



Makale / Research Paper

Halloysit Nanotüp Takviyeli Kopoliester Termoplastik Elastomer Kompozitler: Isıl ve Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

Emre TEKAY^{a*}

Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye

*emre.tekay@yalova.edu.tr

Received/Geliş:05.07.2020

Accepted/Kabul: 06.08.2020

Öz: Nano dolgular polimerlerin ısıl ve mekanik özelliklerini geliştirmek için sıklıkla kullanılan malzemelerdir. Halloysit (HNT) içi boş tüp şeklinde doğal bir alümina silikat nano dolgudur. Bu çalışmada, termoplastik elastomer ailesinin bir üyesi olan kopoliester (COPE) polimerinin ısıl ve mekanik özellikleri organofilik HNT (Org-HNT) dolgusu ile geliştirilmeye çalışılmıştır. Değişik oranlarda (3,5 ve 7 phr) Org-HNT içeren kompozitler bir dahili karıştırıcı yardımıyla eriyik harmanlama metodu ile hazırlanmıştır. Elde edilen kompozitlerin morfolojik, reolojik, ısıl ve mekanik karakterizasyonları saf COPE ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi, 3 ve 5 phr Org-HNT içeren kompozitlerin matris içinde göreceli daha homojen ve ince bir dağılım sergilediğini, 7 phr Org-HNT kullanıldığında ise nanotüplerin agregat şeklinde kaldığını göstermiştir. Org-HNT varlığında COPE'nin erime sıcaklığı artma eğilimi göstermiş ve bununla birlikte nanotüplerin nükleasyon ajanı etkisi ile kristalizasyon sıcaklığı yaklaşık 8°C artmıştır. Kompozitlerin elastik modül ve Shore sertlik değerleri Org-HNT miktarının artması ile doğru orantılı olarak artmış ve 7 phr Org-HNT içeren kompozitte, saf COPE ile karşılaştırıldığında, yaklaşık %55'lik modül artışı bulunmuştur. COPE'nin başlangıç bozunma sıcaklıkları Org-HNT'lerin iyi dağılım gösterdiği 3 ve 5 phr kompozitlerinde gelişme gösterirken 7 phr kompozitinde azalmıştır. Bununla birlikte bütün kompozitlerin maksimum bozunma hızları saf COPE'den daha düşük değerler almıştır.

Anahtar Kelimeler: COPE; halloysit; ısıl ve mekanik özellikler.

Halloysite Nanotube Reinforced Copolyester Thermoplastic Elastomer Composites: Examination of Thermal and Mechanical Properties

Abstract: Nano fillers are frequently used materials to improve the thermal and mechanical properties of polymers. Halloysite (HNT) is a natural alumina silicate nano filler that has the form of a hollow tube. In this study, the thermal and mechanical properties of the copolyester (COPE) polymer which is a member of the thermoplastic elastomer family, was tried to be improved with using organophilic HNT (Org-HNT) filler. Composites containing Org-HNT in different proportions (3,5 and 7 phr) were prepared by melt blending method with help of an internal mixer. Morphological, rheological, thermal and mechanical characterizations of the composites were examined in comparison with pure COPE. Scanning electron microscopy (SEM) analysis showed that composites containing 3 and 5 phr Org-HNT exhibit a relatively more homogeneous and fine distribution in the matrix, and nanotubes remain aggregated when using 7 phr Org-HNT. In the presence of Org-HNT, the melting temperature of the COPE tended to increase and the crystallization temperature was found to increase about 8 °C due to the nucleating agent effect of the nanotubes. The elastic modulus and Shore hardness values of the composites increased with increase in amount of Org-HNT, and a increment of % 55 in modulus was found with the composite containing 7 phr Org-HNT compared to pure COPE. Initial decomposition temperature of the COPE increased by using 3 and 5 phr HNT due to better dispersion of Org-HNTs in those composites. On the other hand, the all composites exhibited lower maximum degradation rates in comparison to pure COPE.

Keywords: COPE; halloysite; thermal and mechanical properties

Bu makaleye atf yapmak için

Tekay, E., "Halloysit Nanotüp Takviyeli Kopoliester Termoplastik Elastomer Kompozitler: Isıl ve Mekanik Özelliklerin İncelenmesi" El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi 2020, 7 (3); 1343-1354.

How to cite this article

Tekay, E., "Halloysite Nanotube Reinforced Copolyester Thermoplastic Elastomer Composites: Examination of Thermal and Mechanical Properties" El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 2020, 7 (3); 1343-1354.

ORCID: *0000-0001-5539-4105

1. Giriş

Termoplastik elastomerler (TPE), yumuşak amorf ve sert kristalin ya da amorf segmentlerden oluşan, termoplastiklerin işlenebilirliğini ve elastomerlerin fiziksel özelliklerini bir arada bulunduran polimerlerdir. TPE'lerin bu özellikleri, yapılarında buldukları sert segmentlerin bir araya gelerek yumuşak segmentler için fiziksel çapraz bağ gibi davranmasından kaynaklanır. Sert segmentler, erime veya camsı geçiş sıcaklıklarının üzerindeki yüksek sıcaklıklarda fiziksel etkileşimlerini kaybeder ve TPE, termoplastikler gibi işlenebilir. Sert segmentler polimerin üst kullanım sıcaklığını belirlerken, yumuşak segmentler düşük sıcaklıklardaki esnekliği ve alt kullanım sıcaklığını belirlerler [1]. Ester bazlı TPE'ler (TPE-E), bir diğer adıyla kopoliester TPE'ler (COPE), Hytrel ticari adıyla ilk kez Dupont tarafından üretilmiştir. Hytrel, kristalin poli(butilen teraftalat) (PBT) poliester sert blok ve amorf yumuşak uzun zincirli polieter poliollerden oluşan bir kopolimerdir [2]. COPE'ler iyi yırtılma ve aşınma direnciyle birlikte, yüksek mukavemet ve uzama özelliklerine sahiptir. Bu özellikleriyle, COPE'ler, otomotiv, beyaz eşya, elektronikler ve spor eşyalarının üretiminde sıklıkla kullanılmaktadırlar [3].

