018; 67: 414–421
- [9] X.F. Wang, C.J. Yang, J.H. Yang, et al. “Toughening modification of polycarbonate/poly (butylene terephthalate) blends achieved by simultaneous addition of elastomer particles and carbon nanotubes”. *Composites Part A* 2016; 90: 200–210.
- [10] Z. Wang, G. Li, H. Peng, et al. “Study on novel antibacterial high-impact polystyrene/TiO₂ nanocomposites.” *Journal of Materials Science* 2005; 40: 6433–6438.
- [11] S.J. Lee, H.G. Jeoung and K.H. Ahn, “Influence of solvent contents on the rubber-phase particle size distribution of high-impact polystyrene.” *J Appl Polym Sci* 2003; 89: 3672–3679.
- [12] S.P. Liu, I.J. Huang, K.C. Chang, et al. “Mechanical properties of polystyrene-montmorillonite nanocomposites-Prepared by melt intercalation.” *J Appl Polym Sci* 2010; 115: 288–296.

- [13] I.T. Amr, A. Al-Amer, M. Al-Harthi, et al. "Effect of acid treated carbon nanotubes on mechanical, rheological and thermal properties of polystyrene nanocomposites." *Compos Part B* 2011;42: 1554–1561.
- [14] S. Levis and P. Deasy, "Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system." *Int J Pharm* 2002; 243: 125–134.
- [15] D. Vollath "Nanoparticles-nanocomposites–nanomaterials: An introduction for beginners." *Hoboken: John Wiley & Sons*, 2013.
- [16] C.B. Bucknall, "Applied Science Publishers" *Toughened Plastics Book*, London (1977).
- [17] J. P. Kennedy, J. E. Puskas, G. Kaszas. and W. G. Hager "To the University of Akron" U.S. Patent 4,946,899 August 7, 1990.
- [18] G. Kaszas, J. E. Puskas, J. P. Kennedy, and W. G. Hager, "Polym Chem., A29" *J. Polym Sci*, 427 1991.
- [19] G. Kaszas, *Polym Mater. Sci Eng.*, 67. 325 (1992).
- [20] J. E. Puskas, G. Kaszas, J. P. Kennedy, and W. G. Hager, "Polym Chem. A30", *J. Polym Sci* 41 1992.
- [21] R.F. Storey, B.J. Chisholm and K.R. Choate, "JMSPureAppl. Chem. A31", 969 (1994).
- [22] Z. Fodor and R Faust, "Polym Prepr. 36." 176 1995.
- [23] A.L. Andrady and M.A. Neal, (2009). "Applications and Societal Benefits of Plastics." *Philosophical Transactions of the Royal Society B. Biological Sciences*, 364 (1526), 1977–1984.
- [24] N. Chaukura, W. Gwenzi, T. Bunhu, D.T. Ruziwa, I. Pumure (2016). "Potential Uses and Value-Added Products Derived from Waste Polystyrene in Developing Countries: A Review." *Resources, Conservation and Recycling*, 107, 157-165.
- [25] J.R. Wunsch, (2000). "Polystyrene Synthesis, Production and Applications." *United Kingdom: Rapra Technology Ltd. Contract No: 4.*
- [26] P. Kumar, S. Chandra, S. Bose, 2006. "Strength characteristics of polymer modified mixes." *The International Journal of Pavement Engineering*, 7(1), p. 63-71.
- [27] S. Tayfur, H. Ozen, A. Aksoy, 2007. "Investigation of rutting performance of asphalt mixtures containing polymer modifiers." *Construction and Building Materials*, 21, p. 328-37.
- [28] B.V. Kok, M. Yilmaz, 2009. "The effects of using lime and styrene-butadiene-styrene on moisture sensitivity resistance of hot mix asphalt." *Construction and Building Materials*, 23, p. 1999-2006.

