KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ NESİL HİBRİT NANOPARÇACIKLAR İLE UYUMLAŞTIRILMIŞ PTPE/PA6 KARIŞIMLARININ MEKANİK, ISIL, REOLOJİK VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

AYŞEGÜL UZUNER

KOCAELİ 2020

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ NESİL HİBRİT NANOPARÇACIKLAR İLE UYUMLAŞTIRILMIŞ PTPE/PA6 KARIŞIMLARININ MEKANİK, ISIL, REOLOJİK VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

AYŞEGÜL UZUNER

Doç.Dr. Mehmet KODAL		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Prof.Dr. Güralp ÖZKOÇ		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Doç.Dr. Mehmet DOĞAN		
Jüri Üyesi,	**Erciyes Üniversitesi**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 28.07.2020

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Termoplastik elastomerler (TPE), keşfedildiklerinden beri hem akademik hem de endüstriyel alanda birçok çalışmanın meydana getirilmesine ve hızla yeni ürünler üretilip, bu ürünlerin ticarileştirilmesine ışık tutmuştur. Fiyat–performans oranı, hafiflik, yüksek mekanik özellikler ve termoplastikler gibi kolay işlenebilmeleri gibi muazzam özellikleri sayesinde bu malzemeler günümüzde önemli malzemeler arasındadır. Poliester termoplastik elastomerler (PTPE), TPE'lerin en önemli türlerinden birisini oluşturmaktadır. PTPE'ler yüksek sıcaklıklarda yüksek çekme dayanımı göstermelerine rağmen düşük kalıcı deformasyon, düşük kimyasal direnç, düşük yağ dayanımı ve düşük ısıl kararlılık sergilemektedirler. Literatürde, TPE'lerin bu dezavantajlarını ortadan kaldırmak için yüksek erime sıcaklığına sahip PA6 gibi mühendislik plastikleri ile harmanları hazırlanmaktadır.

Polimer karışımları, iki veya daha fazla polimerik malzemenin birbiri ile aralarında kimyasal bir tepkime oluşmadan mekanik ve fiziksel yöntemlerle karıştırılması ile elde edilir. Ekonomik olması, iyi performans özellikleri göstermesi, polimerlerin mekaniksel özelliklerinin değişmeden geliştirilmesi ve bu sayede ticari olarak avantaj sağlaması ile popüler bir konumdadır. Bununla birlikte, polimer harmanlarının çoğunluğu, bileşenlerinin birbirine termodinamik olarak karışamaz karakterde olmalarından dolayı çoklu faz davranışı sergilerler. Çok fazlı polimer harmanlarından beklenen performansın alınması ancak kararlı bir morfolojinin yanı sıra fazlar arası etkileşimin veya bir diğer değişle arayüzey yapışmasının yüksek olması ile elde edilebilir ve bu da ancak uyumlaştırıcılar kullanılarak sağlanabilir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, termodinamik olarak birbirleriyle uyumlu davranış sergilemeyen PTPE/PA6 sistemlerinin uyumlaştırılmasına epoksi–POSS temelli uyumlaştırıcıların etkinliği araştırılmış ve ayrıca POSS'ların reaktif gruplarının karışımların uyumlaştırılmasına etkisini anlamak için reaktif olmayan bir POSS türü de kullanılmıştır. PTPE/PA6 karışımlarının arayüzey etkileşiminin arttırılmasının amaçlanmasının yanı sıra, POSS'lar ile uyumlaştırma sonrası sürekli fazı PTPE olan sistemde, PTPE'nin yüksek sıcaklık uygulamalarında ısıl kararlılığının ve yağ dayanımının arttırılması da hedeflenmiştir.

Öncelikle yüksek lisansa adım atıp, kendisiyle tanıştığım andan itibaren hayatımdaki en saygı duyduğum ve en değer verdiğim insanlardan biri haline gelen, muazzam bilgi birikimiyle, sabrıyla, hiç tükenmeyen muhteşem enerjisi ve güler yüzüyle her zaman bana destek olup, maneviyatını hep yanımda hissettiren, tez sürecim boyunca benimle özenle ilgilenen, her problemimde yanına koştuğum çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Mehmet Kodal'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca lisans hayatımdan bu yana dersime girdiği andan itibaren hep idol edindiğim, bilgi ve tecrübeleriyle kararlarıma ışık tutan, kendisiyle çalışma fırsatına sahip olduğum için çok şanslı hissettiğim, hiçbir zaman desteğiyle, tecrübeleriyle yardımlarını eksik etmeyen ve güler yüzüyle yanımda olan çok değerli hocam Prof. Dr. Güralp Özkoç'a çok teşekkür ederim.

Kimya Mühendisliği ve Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'ndaki tüm hocalarıma verdikleri destek ve yüksek lisans tez çalışmam boyunca gösterdikleri anlayış için çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca karşılaştığım her zorlukta yanımda olan, bilgisiyle, tecrübesiyle, dostluğuyla hep yolumu aydınlatan, laboratuvara geldiğim andan itibaren adapte olmamı özellikle ona borçlu olduğum değerli arkadaşım Nazlı Yazıcı'ya, tez çalışmalarımı yürütürken yardımlarını esirgemeyen, benimle birlikte koşuşturan değerli arkadaşım Merve Ün'e, ayrıca çalışmalarımın çeşitli kısımlarında hep yanımda olan değerli arkadaşlarım; Cansu Usluel, Hülya Sema Köker, Özden Beste Koçoğlu, Hürol Koçoğlu, Gizem Urtekin, Sena Ezgi Selçuk, Özge İnan, Merve Metin, Lale Acar ve Kocaeli Üniversitesi Polimer Laboratuvarında bulunan bütün arkadaşlarıma dostlukları için çok teşekkür ederim.

Dünyalara değişmeyeceğim, her zaman desteklerini, sevgilerini ve güvenlerini arkamda hissettiğim, yeri geldiğinde deli dolu neşemi yeri geldiğinde de kahrımı çeken ve bu konuma gelmemi sağlayan canım babam Ali Uzuner'e, canım annem Nuran Uzuner'e, canım kardeşlerim Mustafa Kenan ve Ela Uzuner'e ve ailemin bir parçası olan canım dostlarıma hayatımda oldukları için sonsuz teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olup, beni mutlu etmeyi başaran, yüzümdeki gülücüğün sebebi olan, başarılarımı destekleyen ve hep ufkumu genişletmemi sağlayan, duyduğu güvenle, sabırla ve o güzel sevgisiyle çok şanslı hissettiren canım nişanlım Hasan Selim Demir'e varlığı için sonsuz teşekkür ederim.

Temmuz – 2020 Ayşegül UZUNER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER iii
ŞEKİLLER DİZİNİ v
TABLOLAR DİZİNİ x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xi
ÖZET xiii
ABSTRACT xiv
GİRİŞ 1
1. TEORİK BİLGİLER 5
1.1. Termoplastik Elastomerler (TPE) 5
1.1.1. Termoplastik elastomerlerin kimyasal yapısı 6
1.1.2. Termoplastik elastomerlerin sınıflandırılması 7
1.1.2.1. Stirenik termoplastik elastomerler 10
1.1.2.2. Çok bloklu kopolimer termoplastik elastomerler 10
1.1.2.3. Sert polimer–elastomer kombinasyonlu termoplastik elastomerler 11
1.1.3. Termoplastik poliester blok kopolimerler 12
1.2. Poliamitler (PA) 13
1.2.1. Poliamit 6 (PA6) 16
1.3. Polimer Harmanları 19
1.4. Uyumlaştırma 22
1.4.1. Kopolimer ilavesi ile uyumlaştırma 23
1.4.2. Reaktif uyumlaştırma 25
1.4.3. Nanoparçacık ilavesi ile uyumlaştırma 26
1.5. Polihedral Oligomerik Silseskuioksan (POSS) 27
1.6. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri 30
1.6.1. Numune üretiminde kullanılan teknikler 31
1.6.1.1. Ekstrüzyon 31
1.6.1.2. Enjeksiyonlu kalıplama 33
1.6.2. Karakterizasyon yöntemleri 35
1.6.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 35
1.6.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA) 38
1.6.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 41
1.6.2.4. Dinamik mekanik analiz (DMA) 43
1.6.2.5. Çekme testi 45
1.6.2.6. Darbe testi 48
1.6.2.7. Reoloji 50
1.6.2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 52
1.6.2.9. Yağ dayanımı 54
1.6.2.10. Eriyik harmanlama sırasında dikey kuvvet ölçümü 55
2. LİTERATÜR TARAMASI 56
2.1. Tez Çalışmasının Özgünlüğü ve Literatüre Yapacağı Katkılar 62
3. MALZEMELER, YÖNTEM VE DENEYSEL TASARIM 65

3.1. Malzemeler 65
3.2. Yöntem 66
3.2.1. Deneysel tasarım 66
3.2.1.1. Harmanların hazırlanması 67
3.2.2. Karakterizasyon 68
3.2.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 68
3.2.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA) 69
3.2.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 69
3.2.2.4. Dinamik mekanik analiz (DMA) 69
3.2.2.5. Çekme testi 69
3.2.2.6. Darbe testi 69
3.2.2.7. Reoloji 70
3.2.2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 70
3.2.2.9. Yağ dayanımı 70
3.2.2.10. Dikey kuvvet ölçümleri 70
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 71
4.1. Dikey Kuvvet Ölçümleri ile Akış Özelliklerinin Belirlenmesi 71
4.2. Reoloji Testi Sonuçları 76
4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Testi Sonuçları 96
4.4. Olası Reaksiyon Mekanizmaları 108
4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları 112
4.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Testi Sonuçları 116
4.7. Termogravimetrik Analiz (TGA) Testi Sonuçları 119
4.8. Çekme Testi Sonuçları 123
4.9. Izod Darbe Dayanımı Testi Sonuçları 132
4.10. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Testi Sonuçları 133
4.11. Yağ Dayanımı Testi Sonuçları 142
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 145
KAYNAKLAR 149
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 169
ÖZGEÇMİŞ 170

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Termoplastik elastomerlerin faz yapısı 6
Şekil 1.2. Sıcaklığa bağlı kimyasal ve fiziksel değişimlerin gösterimi 7
Şekil 1.3. TPE'lerin sınıflandırılması 8
Şekil 1.4. Ticari bir kopoliesterin kimyasal yapısı (a=16–40, x=10–50, b=16–40) 8
Şekil 1.5. Ticari stirenik blok kopolimer TPE'lerin kimyasal yapısı; a) Polibütadien, b) Poliizopren, c) Poli(etilen–bütilen) 9
Şekil 1.6. Ticari termoplastik poliüretanların kimyasal yapısı 9
Şekil 1.7. Sert yapıdaki polistiren ve esnek elastomer birimlerinin gösterildiği stirenik TPE malzeme morfolojisi 10
Şekil 1.8. Çoklu blok kopolimer TPE morfolojisi 11
Şekil 1.9. Sert polimer–elastomer karışımı morfolojik yapısı 12
Şekil 1.10. Poliamit 6'nın kimyasal yapısı 17
Şekil 1.11. ε–Kaprolaktam'dan PA6 sentezi 18
Şekil 1.12. A/B arayüzeyinde A–B kopolimerinin olası lokalizasyonu. Bir arayüzeyde zincirlerin lokalizasyonu, a) diblok kopolimerler, b) aşılanmış zincirler, c) triblok kopolimerler, d) çoklu aşılanmış zincirler, e) rastgele kopolimer 24
Şekil 1.13. Reaktif kopolimer ve işleme sırasında oluşan kopolimer çeşitleri 25
Şekil 1.14. POSS moleküllerinin genel kimyasal yapısı 27
Şekil 1.15. POSS moleküllerinin çeşitli kafes yapıları 28
Şekil 1.16. POSS topaklarının çapraz bağlayıcılar gibi hareketi 30
Şekil 1.17. Profil ekstrüzyon proses şematik gösterimi 31
Şekil 1.18. Ekstrüder proses şeması 32
Şekil 1.19. Eş ve zıt yönlü dönen vidalar 33
Şekil 1.20. Enjeksiyon cihazının bölümleri 34
Şekil 1.21. Enjeksiyon kalıplama işleminin basitleştirilmiş şeması 35
Şekil 1.22. DSC cihazının şematik gösterimi 36
Şekil 1.23. DSC termogramı 37
Şekil 1.24. TGA cihazının bölümleri 39
Şekil 1.25. TGA'da numunenin fırın içerisindeki terazi üzerine yerleştirilmiş görseli 40
Şekil 1.26. a) TGA termogramı b) DTGA termogramı 40
Şekil 1.27. FTIR Spektroskopisinin çalışma şeması 42
Şekil 1.28. DMA testinde örnek malzemeye uygulanan sinüsoidal kuvvet ve malzemenin tepkisi 43
Şekil 1.29. DMA'nın çalışma prensibi 44
Şekil 1.30. Çekme test cihazının şematik gösterimi 45
Şekil 1.31. Çekme testi sonrası elde edilen gerilim–gerinim eğrisi 46
Şekil 1.32. Darbe test cihazının şematik çizimi; (a) Hareketli sarkaç ve örnek konumu, (b) Charpy testi, (c) Izod testi 48

Şekil 1.33. Farklı sarkaç türü darbe testlerinde, malzemenin yerleştirilme konumları; (a) Charpy darbe testi, (b) Izod darbe testi 49
Şekil 1.34. Paralel plaka arasına yerleştirilmiş örneğin reometre cihazındaki görünümü 51
Şekil 1.35. SEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi 53
Şekil 1.36. Deney düzeneği 54
Şekil 3.1. Tez kapsamında kullanılmış olan Xplore model mikro–harmanlayıcı ve mikro–enjeksiyon kalıplama cihazının çalışma prensibi 68
Şekil 4.1. Saf PTPE, PTPE/PA6 90/10 ve PTPE/PA6 70/30 karışımlarının dikey kuvvet değerlerinde meydana gelen değişimler 71
Şekil 4.2. 90/10 PTPE/PA6 ve kütlece %0,5 oranında POSS içeren karışımlarının dikey kuvvet değerlerinde meydana gelen değişimler 73
Şekil 4.3. 90/10 PTPE/PA6 ve kütlece %2 oranında POSS içeren karışımlarının dikey kuvvet değerlerinde meydana gelen değişimler 74
Şekil 4.4. 70/30 PTPE/PA6 ve kütlece %0,5 oranında POSS içeren karışımlarının dikey kuvvet değerlerinde meydana gelen değişimler 75
Şekil 4.5. 70/30 PTPE/PA6 ve kütlece %2 oranında POSS içeren karışımlarının dikey kuvvet değerlerinde meydana gelen değişimler 75
Şekil 4.6. Saf PTPE, saf PA6'nın açısal frekansa karşılık gelen kompleks viskozite değerlerimde meydana gelen değişimler 77
Şekil 4.7. Saf PTPE, saf PA6'nın açısal frekansa karşı depo ve kayıp modülünde meydana gelen değişiklikler 77
Şekil 4.8. Saf PTPE, saf PA6, 90/10 PTPE/PA6 ve 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşılık gelen kompleks viskozite değerlerinde meydana gelen değişimler 78
Şekil 4.9. Saf PTPE, saf PA6, 90/10 PTPE/PA6 ve 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşılık gelen depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler 79
Şekil 4.10. Saf PTPE, saf PA6, 90/10 PTPE/PA6 ve 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşılık gelen kayıp modülü değerlerinde meydana gelen değişimler 80
Şekil 4.11. 90/10 PTPE/PA6 karışımının açısal frekansla depo ve kayıp modülünde meydana gelen değişimler 81
Şekil 4.12. 70/30 PTPE/PA6 karışımının açısal frekansla depo ve kayıp modülünde meydana gelen değişimler 82
Şekil 4.13. %0,5 POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı kompleks viskozite değerlerinde meydana gelen değişimler 83
Şekil 4.14. %2 POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı kompleks viskozite değerlerinde meydana gelen değişimler 84

Şekil 4.15. %0,5 POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler 85
Şekil 4.16. %2 POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler 86
Şekil 4.17. %0,5 POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı kayıp modülü değerlerinde meydana gelen değişimler 86
Şekil 4.18. %2 POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı kayıp modülü değerlerinde meydana gelen değişimler 87
Şekil 4.19. %0,5 POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarında açısal frekansla depo modülü ve kayıp modülde meydana gelen değişimler a) MoEpPOSS, b) OPOSS, c) TriEpPOSS, d) MuEpPOSS 89
Şekil 4.20. %2 POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarında açısal frekansla depo modülü ve kayıp modülde meydana gelen değişimler a) MoEpPOSS, b) OPOSS, c) TriEpPOSS, d) MuEpPOSS 89
Şekil 4.21. %0,5 POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı kompleks değerlerinde meydana gelen değişimle 90
Şekil 4.22. %2 POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı kompleks değerlerinde meydana gelen değişimle 91
Şekil 4.23. %0,5 POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler 92
Şekil 4.24. %2 POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler 93
Şekil 4.25. %0,5 POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı kayıp modül değerlerinde meydana gelen değişimler 93
Şekil 4.26. %2 POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı kayıp modül değerlerinde meydana gelen değişimler 94
Şekil 4.27. %0,5 POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarında açısal frekansla depo modülü ve kayıp modülde meydana gelen değişimler a) MoEpPOSS, b) OPOSS, c) TriEpPOSS, d) MuEpPOSS 95
Şekil 4.28. %2 POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarında açısal frekansla depo modülü ve kayıp modülde meydana gelen değişimler a) MoEpPOSS, b) OPOSS, c) TriEpPOSS, d) MuEpPOSS 96
Şekil 4.29. Saf PA6 ve saf PTPE'ye ait FTIR spekturumları 97
Şekil 4.30. OPOSS, MoEpPOSS, TriEpPOSS ve MuEpPOSS'a ait FTIR spektraları 98

Şekil 4.31. Saf PTPE, saf PA6, 70/30 PTPE/PA6 ve kütlece %0,5 POSS içeren PTPE/PA6 karışımlarına ait FTIR spektraları 100
Şekil 4.32. Saf PTPE, saf PA6, 70/30 PTPE/PA6 ve kütlece %2 POSS içeren PTPE/PA6 karışımlarına ait FTIR spektraları 101
Şekil 4.33. Saf PA6, OPOSS ve kütlece %10 OPOSS içeren PA6 karışımına ait FTIR spektraları 102
Şekil 4.34. Saf PA6, MoEpPOSS ve kütlece %10 MoEpPOSS içeren PA6 karışımına ait FTIR spektraları 103
Şekil 4.35. Saf PA6, TriEpPOSS ve kütlece %10 TriEpPOSS içeren PA6 karışımına ait FTIR spektraları 104
Şekil 4.36. Saf PA6, MuEpPOSS ve kütlece %10 MuEpPOSS içeren PA6 karışımına ait FTIR spektraları 104
Şekil 4.37. Kütlece %10 MuEpPOSS içeren PA6 model karışımına ait ekstrüzyon görüntüsü 105
Şekil 4.38. Saf PTPE, OPOSS ve kütlece %10 OPOSS içeren PTPE karışımına ait FTIR spektraları 106
Şekil 4.39. Saf PTPE, MoEpPOSS ve kütlece %10 MoEpPOSS içeren PTPE karışımına ait FTIR spektraları 106
Şekil 4.40. Saf PTPE, TriEpPOSS ve kütlece %10 TriEpPOSS içeren PTPE karışımına ait FTIR spektraları 107
Şekil 4.41. Saf PTPE, MuEpPOSS ve kütlece %10 MuEpPOSS içeren PTPE karışımına ait FTIR spektraları 107
Şekil 4.42. Saf PTPE, saf PA6, 70/30 PTPE/PA6 ve kütlece %10 POSS içeren PTPE/PA6 karışımlarına ait FTIR spektraları 108
Şekil 4.43. MoEpPOSS ile PTPE ve/veya PA6 arasındaki olası reaksiyonlar 110
Şekil 4.44. TriEpPOSS ile PTPE ve/veya PA6 arasındaki olası reaksiyonlar 110
Şekil 4.45. MuEpPOSS ile PTPE ve/veya PA6 arasındaki olası reaksiyonlar 111
Şekil 4.46. PTPE, PA6, 90/10 PTPE/PA6 ve 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının SEM görüntüleri (büyütme oranı x1000, ölçek: 10 μm) 112
Şekil 4.47. Kütlece %2 OPOSS ve MoEpPOSS içeren PTPE/PA6 sistemlerinin SEM görüntüleri (büyütme oranı x1000, ölçek: 10 μm) 113
Şekil 4.48. Kütlece %2 TriEpPOSS ve MuEpPOSS içeren PTPE/PA6 sistemlerinin SEM görüntüleri (büyütme oranı x1000, ölçek: 10 μm) 114
Şekil 4.49. Saf PTPE ve saf PA6'nın TGA eğrisi 120
Şekil 4.50. 90/10 PTPE/PA6 ve kütlece %0,5 oranında POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının TGA eğrileri 120
Şekil 4.51. 90/10 PTPE/PA6 ve kütlece %2 oranında POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının TGA eğrileri 121
Şekil 4.52. 70/30 PTPE/PA6 ve kütlece %0,5 oranında POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının TGA eğrileri 121
Şekil 4.53. 70/30 PTPE/PA6 ve kütlece %2 oranında POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının TGA eğrileri 122

Şekil 4.54. Saf PTPE ve farklı oranlarda PA6 içeren PTPE/PA6 karışımlarının çekme dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler 124
Şekil 4.55. Saf PTPE ve farklı oranlarda PA6 içeren PTPE/PA6 karışımlarının kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler 124
Şekil 4.56. Saf PTPE ve farklı oranlarda PA6 içeren PTPE/PA6 karışımlarının Young modülünde meydana gelen değişimler 125
Şekil 4.57. POSS türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının çekme dayanımında meydana gelen değişimler 127
Şekil 4.58. POSS türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının çekme dayanımında meydana gelen değişimler 128
Şekil 4.59. POSS türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının kopmada yüze uzama değerlerinde meydana gelen değişimler 129
Şekil 4.60. POSS türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının kopmada yüze uzama değerlerinde meydana gelen değişimler 129
Şekil 4.61. POSS türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler 130
Şekil 4.62. POSS türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler 131
Şekil 4.63. Saf PA6'ya ait depo modülü (E'), kayıp modülü (E") ve kayıp faktör (tanδ) değerlerinin sıcaklıkla değişimi 133
Şekil 4.64. Saf PTPE'ye ait depo modülü (E'), kayıp modülü (E") ve kayıp faktör (tanδ) değerlerinin sıcaklıkla değişimi 134
Şekil 4.65. Saf PTPE ve PTPE/PA6 karışımlarının kayıp faktör (tanδ) değerlerinin sıcaklıkla değişimi 135
Şekil 4.66. Saf PTPE ve PTPE/PA6 karışımlarının depo modülü (E') değerlerinin sıcaklıkla değişimi 136
Şekil 4.67. %0,5 yükleme oranında POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının tanδ değerlerinin sıcaklıkla değişimi 137
Şekil 4.68. %2 yükleme oranında POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının tanδ değerlerinin sıcaklıkla değişimi 138
Şekil 4.69. %0,5 yükleme oranında POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının tanδ değerlerinin sıcaklıkla değişimi 138
Şekil 4.70. %2 yükleme oranında POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının tanδ değerlerinin sıcaklıkla değişimi 139
Şekil 4.71. %0,5 yükleme oranında POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının depo modülü değerlerinin sıcaklıkla değişimi 140
Şekil 4.72. %2 yükleme oranında POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının depo modülü değerlerinin sıcaklıkla değişimi 141
Şekil 4.73. %0,5 yükleme oranında POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının depo modülü değerlerinin sıcaklıkla değişimi 141
Şekil 4.74. %2 yükleme oranında POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının depo modülü değerlerinin sıcaklıkla değişimi 142

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Bazı poliamit türlerinin kimyasal yapıları ve erime sıcaklıkları 15
Tablo 3.1. Çalışmalarda kullanılan başlıca malzemeler 65
Tablo 3.2. Değişkenler ve seviyeleri 67
Tablo 4.1. Saf PA6 ve saf PTPE için FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri 98
Tablo 4.2. OPOSS, MoEpPOSS, TriEpPOSS ve MuEpPOSS için FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri 99
Tablo 4.3. Dağılan faz olan PA6'nın PTPE içerisindeki ortalama tanecik boyutu 115
Tablo 4.4. Saf PTPE, PA6, 90/10 PTPE/PA6 ve POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının DSC analiz sonuçları 118
Tablo 4.5. Saf PTPE, PA6, 70/30 PTPE/PA6 ve POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının DSC analiz sonuçları 118
Tablo 4.6. Saf PTPE, saf PA6 ve POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının TGA sonuçları 122
Tablo 4.7. Saf PTPE, saf PA6 ve POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının TGA sonuçları 123
Tablo 4.8. Saf PTPE, saf PA6, 90/10 PTPE/PA6 ve POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının mekanik özellikleri 131
Tablo 4.9. Örneklerin şişme derecesi değerleri 142

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A_0 : Test öncesi numunenin kesit alanı, (mm^2)
a : Malzemedeki çentik derinliği
B : Malzeme kalınlığı
E’ : Depo modülü, (Pa)
E’’ : Kayıp modülü, (Pa)
E_{ab} : Absorbe edilen enerji
F : Kuvvet, (N)
G’ : Depo modülü, (Pa)
G’’ : Kayıp modülü, (Pa)
I_S : Örnek ışık yoğunluğu, (cd)
I_R : Referans ışık yoğunluğu, (cd)
L_0 : Başlangıç boyu, (mm)
L : Uzama sırasında meydana gelen uzunluk, (mm)
M_W : Molekül Ağırlığı
R_{CH} : Darbe dayanımı, (kj/m^2), (Charpy testi)
R_{IZ} : Darbe dayanımı, (kj/m^2), (Izod testi)
t : Zaman
Tanδ : Faz açısının tanjantı
T_c : Kristalizasyon sıcaklığı (°C)
T_g : Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
T_m : Erime sıcaklığı, (°C)
ΔG : Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH : Entalpi değişimi
ΔM : Ağırlık değişimi
ΔS : Entropi değişimi
γ_0 : Gerinim
η* : Kompleks viskozite, (Pa.s)
ω : Frekans, (rad/s)
σ : Gerilme, (MPa)
ε : Gerinim
w : Malzeme genişliği

Kısaltmalar

ASTM : American Society for Testing and Materials (Amerika Test Materyalleri Topluluğu)
DGEBA : Diglisidil Eter Bisfenol
DMA : Dynamical Mechanical Analysis (Dinamik Mekanik Analiz)
DSC : Differantial Scanning Calorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
ECO : Poli(epikloridin–ko–etilen oksit)
EPDM : Etilen–Propilen–Dien Monomer

EVM : Etilen Vinil Asetat Kauçuk
FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
ISO : International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Teşkilatı)
MAH : Maleik Anhidrit
MoEpPOSS : Glisidil İzobütil–POSS
MuEpPOSS : Glisidil–POSS
MWCNT : Multi-Walled Carbon Nanotube (Çok Duvarlı Karbon Nanotüp)
NBR : Acrylonitrile Butadiene Rubber (Nitril Kauçuk)
OPOSS : Oktaizobütil–POSS
PA6 : Poliamit 6
PBAT : Poli(bütilen adipat–ko–tereftalat)
PBO : 1,4–Fenilen bis(2–oksazolin)
PBT : Poli(bütilen tereftalat)
PC : Polikarbonat
PCL : Poli(Ɛ–kaprolakton)
PLA : Poli(laktik asit)
PP : Polipropilen
PMMA : Poli(metil metakrilat)
PS : Polistiren
POE : Poliolefin Elastomer
POSS : Polihedral Oligomerik Silseskuioksan
PTPE : Poliester Termoplastik Elastomer
SBS : Stiren–Bütadien–Stiren
SEBS : Stiren–Etilen–Bütadien–Stiren
SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elekton Mikroskobu)
TGA : Thermal Gravimetric Analysis (Termal Gravimetrik Analiz)
THF : Tetrahidrofuran
TPE : Termoplastik Elastomer
TPO : Termoplastik Olefin
TPU : Termoplastik Poliüretan Elastomer
TPV : Termoplastik Vulkanizat
TriEpPOSS : Triglisidilizobütil–POSS
XNBR : Carboxylated Acrylonitrile Butadiene Rubber (Karboksillenmiş Nitril Kauçuk)

YENİ NESİL HİBRİT NANOPARÇACIKLAR İLE UYUMLAŞTIRILMIŞ PTPE/PA6 KARIŞIMLARININ MEKANİK, ISIL, REOLOJİK VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tez çalışması ile ilk defa sürekli fazı poliester termoplastik elastomer (PTPE) olan PTPE/poliamit 6 (PA6) karışımları için arayüzey etkileşiminin ve uyumluluğun arttırılması için uyumlaştırıcı olarak polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS) nanoparçacıklarının kullanılması amaçlanmıştır. Polimer karışımlarında istenilen özelliklerin elde edilebilmesi, ancak düzgün dağılımlı bir faz morfolojisi ve güçlü bir arayüzey etkileşimi ile gerçekleşebilir. Bu amaçla, çoğunlukla karışamaz karakterdeki bu polimerleri di–blok, multi–blok veya reaktif uyumlaştırıcılar yardımıyla uyumlu hale getirmek gerekmektedir. Son dönemde bir organik/inorganik hibrit nanoparçacık olan POSS esnek fiziksel ve kimyasal özellikleri, polimerlerin ve polimer karışımlarının mekanik ve ısıl özelliklerini iyileştirebilme potansiyelleri sayesinde konvansiyonel nanotaneciklere alternatif olarak ön plana çıkmaktadırlar. POSS'ların PA6 ve PTPE ile reaktif olarak bağlanabilmesi ve in–situ (yerinde) blok ve/veya aşı kopolimerlerinin oluşarak uyumlaştırmayı sağlayabilmesi için yan gruplarında epoksi (tek, üç ve çoklu epoksi gurubuna sahip olan 3 türü) fonksiyonel grupları içeren türleri kullanılmıştır. Ayrıca, tez kapsamında hiç fonksiyonel grup içermeyen bir POSS türü de fonksiyonel grupların etkinliğinin daha net bir şekilde anlaşılabilmesi için kontrol POSS türü olarak kullanılmıştır. Karışımların tamamı eriyik koşullarda, bir laboratuvar ekstrüderinde reaktif ekstrüzyon ile hazırlanmış ve enjeksiyonlu kalıplama cihazı ile şekillendirilerek standart test örnekleri elde edilmiştir. Elde edilen karışımlar reolojik, ısıl, mekanik, termo–mekanik ve morfolojik özellikler bakımından değerlendirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri POSS molekülleri varlığında daha kararlı bir faz morfolojisi elde edildiğini göstermiştir. Reoloji ve mekanik analiz sonuçları PTPE/PA6 karışımları için en etkin uyumlaştırıcının çoklu epoksi fonksiyonel grubu içeren POSS olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Poliamit 6, Poliester Termoplastik Elastomer, Polimer Karışımları, POSS, Uyumlaştırma.