Geleneksel polimerlerin yeni nanokompozitlerinin geliştirilmesi, nanoteknoloji sektöründeki kullanım alanlarının genişlemesinden dolayı ticari ve bilimsel açıdan önem kazanmıştır [4, 5]. Uygulama alanlarındaki bu genişleme; nanodolguların polimerlere kazandırdığı yüksek sıcaklık dayanımı, boyutsal kararlılık, bariyer özellikleri ve mukavemet, tokluk, aşınma ve sünme direnci gibi mekanik özelliklerden kaynaklanmaktadır [6]. Halloysit nanotüp (HNT), doğal alümina silikat kil ailesinin bir üyesi olup $Al_2Si_2O_5(OH)_4nH_2O$ kapalı formülü ile gösterilir. HNT, 30-50 nm çap ve 1-2 µm uzunluğa sahip, içi boş, tüpsü yapıda, biyo-uyumlu, ucuz ve çevre dostu bir nanodolgudur. Yüksek aspek oranına sahip HNT'ler poliamit (PA), polistiren, polipropilen gibi termoplastikler ve elastomerler için takviye ajanı olarak kullanılmıştır [7]. Guo ve çalışma grubu gerçekleştirdikleri çalışmada, poliamit-6 (PA6)'ya ait kristalizasyon ve mekanik özelliklerini HNT kullanarak geliştirdiklerini raporlamışlardır [8]. Liu ve grubu, HNT kullandıklarında, poli(laktik asit) (PLA)'ın kristallik ve vicat yumuşama sıcaklığının arttığını vurgulamışlardır [9]. EPDM ve HNT'nin birlikte kullanıldığı bir başka çalışmada, mekanik ve ısı özelliklerinin nanokompozit içerisindeki nanotüp miktarı ile doğru orantılı geliştiği bulunmuştur [10].

COPE polimerinin farklı nanodolgularla takviye edildiği çalışmalarda, polimerin ısı ve mekanik özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Bae ve grubu, ağırlıkça % 5 çok-duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) kullanarak, COPE'nin kristalizasyon ve erime sıcaklıklarını sırasıyla 22°C ve 2°C geliştirmişlerdir [1]. Bu sonuçlar, karbon nanotüplerin COPE polimeri için çekirdeklenme ajanı olarak davranmasına dayandırılmıştır. Bir başka çalışmada, Pandey ve grubu grafen oksit (GO) kullanıldığında COPE'nin mekanik ve ısı özelliklerinin geliştiğini bulmuşlardır [11]. Mekanik özelliklerdeki iyileşme, GO nano dolgusunun matris polimer içinde homojen dağılımı, yüksek aspek oranı ve yüzey alanına sahip olması ve polimer ile olan güçlü etkileşimi ile ilişkilendirilmiştir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığındaki artış ise, GO ile COPE'nin yumuşak segmenti arasındaki π - π etkileşimlerine ve bu etkileşimler nedeniyle polimer moleküllerin hareketlerinin kısıtlanmasına bağlanmıştır. Ayrıca, GO nano dolgusunun, COPE polimeri için heterojen çekirdeklenme etkisi gösterdiği ve bu nedenle kristalizasyon sıcaklığının (T_c) arttığı raporlanmıştır. Organofilik tabakasal silikat ile yapılan çalışmada ise COPE'nin çekme mukavemeti, yırtılma direnci ve sünme direnci ile birlikte su buharına karşı bariyer özelliklerinin geliştirildiği raporlanmıştır [6]. Mekanik özelliklerdeki artışların, özellikle ağırlıkça % 2 oranında organofilik kil kullanıldığında elde edilen eksfoliyeli nanokompozit yapısına ve bu yapıdan kaynaklı daha güçlü polimer-dolgu etkileşimlerine ve arayüzey adhezyonuna bağlı olduğu ifade edilmiştir. Daha yüksek dolgu yüklemelerinde ise agregat oluşumu gözlemlendiği, bu agregatların engellenmesi için ekstrüzyon prosesindeki kalış süresindeki artışın ise ısı bozunma ile polimerin molekül ağırlığında azalma ile sonuçlandığı vurgulanmıştır. Saf COPE ile kıyaslandığında, kompozitlerdeki su buharı geçirgenliğindeki azalma ise, tabakasal formdaki silikat kilinin su buharı için engebeli bir

difüzyon yolu sağlamasına bağlanmıştır. Literatürde çeşitli nanodolgular kullanılarak COPE nanokompozitleri üretilmiş olmasına rağmen halloysit nanotüp (HNT) ile yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, farklı oranlarda organofilik halloysit nanotüp (Org-HNT) içeren COPE/Org-HNT nanokompozitleri eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Elde edilen nanokompozitlerin morfolojik, ısı, mekanik ve reolojik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

2. Malzeme ve Metot

2.1. Malzemeler

10 g/10 dk (190°C/2,16 kg) MFI değerine ve 35 Shore D sertliğe sahip kopoliester (COPE) termoplastik elastomeri (Hytrel G3548L) Dupont (ABD) firmasından temin edildi. Halloysit nanotüp (HNT), Esan-Eczacıbaşı (Türkiye) firmasından satın alınmıştır. Dimetil (dehidrojene tallow) kuaterner amonyum klorür tuzu (Arquad, 2HT-75, Sigma-Aldrich, Germany) içeren organofilik halloysit nanotüp (Org-HNT) daha önceki bir çalışmada katyon yer değiştirme reaksiyonu ile üretilmiş olup, üretildiği gibi kullanılmıştır [12].

2.2. COPE/Org-HNT Nanokompozitlerinin Hazırlanması

Kompozit üretimi öncesinde, COPE elastomeri ve Org-HNT dolgusu 80°C'de ve 2 saat süreyle kurutulmuştur. Değişik oranlarda (3,5 ve 7 phr) Org-HNT ve COPE polimeri bir dahili karıştırıcı (RTX-M40 Kökbir Makina, Türkiye) yardımıyla eriyik harmanlanmıştır. Eriyik harmanlama, 180°C'de 70 rpm rotor hızıyla 6 dk süreyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kompozitler bir sıcak pres yardımıyla 70x70x0,35 mm³ ölçülerinde plaka şeklinde kalıplanmıştır. Kalıplama işlemi 180°C'de 100 bar basınçla 1 dk sıcak pres şeklinde ve 15°C'de 120 bar basınçla 3 dk soğuk pres şeklinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen plakalardan, ISO 527-5a standardına uygun bıçak yardımıyla kesilerek çekme test numuneleri hazırlanmıştır. Üretilen kompozitlerin kompozisyonları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1: Üretilen kompozit kompozisyonları

Kod	COPE (phr)	Org-HNT (phr)
COPE	100	-
3 HNT	100	3
5 HNT	100	5
7 HNT	100	7

2.3. Karakterizasyon

COPE/Org-HNT nanokompozitlerinin morfolojik karakterizasyonu, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (ESEM-FEG/EDAX Philips XL-30 microscope, Philips, Hollanda). yardımıyla sıvı azot altında kırılmış örneklerin kırık yüzeylerinin incelenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Numune yüzeyleri analiz öncesinde platin ile kaplanmıştır.