- [29] C. Gorkem, B. Sengoz, 2009. "Predicting stripping and moisture induced damage of asphalt concrete prepared with polymer modified bitumen and hydrated lime." *Construction and Building Materials*, 23, p. 2227-36.
- [30] H. Aglan, A. Othman, L. Figueroa, R. Rollings, 1993. "Effect of styrene-butadiene-styrene block copolymer on fatigue crack propagation behavior of asphalt concrete mixtures." *Transportation Research Record*, 1417, p. 178-186.
- [31] E.J. Scholten, "Build sustainable and economical roads with a novel class of sbs polymers." *Isfalt, Istanbul*, 10 May 2010.
- [32] L. Pinchuk et al., "The Development of a Micro-Shunt Made From Poly (Styrene- Block-Isobutylene-block-Styrene) to Treat Glaucoma," *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 00B, no. 0, pp. 1–11, 2015.
- [33] L. Pinchuk, G.J. Wilson, J.J. Barry, R.T. Schoephoerster, J.M. Parel, and J.P. Kennedy, "Medical Applications of Poly (Styrene-block-Isobutylene-block-Styrene) ('SIBS')," *Biomaterials*, vol. 29, no. 4, pp. 448–460, 2008.
- [34] S.St. Lawrence, D.M. Shinozaki, M. Gerchovich, U. Myler, J. E. Puskas, and G. Kaszas, "Micromechanical Testing of Polyisobutylene—Polystyrene Block-Type Thermoplastic Elastomers," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 74, no. 4, pp. 601–613, 2001.
- [35] D. M. Crawford et al., "Structure/Property Relationships in Polystyrene-Polyisobutylene-Polystyrene Block Copolymers." *Thermochim. Acta*, vol. 367, no. 368, pp. 125–134, 2001.
- [36] R.F. Storey, B.J. Chisholm, and M.A. Masse, "Morphology and Physical Properties of Poly (Styrene-b-Isobutylene-b-Styrene) Block Copolymers," *Polymer (Guildf)*, vol. 37, no. 14, pp. 2925–2938, 1996.
- [37] J.E. Puskas, P. Antony, M. El Fray, and V. Altstädt, "The Effect of Hard and Soft Segment Composition and Molecular Architecture on the Morphology and Mechanical Properties of Polystyrene-Polyisobutylene Thermoplastic Elastomeric Block Copolymers," *Eur. Polym. J.*, vol. 39, no. 10, pp. 2041–2049, 2003.
- [38] E. Oral, B.W. Ghali, A. Neils, and O.K. Muratoglu, "A New Mechanism of Oxidation in Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Caused by Squalene Absorption," *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 100 B, no. 3, pp. 742–751, 2012.
- [39] K.J. Kingsbury, S. Paul, A. Crossley, and D.M. Morgan, "The Fatty Acid Composition of Human Depot Fat," *Biochem. J.*, vol. 78, no. 3, pp. 541–50, 1961.
- [40] I.Y. Jeon, J.B. Baek, 2010: "Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles" *Materials*, Vol. 3, pp. 3654-3674.

- [41] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, 2005: “Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites.” *J. Mater. Chem.*, Vol. 15, pp. 3559-3592.
- [42] P. Aranda, Y. Mosqueda, C.E. Pérez, E. Ruiz Hitzky, 2003: “Electrical characterization of poly (ethylene oxide) clay nanocomposites prepared by microwave irradiation.” *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* Vol. 41, pp. 3249-3263.
- [43] I. Armentano, M. Dottori, E. Fortunati, S. Mattioli, J. Kenny, 2010: “Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: a review.” *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 95, pp. 2126-2146.
- [44] P. Cosoli, G. Scocchi, S. Pricl, M. Fermeglia, 2008: “Many-scale molecular simulation for ABS–MMT nanocomposites: Upgrading of industrial scraps.” *Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 107, pp. 169-179.
- [45] H. Ma, Z. Xu, L. Tong, A. Gu, Z. Fang, 2006: “Studies of ABS-graft-maleic anhydride/clay nanocomposites: Morphologies, thermal stability and flammability properties.” *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 91, pp. 2951-2959.
- [46] J.K. Pandey, K.R. Reddy, A.P. Kumar, R. Singh, 2005: “An overview on the degradability of polymer nanocomposites.” *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 88, pp. 234-250.
- [47] J. Wu, M.M. Lerner, 1993: “Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from sodium-montmorillonite and polyethers”. *Chem. Mater.*, Vol. 5, pp. 835-838.
- [48] S. Doğu, “Eva Esaslı Elastomer ile Uyumlaştırılmış Silika Nanotüp Katkılı Polipropilen/Termoplastik Elastomer Alaşım Nanokompozitlerin Üretilmesi” Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova, 2019
- [49] B.I. Yakobson, 1998. “Mechanical relaxation and intramolecular plasticity in carbon nanotubes.” *Applied Physics Letters*, 72:8, 918-920.
- [50] M.R. Falvo, G.J. Clary, R.M. Taylor, V. Chi, F.P. Brooks, S. Washburn, and R. Superfine, 1997. “Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain.” *Nature*, 389, 582-584.
- [51] C. Scoville, R. Cole, J. Hogg, O. Farooque, and A. Russell, 1991. “Carbon Nanotubes.” *Notes Lecture*, 1-11.
- [52] J. Kotakoski, A.V. Krashenninnikov and K. Nordlund, 2006. “Energetics, structure, and long-range interaction of vacancy-type defects in carbon nanotubes: Atomistic simulations.” *Physical Review B*, 74:24, 245-420.
- [53] R.C. Jat, K. Arora, N. Anuragi, R. Kaushal and V. Jain, “Carbon nanotubes.” *Advancement in science and technology* 2015.