INVESTIGATION OF MECHANICAL, THERMAL, RHEOLOGICAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF PTPE/PA6 BLENDS COMPATIBILIZED WITH NEW GENERATION HYBRID NANOPARTICLES

ABSTRACT

In this study, from the first time in the literature, it was aimed to investigate the usage of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanoparticles as compatibilizing agents to improve interfacial interaction and compatibility of polyester thermoplastic elastomer (PTPE)/polyamide 6 (PA6) having continuous phase of PTPE. The performance of polymer blends is strictly dependent on the morphology of the dispersed phase and interfacial interaction between the components. Therefore, the polymer blends need to be compatibilized with di–block and multi–block reactive compatibilizers. Recently, POSSs inorganic/organic hybrid nanoparticles are used as an alternative to the traditional nanofillers since they can increase the mechanical and thermal properties of polymers. For this purpose, different POSS types were used having functional reactive epoxides (mono, triple and multiple epoxides) groups that can react with PA6 and/or PTPE chain end groups. In addition, a POSS type without reactive functional groups was also used to observe the compatibilizing effect of epoxy–POSSs. Reactive blending was carried out in a laboratory scale micro–compounder. Finally, the extrudate was injection molded to obtain standard test samples. The samples were characterized by means of rheological, mechanical, thermal, thermo–mechanilcal and morphological properties. Scanning electron microscopy analysis (SEM) showed a stable phase morphology in the presence of POSSs. POSS nanoparticle having multi epoxy reactive groups was found to the most effective compatibilizer for PTPE/PA6 blends.

Keywords: Polyamide 6, Polyester Thermoplastic Elastomer, Polymer Blends, POSS, Compatibilization.

GİRİŞ

Son yıllarda termoplastik elastomerler (TPE) düşük kalıcı deformasyon, yüksek elastikiyet, yorulma direncinin yüksek olması gibi kauçuğumsu özellikler ve kolay işleme, geri dönüştürebilirlik gibi termoplastik özellikler sergilemelerinden dolayı polimer teknolojisi alanında hem endüstriyel hem de akademik olarak sıklıkla kullanılan malzemelerden birisi haline gelmiştir. Termoplastik elastomerlerin işleme süresince kürleme veya vulkanizasyona ihtiyacı olmaz ve enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon ve şişirme ile kalıplama gibi konvansiyonel termoplastik teknikleri ile işlenebilirler. Aynı zamanda, TPE'lerin mikro yapısı, sürekli termoplastik faz içerisinde dağıtılmış kauçuk fazını içermektedir (Naderi vd., 2011; Abou–sabet ve Fath, 1982).

Bu malzemeler düşük camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip olan ve genellikle amorf kısım olarak adlandırılan esnek segmentten ve amorf kısımdan daha yüksek bir T_g'ye sahip olan sert kristalin segmentten meydana gelirler (Datta Sarma vd., 2017; Saha ve Bhowmick, 2016). Sert ve yumuşak segmentler arasındaki fiziksel etkileşimler nedeniyle bu malzemeler ısıl olarak kararsızdırlar ve bu durum onların yüksek sıcaklıklarda bir termoplastik gibi akmalarına neden olmaktadır. Fiyat–performans oranı, hafiflik, yüksek mekanik özellikler ve termoplastikler gibi kolay işlenebilmeleri gibi muazzam özellikleri sayesinde bu malzemeler günümüzde önemli malzemeler arasındadır (Datta Sarma vd., 2017; Chen vd., 2012; Banerjee ve Bhowmick, 2013) ve üstün özellikleri sayesinde otomotiv parçaları, elektrik ve medikal endüstrisi ve ambalaj sektörü gibi çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler (Naderi vd., 2011; Ghoreishy vd., 2000). Bununla birlikte, TPE ürünlerinin dünya genelinde yaklaşık olarak %40'ı otomotiv sektöründe kullanılmaktadır.

Poliester termoplastik elastomerler (PTPE), TPE'lerin en önemli türlerinden birisini oluşturmaktadır. PTPE'ler dimetil tereftalat, bir polialken eter diol ve bir düşük molekül ağırlıklı diolün eriyik transesterifikasyonu ile oluşturulan segmental bir kopolieterdir. Kristallenebilen uzun tetrametilen tereftalat sert segmentleri bir çapraz bağlayıcı ajan gibi davranırlar. Bu sert segmentlerin yumuşak faz olan polialkilen eter

glikol tereftalata ağ yapı içinde bağlanmalarından dolayı tüm sistem çapraz bağlı bir elastomer gibi davranmaktadır. PTPE'ler yüksek sıcaklıklarda yüksek çekme dayanımı göstermelerine rağmen yüksek sıcaklıklarda düşük kalıcı deformasyon, düşük kimyasal direnç ve düşük ısıl kararlılık sergilemektedirler (Peng vd., 2018; Crisenza, 2012).

TPE'lerin en büyük dezavantajları ise yüksek sıcaklık uygulamalarında ısıl kararlılıklarının ve yağ dayanımlarının yetersiz olmasıdır. Literatürde yüksek erime sıcaklığına sahip termoplastikler kullanarak TPE'lerin işleme sıcaklıklarının arttırılabileceği bildirilmiştir (Datta Sarma vd., 2017). TPE'lerin bu dezavantajlarını ortadan kaldırmak için ise PA6 gibi mühendislik plastikleri ile harmanları hazırlanmaktadır.

Poliamit 6 (PA6) birçok ticari uygulaması olan, mükemmel dayanım ve pekliğe sahip ve kimyasal direnci iyi olan önemli bir mühendislik termoplastiğidir. Poliamit 6, kimyasal ve kristal yapısından dolayı diğer plastiklerde bulunmayan birçok üstünlüklere sahiptir. Bu özelliklerinden bazıları: çekme dayanımı ve aşınma direncinin yüksek olması, servis sıcaklığının geniş olması, solventlere karşı dayanıklılık, işlenebilirliğinin kolay olması, yüksek darbe dayanımı ve yüksek elektrik izolasyon özelliğidir (Atakök, 2003). PA6 diğer poliamit çeşitleri gibi yağlara, motor yakıtlarına, hidrolik sıvılara, temizleyici kimyasallara ve deterjanlara, soğutucu akışkanlara, alifatik ve aromatik hidrokarbonlara karşı da dayanıklıdır (Keskin, 1989). PA6 üstün mekanik ve ısıl özellikleri sayesinde elyaflar, filmler, tekstiller ve çeşitli kalıplama ürünleri gibi geniş bir uygulama alanı olarak iyi bilinen bir mühendislik termoplastik malzemesidir. Ancak, yüksek nem absorbe etme yeteneği, zayıf boyutsal kararlılığı, çentik hassasiyeti nedeniyle çentikli darbe dayanımının düşük olması ve ısıl eğilme sıcaklığının (heat deflection temperature, HDT) istenilen seviyelerde olmaması uygulama alanlarını kısıtlamaktadır (Chow ve Mohd Ishak, 2015; Erdmann vd., 2007; Taghizadeh vd., 2011; Liu vd., 2012).

Polimer harmanlarının çoğunluğu, bileşenlerinin birbirine karışamaz karakterde olmalarından dolayı çoklu faz davranışı sergilerler. Çok fazlı polimer harmanlarından beklenen performansın alınması, kararlı bir morfolojinin yanı sıra fazlar arası etkileşimin veya bir diğer değişle arayüzey yapışmasının yüksek olması ile elde

edilebilir ve bu da ancak uyumlaştırıcılar kullanılarak sağlanabilir (Lu vd., 2007). Literatürde yayınlanmış çalışmalara bakıldığında, PA içeren polimer karışımlarının büyük bir çoğunluğunun karışamaz ya da kısmen karışabilir özellikte olduğu görülmektedir. Her iki durum sonucunda da polimer karışımlarında faz ayrımı meydana geldiği ve eğer arayüzey özellikleri iyileştirilmez ise de zayıf fiziksel özelliklerin ortaya çıkacağı belirtilmiştir. Bu nedenle söz konusu karışımların uyumlaştırılması gerekmektedir. Karışmayan polimer karışımlarının uyumlaştırılması için etkin yöntemlerden bir tanesi fazlar arasındaki arayüzey yapışmasını arttırmak ve daha iyi bir morfoloji elde etmek için bir emülsifiyer gibi davranan arafazda blok veya aşı kopolimerlerin oluşturulmasıdır (Hou vd., 2006; Kudva vd., 2000; Jafari vd., 2002; Macosko vd., 2005). Bununla birlikte, dağılımı iyileştirmek için polimer karışımlarının morfolojisini kontrol altına almadaki bir diğer etkili yöntem yerinde polimerizasyondur (Hou vd., 2006; Giannotti vd., 2005; Ishii ve Ryan, 2000). Sıklıkla kullanılan bir diğer yöntem ise fonksiyonelleştirilmiş polimerik bileşenlerin reaksiyonu yoluyla yerinde blok veya aşı kopolimer oluşturularak uyumlaştırma yapılması işlemidir (Kim vd., 2004).

Fonksiyonel grubu hidroksil, karboksilik asit, anhidrit, amin, epoksi vb. olan polimerler, reaktif uyumlaştırma tekniği ile uyumlaştırılabilmektedir. Reaktif uyumlaştırmada uyumlaştırılacak polimerlerin uç (veya bazen ana zincir) gruplarına bağlanabilme kabiliyeti olan veya her iki karışan polimer ile de reaktif olarak bağlanabilecek ya da biriyle reaktif bağlanırken diğeriyle de uyumlu olabilecek polimerik veya polimerik olmayan bileşikler kullanılmaktadır. Termodinamik olarak karışmayan polimer harmanları karışımı oluşturan bileşenlerle kıyaslandığında zayıf mekanik özellikler sergilemektedir. Literatürde, termoplastik elastomerler/poliamit 6 (PTPE/PA6) karışımlarının transkristalizasyon nedeniyle uyumlu olmadıkları ve çok fazlı sistemler oluşturduğu bildirilmiştir (Haponiuk, 1995, 2000). Bu durum, poliamitin TPE'nin kristallenebilen fazından önce kristallenerek faz ayrımına neden olmasından kaynaklanmaktadır (Gattiglia vd., 1986). Bu nedenle söz konusu polimerlerin uyumlaştırılması gerekmektedir. Uyumlaştırıcılar polimer karışımını oluşturan bileşenlerden birisi ile reaksiyona girebilmekte, diğer faz ile ise fiziksel olarak etkileşerek elastomer ve poliamit fazları arasında yapışmayı iyileştirmektedir.

Son dönemlerde nanoparçacıklar, özellikle nanokil ve karbon nanotüplerin düşük miktarlarda kullanımı ile karışamaz karakterdeki polimer sistemlerinin uyumluluğunun istenilen seviyede geliştirildiğini gösteren çalışmalar yapılmaktadır. Ayrıca literatürde, konvansiyonel diblok ve multiblok polimerik uyumlaştırıcılar ile uyumlaştırmanın arayüzey gerilimini düşürmede çok verimli olmadığı, buna alternatif olarak nanoparçacıkların arayüzey gerilimini düşürerek daha etkin bir uyumlaşma sağladığı da ifade edilmektedir (Zhang vd., 2002).

Bu yüksek lisans tez çalışmasında ise literatürdeki çalışmalardan farklı olarak ilk defa, karışamaz karakterdeki ve sürekli fazı PTPE olan PTPE/PA6 karışımlarının uyumlaştırılmasında uyumlaştırıcı olarak yeni nesil bir inorganik/organik hibrit nanoparçacık olan polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS) nanoparçacıkları kullanılmıştır. POSS türleri seçilirken, PA6 ve PTPE'nin zincir sonu fonksiyonel grupları ile reaktif olarak bağlanabilme potansiyeli olan ve yan gruplarında epoksi (tek, üç ve çoklu epoksi gurubuna sahip olan 3 türü) reaktif fonksiyonel grubu olan türleri dikkate alınmıştır. Bununla birlikte, POSS'ların epoksi fonksiyonel gruplarının PTPE/PA6 karışımlarının uyumlaştırılmasında etkisini net bir şekilde anlayabilmek için yüksek lisans tez çalışması kapsamında bir de fonksiyonel grup içermeyen bir POSS türü de oktaizobütil POSS (OPOSS), kullanılmıştır. Bu nanoparçacıklar üzerinde bulundurduğu organik gruplar sayesinde hem kullanılacağı matrisle uyumlu hale getirilebilmekte hem de matris ile bağ yapabilecek fonksiyonel grupları içermektedir. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan epoksi POSS'ların reaktif epoksi grupları yoluyla PTPE'nin –OH ve PA6'nın ise –COOH ve $–NH_2$ gruplarıyla reaksiyona girerek yerinde eriyik fazda blok kopolimerler oluşturdukları ve PA6 ve PTPE arasında uyumluluk sağlayabilecekleri öngörülmektedir. Böylece, arayüzey etkileşimi arttırılmış PTPE/PA6 karışımlarının elde edilmesinin amaçlanmasının yanında, POSS'lar ile uyumlaştırma sonrası sürekli fazı PTPE olan sistemde PTPE'nin yüksek sıcaklık uygulamalarında ısıl kararlılığının ve yağ dayanımının arttırılması hedeflenmiştir. Bu yüksek lisans tez çalışmasında kullanılan POSS'ların literatürde herhangi bir toksik ve karsinojenik etkisi rapor edilmemiştir (Wu vd., 1993; Wu ve Mather, 2009; Gu vd., 2011). Bu bakımdan gerek ekolojik gerekse de iş sağlığı ve güvenliği noktasından ele alındığında da tez çalışmasının yeni çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

1. TEORİK BİLGİLER

1.1. Termoplastik Elastomerler (TPE)

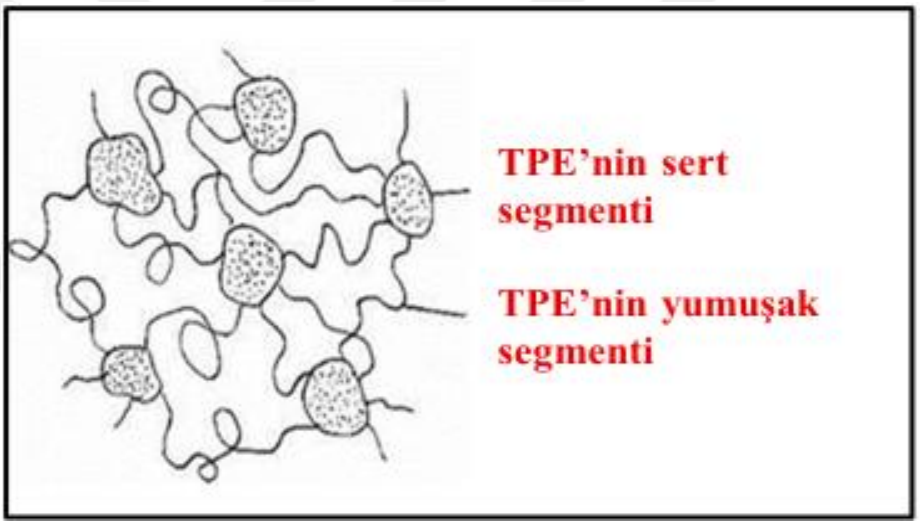
Termoplastik elastomerler (TPE), 1960'lı yıllardaki keşiflerinden bu yana hem akademik hem de endüstriyel alanda birçok çalışmanın meydana getirilmesine ve çok çeşitli yeni ürünlerin hızla gelişmesine ve ticarileşmesine yol açmıştır (Holden, 2010). Mükemmel mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olmaları sebebiyle de mühendislik malzemeleri gibi birçok endüstriyel alanda geniş uygulama alanları bulmuşlardır (Aleksandrovic vd., 2002).

TPE'ler elastomerlerin fiziksel özelliklerini, termoplastik davranışla veya işlenebilirlikle harmanlayan değerli bir polimerik malzeme sınıfıdır (Holden, 2010). ASTM D1566 standardına göre "vulkanize edilmiş geleneksel kauçuk malzemelerin aksine, termoplastik malzemeler gibi işlenebilir ve geri dönüştürülebilir bir grup kauçuğumsu malzeme" olarak tanımlanmaktadır (ASTM D1566, 2008). Ticari TPE'lerin sertlik aralığı, sert termoplastikler ve geleneksel termoset kauçuklarla karşılaştırılır ve TPE'ler, termoset kauçuklar ve sert termoplastikler arasındaki boşluğu doldurur. Daha yumuşak TPE'lerde, Shore A sertlik değeri 90'dan daha az iken, daha sert olan TPE'lerde ise Shore A veya Shore D sertlik değerleri sırasıyla 90 ve 38'den büyüktür (Dick, 2001).

Termoplastik elastomerler, düşük servis sıcaklığı ve yüksek servis sıcaklığı olmak üzere iki servis sıcaklığına sahiptirler. Düşük servis sıcaklığı elastomer fazının T_g'sine bağlıdır ve yüksek servis sıcaklığı ise sert fazın T_g veya T_m değerlerine bağlı olarak değişmektedir (Holden, 2010). Her TPE, erime noktası (T_m) üzerinde akışkandır ve termoplastikler için yaygın olarak kullanılan ekstrüzyon ve enjeksiyonla kalıplama gibi konvansiyonel işlenme yöntemleri ve ekipmanları aracılığıyla üretilebilmektedir. Bu nedenle TPE'ler termoplastik malzemeler grubuna da girmektedir. Ayrıca, vulkanize edilmiş elastomerlerden farklı olarak termoplastik özellik göstermeleri nedeniyle, tekrar işlenerek geri dönüştürülebilirler (Dick, 2001).

1.1.1. Termoplastik elastomerlerin kimyasal yapısı

TPE malzemeler, yapı içerinde dağılmış olarak bulunan "sert" ve yapının sürekli fazını oluşturan blok ve aşı kopolimerizasyonu ile meydana gelen "yumuşak" kauçuğumsu bölgelerden oluşur. Sert segment içeriği arttıkça, ürünler zayıf, yumuşak, kauçuk benzeri malzemelerden güçlü elastomerlere, daha sonra derimsi gibi malzemelere ve son olarak da sert esnek termoplastiklere dönüşür. Bir yumuşak malzemeden sert bir malzemeye olan bu değişim, sert fazın yapı içerisindeki miktarı ile ilişkilidir. TPE'lerde sert fazın oranı arttıkça, elde edilen yapının morfolojisi, sert fazın yumuşak fazdaki dağılımından eş–sürekli bir yapıya ve son olarak da yumuşak fazın sert fazdaki dağılımına değişir (Holden, 2010). Bir termoplastik elastomerin faz yapısı Şekil 1.1'de gösterilmektedir.

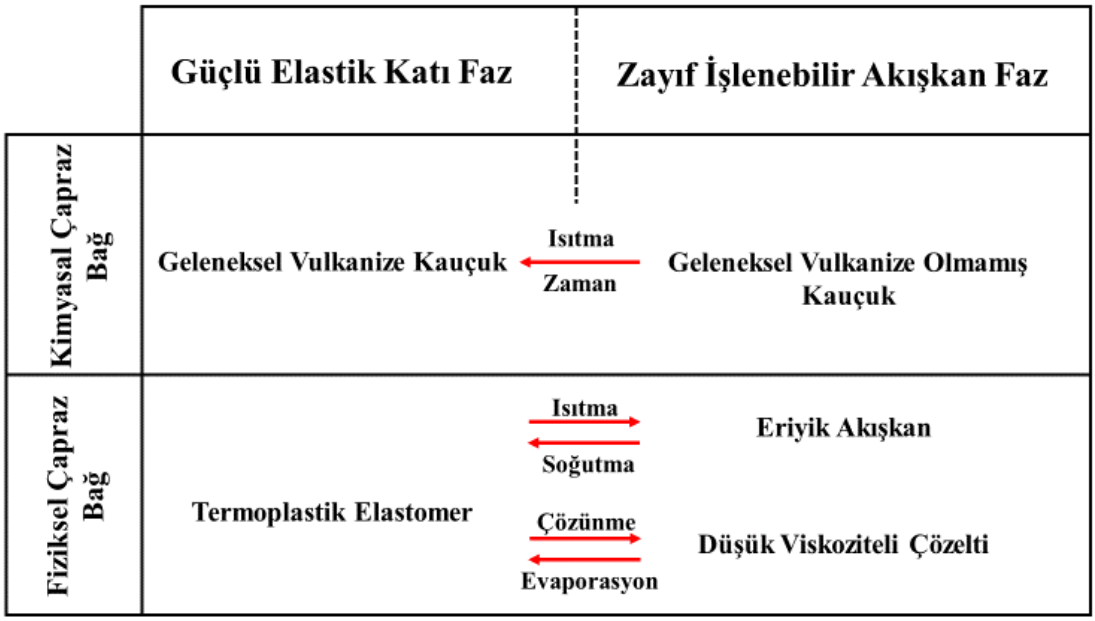


Şekil 1.1. Termoplastik elastomerlerin faz yapısı (Ezeroğlu, 2013)

TPE malzemelerin yapısındaki yüksek hareket edebilme kabiliyetine sahip yumuşak bölgeler, serbest kalarak elastomerik fazı oluştururlar. Bu malzemelerin yapısındaki sert bölgeler ise polimer zincirinde farklı bölgelerdeki sert fazların bir araya gelmesiyle termoplastik fazı oluştururlar. Zincir hareketi sırasında yumuşak faz sert bölgelere takılır ve zincir hareketi termoplastik faz tarafından engellenmiş olur. Bu olay ise, elastomer malzemeler içerisindeki kimyasal çapraz bağlanmanın yaptığı etkiyi gösterir ve "malzemenin fiziksel olarak çapraz bağlanması" olarak tanımlanmaktadır (Dick, 2001). Bu nedenden dolayı, TPE'ler çapraz bağlanmış bir elastomer gibi davranırlar. Ancak, TPE'nin türüne göre sert segmentin T_g veya T_m

sıcaklığına ısıtıldıklarında bir termoplastik gibi akışkanlık özelliği kazanarak şekillendirilebilirler.

Geleneksel kauçuklar ve termoplastik elastomerler arasındaki sıcaklığa bağlı kimyasal ve fiziksel değişimlerin gösterimi Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Sıcaklığa bağlı kimyasal ve fiziksel değişimlerin gösterimi (Holden, 1995)

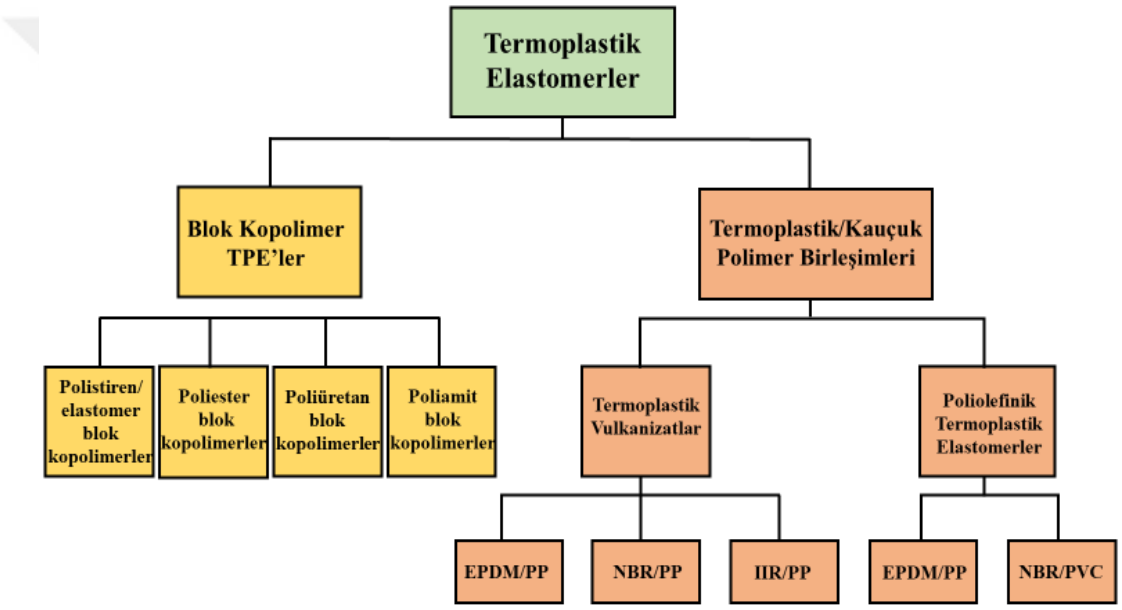
Elastomerler, birincil etkileşimlerle veya bir başka ifadeyle kuvvetli kovalent bağlarla çapraz bağlanırlar. Elastomerlerin yapısında bulunan bu çapraz bağlı yapılar elastomer zincirlerinin birbiri üzerinden kaymasını engellediği için kalıcı uzamalarını engellerler (Allcock, 1990). Termoplastik elastomerler, ortam sıcaklıklarında elastomerik özelliklere sahiptirler. Ancak termoplastikler gibi işlem görmelerine karşın kauçuk malzemeler gibi vulkanizasyon aşamasına ihtiyaç duymazlar (Billmeyer, 1984). TPE'ler çapraz bağlı elastomerlerinkine benzer termal ve mekanik özellikler gösterirler. Bununla birlikte elastomerlerden farklı olarak cast film gibi konvansiyonel yöntemlerle işlenebilirler. Ayrıca, vulkanize edilmiş kauçukların aksine TPE'ler, organik çözücülerde de çözünebilirler. Bu özellikler enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon gibi işleme yöntemlerine izin vermektedir (Billmeyer, 1984; Holden, 2010).