HNT kullanımının, COPE polimerinin ısı geçiş sıcaklıklarına ve kristallenme derecesine etkisi Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) (Q200, TA Instruments, ABD) cihazıyla inert azot atmosferi altında belirlenmiştir. DSC analizi üç basamakta gerçekleştirilmiştir: birinci basamakta, örnekler oda sıcaklığından 210°C'ye 20 °C/dk hızla ısıtılıp ve bu sıcaklıkta 1 dk beklenerek ısı geçişleri silinmiştir. İkinci basamakta, 210°C'deki numune -75°C'ye 10 °C/dk hızla soğutulmuştur ve son basamakta örnekler -75°C'den 210°C'ye 10°C/dk hızla tekrar ısıtılmıştır.

Erime sıcaklıkları son basamakta elde edilen termogramların piklerin maksimumları kullanılarak belirlenmiştir. COPE polimerinin kristallenebilen PBT blokuna ait kristalizasyon derecesi üçüncü basamakta elde edilen erime entalpisi ve Eşitlik-1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} \times \frac{1}{w} \times 100 \quad (1)$$

Eşitlikte X_c ; yüzde kristalizasyon derecesini, ΔH_f DSC analizi ile elde edilen erime entalpisini, ΔH_{f0} ; %100 kristalin PBT'nin teorik erime entalpisi ve w ; ağırlık kesrini ifade etmektedir. PBT için ΔH_{f0} değeri 144,5 J/g olarak alınmıştır [13].

Nanokompozitler ve saf COPE'nin mekanik özellikleri 1 kN kapasiteli Zwick-Roell (Almanya) universal test cihazı kullanılarak 500 mm/dk çekme hızıyla oda sıcaklığında analiz edilmiştir.

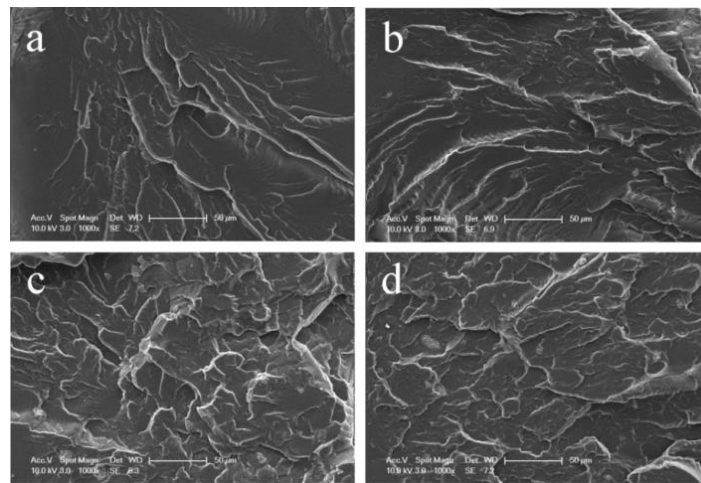
Nanokompozitlerin oksidatif olmayan ısıl kararlılık analizleri Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı (Seiko TG/DTA 6300, Seiko Instruments, Japonya) ile oda sıcaklığından 600°C sıcaklığa kadar azot gazı altında 10 °C/dk hızla ısıtılarak gerçekleştirilmiştir.

Üretilen nanokompozitler ve saf COPE'nin reolojik analizleri bir paralel disk reometre kullanılarak (DHR-1, TA Instruments, ABD) 0,1 ile 100 rad/s frekans aralığında frekans taramasıyla, %0,1 gerinim ile 180°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

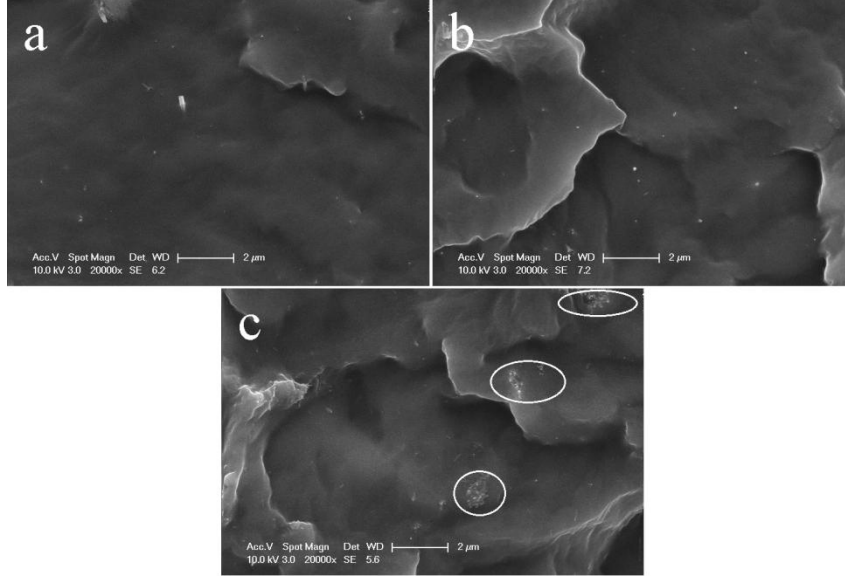
3.1. Morfolojik Karakterizasyon

Saf COPE ve COPE/Org-HNT kompozitlerinin morfolojik özellikleri kırık yüzey SEM analizleri ile incelenmiş olup, farklı magnifikasyona sahip görüntüler Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 1a incelendiğinde saf COPE'nin kırık yüzeyinde uzun çatlaklar ve boş alanlar, çatlak ilerlemesinin ve kırılmanın kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Kompozitlerin kırık yüzeyinde ise daha engebeli ve kısa çatlakların varlığı, silika nanotüplerin çatlak ilerlemesinin matris içerisindeki ilerlemesini engellemesi ve çatlakın yönünü değiştirmesinden kaynaklanmış olabilir [14]. Bununla birlikte, çatlak uzunluklarının 3 phr ve 5 phr HNT içeren kompozitlerde kısaldığı, ancak 7 phr içeren kompozitte arttığı görülmüştür. Bu durum, HNT'lerin 3 ve 5 phr yüklemelerinde, 7 phr içeren kompozitle karşılaştırıldığında göreceli daha iyi dağılım göstermesinden kaynaklanmış olabilir [14-16] (Şekil 2).