- [54] R. Vidu, M. Rahman, M. Mahmoudi, M. Enachescu, T.D. Poteca, and I. Opris, "Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation." *Frontiers in Systems Neuroscience*, 8:91, 1-24, 2014.
- [55] S.S. Ray, M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing." *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 28, pp. 1539-1641, 2003.
- [56] I.Y. Jeon, J.B. Baek, "Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles." *Materials*, Vol. 3, pp. 3654-3674, 2010.
- [57] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, "Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites." *J. Mater. Chem.*, Vol. 15, pp. 3559-3592, 2005.
- [58] P. Aranda, Y. Mosqueda, E. Pérez Cappe, E. Ruiz Hitzky, "Electrical characterization of poly (ethylene oxide) clay nanocomposites prepared by microwave irradiation." *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* Vol. 41, pp. 3249-3263, 2003.
- [59] I. Armentano, M. Dottori, E. Fortunati, S. Mattioli, J. Kenny, "Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: a review." *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 95, pp. 2126-2146. 2010.
- [60] P. Cosoli, G. Scocchi, S. Pricl, M. Fermeglia, "Many-scale molecular simulation for ABS–MMT nanocomposites: Upgrading of industrial scraps." *Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 107, pp. 169-179, 2008.
- [61] H. Ma, Z. Xu, L. Tong, A. Gu, Z. Fang, "Studies of ABS-graft-maleic anhydride/clay nanocomposites: Morphologies, thermal stability and flammability properties." *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 91, pp. 2951-2959, 2006.
- [62] J.K. Pandey, K.R. Reddy, A.P. Kumar, R. Singh, "An overview on the degradability of polymer nanocomposites." *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 88, pp. 234-250, 2005.
- [63] J. Wu, M.M. Lerner, "Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from sodium-montmorillonite and polyethers." *Chem. Mater.*, Vol. 5, pp. 835-838, 1993.
- [64] M. Alexandre, P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials." *Mat. Sci. Eng. R.*, Vol. 28, pp. 1-63, 2000.
- [65] J.H. Koo, "Polymer nanocomposites." *McGraw-Hill Professional Pub.* New York, NY, 2006.
- [66] A. Olad, "Polymer/clay nanocomposites, in Advances in diverse industrial applications of nanocomposites" Reddy, B. pp. 113-138, InTech., Rijeka, 2011.
- [67] S. Pavlidou, C. Papaspyrides, "A review on polymer–layered silicate nanocomposites." *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 33, pp. 1119-1198, 2008.