1.1.2. Termoplastik elastomerlerin sınıflandırılması

TPE'ler kimya ve morfolojilerine göre sınıflandırılabilir. Kimyaları moleküler seviyedeki bileşimi ($1x10^{-6}$ ile $1x10^{-8}$ cm) kapsarken, morfolojileri ise moleküler

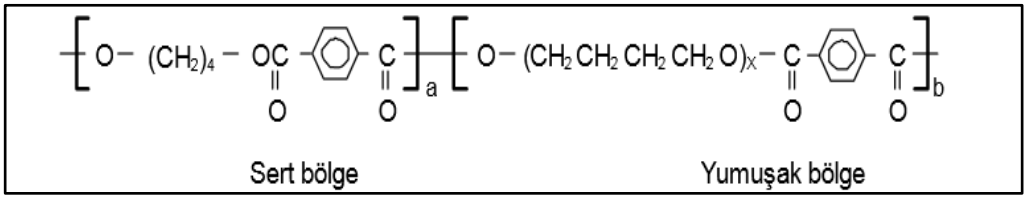
seviyedeki bileşimleri ile ilgilenmektedir. Kimya ve morfoloji, TPE'lerin proses edilebilirliğini, özelliklerini ve işlevselliğini büyük ölçüde etkilemektedir (Deniz vd., 2008).

TPE'ler kimyalarına ve morfolojilerine bağlı olarak Şekil 1.3'de gösterildiği gibi blok kopolimerler ve termoplastik/kauçuğumsu polimer bileşimleri olmak üzere iki grupta sınıflandırılmaktadır. Tüm TPE'ler biri sert ve diğeri yumuşak faz olmak üzere iki veya daha çok polimerik faz içermektedir (Öner, 2019). Bazı durumlarda, fazlar kimyasal olarak bağlanmaz iken bazılarında blok veya aşı kopolimerizasyonu ile birbirlerine bağlanırlar (Holden, 2010).

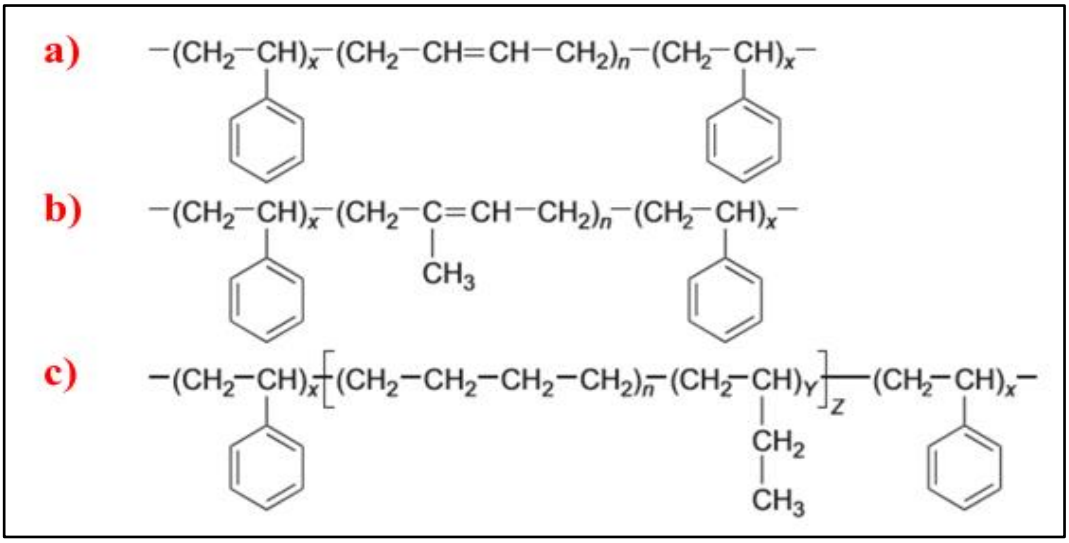


Şekil 1.3. TPE'lerin sınıflandırılması (Deniz vd., 2008; Dick, 2001)

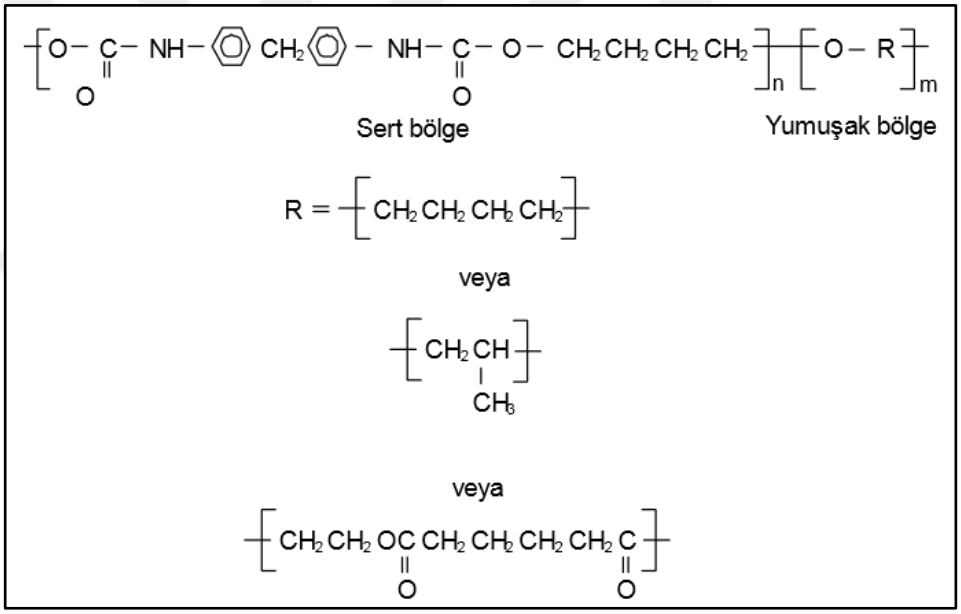
Yapıyı açıklamak amacıyla, Şekil 1.4 – Şekil 1.6 arasında sırasıyla, kopoliesterler, stirenik blok kopolimerler ve termoplastik poliüretanların kimyasal yapıları gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Ticari bir kopoliesterin kimyasal yapısı (a=16–40, x=10–50, b=16–40) (Dick, 2001)



Şekil 1.5. Ticari stirenik blok kopolimer TPE'lerin kimyasal yapısı; a) Polibütadien, b) Poliizopren, c) Poli(etilen–bütilen) (whelan, 2017)

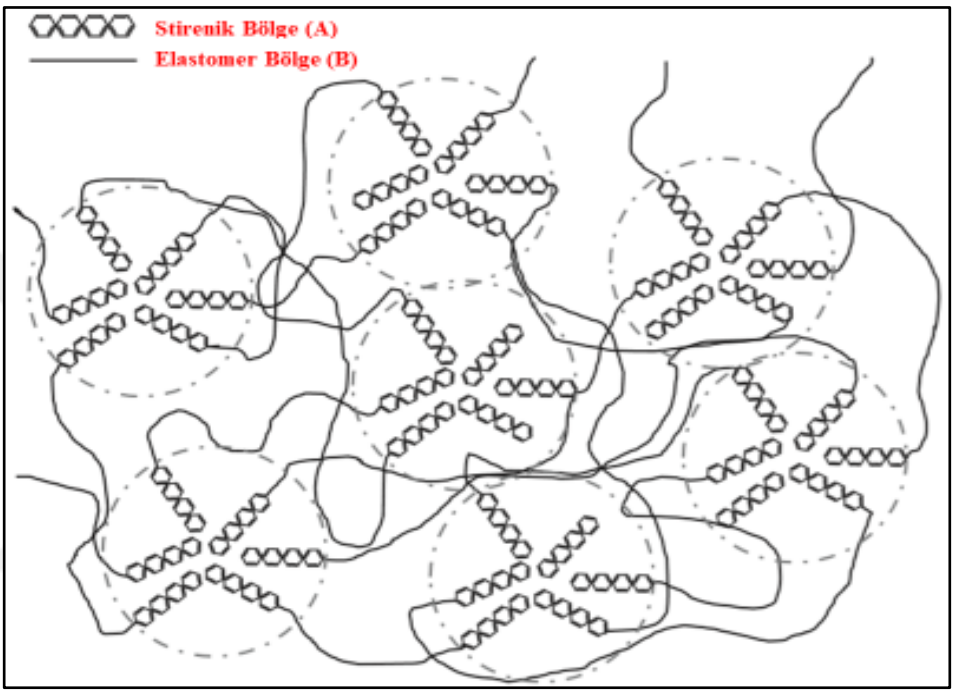


Şekil 1.6. Ticari termoplastik poliüretanların kimyasal yapısı (Dick, 2001)

Yukarıda bahsedilen TPE'lerin tamamı endüstriyel olarak önem arzetmekte olup, birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır (Holden 2000, 2010). Stirenik termoplastik elastomerler, çok bloklu kopolimer termoplastik elastomerler ve sert polimer–elastomer kombinasyonlu termoplastik elastomerler hakkındaki bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.1.2.1. Stirenik termoplastik elastomerler

Stirenik TPE malzemeler, A–B–A blok kopolimeri oluşumu ile basit molekül dizilimine sahiptirler. A bir polistireni ve B bir elastomer bölgesini temsil etmektedir. Sert polistiren polimerik fazın uçları birleşerek küresel yapılar meydana getirir ve sürekli faz olan elastomer içinde dağılarak konumlanır. Şekil 1.7'de stirenik TPE malzeme morfolojisi gösterilmektedir (Whelan, 2017).



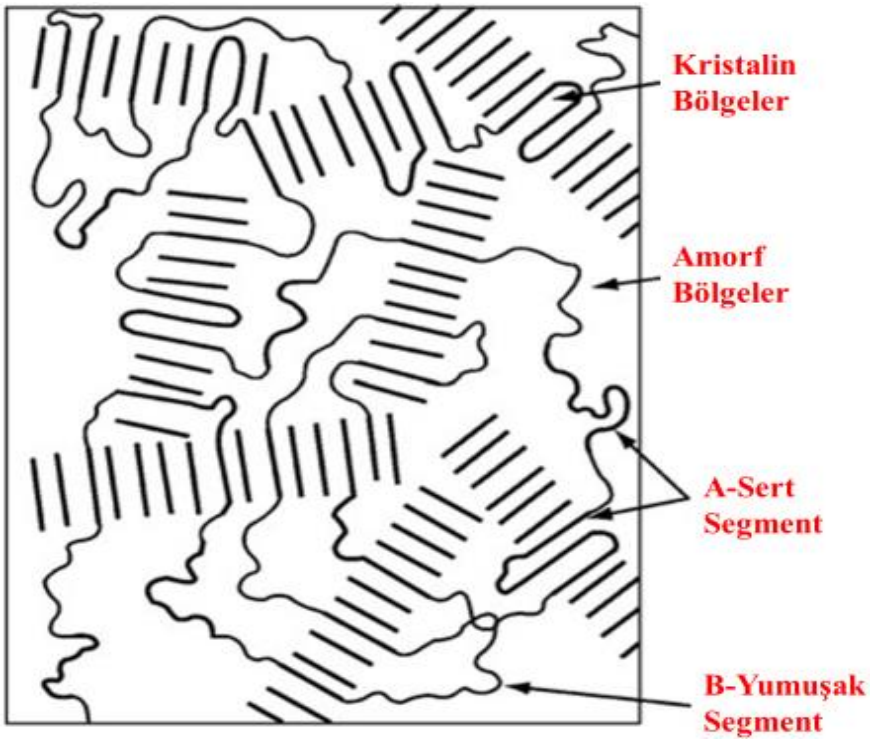
Şekil 1.7. Sert yapıdaki polistiren ve esnek elastomer birimlerinin gösterildiği stirenik TPE malzeme morfolojisi (Holden, 2000; Whelan, 2017)

Oda sıcaklığında polistiren alanlar serttir ve fiziksel çapraz bağlayıcı olarak görev yaparlar. Bu sayede de elastomerik malzemenin, 3–boyutlu ağ yapısına dönüşmesini sağlarlar. Bazı yönlerden bu durum, geleneksel kauçukların kükürt ile vulkanize edilmesiyle oluşturulan ağ yapıya benzer. Sert polistiren yapılar uygun bir solvent içinde çözüldüğünde ve ısıtıldığında, fiziksel çapraz bağ yapıları dayanımlarını kaybeder. Malzeme soğutulduğunda veya çözücü buharlaştığında ise alanlar sertleşir ve ağ yapı orijinal bütünlüğüne kavuşur (Holden vd., 2004; Holden, 2010).

1.1.2.2. Çok bloklu kopolimer termoplastik elastomerler

Çoklu blok kopolimerlerin moleküler yapısı, A–B–A–B–A–B–A–B–… veya $(A–B)_n$ şeklindedir. Bu nedenle her molekül birkaç sert ve yumuşak fazdan oluşabilir. Bu

malzemelerin sert (A) segmentleri kristallenebilen termoplastik malzemeler iken, yumuşak kısımları elastomerik (B) amorf yapılardır. Bu grubun en iyi bilinen sert segmentleri termoplastik poliüretanlar, termoplastik poliesterler veya termoplastik poliamitlerdir. Bu grubun yumuşak segmentleri ise poliester veya polieter bulunduran gruplardır (Holden vd., 2004). Çoklu blok kopolimerlerdeki sert bölgeler, birbirleri ile oldukça fazla bağlantılı haldedirler. Aynı zamanda, stirenik termoplastik elastomerlere oranla kristal yapıya sahiptirler (Öner, 2019). $(A–B)_n$ çoklu blok kopolimer TPE malzemelerin morfolojisi Şekil 1.8'de şematik olarak gösterilmektedir.

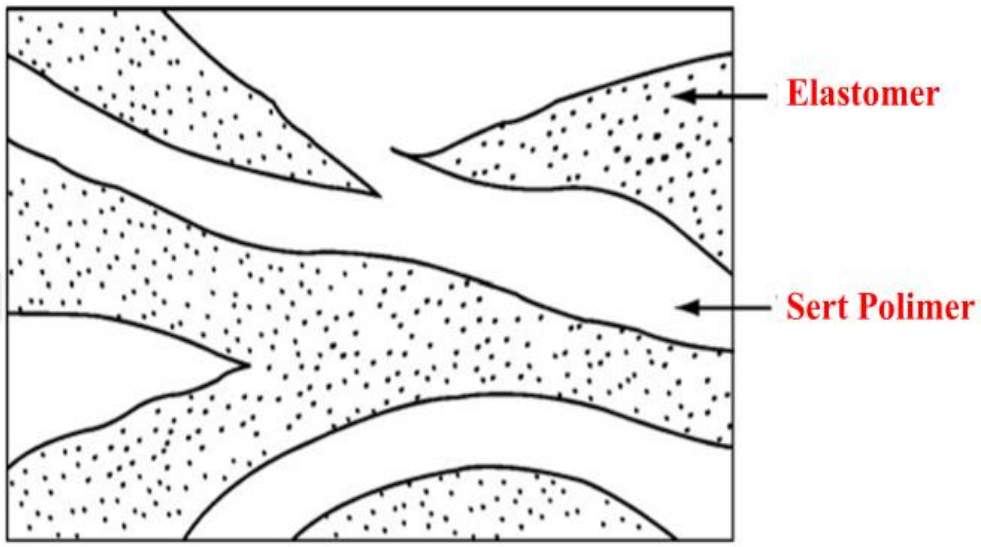


Şekil 1.8. Çoklu blok kopolimer TPE morfolojisi (Holden, 2010)

1.1.2.3. Sert polimer–elastomer kombinasyonlu termoplastik elastomerler

Tüm termoplastik elastomerlerin morfolojik yapıları, iyi dağılmış bir elastomer ve sert termoplastik polimerden oluşur. Sürekli faz morfolojisine sahiptirler ve yapısal gösterimleri Şekil 1.9'da verilmiştir. Genellikle, bileşenler mekanik olarak birbirine karıştırılır, ancak bazen kauçuk bileşeninin polimerizasyon sırasında yerinde üretilmesi mümkündür. Sert polimer–elastomer karışımı termoplastik elastomerler, iki fazın yeterince karışıp birbirleri içinde homojen dağılabilmesi için mekanik karıştırmaların olduğu ekstrüder ve bazen dahili karıştırıcı (banbury) gibi cihazlar ile de üretilmektedir. Bu tip termoplastik elastomerler, termoplastik vulkanizatlar (TPV)

olarak da isimlendirilmekte olup, en çok ticari uygulaması olan polipropilen (PP) faz içinde dağıtılmış etilen–propilen–dien monomer (EPDM) karışımlarıdır. PP/EPDM karışımlarında, karışım hazırlama esnasında çapraz bağlayıcı ajan varlığında elastomerik faz çapraz bağlanır ve özellikle üstün ısıl özellikler sergileyen ürünler elde edilir. Yapılan bu işleme dinamik vulkanizasyon adı verilir (Holden vd., 2004; Holden, 2010).



Şekil 1.9. Sert polimer–elastomer karışımı morfolojik yapısı (Holden, 2000; Holden, 2010)

1.1.3. Termoplastik poliester blok kopolimerler

Termoplastik kopoliester elastomerler yumuşak esnek bir matris içinde dağılmış sert poliester kristallerden oluşan sentetik bir kauçuk türüdür. Bu çift fazlı bileşim sayesinde, bu malzemeler kauçuklar gibi elastik olmalarına karşın termoplastik malzemeler gibi işlenip kalıplanabilirler. Bu sentetik elastomer, vulkanize doğal kauçuktan daha yüksek mukavemete sahiptir ve hızlı bir elastik geri kazanım sergileyen malzemelerdir (Drobny, 2014).

Diğer termoplastik elastomerler ile kıyaslandığında poliester esaslı termoplastik elastomer malzemeler geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilmektedirler. Bu kopoliesterler, sert ve kristalin polibütilen–tereftalat (PBT) segmentleri ve amorf yapıda olan poliesterler veya polieter esnek segmentlerden oluşur. Bununla birlikte yüksek kimyasal dayanım sergilemeleri endüstriyel uygulama alanlarını genişletmektedir (Zhong vd., 2016). Kimyasal yapılarına göre (sert ve yumuşak

segment oranına göre) kimyasal dayanımları değişmektedir. Bu tür TPE'lerin yırtılma mukavemeti, bükülme direnci ve yağ dayanımları gibi özellikleri, yapıya ikinci bir ester bileşeni dahil edilerek modifiye edilebilmektedir. Kopolimerlerin erime noktaları, kristallenebilen sert segmentin mol fraksiyonuna bağlıdır. Kopoliesterler konvansiyonel işlemlere tabi tutulup eriyik hale getirildikten sonra soğutulduklarında oluşan kristalin bölgeler sayesinde yüksek yırtılma mukavemeti, aşınma direnci, çözücülere ve ısıl yaşlanmaya karşı direnç gibi üstün fiziksel özellikler sergilerler (Witsiepe, 1973). Bununla birlikte, mükemmel eğilme yorulma dayanımı, yüksek üst sınır sıcaklık dayanımı, yüksek darbe dayanımı, iklim koşullarına ve kimyasallara karşı iyi direnç, yüksek yük taşıma kapasitesi, geniş sıcaklık aralıklarında mükemmel mukavemet, mükemmel dinamik özellikler, kimyasallara karşı mükemmel dayanıklılık, çok iyi elektrik yalıtım özellikleri, düşük nem emilimi ve yüksek boyutsal kararlılık gibi temel özelliklere sahiptir (URL–3). Poliester türü TPE'lerin bu üstün özellikleri nedeniyle bu yüksek lisans tez çalışmasında, bir termoplastik kopoliester elastomer olan Arnitel® kullanılmıştır. Arnitel®, yüksek ısıl direnç, kolay işlenebilirlik ve mükemmel elastikiyet özelliklerine sahip olan TPE ailesinin bir üyesidir. Hafif olmaları ve geri dönüştürülebilmeleri nedeniyle daha çevre dostu olmaları vulkanize edilmiş kauçuklar için bir alternatif sunmaktadır. Kablo izolasyon malzemesi olarak ve otomotiv sektöründe sıklıkla kullanılmaktadır (URL–2). Otomotiv uygulamaları olarak; hava kanalları, hava yastığı kapakları, gövde tapaları, CVJ botları ve körükleri ve kıvrımlı boru parçaları sayılabilir. Bu uygulamalarının yanında, konveyör bantlar, spor ayakkabılar, contalar, yatak yayları, şarap tıkacı, demiryolu yatakları ve tamponlar, hortumlar ve borular, çatı ve duvar membranları, yumuşak dokunuşlu takım sapları, tıbbi örtüler ve önlükler ve çocuk bezi imalatı gibi birçok endüstriyel uygulama alanına sahiptir (URL–4; Zhong vd., 2016).

1.2. Poliamitler (PA)

Poliamitler (PA), nylon olarak da bilinmektedirler. Genel olarak bir asit ve bir amin gruplarından monomerlerin, kondenzasyon tepkimesiyle birbirlerine amit bağları ile bağlanmasıyla oluşan polimerlerdir (Page, 2000). Termoplastik polimerler sınıfında yer alırlar ve ticari olarak çok çeşitli mühendislik uygulamalarında kullanılırlar. Poliamitler, ilk olarak 1935 yılında DuPont firmasında çalışan bir bilim adamı olan Wallace Carothers tarafından sentezlenmiştir. İlk ticari kullanımı 1938 yılında

poliamit 6,6 kullanılarak diş fırçası filamentlerinin üretimi ile gerçekleşmiştir (Page, 2000; Vinken, 2008).

Farklı reaksiyon mekanizmaları ile PA6, PA 6,6 gibi farklı poliamit türleri elde etmek mümkündür. Örneğin, poliamit türleri kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenebilirler. Bu tip reaksiyonlarda, reaksiyon hızı kendiliğinden yüksek olduğu için güçlü bir asit kullanılmasına gerek yoktur. En sık kullanılan sentez yöntemi, diasitlerin diaminler ile amidasyonudur. Buna ek olarak, laktamların halka açılma polimerizasyon mekanizması da poliamit sentezi için kullanılan kimyasal bir yöntemdir (Kricheldorf vd., 2004).

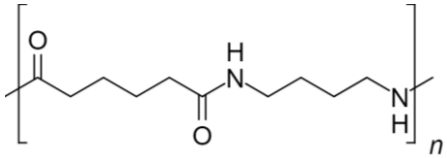
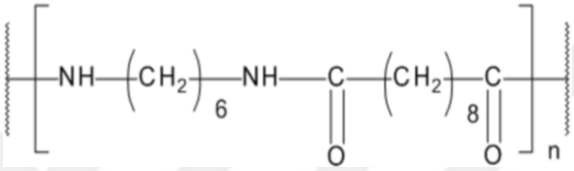
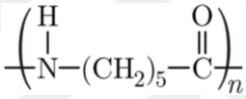
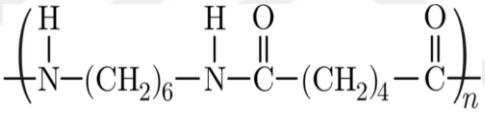
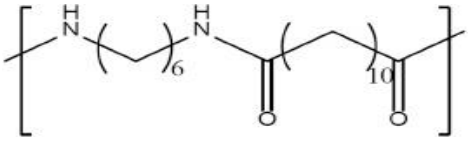
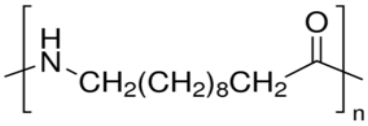
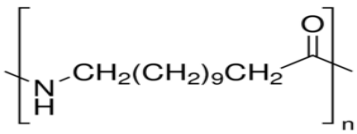
Poliamitlerin en belirgin özellikleri esnek ve rijit olabilmeleri, iyi mekanik ve ısıl dayanım sağlamaları ve kimyasal dayanımlarının iyi olmasıdır (Karabacak, 2018). Alev geciktiricilik, yüksek sıcaklıklarda kararlılık, yalıtım özellikleri ve iyi işlenebilirlik ile ilişkili elektriksel özelliklerin kombinasyonu da poliamitlerin temel özellikleri arasında yer alır (Vinken, 2008).

Poliamit zincirleri arasında birincil etkileşim olan kuvvetli kovalent bağlar ve ikincil etkileşim olan zayıf van der Waals ve London dispersiyon kuvveti gibi etkileşimler birlikte bulunmaktadırlar. Bu etkileşimlere ilaveten kuvvetli bir ikincil etkileşim olan hidrojen bağları da içermektedirler. Tüm bu zincirler arası etkileşimler sebebiyle iyi mekanik özellik sergilerler (Page, 2000; Deopura vd., 2008).

Ancak, poliamitler yüksek nem absorbe etme eğilimine de sahiptirler. Amid gruplarının yoğunluğu ve kristallenme dereceleri su emiliminden sorumludurlar. Su emilimi genellikle polimerin amorf bölgelerinde yoğunlaşır. Bu durum, PA'lar için bir plastikleştrici etki yaratarak camsı geçiş sıcaklık (T_g) değerlerinin düşmesine, malzemenin daha düşük çekme mukavemeti ve daha yüksek darbe mukavemeti sergilemesine neden olmaktadır. Hem kristalinite derecesi hem de amid gruplarının yoğunluğu ile belirlenen nem emilimi, erime noktasında olduğu gibi, zincirdeki alifatik grupların uzunluğunun artması ile azalmaktadır. Aromatik monomerler de nem emilimini azaltır. PA6 daha düşük kristaliniteye sahip olması nedeniyle PA6,6'dan daha yüksek nem emilimine sahiptir (Palmer, 2005). Fazla metilen grubuna sahip poliamitlerin daha yüksek nem dayanımı, boyutsal kararlılığı ve daha iyi elektrik özellikleri vardır. Ancak yüksek metilen grubu içeren bu poliamit gruplarının

kristalliği ve mekanik özellikleri daha düşüktür (Karabacak, 2018). Tablo 1.1'de bazı poliamit türlerinin kimyasal yapıları ve erime sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 1.1. Bazı poliamit türlerinin kimyasal yapıları ve erime sıcaklıkları (Karabacak, 2018)

Poliamit Türü	**Kimyasal Yapısı**	**Erime Sıcaklığı (°C)**
Poliamit 4,6		295
Poliamit 6,10		220
Poliamit 6		210–220
Poliamit 6,6		255–265
Poliamit 6,12		195–210
Poliamit 11		180–190
Poliamit 12		160–209

Poliamitler geçmişten bu yana günlük hayatta kullanılan polimer malzemeler arasında oldukça önemli bir konumdadır. En büyük uygulama alanı otomotiv endüstrisidir. Metallere kıyasla oldukça hafif olmaları nedeniyle, özellikle otomotiv sektöründe metal parçaların yerine bu malzemeler kullanılarak hem yüksek performanslı hem de yakıt tasarrufu sağlanmış otomobiller üretilebilmektedir. Otomotiv sektöründe

kullanım alanları olarak; kaput altı uygulamaları, jant kapakları, koltuk sistemleri, valfler ve motor kapakları sayılabilir. Poliamitler elektriksel yalıtım özellikleri, yüksek sıcaklıklarda kararlılık, tokluk ve düşük yanıcılık özellikleri nedeniyle elektrik ve elektronik endüstrisinde de oldukça büyük önem taşımaktadır. Başlıca uygulama alanları arasında kablo izolasyon malzemeleri, anahtarlar, fişler, konektörler, spor malzemeleri, kayak botları, spor ayakkabı tabanları, tenis raketleri, mutfak eşyaları, dikiş ipliği, ambalaj filmi, gözlük çerçeveleri, bulaşık makinesi sepetleri ve çakmaklar bulunmaktadır (Palmer, 2005).