Şekil 1. Saf COPE ve COPE/Org-HNT kompozitlerine ait SEM görüntüleri a) Saf COPE, b) 3 HNT, c) 5 HNT ve d) 7 HNT

Şekil 2’de COPE/Org-HNT kompozitlerinin yüksek magnifikasyonlu SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde HNT’ler beyaz noktalar şeklinde görülmektedir. Bütün kompozitlerde, matris içerisinde tek tek dağılmış nanotüpler bulunmasına rağmen özellikle 5 phr’den daha yüksek HNT yüklemelerde nanotüp agregat boyutlarının arttığı gözlenmektedir. Bu durum, 5 phr’nin üzerindeki yüklemelerde, üretim sırasında dahili karıştırıcıda uygulanan kayma geriliminin, nanotüp yüzeyindeki silanol (Si-OH) grupları üzerinden kurulan tüpler arasındaki hidrojen bağlarını ve dipol-dipol etkileşimlerini kırmaya yetmediğini göstermektedir [7, 17].

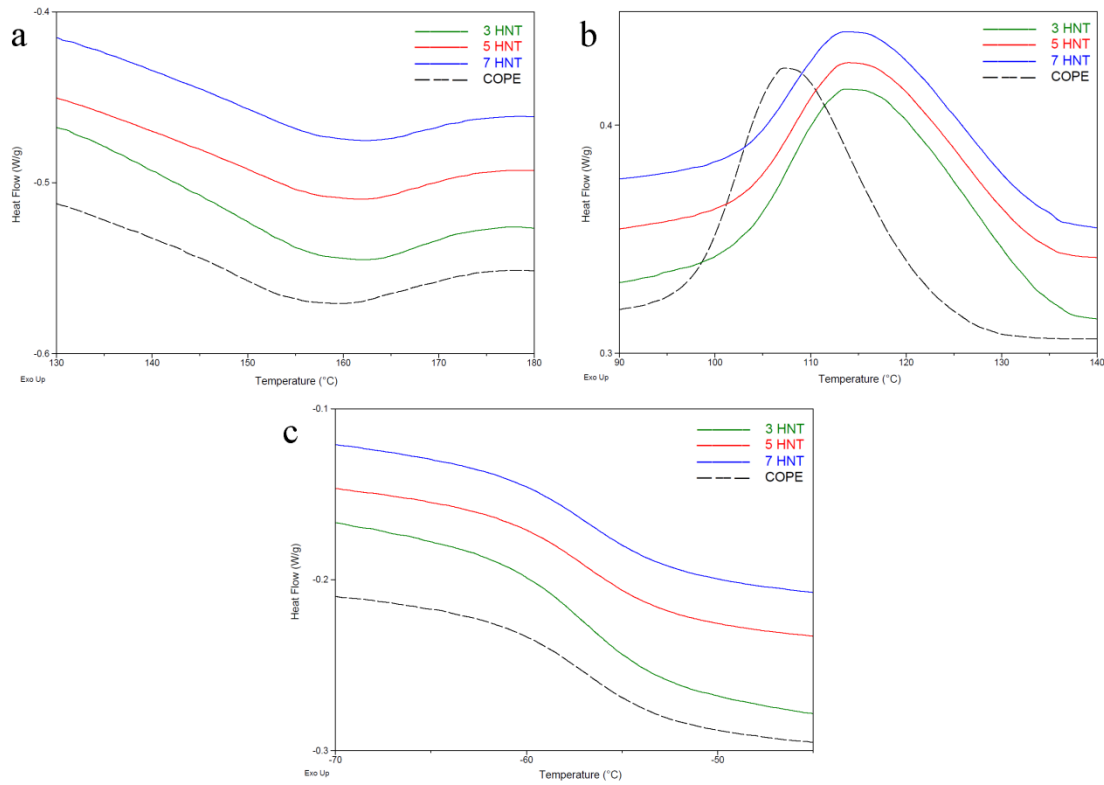


Şekil 2. Kompozitlere ait yüksek magnifikasyonlu SEM görüntüleri a) 3 HNT, b) 5 HNT ve c) 7 HNT.

3.2. DSC Analizi

HTN kullanımının, COPE polimerinin ısıl geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi DSC analiziyle incelenmiştir. Analize ait termogramlar Şekil 3’te ve analiz sonuçları Tablo 2’de verilmiştir. HNT kullanımı ile COPE’nin kristalizasyon derecesinde azalma eğilimi gözlenmiştir. Bu durum, HNT yüzeyindeki silanol gruplarıyla, COPE’nin PBT blokuna ait karbonil grubu ve ester oksijenleri arasında kurulan muhtemel hidrojen bağları nedeniyle, molekül hareketlerinin kısıtlanması ve moleküler paketlenmenin gerçekleşmemesinden kaynaklanmış olabilir [18, 19]. Bununla birlikte, COPE’nin eter yumuşak bloğunun camsı geçiş sıcaklığındaki (T_g) azalma eğilimi de azalan kristalinite ve HNT’lerin PBT blokları meşgul etmesinden dolayı, yumuşak blokların daha düşük sıcaklıklarda hareketlenmeye başlamasından kaynaklanmış olabilir. Lecauvet gerçekleştirdiği bir çalışmada, T_g ’daki azalmayı, nanotüp varlığında polimer molekül dolaşıklıklarının azalması ve bu durumun molekül hareketlerini kolaylaştırmasıyla açıklamıştır [20]. COPE/HNT kompozitlerinin erime sıcaklıklarındaki artışlar ise saf COPE’ye göre, kompozitlerde daha az sayıda ancak daha büyük sferülitlerin oluşumuyla açıklanabilir [21]. Kristalizasyon pikleri karşılaştırıldığında, kompozitlere ait piklerdeki genişleme, daha heterojen boyut dağılımı ve farklı sıcaklıklarda eriyen sferülitlerin oluştuğu ihtimalini göstermektedir (Şekil 3b).