- [68] A. Gurses, "Introduction to polymer–clay nanocomposites." *CRC Press*. Florida, FL, 2015.
- [69] L. Bacakova, L. Grausova, J. Vacik, A. Kromka, H. Biederman, A. Choukourov, "Nanocomposite and Nanostructured Carbon-based Films as Growth Substrates for Bone Cells, In Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites." Reddy, B., (Ed.), pp. 371-408. Rijeka, 2011.
- [70] S.C. Tjong, "Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites." *Mat. Sci. Eng. R*. Vol. 53, pp. 73-197, 2006.
- [71] S.S. Ray, M. Bousmina, "Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world." *Prog. Mater Sci.*, Vol. 50, pp. 962-1079, 2005.
- [72] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino, "Polymer layered silicate nanocomposites. Macromol." *Mater. Eng.*, Vol. 279, pp. 1-9, 2000.
- [73] Y. Ke, P. Stroeve, "Polymer-layered silicate and silica nanocomposites." *Elsevier*. California, CA, 2005.
- [74] L.H. Sperling, "Introduction to physical polymer science." *John Wiley & Sons*. New Jersey, NJ, 2015.
- [75] T.A. Saleh, V.K. Gupta, "Nanomaterial and polymer membranes: synthesis, characterization, and applications." *Elsevier*. Amsterdam, 2016.
- [76] M. Isa, M. Rafiq, "Processing and characterisation of aramid/carbon hybrid fibre reinforced polypropylene composites" MSc Thesis, University of Malaya, Kuala Lumpur, 2014.
- [77] S. Lei, "Formulation and mechanical properties of polypropylene nanocomposites." MSc Thesis, Concordia University, 2003.
- [78] H. Lobo, J.V. Bonilla, "Handbook of plastics analysis." Vol. 68. *Crc Press*. New York, NY.
- [79] Polimer Testleri Sürünme (creep), Akpınar Makina Laboratuar Test Cihazları, <https://www.akpinarmakina.com/polimer-testleri/surunme-creep>, (Erişim Tarihi 23 Kasım 2022).
- [80] M. Herman and K. Jacqueline, "Encyclopedia of polymer science and technology" 3rd ed., vol. 11. *Wiley Interscience*, 2003.
- [81] Y. Lin Y, K.M. Ng C.M. Chan et al. "High-impact polystyrene/halloysite nanocomposites prepared by emulsion polymerization using sodium dodecyl sulfate as surfactant". *J Colloid Interface Sci* 2011; 358: 423–429.
- [82] E. Tekay, "Preparation of tough, high modulus, and creep-resistant PS/SIS/halloysite blend nanocomposites," *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 1–20, 2020

- [83] J. Wu, B. Guo, C.M. Chan, et al. "Synergistic toughening effect of SBS and HDPE on the fracture of the PS/HDPE/SBS blends." *Polymer* 2001; 42: 8857–8865.
- [84] Z. Fang, Z. Guo and L. Zha, "Toughening of polystyrene with ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) compatibilized by styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS)." *Macromol Mater Eng* 2004; 289: 743–748.
- [85] J. Li, C.M. Chan, B. Gao, et al. "Effects of thermal history on the interfacial layer of PS/HDPE/ SBS blends." *Macromolecules* 2000; 33: 1022–1029.
- [86] S. Sjoerdsma, M. Dekkers and D. Heikens, "The effect of varying the polyethylene content and the co-polymer content on crazing in polystyrene-low-density polyethylene blends." *J Mater Sci* 1982; 17: 2605–2612.
- [87] G. Martinez, F. Vazquez, A. Alvarez-Castillo, et al. "Mechanical and processing properties of polystyrene (styrene butadiene) blends." *Int J Polymer Mater* 2000; 46: 27–40.
- [88] I. Thaher Amr, A. Al-Amer, S. Thomas, M. Al-Harhi, S. Adamu Girei, R. Sougrat, M.A. Atieh, "Effect of acid treated carbon nanotubes on mechanical, rheological and thermal properties of polystyrene nanocomposites" 2011.
- [89] R. Ranjan Nayak, K. Yong Lee, A.M. Shanmugharaj, S.H. Ryu, "Synthesis and characterization of styrene grafted carbon nanotube and its polystyrene nanocomposite" 2007.
- [90] Z. Yang, B. Dong, Y. Huang, L. Liu, F.Y. Yan, H.L. Li, "Enhanced wear resistance and micro-hardness of polystyrene nanocomposites by carbon nanotubes," *Materials Chemistry and Physics* 94 (2005) 109–113
- [91] E. Tekay, "Preparation and characterization of electro-active shape memory PCL/SEBS-g-MA/MWCNT nanocomposites," Department of Polymer Materials Engineering, Yalova University, Yalova, Turkey



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Yalova’da tamamladı. 2002 yılında girdiği Balıkesir Üniversitesi Fen/Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2007 yılında mezun oldu. Akkim Kimya San. Ve Tic. A.Ş.’de Laboratuvarlar Kıdemli Uzmanı olarak çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Sinan ŞEN, Emre TEKAY, Melek IRMAK CENGİZ, PS/SIBS/Karbon Nanotüp Kompozitlerin Üretimi: Isıl ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, 4th International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology, (EurasianSciEnTech 2022), Proceeding Book, page. 78, 14-16 Aralık 2022, Ankara, Türkiye

DiĞER YAYIN VE ESERLER