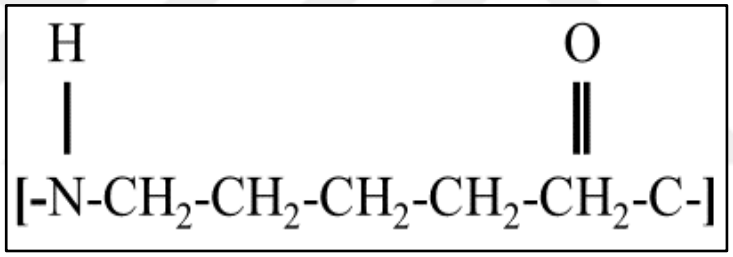
1.2.1. Poliamit 6 (PA6)

Poliamitler, moleküler zincirleri amit gruplarıyla bağlı olan polimerlerdir. Amit gruplarının genel kimyasal formülü CO–NH'dır. Genel bir tanım yapılacak olursa, aminoasit tekrarlayan birimlerinden oluşan protein ve peptit gibi doğal polimerleri içerirler. En iyi bilinen üretilmiş poliamitler, nylon ismiyle adlandırılırlar. Poliamitler alifatik, yarı aromatik veya tamamen aromatik olabilirler. Alifatik poliamitlerle (Nylon) kıyaslandığında, aromatik poliamitler ya da bir diğer ifadeyle aramidler yüksek dayanıma, daha iyi solvent ve ısıl dirence ve mükemmel boyutsal kararlılığa sahiptirler. Ancak, üretilmeleri daha zordur ve pahalıdırlar (URL–8). En önemli aromatik amitler, poli(p–fenilen teraftalamit) (Kevlar) ve poli(m–fenilen isoftalamit)'dir. Tamamen aromatik olan yapıları ve aramit zincirleri arasındaki kuvvetli hidrojen bağları nedeniyle, yüksek bir erime sıcaklığına ve hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıklarda çok yüksek çekme dayanımına, mükemmel alev ve ısıl dirence ve boyutsal kararlılığa sahiptirler (URL–7).

Alifatik poliamitler, aromatik poliamitlerle kıyaslandığında daha büyük ölçekte üretimi yapılan, en önemli mühendislik termoplastikleridir. En önemli iki alifatik poliamit, poli(hekzametilen adipamit) (Nylon 6,6) ve polikaprolaktam (Nylon 6)'dır. Her iki tür de yüksek çekme dayanımı, nispeten yüksek darbe dayanımı, yüksek esneklik gibi mükemmel mekanik özelliklere sahiptirler. Kolaylıkla boyanabilirler ve düşük olan sürtünme katsayıları nedeniyle aşınmaya karşı mükemmel direnç gösterirler. Hem Nylon 6 hem de Nylon 6,6 yüksek erime sıcaklıkları ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) nedeniyle nispeten yüksek sıcaklıklarda iyi mekanik özellikler sergilerler. Örneğin, Nylon 6,6'nın ısı altında eğilme sıcaklığı (heat deflection temperature, HDT) 180–240°C aralığındadır. Yağlara karşı dirençleri oldukça iyidir.

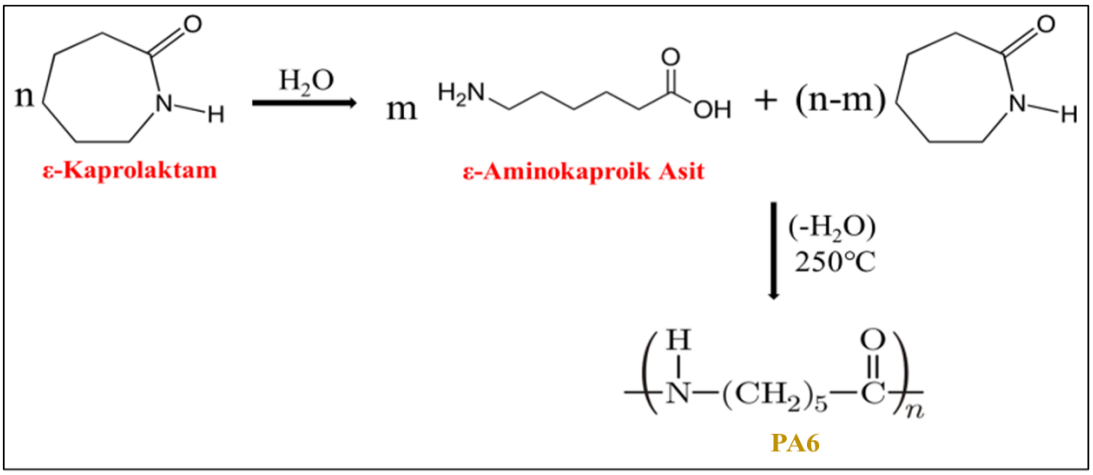
Ancak, poliamitlerin en büyük dezavantajları mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkileyen, yüksek nem absorbe edebilme yetenekleridir. Örneğin, kurutulmuş poliamit ile kıyasla, nem ihtiva eden poliamitin çekme dayanımı yaklaşık %50 daha azdır (URL–8).

İlk kez 1899 yılında keşfedilen Poliamit 6, diğer mühendislik termoplastiklerine kıyasla nispeten daha düşük bir erime sıcaklığına sahip olan sert, yarı saydam ve yarı kristalin bir polimerdir. Nylon 6, ticari olarak kaprolaktamın halka açılma polimerizasyonu ile elde edilir (Agranoff, 1986). Poliamit 6, molekül ağırlığı ve yapısından dolayı darbe dayanımı yüksek, nem aktivitesi düşük ve işlenebilme kolaylığı gereken uygulamalarda tercih edilir. PA6'nın yoğunluğu 1.12–1.14 gr/cm^3 arasında değişirken, erime sıcaklığı ~230–245°C aralığında ve camsı geçiş sıcaklığı ise ~50°C'dir (Keskin, 1989). Poliamit 6'nın kimyasal yapısı Şekil 1.10'da gösterildiği gibidir.



Şekil 1.10. Poliamit 6'nın kimyasal yapısı (Tüzün, 1996)

PA6'yı, ilk olarak Paul Schlack 1938'de ε–kaprolaktamdan sentezlemiştir (Şekil 1.11). PA6, su varlığında ε–kaprolaktamdan üretilir. Reaksiyon aminokaproik asitin hidrolitik halka açılmasıyla başlatılır ve bu reaksiyonu amin sonu gruplarına sahip olan ε–kaprolaktam reaksiyonu takip eder. Polimerizasyon, atmosferik basınç altında 240–280°C aralığında gerçekleşir (Agranoff, 1986; Vinken, 2008). Yüksek moleküler ağırlıklı ürün, amin ve karboksilik asit uç grupları arasındaki reaksiyon ile meydana gelir ve bu polikondenzasyon reaksiyonu sırasında su açığa çıkar. PA6 sentezleme işleminde hem hidrolitik halka açılma polimerizasyonu hem de polikondenzasyon reaksiyonu bulunur ve her iki reaksiyon aynı anda gerçekleşir (Vinken, 2008).



Şekil 1.11. ε–Kaprolaktam'dan PA6 sentezi (Vinken, 2008)

Poliamit 6, kimyasal ve kristal yapısından dolayı diğer plastiklerde bulunmayan birçok üstünlüğe sahiptir. Bu özelliklerinden bazıları: Yüksek mekanik dayanımı ve aşınma dayanımı, geniş sıcaklık aralığında kullanılabilmesi, solventlere karşı dayanıklılık, çok kolay mekanik işlenme, yüksek darbe dayanımı, yüksek elektrik izolasyon özelliği, sert fakat esnek oluşu ve geniş kullanım sıcaklığıdır (Atakök, 2003; Levchik vd., 1999). PA6, diğer poliamit çeşitleri gibi yağlara, motor yakıtlarına, hidrolik sıvılara, temizleyici kimyasallara ve deterjanlara, soğutucu akışkanlara, alifatik ve aromatik hidrokarbonlara karşı da dayanıklıdır (Keskin, 1989).

Yüksek sıcaklıklarda dahi, molekülleri arasındaki hidrojen bağlarından kaynaklı kuvvetli kohesif kuvvetlerden ve kristalin yapısından dolayı PA6 şeklini korur. PA6'nın solventlere karşı yüksek dirence sahip olmasına karşın, oldukça higroskopik bir malzemedir. Atmosferik koşullarda, PA6'nın denge nem içeriği %0,25–0,30'dur. Higroskopik olması nedeniyle, kullanılmadan önce muhakkak kurutulmalıdır (Agranoff, 1986).

PA6 morfolojik olarak hem amorf hem de kristal bölgeler barındırır. Mekanik özellikleri, kristal yapının amorf yapıya oranı arttıkça iyileşir. Kristal yapı oranının fazla olması, darbe dayanımı dışındaki tüm mekanik özelliklerin iyileşmesini sağlar. Kristal yapı oranı, eriyik polimerin soğutulma hızıyla bağlantılıdır ve çok hızlı soğutma yapıldığında kristal yapı oranı düşük olur (Deopura vd., 2008). Kristalinite miktarı polimerlerde dayanıklılık, sertlik ve ısıl kararlılığı sağladığı için önemli bir özelliktir. Hidrojen bağları, amid ve karbonil grupları arasında oluşur. Van Der Waals etkileşimleri bu bağlarla kıyaslandığında daha zayıf kalır (Schroeder ve Cooper,

1976). Nemli bir ortamda, zincirler arasındaki hidrojen bağlarının bazıları kopar ve kopan kısımların yerine su molekülleri bağlanır (Ellis, 1988; Murthy ve Orts, 1994; Reuvers vd., 2013). Emilen su miktarı ile zincirlerin hareketliliği artmış olur ve bu durum PA6'nın camsı geçiş sıcaklığını düşürür. Bu plastikleştirici etki, PA6'nın mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkiler ve malzeme morfolojisinde değişikliklere sebebiyet verebilir. Su esasen amorf bölgelere difüze olur (Murthy vd., 1989; Murthy, 2006; Reuvers vd., 2013; Jia vd., 2004). Nem aldıktan sonra çekme ve kopma dayanımı ve sertliği azalan PA6'nın darbe dayanımı ise artış gösterir (Deopura vd., 2008).

Kulanım alanlarına bakıldığında, PA6 hemen hemen her alanda kullanılmaktadır. Örneğin elbiselerde, iç çamaşırlarında, mayolarda, çoraplarda, eşofmanlarda, bavullarda, şemsiyelerde, paraşütlerde, halılarda, kilimlerde, iplerde, ağlarda, oltalarda, emniyet kemerlerinde, hava yastıklarında çadırlarda ve uyku tulumlarında kullanılmaktadır (Onaran, 1993). İyi işlenebilirlikleri sayesinde, tasarım esnekliğinin yanı sıra sıcaklık ve kimyasal direncin kritik olduğu kaput altı uygulamalarında otomotiv sektöründe metale alternatif olarak sıklıkla kullanılırlar. Nihayetinde CO_2 emisyonlarını azaltma fırsatları sunan ağırlık tasarruflarına katkıda bulunurlar. Elektrik ve elektronik uygulamaları için alev geciktirici özelliklerinden dolayı iyi bir alternatif malzemedir. Gıda ambalajlarında, PA6 çok yüksek delinme direnci, oksijene karşı bariyer direnci, şeffaflık vb. özellikler sunar. Tüm bu özellikler PA6'yı gıda ambalajında (tek veya çok katmanlı) kullanım için ideal kılar. Mobilya uygulamalarında, parlak yüzey kalitesi, kir ve eskimeye karşı mükemmel direnç sayesinde polipropilen (PP)'ye mükemmel bir alternatif sunarak koltuk üretimi için kullanılır. Tüm bunlara ek olarak, PA6 olağanüstü yüksek darbe ve mekanik mukavemeti sayesinde kayak ciltleri üretmek için spor uygulamalarına da katkıda bulunmaktadır (URL–9).

1.3. Polimer Harmanları

Polimer harmanları, iki veya daha fazla polimerik malzemenin birbiri ile aralarında kimyasal bir tepkime oluşmadan mekanik ve fiziksel yöntemlerle karıştırılması ile elde edilir (Paul vd., 1985). Ekonomik olması, iyi performans özellikleri göstermesi, polimerlerin mekaniksel özelliklerinin değişmeden geliştirilmesi ve bu sayede ticari olarak avantaj sağlaması ile popüler bir konumdadır. Kullanılacağı alana uygun yeni

bir polimer üretmek, ekonomik açıdan zorlayıcı ve uzun zaman gerektiren bir süreçtir. Bu sebeple, polimer harmanlarının kullanımı, yeni bir ürün üretmeye çalışmaktan çok daha uygundur. Polimer harmanları, mevcut ticari polimerlerde maliyet–performans özelliklerini iyileştirebilir ve tek bir polimerin sağlayamadığı özellikleri, bir polimer karışımında mükemmel hale getirebilir. Daha az maliyet ve geliştirilmiş ısı direnci, tokluk, solvent direnci, nem direnci, boyutsal kararlılık, işlenebilirlik, alev direnci gibi özellikler polimer harmanlarının gösterdiği avantajlar olarak sayılabilir (Utracki, 1998).

Polimer harmanları tamamen karışabilen, kısmen karışabilen ve karışamayan harmanlar olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Tamamen karışabilen harmanlar, termodinamik açıdan kararlıdır. Moleküler seviyede olmasa da etkileşimlerden dolayı nanometrik düzeyde homojenlik gösterirler. Bu tür harmanlar yalnızca tek bir camsı geçiş sıcaklığı (T_g) sergiler ve bu değer ise her iki bileşenin T_g'sinin arasında bir değerdedir (Koning vd., 1998). Kısmen karışabilen harmanlarda, bileşeninin küçük bir kısmı diğerinde çözünür. Bu durumda yüzeyler arası etkileşim iyidir. Bu türde, iyi bir faz morfolojisi ve istenilen özellikleri sergileyen harman, uyumlu olarak kabul edilir. Bununla birlikte, kısmen karışabilen polimer karışımlarında genellikle her iki faza ait olan camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) da gözlemlenir. Saf hallerindeki değerleriyle kıyaslandığında polimer karışımında bu iki polimerin T_g değeri birbirlerine doğru kayar. Karışamayan harmanlarda ise her iki faz arasındaki etkileşim düşüktür. Bu tür polimer karışımlarına, uyumlaştırıcı ilave edilerek daha kullanışlı hale getirilebilirler (Koning vd., 1998; Li vd., 2007). Uyumlaştırıcılar, dağılan fazın sürekli faz içerisindeki ortalama tanecik boyutunu azaltarak arayüzey gerilimini düşürürler ve böylece polimer karışımının kopmada uzama gibi mekanik özelliklerini iyileştirirler. Eğer bileşenlerden biri kristalin yapıdaysa, uyumlaştırıcılar sayesinde polimer harmanlarının amorfluğu ve arayüzey adezyonu artar. Polimer harmanlarına bağlı olarak, uyumlaştırıcıların uygun oranda kullanılmaları gerekmektedir. Aksi taktirde uygun oranda kullanılmazlarsa, hiçbir etki göstermezler (Heckmann vd., 2002).

Eğer polimer harmanları uyumsuz polimerlerden meydana geliyorsa, bazı olumsuz özellikler ortaya çıkar. Polimer harmanları moleküler ağırlık farklılığından, viskozite farklılığından ve polimerlerin moleküler yapısındaki farklılıklardan dolayı ayrı ayrı fazlara ayrılırlar. Rastgele dağılmış düzensiz bir görünüme sahip olurlar ve kalıplama

sonrasında malzeme yüzeyinde homojen olmayan bir görünüm meydana gelir (Niaounakis, 2015). Polimer harmanlarının özellikleri polimerin türüne, karışımların morfolojisine ve işlem parametrelerinin etkilerine bağlıdır. Aynı zamanda bununla birlikte, fazlar arası arayüzey gerilimine ve bu fazlar arasındaki düzenlenmeye bağlıdır. Arayüzeyin doğası bileşenler arasındaki termodinamik etkileşimler ile ilgilidir (Kurtuluş, 2007). Bir polimer karışımının serbest entalpi veya bir başka ifade ile Gibbs enerjisi, ΔG_{mix}, Denklem (1.1)'de gösterildiği gibi belirlenir;

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \tag{1.1}$$

Burada, ΔH_{mix} ve ΔS_{mix} sırasıyla polimer karışımının entalpisi ve entropisini göstermektedir. Serbest entalpi fonksiyonunun negatif bir değer alması her iki polimerin homojen bir polimer karışımı oluşturabileceği anlamına gelmektedir. Her iki polimerden düşük mol oranında alındığında, ΔG_{mix} serbest enerji miktarı çok düşük olacaktır. Bu, polimerlerin yüksek molekül ağırlığından kaynaklanmaktadır (Olabisi vd., 1979). Karıştırma işlemi, ekzotermik bir reaksiyondur. Birbiri ile uyumlu polimerler karşılıklı adezyon gösterirler. Birçok polimer çifti için, düşük arayüzey enerjileri sebebiyle herhangi bir adezyon görülmez ve bu uyumsuzluk olarak nitelendirilir (Paul, 1978).

Polimer harmanlarının karışabilirlik derecesini belirlemek için bazı parametre karşılaştırmaları yapılır. Bu parametreler arasında mekanik özellikler ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) gibi değerler yer almaktadır. T_g değeri, dinamik mekanik analiz (DMA) veya diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazlarıyla belirlenebilir. Tamamen karışabilir özellikte olan amorf bir karışım tek bir T_g değeri gösterirken, karışamaz veya kısmen karışabilir karışımlar birden fazla T_g değeri göstermektedir. Aynı zamanda polimerler karışabilir özellikte ise morfolojik olarak homojen bir görünüm meydana gelir. Polimer harmanlarının karışabilirliğini belirlemek için Denklem (1.2)'deki Fox eşitliği kullanılabilir (Paul, 1978).

$$\frac{1}{T_{gb}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_1}{T_{g2}} \tag{1.2}$$

T_{gb}, polimer karışımının, T_{g1} ve T_{g2}, sırasıyla birinci ve ikinci bileşenin camsı geçiş sıcaklığıdır. W_1 ve W_2, sırasıyla, birinci ve ikinci bileşenin harman içerisindeki kütle

fraksiyonudur. Deneysel verilerden elde edilen T_g değerleri, Fox eşitliğine göre, hesaplanan T_g değerleri ile ne kadar yakınsa harmanlar o kadar uyumludur (Paul, 1978). Son yıllarda polimer harmanlarının üretimi için en çok ekstrüzyon yöntemi kullanılmıştır. Ekstrüzyon yöntemi çift vidalı veya tek vidalı harmanlayıcılarda gerçekleştirilir. Çift vidalı ekstrüderler, tek vidalı ekstrüderlere göre üretilen karışımın daha iyi harmanlanması, temizliğinin ve işleminin daha kolay yapılması ve zamandan tasarruf gibi üstün özelliklere sahiptir (Alobaidi, 2017).

Yüksek lisans tez çalışmasına konu olan PTPE/PA6 harmanları ele alındığında ise, PA6 içeren tüm polimer karışımlarının büyük bir çoğunluğunda olduğu gibi PTPE/PA6 harmanlarının da karışamaz ya da kısmen karışabilir özellikte olduğu görülmektedir. Her iki durum sonucunda da polimer karışımlarında faz ayrımı meydana geldiği ve eğer arayüzey özellikleri iyileştirilmezse zayıf fiziksel özelliklerin ortaya çıkacağı belirtilmiştir. Bu nedenle söz konusu karışımların uyumlaştırılması gerekmektedir. Isıl dayanımı ve yağ dayanımı yüksek olan yeni malzemeler elde etmek için elastomerlerin PA6 ile harmanlanmasına ve darbe dayanımını arttırmak için de PA6 temelli karışımlara elastomer ilavesine yönelik literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Darbe dayanımının iyileştirilmesi için elastomer tanecik boyutunun ve tanecikler arası mesafenin uygun dağılımı ve elastomerlerin taneciklerinin matris içinde homojen dağılımının sağlanması gerekmektedir. Bu gereklilikler ise fazlar arasındaki arayüzey yapışmasının kontrol altında tutulması ile elde edilebilmektedir (Lu vd., 1995).

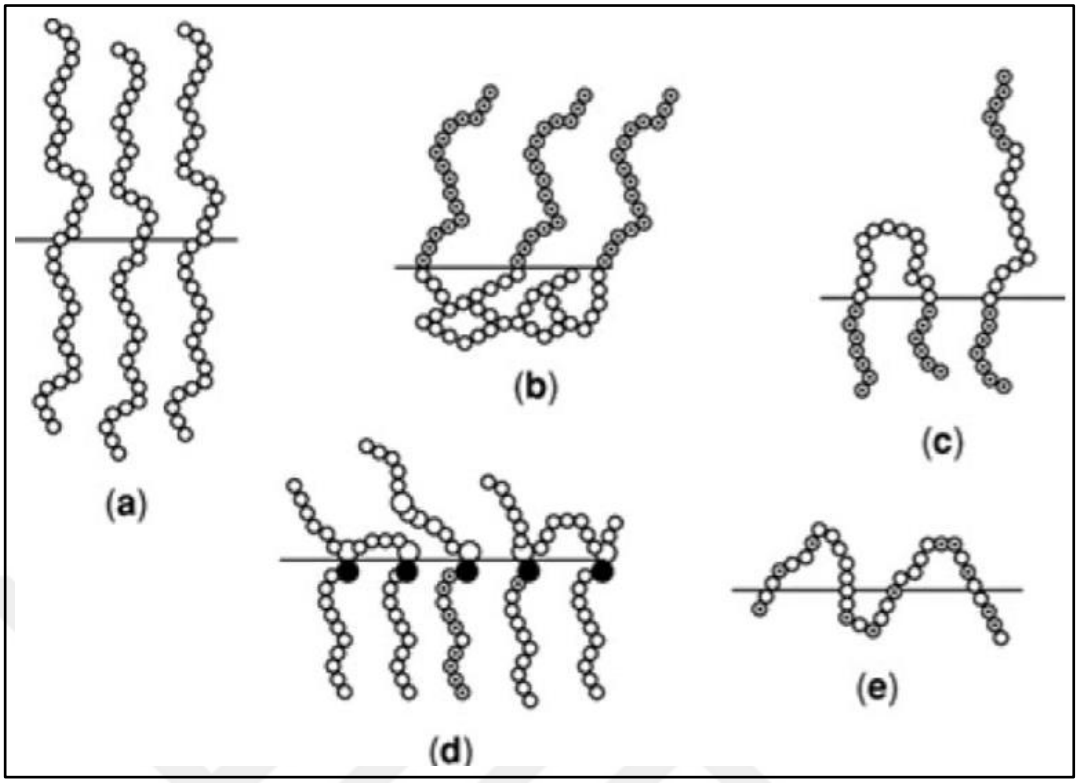
1.4. Uyumlaştırma

İki veya daha fazla farklı polimerin birlikte karıştırılarak bir ürün elde edilmesi, yeni polimerlerin sentezi ile kıyaslandığında daha uygun maliyetli bir şekilde elde edilmesini mümkün kılar. İki polimerin karıştırılması ya moleküler düzeyde homojen bir karışım ya da heterojen bir fazla ayrılmış karışım üretebilir. Karışmayan bir polimer harmanı, faz stabilitesinin termodinamik koşullarına uymayan harmandır. Uyumlu bir polimer harmanı, bu karışımı oluşturan her bir polimerik bileşen ile kıyaslandığında daha iyi fiziksel özelliklere, homojen bir faz morfolojisine ve üstün mekanik özelliklere sahiptir (Keskkula ve Paul, 1996).

Termodinamik yaklaşıma göre, basit karıştırma ile elde edilen ancak karışmayan karakterdeki polimer karışımlarında, fazları birbirlerinden güçlü bir ayrılma eğilimi gösterirler, bu durum ise iyi olmayan bir arayüzey yapışmasına yol açar. Oluşan nihai yapı zayıf mekanik özellikler gösterir. Diğer yandan, polimerlerin karışmazlığı veya sınırlı karışabilirliği, stabilize edildiğinde son malzemeye mükemmel özellikler kazandırabilen geniş bir aralıktaki yapıların oluşmasını sağlar. Böyle bir stabilize yapı elde etmek için, bir başka ifadeyle faz ayrımını bastırmak ve arayüzey yapışmasını arttırmak ve arayüzey gerilimini azaltarak uygun bir faz dispersiyonu sağlamak gerekir. Bu ise polimerler arasındaki fiziksel veya kimyasal bağların oluşturulmasıyla yani arayüzey modifikasyonu ile gerçekleştirilebilir. Bu metot uyumlaştırma olarak ve uyumlaştırmayı sağlayan aktif bileşen ise uyumlaştırıcı olarak bilinir (Utracki, 1989; Paul vd., 1985). Karışmayan polimerlerin uyumlaştırılması için üç genel yöntem kullanılır: (i) kopolimer ilavesi ile uyumlaştırma, (ii) reaktif polimer ilavesi ile uyumlaştırma ve (iii) düşük molekül kütleli kimyasal ilavesi ile reaktif uyumlaştırmadır.

1.4.1. Kopolimer ilavesi ile uyumlaştırma

Belirlenen polimer bileşenleri ile karışabilen segmentlere sahip blok veya aşı kopolimerleri, karışmayan harman fazları arasındaki arayüzeyde lokalize olma eğilimi gösterir. Kopolimerlerin segmentleri ilgili polimer yüzeyine tutunarak arayüzey gerilimini azaltır ve birleşmeye karşı dispersiyonu stabilize eder. Bazen uyumlulaştırıcılar olarak da kullanılan rastgele kopolimerler arayüzey gerilimini azaltır, ancak faz yapısını stabilize etme yetenekleri sınırlıdır (Utracki, 2002; Wu, 1982; Datta ve Lohse, 1996). İyileştirilmiş morfoloji ve karışımın daha yüksek yapışma göstermesi, geliştirilmiş mekanik özelliklere yol açar. Elde edilen iki veya çok fazlı malzemenin morfolojisi ve özellikleri, kopolimer mimarisi (segmentlerin türü, sayısı ve moleküler parametreleri), karışım kompozisyonu, karıştırma koşulları gibi parametrelere bağlıdır (Wu, 1982). Şekil 1.12'de, arayüzeyde konumlanan farklı blok, aşı veya rastgele kopolimerlerin uyumlaştırma mekanizmaları gösterilmektedir.

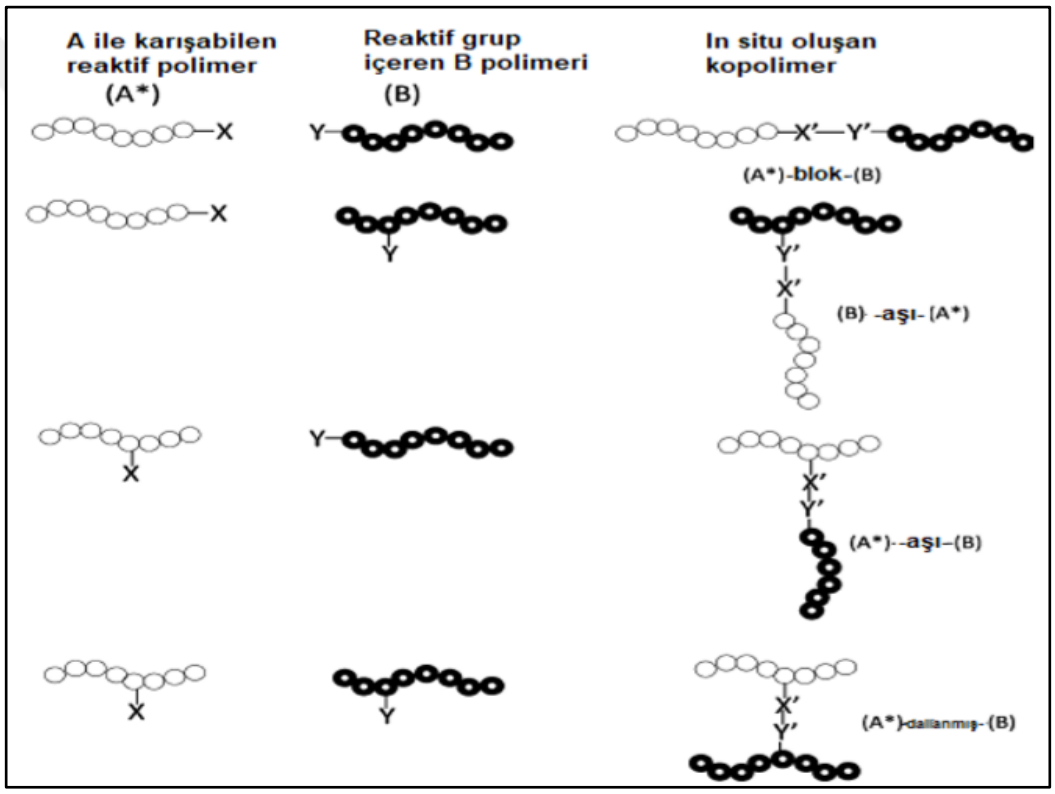


Şekil 1.12. A/B arayüzeyinde A–B kopolimerinin olası lokalizasyonu. Bir arayüzeyde zincirlerin lokalizasyonu, a) diblok kopolimerler, b) aşılanmış zincirler, c) triblok kopolimerler, d) çoklu aşılanmış zincirler, e) rastgele kopolimer (Utracki, 2002)

Stres transferine duyarlı mekanik özellikler (darbe dayanımı, çekme dayanımı, kopmada uzama), genellikle arayüzey yapışmasını dolaylı olarak karakterize etmelerinden dolayı uyumluluk için etkin parametreler olarak kabul edilirler (Keskkula ve Paul, 1996; Datta ve Lohse, 1996). Dağılmış fazın partikül büyüklüğü, yapı homojenliği, arayüzey tabakasının karakteri, miseller veya mezofazlar gibi morfolojik özellikler de uyumluluk etkinliği hakkında bilgiler vermektedir (Wu, 1982). Karışmayan bir polimer çiftinin harmanlanması için özel bir blok veya aşı kopolimeri gerekir. Bu maliyetli olabilir ve eklenecek kopolimerin miktarı genellikle arayüzeyin doygunluğundan önemli ölçüde daha yüksektir. Kopolimerin bir kısmı karıştırma sırasında yığın fazda hapsedilebilir ve asla arayüzeye ulaşamaz. Bu durum, karışımın morfolojisini olumsuz yönde etkileyebilir ve daha yüksek uyumlaştırıcı tüketimine yol açabilir (Utracki, 2002).