Şekil 3b’deki ekzotermik kristalizasyon termogramları incelendiğinde, HNT kullanımı ile kristalizasyon sıcaklıkları (T_c), saf COPE’ye göre daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Bu durum HNT’lerin saf COPE için nükleasyon ajanı etkisi göstermesinden kaynaklanmış olabilir [8, 19, 22]. Kristalizasyon sıcaklığındaki yaklaşık 8 °C’lik artış, özellikle enjeksiyon kalıplama işleminde parçanın kalıpta kalma süresini kısaltarak enjeksiyon çevriminin daha hızlı gerçekleşmesine katkıda bulunabilir.



Şekil 3: Saf COPE ve COPE/HNT kompozitlere ait DSC termogramları a) Erime pikleri, b) kristalizasyon pikleri ve c) Camlı geçiş eğrileri

Tablo 2. DSC analiz sonuçları

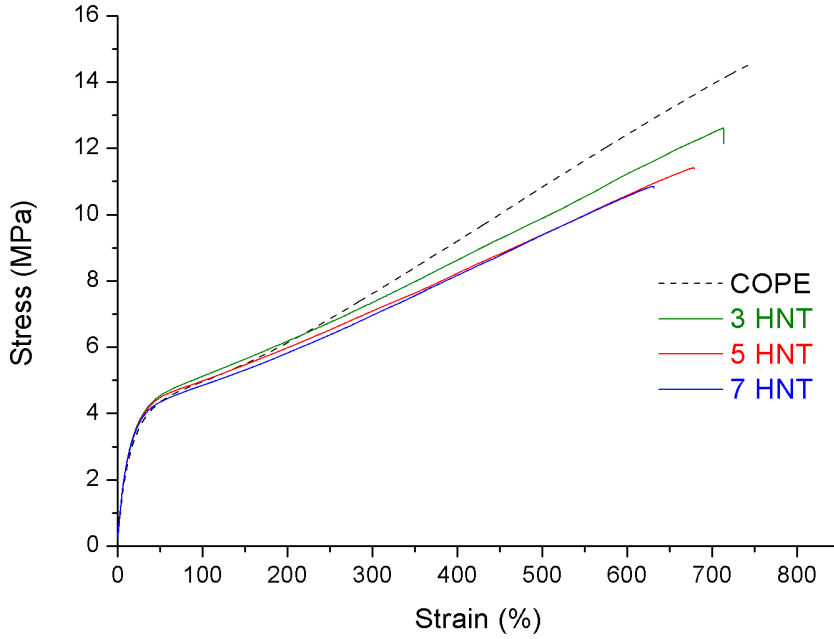
Malzeme	T _g (°C)	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)
COPE	-56,6	156,3	107,9	7,2
3 HNT	-57,5	157,9	115,7	7,1
5 HNT	-56,9	157,9	115,1	6,2
7 HNT	-57,3	157,8	115,4	6,0

3.3. Mekanik Özellikler

Hazırlanan COPE/Org-HNT ve saf COPE'nin oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş çekme testlerine ait gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4'te, çekme testlerine ve sertlik analizlerine ait veriler Tablo 3'te verilmiştir. COPE'nin elastik modül değerleri ve sertlikleri HNT içeriği ile doğru orantılı olarak artış sergilemiştir. HNT takviyesi moleküler hareketleri kısıtlayarak malzemenin deformasyona karşı direncini arttırmış ve saf COPE'ye ait 18,9 MPa değerindeki modül değeri 7 phr Org-HNT kullanımıyla yaklaşık % 55'lik bir artış göstererek 29,2 MPa'a ulaşmıştır [12, 14, 23]. Modüldeki yükselme eğilimi, COPE'nin karbonil grubu ve ester oksijenleriyle, HNT yüzeyindeki silanol grupları arasında kurulan hidrojen bağlarından kaynaklanmış olabilir [9]. Diğer taraftan, kompozitlere ait kopma uzaması ve çekme mukavemeti değerleri HNT miktarı ile ters orantılı olarak azalma sergilemiştir. Bu durum, HNT'in polimer molekül hareketlerini kısıtlaması nedeniyle, polimer moleküllerinin çekme yönünde yönelmesini engellemesi, bununla birlikte özellikle 7 phr HNT kullanılan kompozitte, HNT agregatlarının (Şekil 2c) COPE matris içerisinde gerilim konsantrasyon noktaları yaratması kaynaklı erken kırılmalara neden olmasına bağlanabilir [24, 25]. Kopma uzaması ve çekme mukavemetinde gözlenen azalmalar nedeniyle kompozitlerin çekme tokluk değerlerinde de HNT kullanımıyla azalmalar görülmüştür.

Tablo 3. Saf COPE ve COPE/HNT kompozitlerinin çekme test sonuçları ve serlik değerleri.

Malzeme	E Modül (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Tokluk (Nmm)	Sertlik (Shore A)
COPE	18,9±0,5	14,9±0,8	732,7±27,3	3819,4±162,6	86
3 HNT	28,0±0,5	12,5±0,2	723,0±15,0	3506,0±120,7	87
5 HNT	28,9±0,3	11,3±0,8	689,8±17,2	3118,1±83,9	88
7 HNT	29,2±0,3	10,8±0,1	625,7±15,7	2735,8±83,3	88