1.4.2. Reaktif uyumlaştırma

Reaktif uyumlaştırma, eriyik harmanlama sırasında yerinde (in–situ) uyumlaştırıcı görevi gören aşı veya blok kopolimerleri üretilmesi işlemidir (Baker vd., 2001). Bu kopolimerler, polimerler arasındaki arayüzeylerdeki reaksiyonlarla oluşturulur ve karışamaz fazları kovalent veya iyonik bağlarla bağlar. Bu işlemde, kopolimerler doğrudan arayüzeylerde oluşturulur ve burada daha önceden oluşturulmuş kopolimerler gibi davranarak dağılmış fazın boyutunu azaltırlar ve yapışmayı geliştirirler (Utracki, 2002). Şekil 1.13'de örnek olarak reaktif kopolimer ve işleme sırasında oluşan kopolimer çeşitleri verilmiştir.



Şekil 1.13. Reaktif kopolimer ve işleme sırasında oluşan kopolimer çeşitleri (Zeng vd., 2015)

Polimer harmanlarının etkin uyumluluğunu sağlamak için fonksiyonel gruplar arasındaki reaksiyonlar seçici ve hızlı olmalı ve karıştırma koşulları reaksiyon sırasında kütle transferinin sınırlanmasını en aza indirmelidir (Utracki, 2002; Al Malaika, 1997; Baker vd., 2001).

Birkaç çeşit reaktif uyumluluk vardır. Karma polimerler reaktif gruplar içeriyorsa, reaksiyon basittir. Fakat reaktif gruplara sahip olmayan polimerler ise, bu tür

polimerlerin fonksiyonelleştirilmesi veya ilgili bileşene uygun reaktif grupları içeren karışabilir bir polimer ilave edilmesi gerekir. Bu nedenle, anhidrit, hidroksi, amin veya karboksi gibi reaktif gruplar, uyumlulaştırılacak polimerlerin birine veya her ikisine de dahil edilir (Utracki, 2002; Al Malaika, 1997).

1.4.3. Nanoparçacık ilavesi ile uyumlaştırma

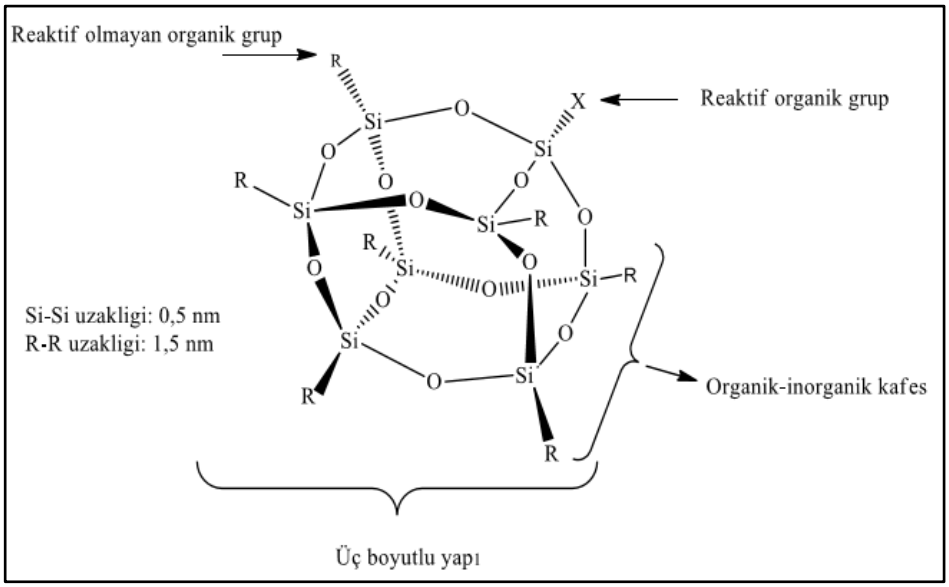
Birçok araştırma grubu tarafından bildirildiği gibi, nanoparçacıkların karışamaz nitelikteki bir polimer harmanlarına eklenmesi uyumlaştırma için oldukça yararlı ve çok yönlü bir yöntemdir (Labaume vd., 2013). Nanoparçacıklar, boyutu 1–100 nm arasında olan iki veya üç boyutlu malzemelerdir ve eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Nanoparçacıkların kimyasal bileşimi ve şekli spesifik özelliklerini etkiler ve boyut, kaynak, kimyasal yapı, şekil vb. ölçütler esas alınarak sınıflandırılabilirler. Organik ve/veya inorganik yapılar olabilir (Abraham vd., 2015). Nanokiller, nanosilikalar, karbon nanotüpler, karbon karası dolgular ve grafen gibi malzemeler nanoparçacıklara örnek olarak verilebilir (Fink, 2013). Nanoparçacıklar iki faz arasındaki serbest yüzey enerjisini azaltarak veya karıştırma sırasında daha ince bir dispersiyona izin vererek karışamaz nitelikteki polimerler arasındaki faz ayrılmasını engellerler ve arayüzey yapışmasına katkı sağlayacak şekilde hareket edebilirler. Nanoparçacıklar çoğunlukla bileşenlerin ara fazına adsorplanarak konumlanırlar ve bu sayede arayüzey gerilimini azaltarak faz yapışmasına katkıda bulunurlar (Fink, 2013; Abraham vd., 2015). Polimer çevresinde katı bir bariyer görevi görürler ve varlıkları ile karışamaz nitelikteki polimerlerin uyumluluk kısıtlamasını azaltırlar. Nanoparçacıkların ilavesi ile karışımların faz morfolojisi iyileştirilir ve daha gelişmiş özelliklere sahip uyumlu polimer karışımları hazırlanır (Abraham vd., 2015). Yüksek performanslı polimer malzemelerin üretilebilmesi için etkili bir uyumlaştırma türüdür.

Son yıllarda gerek sağladıkları esnek fiziksel ve kimyasal özellikler ve gerek sanayi ölçeğinde kullanıldıklarında (büyük kapasitelerde) ekonomik oluşları sebebiyle organik/inorganik polihedral oligomerik silseskuiokzan (POSS) nanoparçacıklar öne çıkmaktadır. Literatürde, PA/TPE karışımlarının uyumlaştırılmasında POSS nanotaneciklerinin kullanıldığı herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu yüksek lisans tez çalışmasında ise literatürdeki çalışmalardan farklı olarak karışamayan PA6/PTPE karışımlarının uyumlaştırılması amacıyla reaktif epoksi fonksiyonel gruplara sahip olan POSS türlerinin (tek, üç ve çoklu epoksi gurubuna sahip üç tür) ve

yükleme oranlarının etkisi incelenmiştir. Tez kapsamında bir de hiç fonksiyonel grup içermeyen OPOSS nanoparçacığı, fonksiyonel grupların etkinliğinin daha net bir şekilde anlaşılabilmesi için kontrol POSS türü olarak kullanılmıştır.

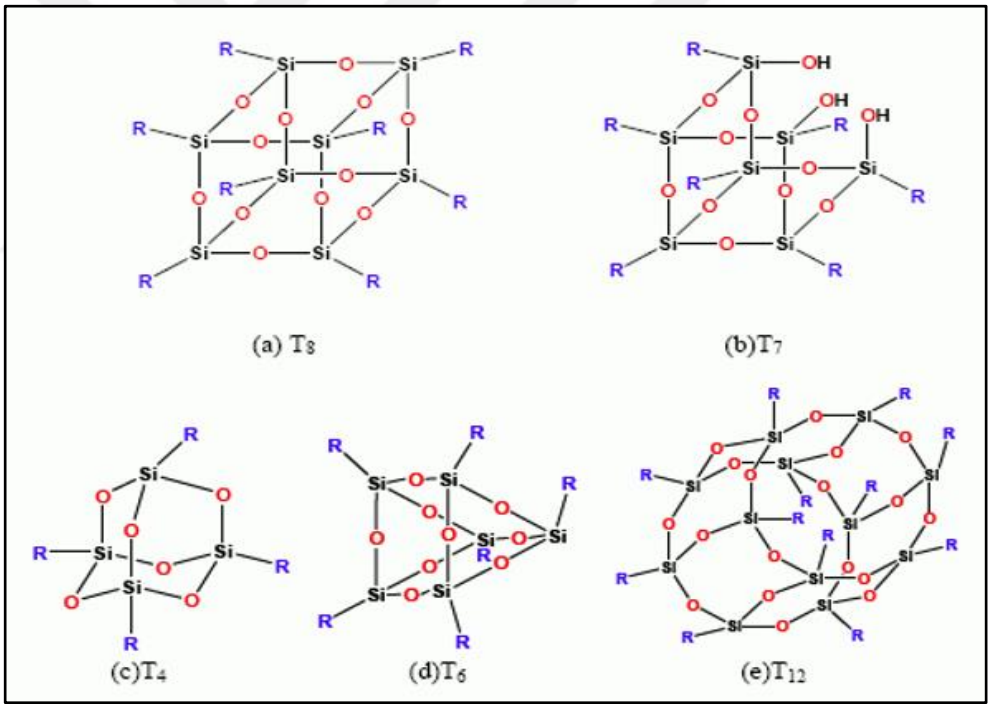
1.5. Polihedral Oligomerik Silseskuioksan (POSS)

Esnek fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmaları ve eklendikleri polimerlerin mekanik ve ısıl özelliklerini iyileştirebilme yetenekleri barındırmaları nedeniyle bir organik/inorganik nanoparçacık olan polihedral oligomerik silseskuioksanlar (POSS), son yıllarda akademi camiasında sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Silseskuioksan teriminin ön eki olan "sesqui", Latincede bir buçuk anlamına gelmektedir. POSS'lar, $(RSiO_{1,5})_n$ kapalı formülüne sahiptirler ve silisyum ve oksijenin oluşturduğu üç boyutlu kafes yapılardır (Cordes vd., 2010). Kapalı formülde bulunan R grubu alkiller, olefinler, alkoller, esterler, anhidritler, asitler, aminler, imidler, epoksiler, tioller, sülfonatlar, floroalkiller, silanoller, siloksitler gibi çok farklı fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır ve bundan dolayı da sınırsız sayıda POSS çeşidi bulunmaktadır (Li vd., 2001). Reaktif grup fonksiyonelliği hidrosilasyon, kondenzasyon, esterifikasyon, eterifikasyon, imidasyon, aminasyon ve sülfonasyon gibi reaksiyonlar üzerinden ayarlanır (Laine vd., 2003). POSS moleküllerinin genel kimyasal yapısı Şekil 1.14'de verilmiştir.



Şekil 1.14. POSS moleküllerinin genel kimyasal yapısı (Koo, 2006)

R grubu POSS moleküllerinin farklı polimer matrislerdeki çözünürlüğünü ve uyumluluğunu belirlerken, X grubu ise malzemenin reaktivitesini belirler. POSS molekülleri, silika (SiO_2) ve silikon (R_2SiO) arasında gerçek bir organik/inorganik hibrit yapılardır (Fırıncıoğulları, 2014; Li vd., 2001). Çapları 1 ila 3 nm arasında değişen POSS nanoparçacıklar, mümkün olan en küçük silika parçacıkları olarak düşünülebilir (Kuo ve Chang, 2011; Li vd., 2001). Moleküler silika olarak görülebilirler. Bununla birlikte, silika, silikonlar veya dolgu maddelerinin aksine, her POSS molekülü, dış yüzeyinde POSS nanoyapısını polimerler, biyolojik sistemler veya yüzeylerle uyumlu hale getiren organik gruplar içerir (Li vd., 2001). Bir başka ifadeyle, polimer ile ortak solventi olan POSS türleri seçilirse, POSS nanoparçacıkları polimer matris içerisinde moleküler boyutta dağılabilirler. Şekil 1.15'de, çeşitli POSS moleküllerinin kafes yapıları verilmiştir.



Şekil 1.15. POSS moleküllerinin çeşitli kafes yapıları (Li vd., 2001)

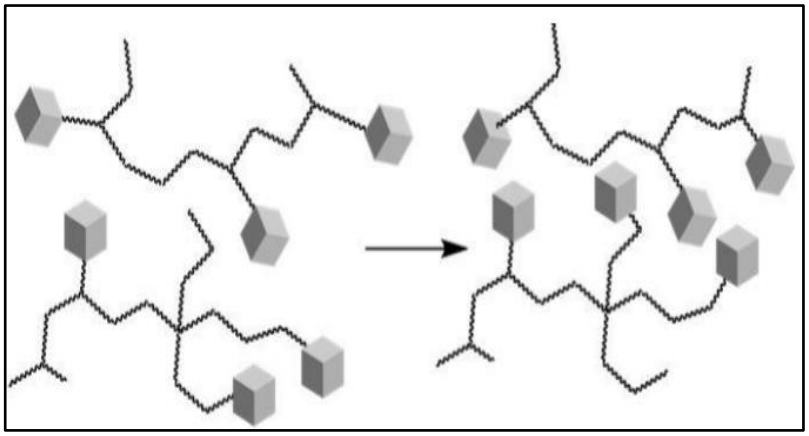
POSS moleküllerinin yaklaşık 1,5 nm çapında olması avantaj sağlamaktadır. Bu büyüklükteki POSS molekülleri, moleküler boyuttaki tüm polimerik yapıların zincirlerinin arasına girebilmekte ve polimer matrisi buna bağlı olarak dayanıklı hale getirmektedir (Feher vd., 2000). POSS'lar polimer zincirinin hareketliliğini moleküler seviyede kontrol ederler ve bu sayede polimerlere muazzam özellikler sağlarlar. POSS

molekülleri, polimerlere kopolimerizasyon, aşılama veya karıştırma ile ilave edilebilmektedir (Li vd., 2001).

POSS türevlerinin polimerik malzemelere dahil edilmesi polimer özelliklerinde çarpıcı iyileşmelere yol açabilir. Örneğin, POSS moleküllerinin yapısında bulunan inorganik gruplar ilave edildikleri polimerlerin ısıl dayanımlarını önemli derecede iyileştirebilirler (Kodal, 2014). Bunun yanında, POSS'lar dahil edildikleri polimerlerin oksidasyon direnci, gaz bariyer özellikleri ve dinamik mekanik özelliklerini iyileştirebilmelerinin yanında konvansiyonel tekniklerle proses edilmeleri esnasında enerji tasarrufu gibi avantajlar sağlarlar (Li vd., 2001; Kuo ve Chang, 2011). Aynı zamanda, POSS'lar, çekirdeklenme ajanı olarak davranarak, kristallenebilen polimerlerde kristallenme davranışını geliştirebilmektedirler (Kodal, 2014). Bunlara ek olarak, POSS'lar uçucu değildirler, ticari olarak kolay bir şekilde sentezlenebilirler, kokusuz ve çevre dostu moleküllerdir (Harrison, 1997). POSS moleküllerinin herhangi bir toksik ve kanserojen etkisi yoktur.

POSS molekülleri, yüksek sıcaklıklarda akış kolaylaştırıcı gibi davranırken aynı zamanda bazen de fiziksel veya kimyasal bağlar yaparak zincir hareketliliğini yavaşlatabilmektedirler (Kuo ve Chang, 2011; Li vd., 2001; Koo, 2006). Bu da POSS'ların polimerlerin mekanik, termal ve boyutsal kararlılık özelliklerini modifiye edebilmelerine olanak tanımaktadır (Feher vd., 2000).

POSS molekülleri, polimer matris içerisine fiziksel olarak karıştırılabilmektedir. İki POSS bileşiğinin arasındaki POSS–POSS etkileşimi, polimer matris içerisindeki topaklaşmayı etkilemektedir. Diğer yandan, POSS molekülleri organik monomerlere kopolimerizasyon ile bağlanarak kovalent yapı oluştururlar. POSS–polimer etkileşimi, POSS–POSS etkileşimi ile bir rekabet halindedir ve POSS molekülleri polimer zincirleri üzerinde askıda olmalarına rağmen topaklaşabilirler. Bu durum, mikro faz ayrışmalarına sebep olur ve POSS topakları kovalent yapıda olmayan çapraz bağlayıcılar gibi hareket eder (Kıvılcım, 2008). Şekil 1.16'da POSS topaklarının çapraz bağlayıcılar gibi hareketi verilmiştir.



Şekil 1.16. POSS topaklarının çapraz bağlayıcılar gibi hareketi (Kıvılcım, 2008)

POSS'ların polaritesi, içine katıldığı ortam polaritesine yakınsa polimer içerisinde çözünebilirler. Birçok POSS, tetrahidrofuran (THF), aseton, metanol ve benzeri yaygın çözücüler içinde çözülebilir. Çoğu POSS, tipik olarak 1–100 mikron aralığında topakları olan katı beyaz tozlardır ve bazıları renksiz sıvılardır. POSS'ların nanoskopik boyutları ancak polimerlerde dağıldıktan sonra elde edilir (Kodal ve Özkoç, 2013). Daha az uyumlu POSS'lar için, daha fazla karıştırma enerjisi gerekmektedir (Karaağaç, 2017).

POSS nanoparçacıkları, ilaç taşınımı, polimer elektrolitler, termoset ve termoplastik polimerler gibi geniş yelpazede bir uygulama alanı bulmuşlardır (Kurtuluş, 2016). Aynı zamanda, POSS içeren malzemelerin tıbbi polimerler, yüksek sıcaklığa sahip kompozitler, dendrimerler, sıvı kristaller ve uzay aracı için kaplamalar gibi uygulama alanları vardır (Cordes vd., 2010). Fotodirenç kaplamalarda, elektroniklerde, optik cihazlarda, koruyucu filmlerde, yarı iletken cihazlarda, optik fiber kaplamalarda, gaz ayırım membranlarında, seramik bağlayıcılarda, biosensörlerde, diş kompozitlerinde, biomedikal ekipmanlarda ve doku mühendisliği gibi alanlarda da POSS'lar kullanılmaktadır (Fırıncıoğuları, 2014).

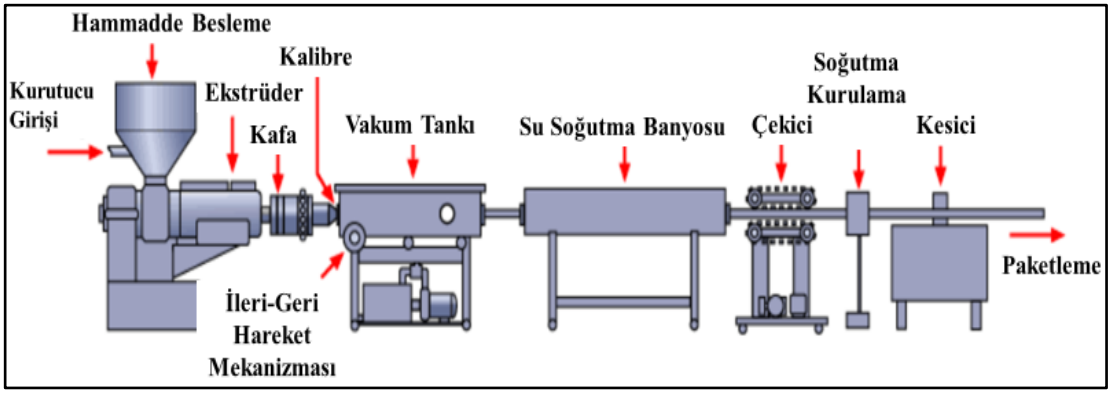
1.6. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri

Yüksek lisans tez çalışmasının bu bölümünde, kullanılan üretim teknikleri ve elde edilen standart test örneklerine uygulanan karakterizasyon yöntemleri hakkında temel bilgiler yer almaktadır.

1.6.1. Numune üretiminde kullanılan teknikler

1.6.1.1. Ekstrüzyon

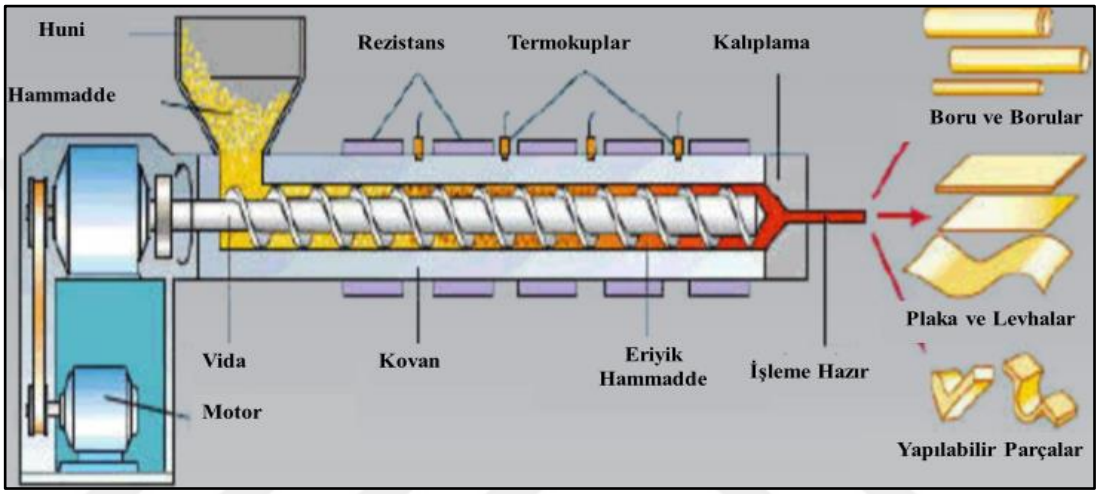
Ekstrüzyon, polimer işleme endüstrisindeki en önemli konvansiyonel yöntemlerden bir tanesidir. Malzeme, bir açıklıktan itildiğinde ekstrüde edilir. Makinenin içerisinden malzemenin itildiği açıklığı içeren kısmı ekstrüder kalıbı olarak adlandırılır. Malzeme kalıptan geçerken, kalıp açıklığının şeklini alır. Bu şekil genellikle malzeme kalıptan çıkarken, bir dereceye kadar değişir. Ekstrüde edilmiş ürün ekstrüdat olarak adlandırılır. Polimerler genellikle erimiş halde ekstrüde edilir; bununla birlikte, bazı uygulamalar polimerlerin katı halde ekstrüzyonunu içerir. Polimer ekstrüdere katı halde beslenirse ve malzeme ekstrüder vidası tarafından besleme portundan kalıba taşınırken eritilirse, bu işleme, plastikleştirici ekstrüzyon denir. Bu durumda, ekstrüder düzenli ekstrüzyon fonksiyonunun yanı sıra erime gibi ek bir fonksiyon gerçekleştirir. Bazen ekstrüder erimiş polimer ile beslenir; buna eriyik beslemeli ekstrüzyon denir. Eriyik beslemeli ekstrüzyonda, ekstrüder tamamen bir pompa görevi görür ve polimerin eriyiği kalıp boyunca zorlamak için gerekli basıncı geliştirir. İki temel ekstrüder tipi vardır: sürekli ve süreksiz veya kesikli ekstrüder. Sürekli ekstrüderler sabit, sürekli bir malzeme akışı geliştirirler ve malzemenin taşınması için dönen bir eleman kullanırlar. Kesikli ekstrüderler ise genellikle malzemenin taşınmasına neden olan pistonlu bir elemana sahiptirler (Rauwendaal, 2014). Şekil 1.17'de profil ekstrüzyon proses şeması verilmiştir.



Şekil 1.17. Profil ekstrüzyon proses şematik gösterimi (Güler, 2012)

Ekstrüzyon tekniği ile sanayide çeşitli malzemelerin işlenmesi gerçekleştirilmektedir. Bunlar metaller, killer, seramikler, gıda maddeleri vb. malzemelerdir. Gıda endüstrisinde, özellikle erişte, sosis, atıştırmalık, tahıl ve daha birçok ürün yapmak için

sık sık ekstrüzyon yöntemi kullanılır (Rauwendaal, 2014). Bir ekstrüzyon prosesi, Şekil 1.18'de verilmektedir. Ekstrüder proses şemasında görüldüğü üzere, ekstrüdere beslenen hammadde, besleme ünitesinden beslenir ve ısıtıcılar yardımıyla ısıtılmaya başlanır. Isıtıcılar malzemenin eriyik hale geçmesini sağlar ve malzemeyi düşük viskoziteli bir akışkan haline getirir. Eriyik haldeki malzeme, besleme ünitesinden ekstrüder vidasına iletilir ve ekstrüder vidası, malzemeyi kalıba doğru iter. Kalıp, ekstrüderin çıkış bölgesine bağlıdır. Kalıptan çıkan malzeme son şeklini alır.

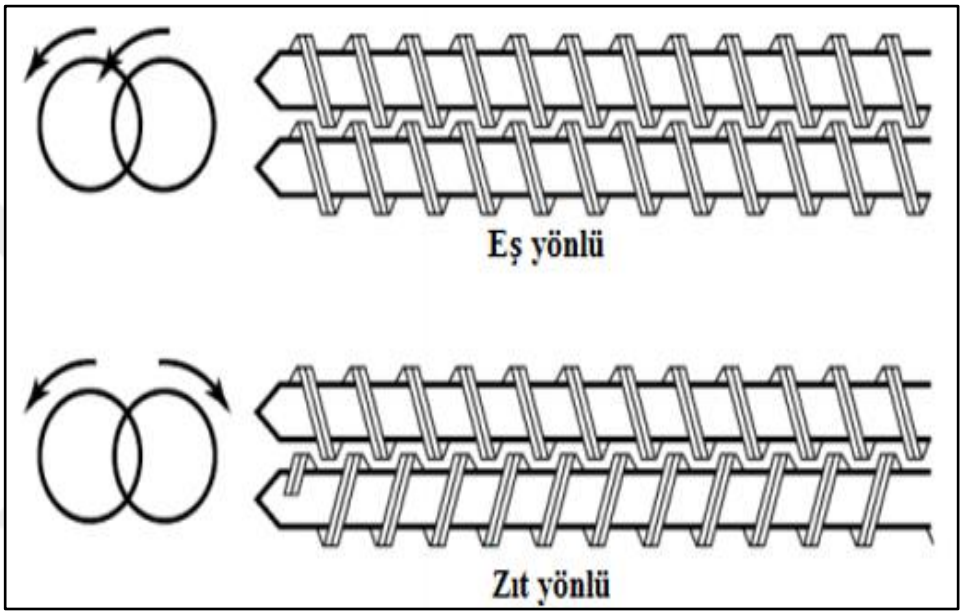


Şekil 1.18. Ekstrüder proses şeması (Kaya, 2018)

Ekstrüzyon hattında proses sıcaklıkları, vida hızı, vida geometrisi ve soğutma sıcaklığı gibi parametreler işlenen malzemenin türüne göre belirlenmektedir. Vida hızının hızlı olması, malzemenin kovan içerisinde yeteri kadar ısınamamasına sebep olurken, yavaş olması ise malzemenin daha fazla sıcaklığa maruz kalmasına sebep olmaktadır (Karakuş, 2012).

Vida geometrisi, ekstrüder cihazının çalışma verimini etkilemektedir (Guy, 2000). Karışımların hazırlanabilmesi için, birçok farklı türde vida tasarımı bulunmaktadır. Endüstride, tek vidalı ve çift vidalı ekstrüderler yaygın olarak kullanılmaktadır. Çift vidalı ekstrüzyon işlemi, 20. yüzyılın başlarında tek vidalı ekstrüzyon işlemine ek olarak geliştirilmiştir. Çift vidalı ekstrüzyon işlemi, çok yönlülüğü nedeniyle, karmaşık malzemelerin üretilebilmesi için çeşitli zorluklarla başa çıkabilen muazzam bir süreçtir (White ve Kim, 2010). Çift vidalı bir ekstrüder, tanım olarak, bir kovanın içerisinde dönen iki paralel vida içerir (Lafleur ve Vergnes, 2014). İkisi kıyaslandığında ise çift vidalı ekstrüderler, tek vidalı ekstrüderlere göre endüstride

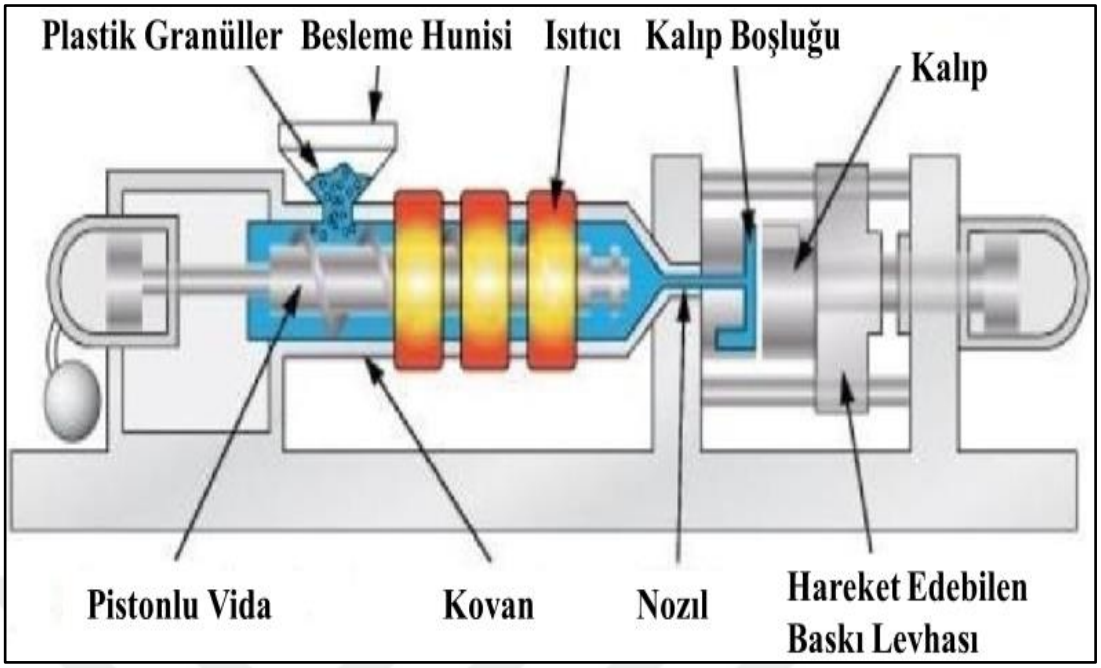
daha az kullanılırlar. Bununla birlikte, çift vidalı ekstrüderler kullanılarak bir nanodolgu malzemesi bir polimer matris içerisinde homojen bir şekilde dağıtılabilir. Çift vidalı ekstrüder, malzemeyi çok yüksek kesme oranlarına maruz bırakmamaktadır (Coşkunses, 2011). Çift vidalı ekstrüderlerde aynı veya zıt yönde, iç içe geçmiş ve iç içe geçmemiş gibi vida geometrileri bulunmaktadır (Şekil 1.19). Ekstrüderde, aynı yönde dönen çift vidalı ekstrüder yüksek vida hızlarında çalışmak için uygundur (Kodal, 2014).



Şekil 1.19. Eş ve zıt yönlü dönen vidalar (Kodal, 2014)

1.6.1.2. Enjeksiyonlu kalıplama

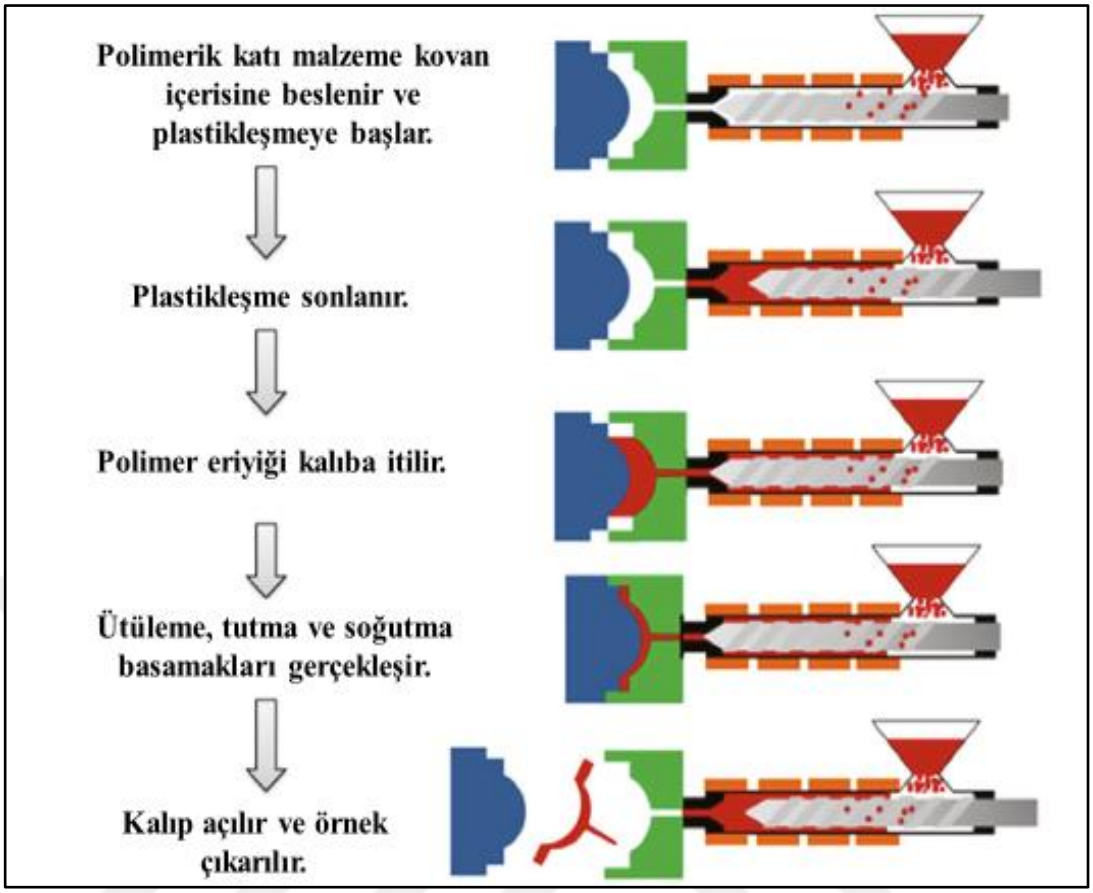
Kalıplama işlemleri tasarım ve işletimde önemli ölçüde farklılık gösterse de çoğu enjeksiyonlu kalıplama işlemi genellikle plastikleştirme, enjeksiyon, paketleme, soğutma ve kalıp sıfırlama aşamalarını içerir. Bu yöntem, katı malzemenin ısıtılması ile eriyik hale getirilmesi ve yüksek basınç altında malzemenin kalıba itilerek istenilen son şekli alması esasına dayanmaktadır ve sistem kapalıdır. Enjeksiyon cihazı, enjeksiyon ve açma–kapama ünitesi olmak üzere iki bölümden meydana gelmektedir. Malzeme enjeksiyon ünitesinde eritilir ve kalıba iletilir. Basınç karşısında kalıbın açılması ve kapatılması ise açma–kapama ünitesi tarafından gerçekleştirilir (Kazmer, 2007). Şekil 1.20'de enjeksiyon cihazının bölümleri verilmiştir.



Şekil 1.20. Enjeksiyon cihazının bölümleri (Kodal, 2014)

Enjeksiyon cihazının kontrolü, hidrolik bir güç ile sağlanmaktadır. Bu hidrolik güç ise bir elektrik motoru ve bir hidrolik pompadan meydana gelmektedir. Kapama ünitesinde, plakalar arasındaki kalıp açıldığında, hareketli olan plaka hareketsiz olan plakadan uzaklaşır ve soğutularak kalıplanmış olan ürün çıkarılır. Ürün çıkarıldıktan sonra, kalıp bir sonraki enjeksiyon işlemi için tekrar kapanmaktadır (Xanthos ve Todd, 2004).

Enjeksiyonlu kalıplama yönteminde, istenilen ürünün özelliğine göre enjeksiyon kalıplama cihazının ayarları yapılır ve uygun kalıp sıcaklığı seçilir. Bu süreçte ilk olarak malzeme besleme hunisi içerisine eklenir. Beslenen malzeme silindir içerisinde ısıtılır ve eriyik hale getirilir. Eriyik hale getirilen malzeme, basınç yardımıyla vida boyunca yol alarak kalıba gelir ve kalıp doldurulur. Soğuk kalıpta, eriyik olan malzeme katılaşır ve vida geri çekilerek yeni beslemenin gerçekleşmesi sağlanır. Yeni beslenen malzeme eriyik hale getirilerek vida boyunca yol alır ve kalıbın açılmasıyla istenilen forma getirilmiş olan ürün elde edilir. Şekil 1.21'de enjeksiyonlu kalıplama sürecinin basamakları görsel olarak verilmiştir.



Şekil 1.21. Enjeksiyon kalıplama işleminin basitleştirilmiş şeması (Fang vd., 2016)

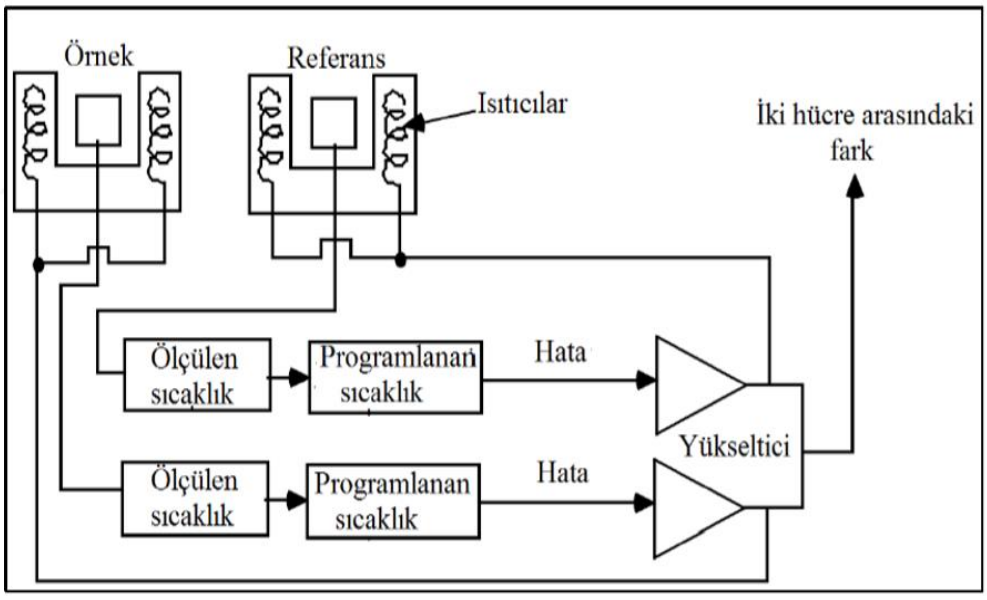
Enjeksiyon kalıplama parametreleri ele alınacak olursa, sonsuz vida hızı, kalıp sıcaklığı, soğuma süresi, enjeksiyon hızı, enjeksiyon basıncı en önemli parametrelerdir (İhvan, 2008). Diğer parametreler ise kalıp geometrisi, malzeme özellikleri, çıkış basıncı ve erime hızıdır (Shaharuddin vd., 2006). Bu yöntemin uygulama alanları ise otomotiv ürünleri, oyuncaklar, şişe kapakları, paketleme ve günlük hayatta kullanılan plastik ürünler gibi alanlardır (URL–5).

1.6.2. Karakterizasyon yöntemleri

1.6.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), kontrollü bir atmosferde zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, ısının numuneye aktığı endotermik geçişler (örneğin erime, protein denatürasyonu, dehidrasyonlar, indirgeme reaksiyonları) veya ısının dışarı aktığı ekzotermik geçişlerle (örneğin kristalizasyon, bazı çapraz bağlama işlemleri, oksidasyon reaksiyonları) ilgili sıcaklık ve ısı akışlarını ölçmektedir: Bu yöntemde kütlesi bilinen bir malzeme ele alınır ve bu malzemenin üzerinden yüksek sıcaklıklarda

hava oksidasyonunu ortadan kaldıran, tekrarlanabilir ve kuru bir atmosfer oluşturulmasını sağlayan inert bir gaz akışı (yani kuru helyum veya azot) geçirilir. DSC analizi, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak indüklenen konformasyonel geçişlerin yanı sıra faz geçişlerinin miktarını ve korelasyonunu da sağlar. Sıcaklık taraması sırasında, malzemeye bağlı olarak, termal olarak indüklenen geçişleri yansıtan pikler veya bükülme noktaları gözlenebilir. Pikin yönü, endotermik veya ekzotermik geçişin doğasına karşılık gelir (Chiavarro, 2014). Çeşitli geçişlerin serbest entalpi enerjisinde (ΔG), entalpi (ΔH), entropi (ΔS) ve ısı kapasitesindeki (ΔCp) termal ve termodinamik değişiklikler için ve malzemenin yığın ısı kapasitesinin belirlenmesi için değerler kalorimetrik verilerden de elde edilebilir (Kalentunç, 2009). DSC ile malzemenin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristalizasyon sıcaklığı (Tc), erime sıcaklığı (T_m), ısıl bozunma sıcaklığı (T_d) ve çapraz bağlanma (pişme) sıcaklığı tespit edilebilmektedir (Chartoff ve Sircar, 2005). Şekil 1.22'de, DSC cihazının şematik gösterimi verilmiştir.



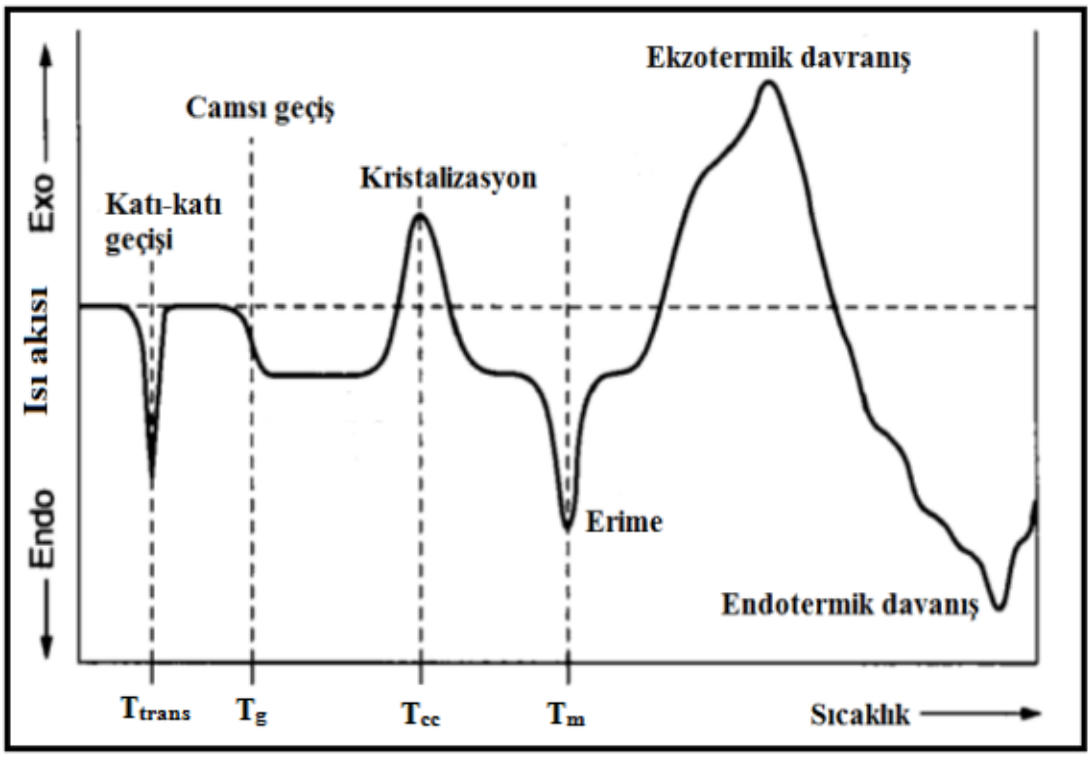
Şekil 1.22. DSC cihazının şematik gösterimi (Groenewoud, 2001)

DSC'de numune yaklaşık 1–10 mg malzeme alabilen küçük bir alüminyum veya paslanmaz çelik kap ile kapatılır ve referans genellikle boş bir kap ve kapak ile ayarlanarak fırın ile çevrili bir termoelektrik disk üzerine oturtulur. Fırın sıcaklığı değişim gösterdikçe, ısı termoelektrik diskten numune ve referans kabına aktarılır. Numuneye ve referansa olan ısı akışı, ısıl eleman ile ölçülmektedir (Topa, 2010). Analiz sırasında enerji, numune ve referans arasındaki ısı farkı pozitif (endotermik) ise numune kabının bulunduğu hazneye, ısı farkı negatif (ekzotermik) ise referans

kabının bulunduğu hazneye aktarılmaktadır. Örnekler, analiz için belirlenen metot kapsamında, son sıcaklık değerine varıncaya kadar belirli bir ısıtma hızında (ºC/dak), son sıcaklık değerine ulaşmaktadır.

Analiz sonrası elde edilen ölçümler, endotermik (ısı emilimi gerçekleştiğinde), ekzotermik (ısı oluşumu gerçekleştiğinde) veya ısı kapasitesindeki (Cp) değişimi içeren fiziksel ve kimyasal değişimler hakkında kalitatif ve kantitatif bilgiler verir (Chiavarro, 2014).

DSC analizi sonrası Şekil 1.23'de gösterildiği gibi DSC termogramları elde edilmektedir ve test edilen malzemeye ait tüm ısıl geçişler tespit edilebilmektedir.



Şekil 1.23. DSC termogramı (Stuart, 2003)

Bir polimerin erime noktası (T_m), katıdan sıvı duruma olan değişikliğe karşılık geldiği için, bu geçiş DSC eğrisinde endotermik bir pike yol açar. Böyle bir tepe noktası, erime noktasının ve füzyon ısısının bu teknik kullanılarak belirlenmesini sağlar. Erime pikinin genişliği kristal boyut aralıklarının ve aynı zamanda mükemmeliyetinin bir göstergesidir. Polimer, erime noktası (T_m) üzerinde yani bozunma sıcaklığında (T_d) bozunur. Bu geçişe ekzotermik veya endotermik bir tepe eşlik edebilir.

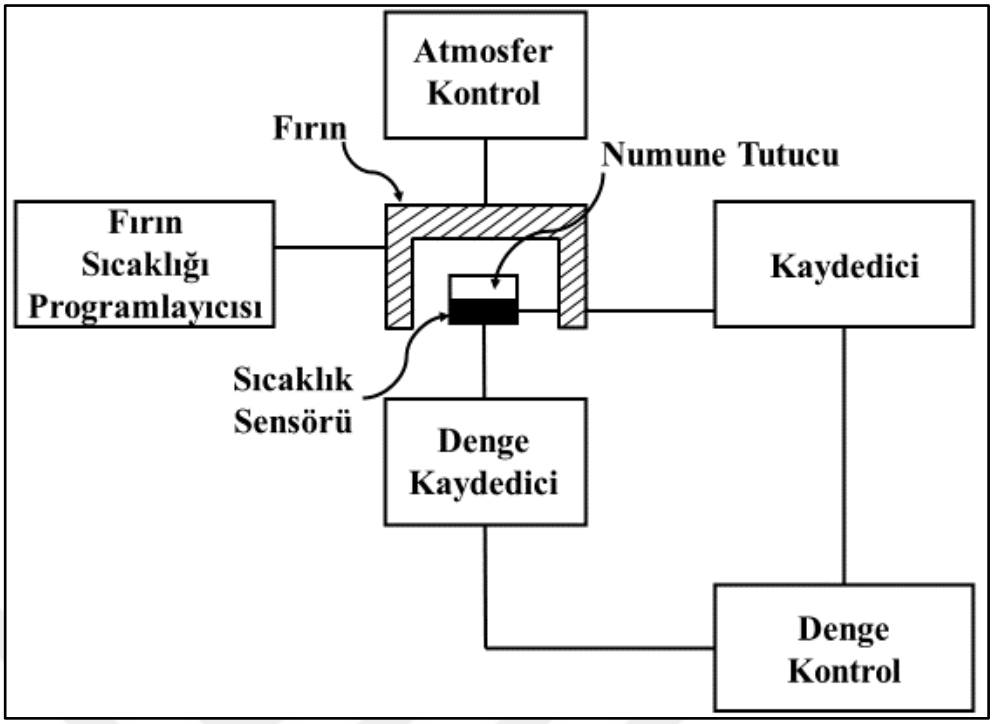
Kristallenebilen polimerler için, T_g ve T_m değerleri arasında ek bir geçiş gözlenir. Bu, kristallenme sıcaklığı (T_c), kristalin bölgelerin düzenlendiği ve oluştuğu sıcaklık olarak bilinir. Polimer zincirleri bu özel sıcaklıkta kristalleşmek için yeterli hareketliliğe sahiptir ve daha sonra ekzotermik bir tepe noktası gözlenir (Stuart, 2003).

Polimerlerin yapısına göre DSC termogramları değişiklik göstermektedir. Kristalin yapıdaki polimerler, keskin bir erime noktası sergilemek yerine belli bir sıcaklık aralığında eriyebilirler. Bu, mevcut olan amorf ve kristal fazların karışımından kaynaklanmaktadır. Bir ampirik kural olarak, kristalin polimerler için polimer yapısına bağlı olarak T_g ve T_m arasında bir ilişki bulunmaktadır. Kristalin yapıdaki polimerlerde hem camsı geçiş sıcaklığı (T_g) hem de kristalizasyon ve erime eğrileri görülmektedir. DSC termogramlarından, %100 amorf yapıdaki polimerlerin ise kristalizasyon ve erime eğrileri gözlenmemektedir. Çünkü bu tip polimerlerin yapısında kristal yapı bulunmamaktadır ve bu sebeple de yalnızca camsı geçiş sıcaklığı (T_g) davranışı sergilemektedir (Stuart, 2003).

1.6.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik Analiz (TGA), kontrollü bir atmosferde sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak bir malzemenin ağırlığındaki değişim miktarını ve oranını ölçer (Boudenne vd., 2011). Sıcaklık ~1200°C'ye kadar lineer olarak arttığından numune kütlesi sürekli olarak kaydedilir. Analiz sonucunda, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak elde edilen kütle grafiğine termogram ya da ısıl bozunma eğrisi denir ve bu eğri hem nitel hem de nicel bilgi sağlar (Skoog ve West, 1980). TGA genellikle hava, oksijen veya azot atmosferi altında gerçekleştirilmektedir. Çoğunlukla polimer harmanlarının, kompozitlerin ve alev geciktirici sistemlerin bozunma karakteristikleri TGA ile analiz edilir (Boudenne vd., 2011).

TGA için gerekli olan aparatlar hassas bir analitik terazi, bir fırın haznesi, bir fırın sıcaklık kontrolörü ve programcısı, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak numune kütlesinin grafiğini sağlayan bir kaydedici ve gaz kontrol sistemidir. Nitel ve karşılaştırmalı bir tekniktir (Skoog ve West, 1980). Şekil 1.24'de, TGA cihazının bölümleri verilmiştir.



Şekil 1.24. TGA cihazının bölümleri (URL–6)

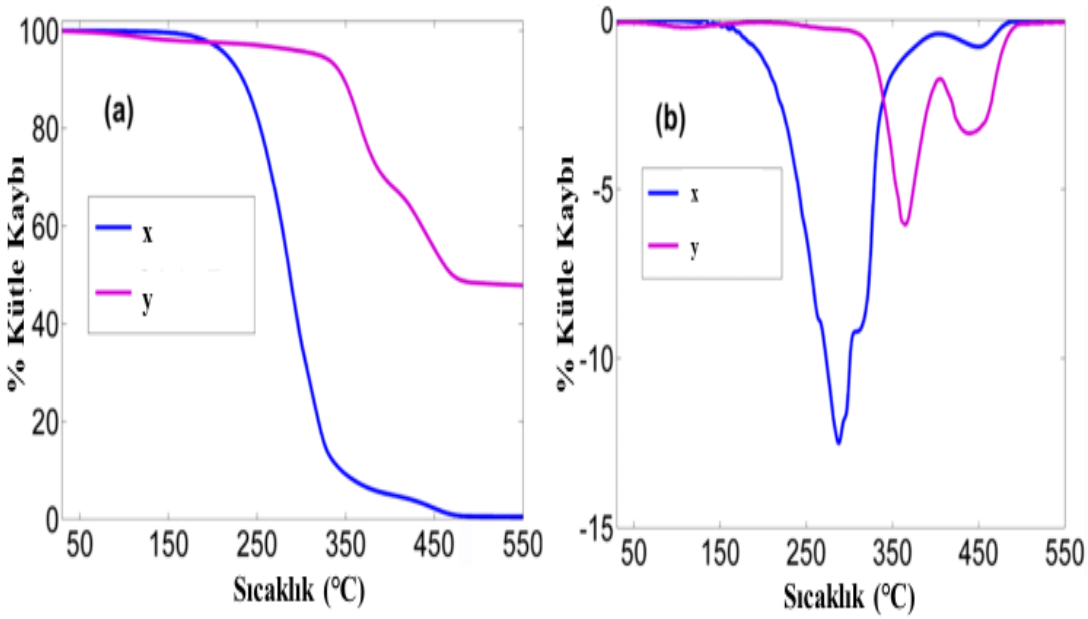
TGA analizinde, örnek ilk önce fırın içerisindeki dengeye getirilmiş terazi içerisine yerleştirilir ve fırın kapatılır (Şekil 1.25). Örneğin ilk ağırlığı dengeye geldikten sonra, belirlenen metoda göre fırın kontrollü bir şekilde ısıtılır. Sıcaklığın artmasıyla meydana gelen kütle kaybı ölçülmekte ve elde edilen veriler bilgisayardaki program içerisine kaydedilmektedir (Durak, 2007). Bir termogramda kaydedilen sıcaklık ideal olarak numunenin gerçek sıcaklığıdır. Bu sıcaklık, prensip olarak, küçük bir ısıl elemanın doğrudan numuneye daldırılmasıyla elde edilebilir. Numuneler tipik olarak platin, alüminyum veya alümina gibi bir seramikten yapılmış numune kaplarına yerleştirilir. Platin genellikle inertliği ve temizleme kolaylığı nedeniyle kullanılır. Numune kaplarının hacimleri 40 µL ila 500 µL'den fazladır. Seramik kaplar yüksek hacimli, düşük yoğunluklu numuneler (örneğin köpükler) ve platin ile reaksiyona giren malzemeler için en iyisidir. Alüminyum kaplar ucuz ikamelerdir, ancak 600°C'yi aşan sıcaklıklar için kullanılamazlar. Analiz süresince genellikle azot veya argon gazı fırını temizlemek ve numunenin oksidasyonunu önlemek için kullanılır. Bazı analizler için, analiz ilerledikçe temizleme gazlarının değiştirilmesi istenebilir (Skoog vd., 2016).