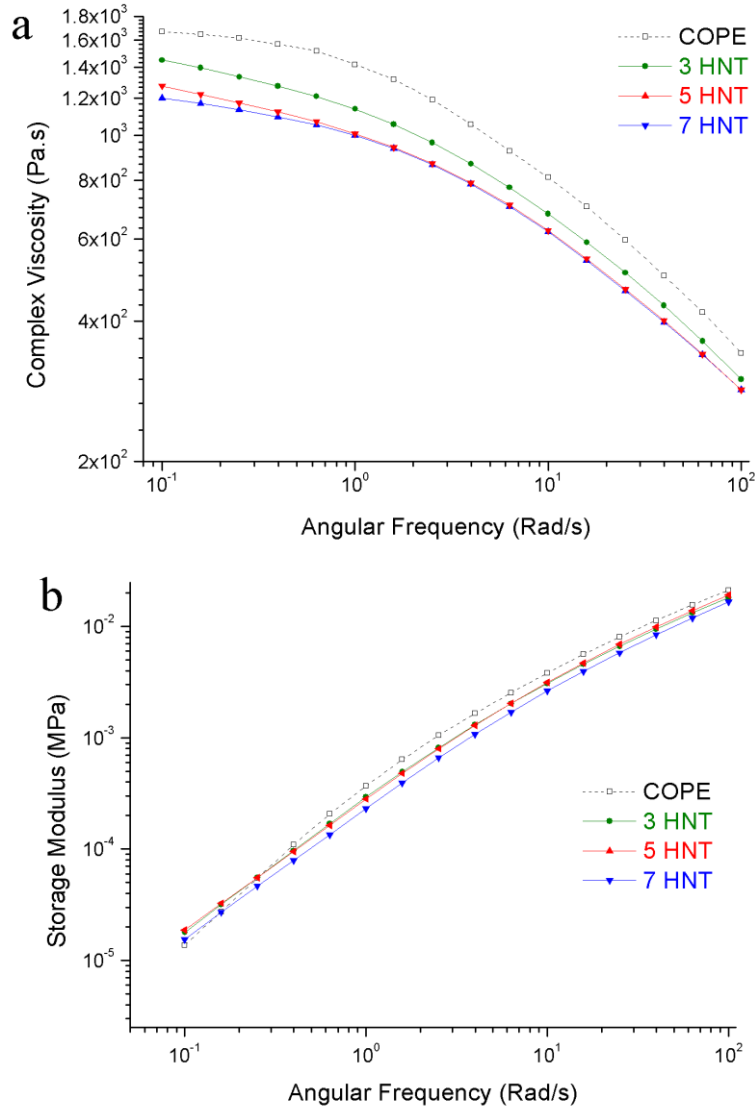
**Şekil 4.** Saf COPE ve COPE/Org-HNT kompozitlerine ait gerilim-gerinim eğrileri.

3.4. Reolojik Özellikler

COPE ve kompozitlerin reolojik özellikleri bir paralel disk reometre ile 180°C'de frekans taraması şeklinde gerçekleştirildi. Kompleks viskozite ve depolama modülünün frekansla değişim grafikleri Şekil 5'te verilmiştir. Saf COPE ve COPE/Org-HNT kompozitlerin artan frekanslarda viskoziteleri azalmış ve akma incilmesi sergilemişlerdir. Bununla birlikte, HNT kullanımı ile COPE polimerinin viskozite değerinde azalma görülmüştür (Şekil 5a). Joshi ve grubunun gerçekleştirdiği bir çalışmada, bu durumu, dolgu ve polimer molekülleri arasındaki etkileşimler nedeniyle, polimer molekülleri arasındaki dolaşıklıkların azalması ve eriyik içerisinde daha fazla serbest hacim oluşması ile açıklamıştır [26]. Durmuş ve grubu ise, kayma deformasyonu sırasında, katı dolguların akma yönünde yönlendirilerek viskoziteyi düşürebileceğini raporlamıştır [27]. COPE içerisindeki HNT'lerin akış yönünde yönlenmesi ve HNT agregatlarının kayma sırasında dağılarak polimer molekülleri arasındaki etkileşimleri azaltması viskozite azalmasına neden olmuş olabilir. Viskozitedeki bu azalma, malzemenin enjeksiyon kalıplama işlemlerinde kalıp gözlerinin daha kolay doldurulmasına yardımcı olabilir ve malzemenin işlenebilirliğine katkıda bulunabilir [28].

Şekil 5b'de depolama modülünün frekansla değişim eğrileri verilmiştir. Yüksek frekanslarda hazırlanan kompozitlerin tamamı daha düşük depolama modülü sergilemiştir. Bu durum, kompleks viskozitede olduğu gibi HNT'lerin eriyik haldeki polimer molekülleri arasındaki etkileşimleri

azalmasından kaynaklanmış olabilir. Diğer taraftan, yüksek frekans değerlerinde dolgunun etkisi görülmekte ve depolama modülü saf COPE'den daha yüksek değerler almaktadır. Bu durum, düşük frekanslarda silika nanotüplerin akış yönünde yönelmeden, COPE içerisinde oluşturduğu ağ yapı sayesinde matrisi takviye etmesinden kaynaklanmış olabilir [1, 24].



Şekil 5. Reolojik analiz grafikleri a) Kompleks viskozite-açısal frekans eğrileri ve b) Depolama modülü-açısal frekans eğrileri.