Analiz süresince, bozunma sırasında örneği oluşturan bileşenlerden bazıları köpürebilir ve cihaz içerisinde kirliliğe sebep olabilir. Bu duruma sebebiyet vermemek için kap içerisine fazla miktarda örnek konulmasından kaçınılmalıdır (Durak, 2007).

Şekil 1.26'da, bir TGA termogramı verilmiştir. Bu analiz yöntemi, özellikle testi gerçekleştirilen örneğin bileşimini, ayrışma kinetiğini, tahmini kullanım süresini, oksidatif ve ısıl kararlılığını, reaktif veya aşındırıcı ortamlardan etkilenme durumunu, nem ve uçucu madde içeriğini belirlemek için yapılmaktadır (Boudenne vd., 2011).



Şekil 1.25. TGA'da numunenin fırın içerisindeki terazi üzerine yerleştirilmiş görseli (URL–1)



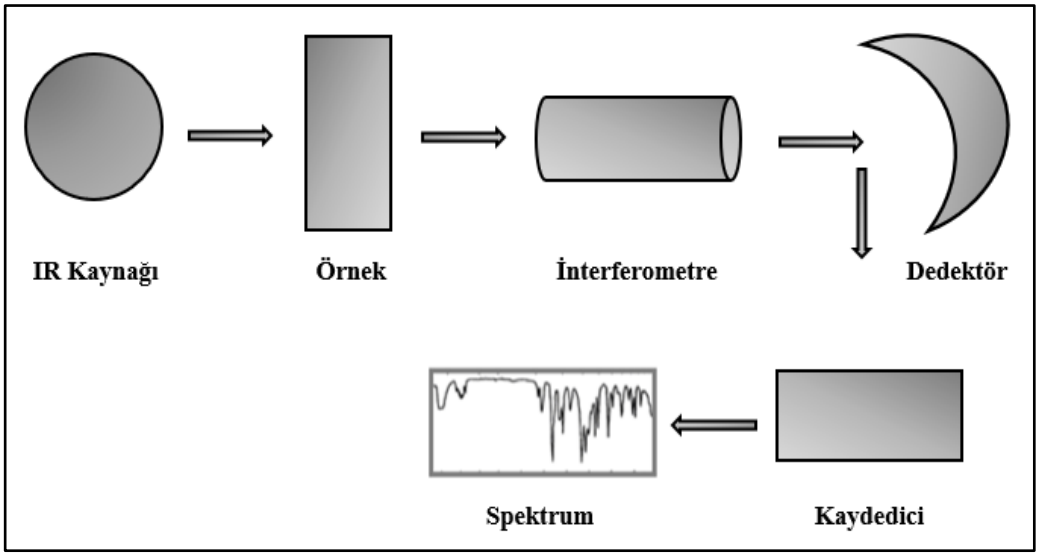
Şekil 1.26. a) TGA termogramı b) DTGA termogramı (Pramod vd., 2017)

1.6.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), günümüzde hızla gelişen bir spektroskopik ölçüm yöntemidir. Kızılötesi spektrumların kalitesini önemli ölçüde geliştirirken, veri elde etmek için gereken süreyi en aza indirmektedir. FTIR malzemenin yapısında tahribata yol açmaz. Bir interferogram vermek için iki ışın arasındaki radyasyonun karışması fikrine dayanır. Diğer bir tanım olarak ise iki ışın arasındaki yol uzunluğunun değişiminin bir fonksiyonu olarak üretilen bir sinyaldir (Stuart, 2004). FTIR, malzemeyi oluşturan atomların arasındaki kimyasal bağlardaki titreşimleri tespit ederek, malzeme içerisindeki fonksiyonel grupların türlerini tanımlamaktadır. Fonksiyonel grup türlerinin tanımlanması örnek malzemenin spektrumunun, bir referans malzemeyle karşılaştırılması sayesinde tanımlanır (Büyüksırıt ve Kuleaşan, 2014). Kızılötesi spektrumu, örnek malzemeden kızılötesi ışınının geçmesiyle elde edilir ve her malzemenin kendine has kızılötesi spektrumu vardır (Stuart, 2004; Büyüksırıt ve Kuleaşan, 2014).

Atomlar titreşim hareketlerini gerçekleştirirken aralarındaki mesafe değişir ve elektriksel bir alan meydana gelir. Kızılötesi ışınlar örnek malzeme tarafından absorbe edilir ve malzemenin elektriksel yük dağılımı daha çok asimetrik bir davranış sergiler. Bunun neticesinde de dipol moment artış gösterir (Gündüz, 1999). Absorban pikleri atomların titreşim hareketlerinden kaynaklı meydana gelen frekanslara karşılık gelmektedir ve bu pikler malzemenin parmak izi bölgesini göstermektedir. FTIR ile malzemelerin nicel ve nitel analizleri gerçekleştirilmektedir (Büyüksırıt ve Kuleaşan, 2014). Şekil 1.27'de FTIR spektroskopisinin çalışma şeması verilmiştir.

Kaynaktan çıkan kızılötesi ışın, bir detektöre ulaşmadan önce malzemeye uygulanan dalga boyunu ayarlamak için bir interferometre kullanılmaktadır. Sonrasında örnek malzeme üzerinden geçen ışın, aynı anda detektöre iletilir. Dedektör, iletilen toplam yoğunluğu, aynalardan birinin genellikle Michelson tipi bir çift ışınlı interferometrede yer değiştirmesinin bir fonksiyonu olarak ölçer. Dedektörden alınan sinyaller, amplifierde çoğaltıldıktan sonra, Fourier dönüşümleri ile tek ışınlı bir kızılötesi spektrum olarak elde edilir (Bower, 2002; Stuart, 2004).



Şekil 1.27. FTIR Spektroskopisinin çalışma şeması (Cheremisinoff, 1996)

FTIR özel bir tekniktir. Dağıtıcı spektrometreler gelen ışını iki ışına böler ve bir ışın numuneden geçerken diğeri uygun bir referans materyalden geçer. Her iki ışının yoğunluğu da uygun bir dedektör tarafından izlenir ve nihai veri çıkışı ya transmitans ya da absorbans şeklinde elde edilir (Cheremisinoff, 1996). Neredeyse iki yöntemden hangisinin kullanılacağı kişisel tercihe bağlıdır, ancak transmitans geleneksel olarak spektral yorumlama için kullanılırken, absorbans niceliksel çalışma için kullanılır (Stuart, 2004). Denklem (1.3) ve Denklem (1.4)'de bulunan I_S örnek ışını yoğunluğunu, I_R ise referans ışını yoğunluğunu vermektedir (Cheremisinoff, 1996).

$$\text{Transmitans} = I_S/I_R \tag{1.3}$$

$$\text{Absorbans} = -\log(I_S/I_R) \tag{1.4}$$

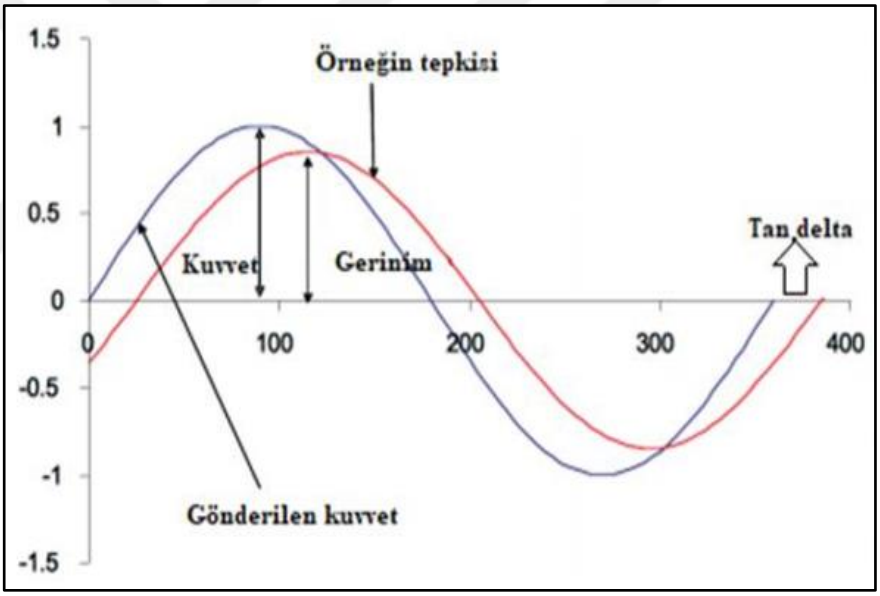
FTIR spektroskopisinde, tasarımı sayesinde sinyal/gürültü düzeyi birçok tarama yapılarak arttırılabilir ve cihazlar yüksek hassasiyet içerir. Analiz için fazla bir örnek miktarına ihtiyaç duyulmaz. Boyama–işaretleme gibi özellikler için ekstra madde veya kimyasallar gerekli değildir. Maliyet bakımından oldukça ucuz bir yöntemdir (Çelik, 2019).

FTIR spektroskopisinin en büyük dezavantajı ise su içeren numunelerde suyun kızılötesi dalgaboyunda güçlü bir sinyal vermesi ve bu yüzden de bazı karakteristik bantların önüne geçmesidir. Bunu önlemek için ise liyofilizasyon gibi kurutma yöntemleri kullanılabilmektedir (Aydoğan, 2017).

FTIR spektroskopisinin bazı uygulama alanları; gıda, havacılık, tarım, kimya, biyomedikal uygulamalar ve tıbbi uygulama alanlarıdır (Büyüksırıt ve Kuleaşan, 2014).

1.6.2.4. Dinamik mekanik analiz (DMA)

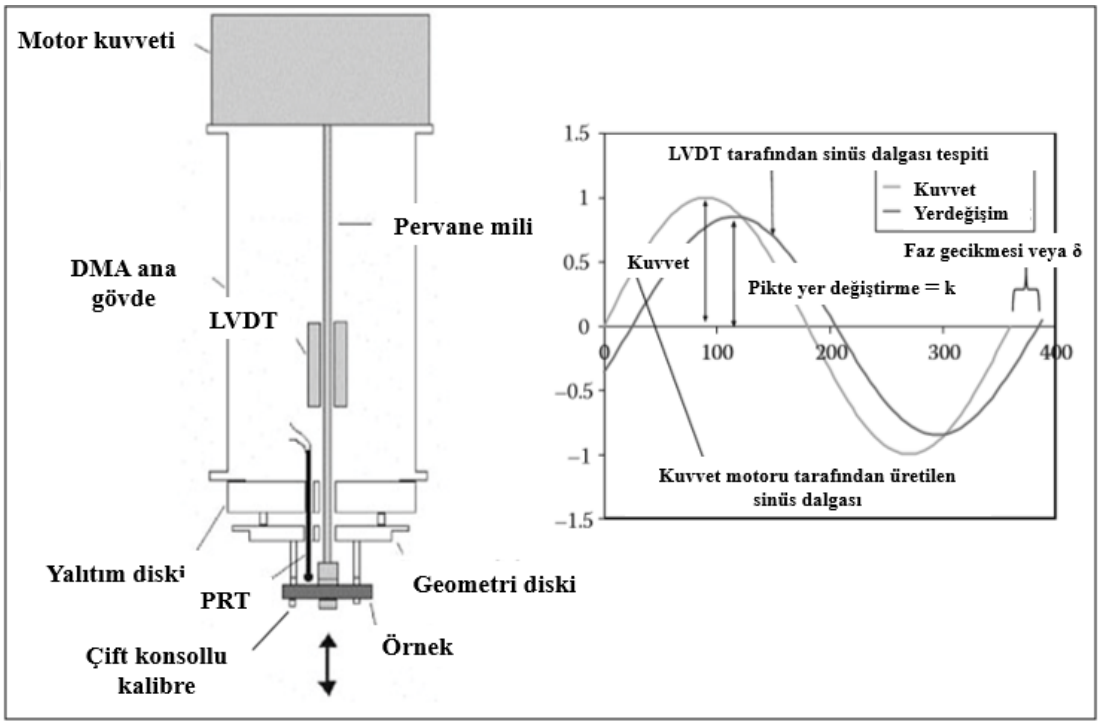
Dinamik mekanik analiz (DMA), örnek malzemeye sinüsoidal bir titreşim kuvveti uygulayan ve malzemenin bu kuvvet doğrultusunda verdiği tepkiyi ölçen bir yöntemdir. Hem sinüs dalgasının zirvesindeki deformasyonun genliğini hem de gerilim ve gerinim sinüs dalgaları arasındaki gecikmeyi ölçerek modül, viskozite ve sönümleme gibi değerlerin hesaplanmasını sağlamaktadır (Menard, 2008). DMA testinde örnek malzemeye uygulanan kuvvet ve malzemenin tepkisi şematik olarak Şekil 1.28'de verilmiştir.



Şekil 1.28. DMA testinde örnek malzemeye uygulanan sinüsoidal kuvvet ve malzemenin tepkisi (Sheode, 2013)

Polimerler viskoelastik malzemelerdir ve bu yüzden hem elastik hem de viskoz davranış gösterirler. Malzeme üzerine bir yük uygulandığında, malzeme deformasyona uğramaktadır. Elastik davranışa sahip olan malzemelerde uygulanan yük kaldırıldığında, oluşan deformasyon kaybolur. Viskoelastik davranışa sahip malzemelerde ise bu durum tam tersidir. Malzeme tarafından üretilen elastik ve viskoz gerilimlerin gerinim ile oranları modül olarak tanımlanır ve modül malzemenin özellikleri hakkında bilgi verir. DMA ile malzemenin elastikiyetini gösteren depo

molülü (E'), vizkoz davranışını gösteren kayıp modülü (E''), kayıp modülünün depo modülüne oranı olan kayıp faktörü (tanδ= E''/E'), kompleks ve dinamik viskozite, camsı geçiş sıcaklığı gibi malzemenin farklı reolojik özellikleri ve viskoelastik davranışları tespit edilebilmektedir (Karak, 2009). Bu farklı modüller malzemenin daha iyi karakterize edilmesine izin verir. Çünkü malzemenin enerjiyi absorplama kabiliyeti (E'), enerjiyi kaybetme (E'') ve bu etkilerin (tanδ) sönümleme denilen oranını inceleme imkânı sunar. Şekil 1.29'da, DMA'nın çalışma prensibi gösterilmektedir.

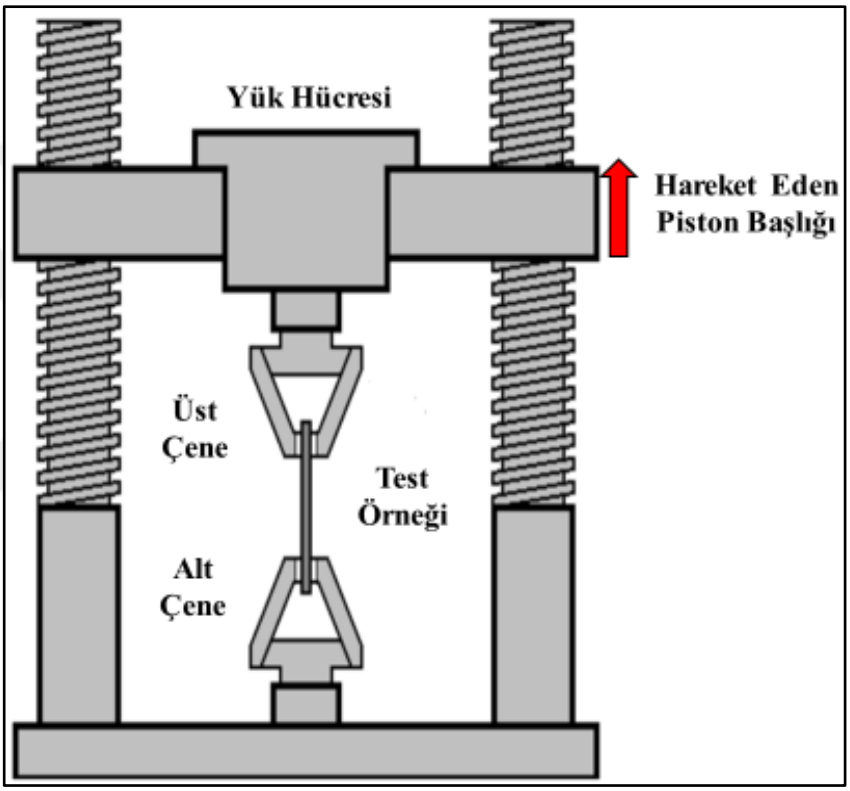


Şekil 1.29. DMA'nın çalışma prensibi (Menard, 2008)

DMA ile malzemenin gerilime, frekansa ve sıcaklığa karşı gösterdiği davranışlar ölçülür. Belirli bir geometriye sahip malzemenin, sinüsoidal deformasyon uygulanması prensibine göre hal değişimleri tespit edilebilmektedir. Ayrıca, malzemenin yapı–morfoloji ilişkisi hakkında da bilgi vermektedir (Menard, 1999). DMA, örnek malzemenin performansını etkileyen özelliklerin karakterizasyonuna izin veren bir tekniktir ve hem kullanılması hem de yorumlanması oldukça kolaydır. Diğer bir avantajı ise örnek bir malzeme üzerine sinüsoidal bir dalga uygulandığı zaman, her bir an için bir modül değeri elde edilebilmesidir (Karak, 2009).

1.6.2.5. Çekme testi

Günümüzde, mühendislik alanlarında kullanılacak malzemelerin çekme, sıkıştırma ve bükme gibi dış etkenlere karşı verdiği tepkileri incelemek için mekanik testler gerçekleştirilmektedir. Bu testlerden biri olan çekme testi, malzemenin mekanik özelliklerini test etmek için en sık kullanılan tekniktir. Çekme cihazı hareketli üst çene, sabit alt çene ve ekstansometre bölümlerinden oluşur. Şekil 1.30'da, çekme test cihazının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.30. Çekme test cihazının şematik gösterimi (Kodal, 2014)

Çekme testinde, örnek malzeme boyutları belirli standartlara göre ayarlanmaktadır. Sonrasında, malzeme çekme cihazındaki iki çene arasına yerleştirilerek sıkıştırılır ve kesit alanı sabit olan bir malzemeye uygulanan sabit deformasyon karşısında malzemenin deformasyona karşı gösterdiği gerilme, uzamanın bir fonksiyonu olarak ölçülür (Davis, 2004). Ölçüm sonucunda, malzemenin karakteristiğini yansıtan gerilim–gerinim eğrileri elde edilir (Şekil 1.31) ve test edilen örneğin çekme dayanımı, elastik modülü, kopma dayanımı ve kopma anındaki uzama değerleri gibi mekanik özellikleri hakkında bilgi edinilebilir.

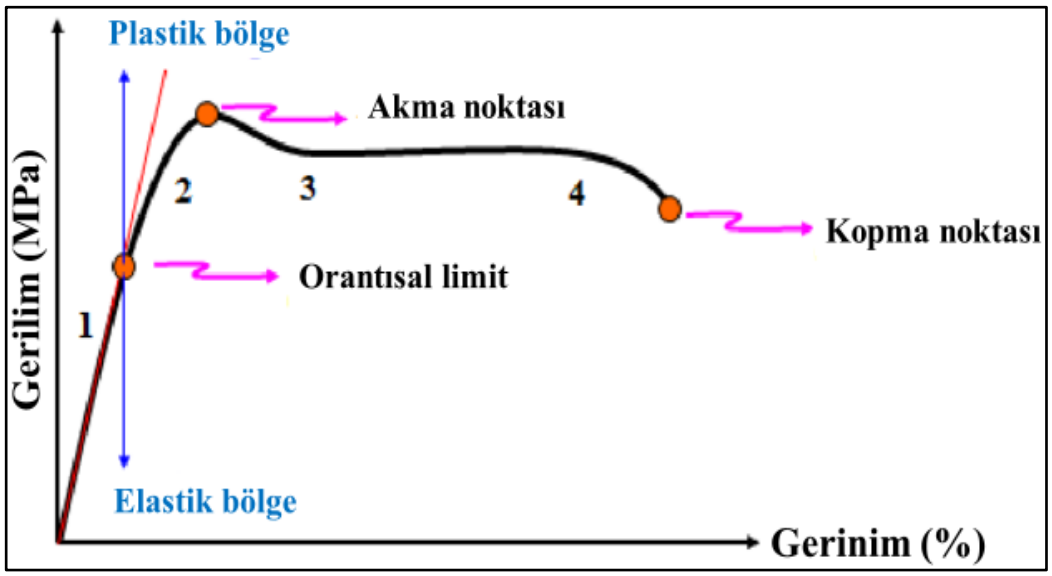
Gerilim–gerinim eğrileri altındaki toplam alan, malzemenin kopması için gerekli olan enerji ile ilişkilidir ve malzemenin tokluğunun da bir ölçüsünü gösterir. Her malzeme orantısal bir limit noktasına sahiptir ve bu noktaya kadar uygulanan gerilimler altında elastikiyetini korur. Ancak bu noktanın aşılmasından sonra malzeme elastik bölgeden plastik bölgeye geçer. Elastik bölgede meydana gelen değişimler geçiciyken, plastik bölgede meydana gelen değişimler kalıcıdır (Kılıç, 2019).

Gerilim değeri, bir birim alana uygulanan kuvvettir ve Denklem (1.5)'de gösterilmektedir. Burada, σ, gerilmeyi (MPa), F, kuvveti (N) ve A_0, test öncesi numunenin kesit alanı (mm^2) değerlerini temsil etmektedir;

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \tag{1.5}$$

Gerinim ise belirli bir zaman sonunda, uzamada meydana gelen boy farkının malzemenin ilk boyuna oranıdır ve Denklem (1.6)'da gösterilmektedir. Burada, ε, gerinimi, L_0, başlangıç boyunu (mm), L, uzama esnasında meydana gelen uzunluğu temsil etmektedir. Elde edilen gerinim değeri 100 ile çarpıldığında, yüzde uzama değeri elde edilmektedir (Ebewele, 2000).

$$\varepsilon = \left[\frac{L-L_0}{L_0}\right] = \frac{\Delta L}{L_0} \tag{1.6}$$



Şekil 1.31. Çekme testi sonrası elde edilen gerilim–gerinim eğrisi (Can, 2017)

Polimer malzemelerde oluşan elastik deformasyon davranışı, doğrusal olan 1. bölgeden belirlenmektedir. Bu bölgedeki doğrunun eğimi, elastisite modülünü (E) verir. Elastisite modülü malzemenin sertliği ile ilgilidir. Doğrunun altında kalan alan ise malzemenin boyut değiştirmeden absorblayabileceği enerji miktarını vermektedir (Pişkin, 1987). Elastisite modülü Denklem (1.7)'den hesaplanmaktadır;

$$E=\frac{\sigma}{\varepsilon}=\frac{\text{Gerilim}}{\text{Gerinim}} \tag{1.7}$$

Polimer malzemelerde oluşan viskoelastik deformasyon davranışı 2. bölgede görülmektedir. Bu da az da olsa bir kalıcı deformasyon oluştuğunu gösterir. Akma noktasının, gerilim eğrisinde denk geldiği nokta malzemenin kalıcı deformasyona uğramadan taşıyabileceği maksimum yük miktarını belirtirken, gerinim eğrisinde denk geldiği nokta ise malzemenin kalıcı deformasyona uğramadan uzayabileceği değeri belirtir. Gerinim eğrisindeki bu nokta ise akma noktasındaki uzama adını alır (Pişkin, 1987).

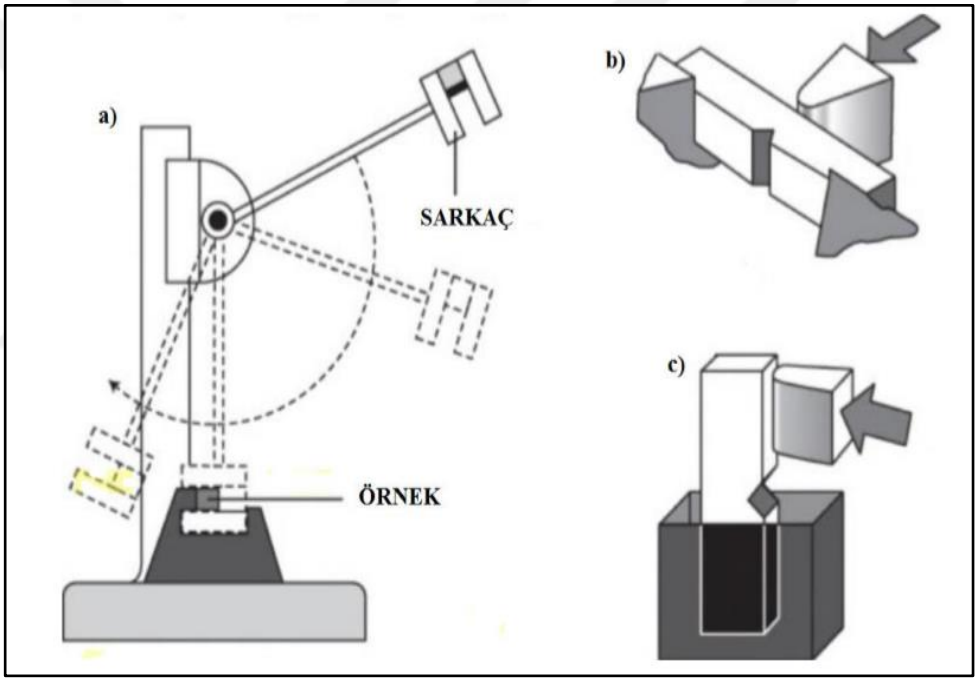
Uygulanan gerinimde bir değişim meydana gelmeden, malzemenin önemli derecede uzama gösterdiği bölge 3. bölgedir. Bu bölge soğuk akma bölgesi olarak adlandırılır ve birçok plastik malzemede görülür. İç içe geçmiş halde bulunan polimer zincirleri (amorf bölge), bu bölgede birbirinden ayrılır. Ayrılmaya başlayan zincirler birbirleri üzerinden kayarlar ve akmaya başlarlar. Bunun sonucunda yüksek derecede viskoz deformasyon oluşur ve bu plastik akma bölgesi sadece plastik malzemelerde gözlenir (Pişkin, 1987).

Akma noktası etrafında, kendini bir tepe noktası ile belli eden durum ise boyun oluşumudur. Bu durum amorf polimerlerde camsı geçiş sıcaklığı (T_g) altında, yarı kristalin polimerlerde ise camsı geçiş sıcaklığı (T_g) üzerinde yapılan testlerde plastik akma başlamadan önce meydana gelir (Pikin, 1987).

4. bölgeden sonra, malzemenin daha fazla uzayamadığı kopma noktası oluşur. Kopma noktasının gerinim eğrisine karşılık geldiği nokta, malzemenin kopma noktasındaki uzama değerini verir. Bu değer, bir polimer malzemenin kopmadan taşıyabileceği maksimum yükü gösterir. Gerilim–gerinim eğrisinin altında kalan alan ne kadar büyük ise malzeme o kadar esnektir, ne kadar küçük ise malzeme o kadar kırılgandır (Pişkin, 1987)

1.6.2.6. Darbe testi

Darbe testi ile bir malzemenin ani bir darbe karşısında gösterdiği direnci ölçülmektedir. Bu test sayesinde, belirli bir geometriye sahip bir örneğin, kırılması için ihtiyacı olan enerjinin belirlenmesiyle malzemenin tokluğuna karar verilmektedir (Ahmadnia, 2000). Kırılma mekaniği, bir çatlağın ucuna kuvvet uygulanarak bu kuvvetin ölçülmesi temeline dayanır ve bu kuvvet belirli bir değeri aşarsa, çatlak büyümesi oluşmaktadır (Campo, 2008; Scheirs, 2000). Darbe testi için, çeşitli standartlaştırılmış teknikler kullanılmakta ve farklı malzemelerin darbe dayanımlarının birbirleriyle karşılaştırılmaları sağlanmaktadır. Şekil 1.32'de bir darbe test cihazının şematik çizimi verilmiştir.