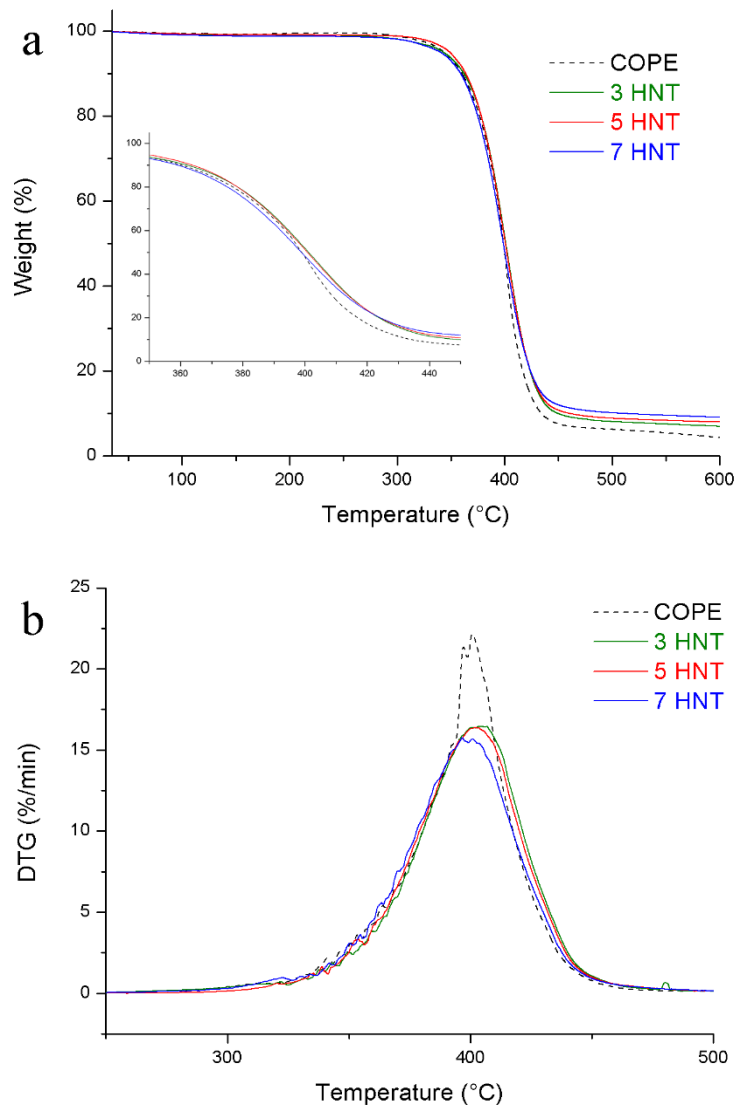
3.5. Termogravimetrik Analiz

Malzemelerin ısı kararlılığı termogravimetrik analiz ile belirlemiştir. Saf COPE ve kompozitlerin TGA termogramları Şekil 6'da ve analize ait sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir. 3 phr ve 5 phr HNT kullanımı ile, COPE'nin başlangıç bozunma sıcaklığı (T_{d10}) $360,5^\circ\text{C}$ 'den sırasıyla $362,1^\circ\text{C}$ ve $364,3^\circ\text{C}$ 'ye yükselmiştir. Bu durum, matris içerisinde göreceli iyi dağılım gösteren HNT'lerin (Şekil 2a ve 2b) ısı bozunma sırasında yanıcı uçucu bileşenlerin uzaklaşmasını engelleyen bariyer gibi davranmasına ve polimer moleküllerin hareketlerini kısıtlamasına bağlanabilir [10, 25]. Bununla birlikte, 7 HNT kompozitinin başlangıç bozunma sıcaklığı saf COPE ile karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklığa kaymıştır. HNT dağılımının istenilen düzeyde gerçekleşmemiş olması (Şekil 2c), nanotüplerin bariyer özelliği göstermesini engellemiş olabilir. Diğer taraftan, kil modifikasyonunda kullanılan alkil amonyum tuzu HNT agregatlarının da katalitik

etkisiyle erken bozunarak, bu kompozitin erken bozunmasına neden olmuş olabilir [29]. HNT'lerin bariyer etkisi, bozunmanın ilerleyen aşamasında (ağırlık kaybı > %50) karbonlaşma arttıktan sonra daha belirgin hale gelmiştir. Bütün kompozitler bu aşamadan sonra daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya devam etmiş ve daha yüksek kalıntılar oluşturmuştur.

Tablo 4. TGA analizi sonuçları.

Malzeme	Td ₁₀ (°C)	Td ₅₀ (°C)	% Kalıntı 600°C'de	Maks. Deg. Hızı %/dk (Pik maks. Sıcaklığı (°C))
COPE	360,5	399,0	6,2	22,2 (400,9)
3 HNT	362,1	401,6	8,1	16,5 (404,4)
5 HNT	364,3	400,7	8,9	16,4 (402,0)
7 HNT	358,8	398,6	10,2	15,8 (396,7)



Şekil 6. Saf COPE ve COPE/Org-HNT kompozitlerine ait TGA termogramları a) TG eğrileri ve b) DTG eğrileri.

Şekil 6b'de türevsel bozunma eğrileri (DTG) incelendiğinde, HNT içeren kompozitlerin tamamı saf COPE'ye göre daha düşük bozunma hızları göstermiştir. Saf COPE'nin maksimum bozunma hızı

22,2 %/dk iken, 3 phr ve 5 phr HNT kullanıldığında sırasıyla 16,5 %/dk ve 16,4 %/dk değerlerine düşmüş ve maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık ise 400,9°C'den 404,4°C ve 402°C'ye yükselmiştir. Bu kompozitlerde, maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklardaki bozunma hızlarının yaklaşık % 25 azalması, pik maksimum sıcaklıklarının artması ve yüksek kalıntı miktarları ısıl kararlılığın geliştiğinin göstergesidir ve nanotüplerin matris içindeki homojen dağılımına (Şekil 2a ve 2b) dayandırılabilir. Diğer yandan, 7 HNT kompoziti nispeten daha düşük bozunma hızı (15,8 %/dk) sergilese de, bu kompozitin ağırlığının % 10'unu kaybettiği sıcaklık, saf COPE ve diğer kompozitlere göre daha düşük bulunmuştur (Tablo 4). Bu nedenle, 3 HNT ve 5 HNT nanokompozitlerin daha yüksek ısıl kararlılık sağladıkları söylenebilir. Bu gelişmiş ısıl kararlılık, 3 ve 5 phr Org-HNT kullanıldığında, nanotüplerin, matris içinde daha homojen bir dağılım sergilemesine ve polimerle etkileşen dolgu yüzey alanının genişlemesi kaynaklı polimer-dolgu arasında oluşan maksimum etkileşimlere bağlanabilir. Bu yüksek etkileşimler ise, polimer zincirlerinin moleküler hareketlerini kısıtlayarak bozunan ürünlerinin difüzyonunu zorlaştırarak bozunmayı yavaşlatmış olabilir [15, 30].

4. Sonuçlar

Gerçekleştirilen çalışma kapsamında, COPE termoplastik elastomeri Org-HNT nano dolgusu ile takviye edilerek ısıl ve mekanik özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Morfolojik analizler, 5 phr dolgulama derecesine kadar nanotüplerin polimer matris içerisinde iyi bir dağılım sergilediğini ancak 7 phr yükleme yapıldığında dolguların agregatlar halinde dağıldığını göstermiştir. Üretilen kompozitlerin elastik modül ve sertlik değerleri içerdikleri nanotüp oranıyla doğru orantılı olarak artmış ve matris dolgu tarafından takviye edilmiştir. Nanodolguların polimer molekül hareketlerini kısıtlaması COPE polimerinin erime sıcaklığında artışlar sağlamıştır. Diğer taraftan Org-HNT'lerin polimerin kristalizasyonunda nükleasyon ajanı etkisi gösterdiği ve kristalizasyon sıcaklığını yaklaşık 8°C arttırdığı bulunmuştur. Nanotüplerin iyi dağılım sergilediği 3 HNT ve 5 HNT kompozitlerinde başlangıç bozunma sıcaklıkları saf COPE ile karşılaştırıldığında artmış ve bütün kompozisyonlarda maksimum bozunma hızları azalmıştır. Reolojik analizler, HNT kullanıldığında COPE polimerinin viskozitesinin azaldığını ve bu durumun özellikle polimerin enjeksiyonla kalıplanması işleminde bir avantaj sağlayabileceğini göstermiştir.

Kaynaklar

- [1]. Bae J., Lee S., Kim B. C., Cho H. H., Chae D. W., "Polyester-based thermoplastic elastomer/MWNT composites: Rheological, thermal, and electrical properties", *Fibers and Polymers*, 2013, 14 (5): 729-735.
- [2]. Praharaj Bhatnagar M., Mahanwar P., "Investigating the compatibility of thermoplastic polyester elastomer/high-density polyethylene blends and its effect on the horizontal flame propagation", *Plastics, Rubber and Composites*, 2020, 49 (2): 66-78.
- [3]. Gryshchuk O., "Commercial Condensation and Addition Thermoplastic Elastomers: Composition, Properties, and Applications", *Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers*, 2005: 489-519.
- [4]. Ekrem M., "Hekzagonal Bor Nitrür Nanoplate-Nano Ag/Epoksi Kompozitler: Üretimi, Mekanik ve Termal Özellikleri", *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 2019, 6 (3): 585-593.
- [5]. Subaşı A., Zurnaci M., Kahyaoğlu A., DEMİR E., "Polyester/Grafen Kompozitlerin Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi", *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 2017, 4 (3): 472-481.
- [6]. Alosime E. M., Edwards G. A., Martin D. J., "Structure-property relationships in copolyester elastomer-layered silicate nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132 (13): 41742.

- [7]. Arman N., Tekay E., Şen S., "Preparation of high-strength SEBS nanocomposites reinforced with halloysite nanotube: Effect of SEBS-g-MA compatibilizer", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2019: 0892705719895055.
- [8]. Guo B., Zou Q., Lei Y., Jia D., "Structure and performance of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites", *Polymer journal*, 2009, 41 (10): 835-842.
- [9]. Liu M., Zhang Y., Zhou C., "Nanocomposites of halloysite and polylactide", *Applied Clay Science*, 2013, 75: 52-59.
- [10]. Ismail H., Pasbakhsh P., Fauzi M. A., Bakar A. A., "Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites", *Polymer Testing*, 2008, 27 (7): 841-850.
- [11]. Pandey N., Tewari C., Dhali S., Bohra B. S., Rana S., Mehta S., Sahoo N. G., "Effect of graphene oxide on the mechanical and thermal properties of graphene oxide/hyrel nanocomposites", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2019, 0892705719838010.
- [12]. Tekay E., "Preparation of tough, high modulus, and creep-resistant PS/SIS/halloysite blend nanocomposites", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2020, 0892705720930777.
- [13]. Wegner G., Fujii T., Meyer W., Lieser G., "Structure and properties of segmented polyether-esters. II. Crystallization behavior of polyether-esters with random distribution of hard segment length", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, 1978, 74 (1): 295-316.
- [14]. Tekay E., Nugay N., Nugay T., Şen S., "Revolution/rotation-type mixing-assisted masterbatch process for polypropylene-based high-impact ternary nanocomposites", *Polymer Composites*, 2019, 40 (1): 24-36.
- [15]. Şen S., Gündem H.B., Ortaç B., "Property enhancement in unsaturated polyester nanocomposites by using a reactive intercalant for clay modification", *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(6): 3247-3254.
- [16]. Şen S., "Effect of both silane-grafted and ion-exchanged organophilic clay in structural, thermal, and mechanical properties of unsaturated polyester nanocomposites", *Polymer Composites*, 2010, 31(3): 482-490.
- [17]. George G., Selvakumar M., Mahendran A., Anandhan S., "Structure–property relationship of halloysite nanotubes/ethylene–vinyl acetate–carbon monoxide terpolymer nanocomposites", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2017, 30(1): 121-140.
- [18]. Bidsorkhi H. C., Adelnia H., Pour R. H., Soheilmoghaddam M., "Preparation and characterization of ethylene-vinyl acetate/halloysite nanotube nanocomposites", *Journal of Materials Science*, 2015, 50 (8): 3237-3245.
- [19]. Lee K. S., Chang Y. W., "Thermal, mechanical, and rheological properties of poly (ϵ -caprolactone)/halloysite nanotube nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128 (5): 2807-2816.
- [20]. Lecouvet B., Gutierrez J., Sclavons M., Bailly C., "Structure–property relationships in polyamide 12/halloysite nanotube nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96 (2): 226-235.
- [21]. Lucas-Freile A. d., Sancho-Querol S., Yáñez-Pacios A. J., Marín-Perales L., Martín-Martínez J. M., "Blends of ethylene-co-vinyl acetate and poly (3-hydroxybutyrate) with adhesion property", *Express Polymer Letters*, 2018, 12(7): 600-615.
- [22]. Kaygusuz I., Kaynak C., "Influences of halloysite nanotubes on crystallisation behaviour of polylactide", *Plastics, Rubber and Composites*, 2015, 44 (2): 41-49.
- [23]. Doğu S., Tekay E., Şen S., "Effects of EVA-g-MA and EVACO compatibilizers/tougheners on morphological and mechanical properties of PP/EVA/HNT blend polymer nanocomposites", *Journal of Composite Materials*, 2020, 54 (16): 2195-2215.
- [24]. Sharma S., Singh A. A., Majumdar A., Butola B. S., "Harnessing the ductility of polylactic acid/halloysite nanocomposites by synergistic effects of impact modifier and plasticiser", *Composites Part B: Engineering*, 2020, 188: 107845.

- [25]. Polanský R., Kadlec P., Slepíčka P., Kolská Z., Švorčík V., "Testing the applicability of LDPE/HNT composites for cable core insulation", *Polymer Testing*, 2019, 78: 105993.
- [26]. Joshi M., Butola B. S., Simon G., Kukaleva N., "Rheological and viscoelastic behavior of HDPE/octamethyl-POSS nanocomposites", *Macromolecules*, 2006, 39 (5): 1839-1849.
- [27]. Durmus A., Alanalp M. B., Aydin I., "Investigation of rheological behaviors of polyolefin blend type thermoplastic elastomers for quantifying microstructure-property relationships", *Korea-Australia Rheology Journal*, 2019, 31 (2): 97-110.
- [28]. Sanchez-Solis A., Garcia-Rejon A., Manero O., "Production of nanocomposites of PET-montmorillonite clay by an extrusion process", *Macromolecular Symposia* 2003, 192: 281-292.
- [29]. Lecouvet B., Sclavons M., Bourbigot S., Devaux J., Bailly C., "Water-assisted extrusion as a novel processing route to prepare polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites: structure and properties", *Polymer*, 2011, 52 (19): 4284-4295.
- [30]. Leszczyńska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J., "Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement", *Thermochimica acta*, 2007, 453 (2): 75-96.