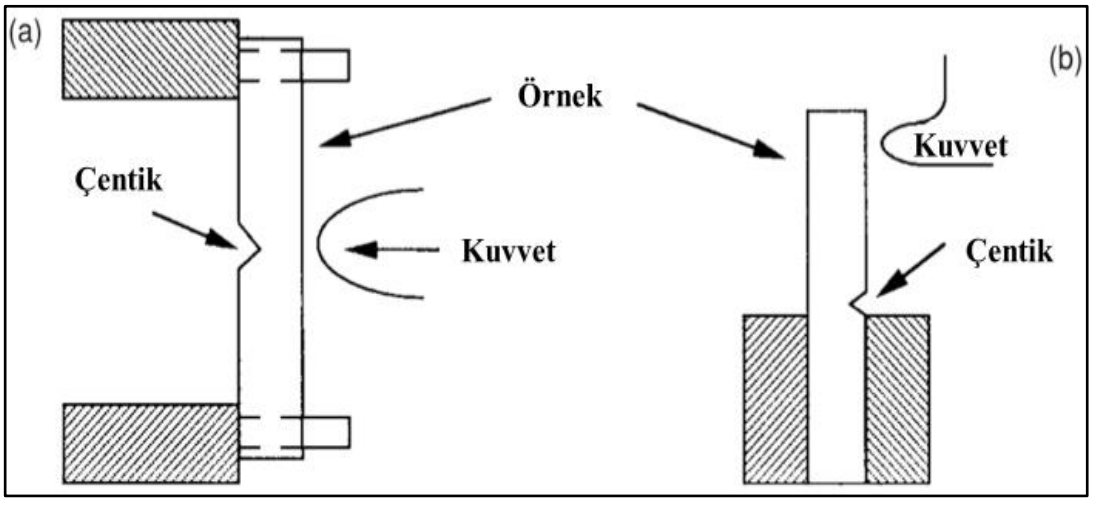
Şekil 1.32. Darbe test cihazının şematik çizimi; (a) Hareketli sarkaç ve örnek konumu, (b) Charpy testi, (c) Izod testi (Kodal, 2014)

Malzemelerde darbe dayanımı, oldukça kritik bir özelliktir. Malzemenin performansını, ürün güvenilirliğini ve servis ömrünü etkiler. Malzemenin geometrisi, analizin hızı ve analizin gerçekleştiği sıcaklık gibi faktörler ise darbe dayanımını etkiler (Campo, 2008; Scheirs, 2000).

Polimer malzemelerde, sıklıkla sarkaçlı darbe testi teknikleri kullanılmakta ve sarkaçlı darbe testi teknikleri de Izod darbe testi ve Charpy darbe testi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Her iki test tekniği, çentikli ya da çentiksiz bir test numunesi üzerine,

standart bir yükseklikten bırakılan bir sarkacın malzemeye çarpması prensibine dayanmaktadır. Bu iki test tekniği de malzemelerin yerleştirilme konumu ve çentikli bölgenin bulunacağı yön haricinde oldukça benzemektedir. Izod testinde örneğin bir ucu boşta olduğu için örnek daha kırılgan bir yapı sergilemektedir (Kodal, 2014).

Charpy darbe testinde, malzeme iki ucundan sıkıştırılır ve malzeme yüzeye paralel halde konumlandırılır. Izod darbe testinde ise numunenin bir ucu cihaza sıkıştırılır, diğer ucu boşta kalır ve malzeme yüzeye dik halde konumlandırılır. Charpy darbe testinde, çentikli bölge darbenin uygulandığı yöne zıt yönde bulunurken, Izod darbe testinde çentikli bölge darbenin uygulandığı yönde bulunmaktadır (Hodgkinson, 2000). Her iki teknikte de malzeme üzerine standart bir yükseklikten bırakılan bir sarkaç malzemeye çarptıktan sonra, sarkacın çıktığı yükseklik tespit edilerek sarkacın ilk ve son konumundaki enerji farkı numune tarafından emilen darbe enerjisi olarak ölçülmektedir. Kırılma sonucunda, malzemenin sönümleyebileceği maksimum enerji miktarı cihaz tarafından belirlenir. Test edilecek malzemenin eni, boyu, kalınlığı, çentikli veya çentiksiz oluşu ve uygulanacak yük miktarı gibi parametreler ise kullanılacak standarda uygun olarak seçilir (Ahmadnia, 2000). Şekil 1.33'de Charpy ve Izod darbe testlerindeki malzemenin konumundaki farklılıklar verilmiştir.



Şekil 1.33. Farklı sarkaç türü darbe testlerinde, malzemenin yerleştirilme konumları; (a) Charpy darbe testi, (b) Izod darbe testi (Hodgkinson, 2000)

Test sırasında, sarkacın hızı yaklaşık olarak 3 ms^{-1}'dir. Toplam kırılma enerjisi, sarkacın test öncesi ve sonrasındaki yükseklik farkından hesaplanır. Bu değer, malzemenin absorpladığı enerji vasıtası ile belirlenir.

Charpy testinde darbe dayanımı, R_{CH} (kj/m^2), Denklem (1.8) kullanılarak hesaplanır;

$$R_{CH}=\frac{Eab}{w(B-a)} \quad (1.8)$$

Izod testinde ise darbe dayanımı, R_{IZ} (J/m), Denklem (1.9) kullanılarak hesaplanır;

$$R_{IZ}=\frac{Eab}{w(B-a)} \quad (1.9)$$

Burada; w, malzeme genişliğini, B, malzeme kalınlığını ve a ise malzemedeki çentik derinliğini göstermektedir.

1.6.2.7. Reoloji

Reoloji, yapıdaki değişiklikleri oldukça hassas bir şekilde göstermesinden dolayı polimerlerin karakterizasyonu için oldukça uygun bir tekniktir. Malzemelerin gerilim altındaki deformasyon ve akış davranışlarını açıklama temeline dayanır. Geleneksel mühendislik uygulamalarının aksine, polimerler davranış olarak elastik katılar veya viskoz sıvılar olarak sınıflandırılamaz. Polimer malzemeler, bu iki uç davranış arasında yer alırlar (Ebewele, 2000). Uygulanan kayma kuvveti ve/veya sıcaklığın etkisi ile zamana bağlı olarak katı veya sıvı davranış gösterebildikleri için "viskoelastik malzemeler" şeklinde sınıflandırılmaktadırlar (Gibson, 1994).

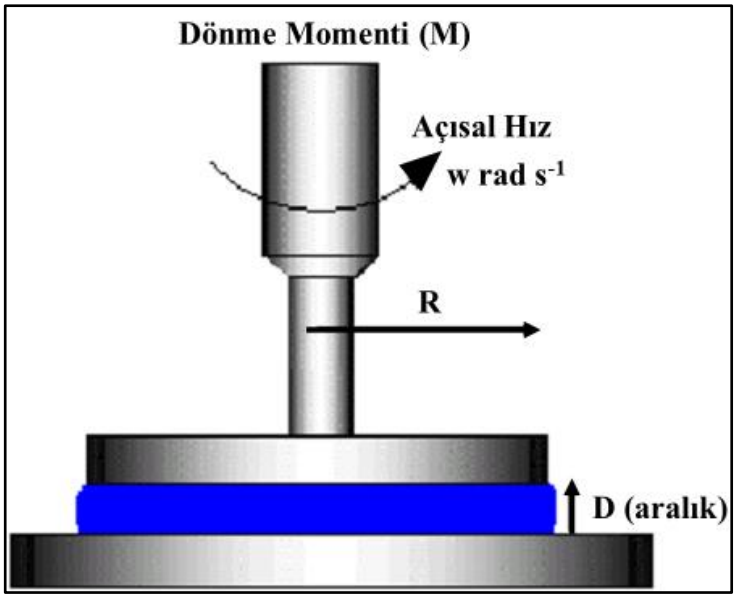
Reometreler, vizkozimetrelere kıyasla farklı türde örneklerin ölçümlerine imkân sağladıkları ve daha geniş ölçüm aralıklarına sahip oldukları için daha avantajlıdırlar. Reoloji ölçümlerinde, örnek malzemeye, belirlenen frekans aralığında ve yüksek gerilim değerinde devamlı olarak artıp azalan bir gerinim uygulanır. Uygulanan bu gerinim altında, en yüksek gerilim değeri ile gerinim ve gerilme arasındaki faz farklılığı ölçülür. Buradan malzemenin elastik, viskoz ve viskoelastik davranış özelliklerinden hangi davranış türünü gösterdiği belirlenir (Dealy ve Wissbrun, 1995). Ölçümler sonucunda, malzemelerin üretim koşullarında karışabilirlikleri de anlaşılmaktadır. Reolojik özellikler, polimerin yapısına, katkı maddesi ya da güçlendirici ajan içeriyorsa onların polimer matris içindeki yükleme oranına, zamana, deformasyon hızına, ortalama molekül kütlesine ve sıcaklığa bağlıdır.

İdeal elastik bir malzemede, gerilme ile gerinim doğru orantılıdır ve sinyalleri aynı fazdadır. İdeal viskoz bir malzemede, gerilme ile gerinim hızı doğru orantılıdır ve

aralarında 90º'lik bir faz farklı bulunmaktadır. Viskoelastik bir malzeme ise gerilme ile gerinim arasındaki faz farkının, elastik (0º) ve viskoz (90º) davranışlar arasında bir değer aldığı malzeme türüdür (Goodwin ve Hughes, 2008). Reoloji analizleri sonucunda malzemenin depo modülü (G'), kayıp modülü (G") ve kompleks modül (η*) değerleri elde edilir. Depo modülü, elastik gerilmenin gerinime oranıdır ve bir malzemeye uygulanan enerjinin malzeme tarafından elastik olarak depolanabilme kabiliyetini gösterir. Kayıp modülü, viskoz gerilmenin gerinime oranıdır ve deformasyon döngüsünde bir malzemenin aldığı enerjiyi harcama potansiyelini gösterir. Kompleks modül değeri ise bir malzemenin deformasyona karşı gösterdiği toplam dayanıklılığın bir göstergesidir (Goodwin ve Hughes, 2008).

Salınımlı reometre ölçümünde, örnek malzemeye sinusoidal bir kayma deformasyonu uygulanır ve ortaya çıkan gerilim tepkisi ölçülür. Örnek malzemenin davranışı, salınım frekansı (ω) tarafından uygulanan kayma kuvvetinin zaman ile ilişkisine bağlıdır. Örnek malzeme, ölçüm için iki sıcak plaka arasına yerleştirilir. Üst plaka hareket ederken, alt plaka sabittir. Polimer eriyik hale geldiğinde ve kalınlık uygun şekilde ayarlandığında salınımlı bir kayma kuvveti, zamana bağlı bir gerinim ile uygulanır (Weitz ve diğ., 2007).

Şekil 1.34'de paralel plaka arasına yerleştirilmiş örneğin reometre cihazındaki görünümü verilmiştir.



Şekil 1.34. Paralel plaka arasına yerleştirilmiş örneğin reometre cihazındaki görünümü (Mukhopadhyay, 2009)

Sinüsoidal gerinim deformasyonu ile oluşan gerilme tepkisi Denklem (1.10)'da belirtilmiştir;

$$\sigma(t) = G'(\omega)\gamma_0 \sin(\omega t) + G''(\omega)\gamma_0 \cos(\omega t) \quad (1.10)$$

Burada, σ, gerilim, t, zaman, G', depo modülü, ω, frekans, γ_0, gerinim, G'', kayıp modülü değerlerini temsil etmektedir.

Kompleks viskozite değeri ise Denklem (1.11) kullanılarak elde edilmektedir (Seyidoğlu, 2010);

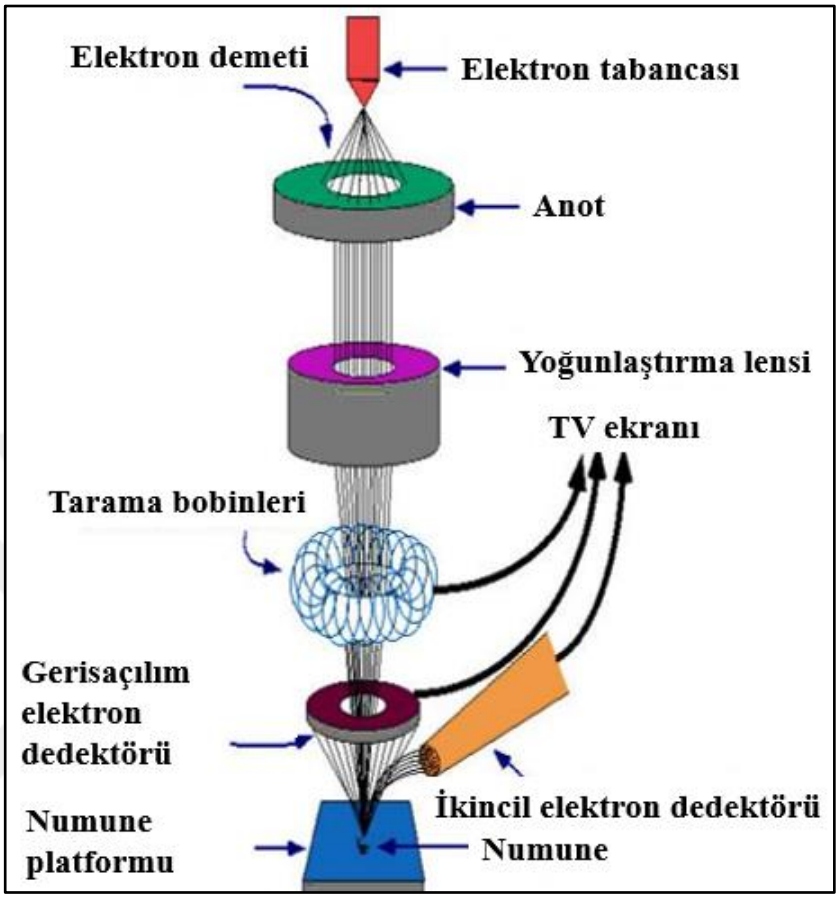
$$\eta^* = [(G'/\omega)^2 + (G''/\omega)^2]^{1/2} \quad (1.11)$$

1.6.2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), örnek malzeme yüzeyinin vakum ortamında ve aynı zamanda elektromanyetik lenslerle inceltilen elektron ışınları ile taranıp, yüksek çözünürlüğe sahip kaliteli ve hassas yüzey görüntüleri elde etme (1 nm'den daha yüksek) prensibine dayanan bir elektron mikroskobu türüdür (Brundle vd., 1992). Elektron ışınlarının örnek malzemeyle etkileşimi sonucu ortaya çıkan ışımalar ve geri yansıyan elektronlarla mikroskopta örneğe ait görüntüler oluşturulur (Reimer, 1998). Örnek malzemenin yüzey görüntüsü ve yapısı hakkında bilgi verir ve örnek malzeme yüzeyindeki çok küçük detaylar ve gözenekler bile SEM ile görüntülenebilmektedir. SEM; optik kolon, örnek hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Şekil 1.35'de SEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi verilmiştir.

SEM cihazındaki optik kolon içerisinde bulunan elektron tabancası ile üretilen elektron ışınları, toplayıcı mercek ve örnek malzeme üzerine odaklanmasını sağlayan objektif mercekten geçerek örnek üzerine düşürülür ve örnek yüzeyinde taratılır. Tüm optik kolon ve örnek malzeme 10^{-4} Pa gibi düşük bir basınçta tutulmaktadır. Gelen ışın örneğe çarptığında, örnekten elektronlar ve X–ışınları ayrılır. Gelen ışın ile uyarılan örnekte meydana gelen ışınım, dedektör tarafından bir sinyal olarak algılanır, yükseltilir ve ikincil elektron ışınlarına geçiş amacıyla kullanılır. İkincil ışın birincil ışınla senkronize edilerek, katot ışın tüpü üzerinde görüntü oluşturulur ve bu görüntü

ekrana yansır. Bu sayede, örneğin üç boyutlu yüksek çözünürlüğe sahip yüzey görüntüleri elde edilir (Croft, 2006).



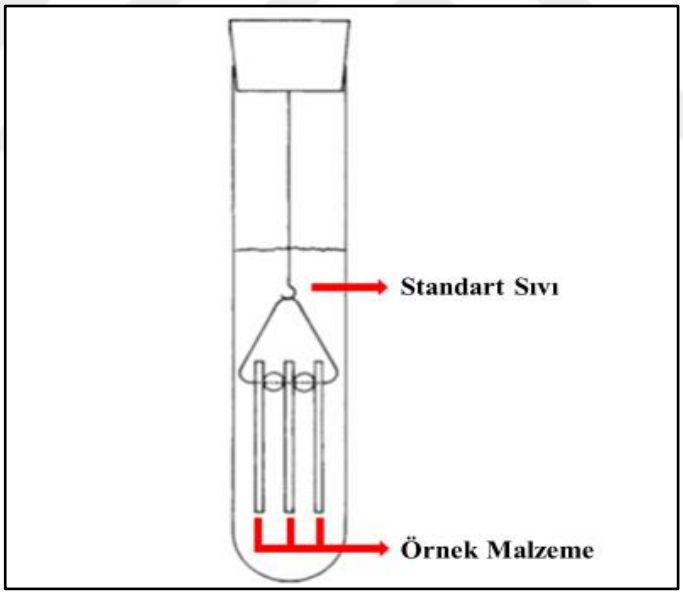
Şekil 1.35. SEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi (Kodal, 2014)

SEM ile incelenecek olan örneklerin daha yüksek kalitede üç boyutlu görüntü verebilmeleri için iletken halde olmaları gerekmektedir. Yalıtkan olan örnekler ise iletken hale getirilmek için özel olarak hazırlanmalıdır. Yalıtkan olan malzemelerin dış yüzeyini ince iletken bir tabakayla kaplayabilmek için "sputter coater" adı verilen cihazlar kullanılır. Bu cihazda bir elektrik alan ve argon gazı kullanılır. Örnek malzeme, vakum altındaki küçük bir daire içine alınır ve argon atomlarının pozitif yüklenmesi sağlanır. Pozitif yüklenen argon iyonları, daha sonra negatif yüklü altın folyo ile birleştirilerek, altın folyo yüzeyinden altın atomlarının kopmasını sağlar ve bu altın atomları, test edilecek örnek yüzeyinde ince bir altın tabaka oluşturur. Bu tip örnekler altın harici paladyum ve karbon gibi ince iletken bir tabakayla da kaplanabilirler. Aynı zamanda, SEM analizi yapılacak örneklerde nem

bulunmamalıdır. Analiz vakum altında yapıldığı için örnekteki nem buharlaşabilir ve bu durum cihaza zarar verebilir (Reimer, 1998).

1.6.2.9. Yağ dayanımı

Yağ dayanımı testi, kauçuk ve kauçuk benzeri bileşimlerin sıvıların etkisine dayanma yeteneğini değerlendirmek için gerekli prosedürleri kapsar. Örnek malzeme için ayarlanan sıcaklık ve zaman parametrelerinde, malzemenin sıvılar ile etkileşimini belirleyen bir tekniktir. Bu test yöntemi, test örneklerini belirli sıcaklık ve zaman koşullarında sıvıların etkisine maruz bırakmaya yönelik prosedürler sağlar. Elde edilen bozulma, stres/gerinim özellikleri, sertlik ve kütle, hacim ve boyuttaki değişiklikler gibi fiziksel özelliklerde meydana gelen değişikliklerin, test sıvısına daldırılmadan önce ve sonra ölçülmesiyle belirlenir. Test üç tekrar yapılarak gerçekleştirilir. Testi yapılacak olan malzeme, içinde test sıvısı olan kaba Şekil 1.36'da gösterildiği gibi birbirlerine değmeyecek şekilde daldırılmaktadır (ASTM D471–06, 2006).



Şekil 1.36. Deney düzeneği (ASTM D471–06, 2006)

Seçilen sıcaklık ve süre boyunca bekletilen örnekler test sonunda alınır ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Ardından aseton içerisine daldırılır ve fazla yağ veya yabancı maddelerden arındırılır. Test sonucunda ağırlık değişimleri, Denklik (1.12)'ye göre tekrarlanan üç örneğin ortalaması alınarak hesaplanır.

$$\Delta M=\frac{M_2-M_1}{M_1}x100 \qquad (1.12)$$

Burada, ΔM, ağırlık değişimini, M_1, örneğin ilk ağırlığını ve M_2 ise örneğin yağa daldırıldıktan sonra ölçülen ağırlığını ifade etmektedir.

1.6.2.10. Eriyik harmanlama sırasında dikey kuvvet ölçümü

Mikro–harmanlayıcının kovanı, sabit bir eksen etrafında dönen ve diğer bir uçtaki yük hücresi tarafından dengelenen bir kaldıracın üstünde konumlandırılmıştır. Yük hücresi aralığı 10 kN değerindedir ve polimer eriyiği devirdaim kanalı süresince veya die'ya doğru pompalanırken, vidalar tarafından tabana uygulanan itme kuvvetlerine karşı kovan tarafından uygulanan dikey kuvvet değerlerini ölçer. Belirli bir polimer harmanı için, proseste vida hızı ve kovan sıcaklığı sabit tutulursa, dikey kuvvet ölçümleri polimerin eriyik viskozitesinin bir temsili olarak kullanılabilir (Sirin vd., 2016; Kodal, 2016). Mevcut çalışmada, bileşimin bir fonksiyonu olarak işlenen malzemelerin eriyik viskozite değerlerini karşılaştırmak için dikey kuvvet ölçümü yapılmıştır ve dikey kuvvet verileri beslemeden sonra her 0,5 dakikada bir kaydedilmiştir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

Poliamit 6'nın zayıf olan çentikli darbe dayanımını arttırmak amacıyla sıklıkla elastomerlerle karışımları oluşturulmaktadır. Poliamit ve elastomer arasında iyi bir arayüzey etkileşimi elde etmek için karışım işleminden önce elastomerler, fiziksel ve/veya kimyasal olarak modifiye edilmektedirler. Bu tür modifikasyonlara örnek olarak maleatlanmış elastomerler verilebilir. Modifiye edilmiş bu tür elastomerlerin maleik anhidrit grupları ile poliamitin zincir sonu amin gruplarının reaksiyonu sonucu elastomer–matris arafazında oluşan aşı kopolimerler sayesinde fazlar arası arayüzey gerilimi azalmakta ve ayrıca dağılan fazın taneciklerinin birleşmesi önlenmektedir. Böylece, dağılan fazın tanecik boyutunun azalması ve taneciklerin matris içinde üniform bir şekilde dağıtılmasıyla etkin bir toklaştırma elde edilebilmektedir (Van Duin vd., 1997; Wu, 1988; Borggreve vd., 1989). Poliamit ve elastomerler arasındaki arayüzey etkileşimini arttırmak için yapılan bir diğer çalışmada, hidrojenize bütadien–akrilonitril kopolimeleri poliamit ile harmanlanmadan önce oksazolin ile modifiye edilmiştir. Elde edilen bulgular, poliamite modifiye edilmiş elastomer ilavesinin poliamitin darbe dayanımını önemli derecede iyileştirdiğini göstermiştir (Piglowski vd., 2000). Bir başka çalışmada ise eriyik harmanlama yöntemi ile alifatik poliamitlerle (PA6, PA66, PA12) epokside edilmiş veya edilmemiş elastomer (stiren–bütadien–stiren, bütadien/stiren kopolimeri ve 1,4–cis–polibütadien) karışımları hazırlanmıştır. Epokside edilmiş elastomerlerin karışım homojenitesini iyileştirdiği ve epokside edilmemiş olanlarla kıyaslandığında matris içinde dağılmış elastomer fazının ortalama tanecik boyutunu azalttığı tespit edilmiştir. Elastomer ilavesi ile çekme dayanımı değerleri azalırken poliamitin tokluğunu önemli derecede arttırdığı tespit edilmiştir (Steller vd., 2007). Literatürde, poliamit/polimer karışımlarına ilişkin daha birçok çalışma olduğu görülmektedir. Bu çalışmalarda; poliamitin poliolefinlerle (Kolouri, 1997; Serpe vd., 1990; Wei vd., 2005), polistiren ve stirenik polimerlerle (ABS veya SAN) (Chang ve Hwu, 1992; Takeda ve Paul, 1992; Beck Tan vd., 1996) ve doğal kauçuk ve nitril kauçukla (Carone vd., 2000; Bibi vd., 1988; Piglowski vd., 2000) karışımlarının sıklıkla kullanıldığı görülmektedir. Karışım özelliklerinin iyileştirilmesi için, karışımı oluşturan bileşenlerin maleik anhidrit, vinil, oksazolin

veya glisidil metakrilat aşılanması veya kopolimerizasyonu sonucu; anhidrit (Chang ve Hwu, 1991; Aoki ve Watanabe, 1992), oksazolin (Vocke vd., 1998; Takeda ve Paul, 1992; Beck Tan vd., 1996) veya epoksi (Kolouri vd., 1997; Wei vd., 2005; Zhang ve Yin, 1998) grupları ile fonksiyonelleştirildiği görülmektedir.

Fonksiyonelleştirilmemiş elastomerler için ise poliamitin tokluğunun arttırılmasında uyumlaştırıcılar kullanılmaktadır (Oshinski vd., 1992, 1992; Cimmino vd., 1984, 1986; D'Orazio vd., 1988). Uyumlaştırıcılar polimer karışımını oluşturan bileşenlerden birisi ile reaksiyona girebilmekte, diğer faz ile ise fiziksel olarak etkileşerek kauçuk ve poliamit fazları arasında yapışmayı iyileştirmektedir. Örnek olarak, Bhowmick ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, hidrojenize edilmiş nitril kauçuk (HNBR) ve poliamit arasındaki etkileşimi arttırmak için zincir sonlarında karboksil grubu bulunduran nitril kauçuk (CTBN), amin grubu bulunduran nitril kauçuk (ATBN), sıvı karboksillenmiş nitril kauçuk (LXNBR), karboksillenmiş nitril kauçuk (XNBR), klorovinilsilan (ClVSi), etoksivinilsilan (EtVSi) ve maleatlanmış HNBR kimyasal uyumlaştırıcıları kullanılmıştır. Uyumlaştırıcı kullanılmasıyla birlikte, arayüzey kalınlığının arttığı ve ayrıca arayüzey geriliminin azaldığı ifade edilmiştir (Bhowmick vd., 1993).

Son yıllarda termoplastik elastomerler (TPE), düşük kalıcı deformasyon, yüksek elastikiyet, yorulma direncinin yüksek olması gibi kauçuğumsu özellikler ve kolay işlenebilme ve geri dönüştürülebilirlik gibi termoplastik özellikler göstermelerinden dolayı polimer teknolojisi alanında hem endüstri hem de akademi camiasında sıklıkla kullanılan malzemelerden birisi olmuştur. Termoplastik elastomerlerin işleme süresince kürlenme veya vulkanizasyona ihtiyacı olmamakla birlikte; enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon ve şişirme ile kalıplama gibi konvansiyonel termoplastik teknikleri ile işlenebilmektedirler. TPE'lerin mikro yapısı, sürekli termoplastik faz içerisinde dağıtılmış kauçuk fazını içermektedir (Naderi vd., 2011; Coran ve Patel, 1978). Dayanıklılıkları, düşük yoğunlukları ve üretim maliyetlerinin düşük olması gibi üstün özellikleri sayesinde otomotiv parçaları, elektrik ve medikal endüstrisi ve ambalaj sektörü gibi çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler (Naderi vd., 2011; Ghoreishy vd., 2000). Bu gibi uygulamalarının yanında, termoplastik elastomerler PA'nın toklaştırılmasında da sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Chen ve arkadaşları, PA1010'u maleik anhidrit ile fonksiyonlaştırılmış doyurulmuş poliolefin elastomer ile

harmanlamaları sonucu, PA1010'nun çentikli darbe dayanımının önemli derecede iyileştiğini ifade etmişlerdir (Chen vd., 2000). Zhang ve arkadaşları, termoplastik poliüretan elastomerin (TPU) PA1010'un tokluğuna olan etkisini incelemişler ve ağırlıkça %20 TPU içeren PA1010'nun en yüksek çentikli darbe dayanımına sahip olduğunu rapor etmişlerdir (Zhang vd., 2005). Etilen vinil asetat kauçuk (EVM) PA1010 için bir darbe modifiye edici olarak kullanılmış ve elde edilen sonuçlar EVM'nin PA1010'nun çentikli darbe dayanımını önemli derecede iyileştirdiğini göstermiştir (Yu vd., 2009a, 2009b). Bir başka çalışmada, stiren–etilen–bütadien–stiren blok kopolimeri (SEBS), etilen–1–okten kopolimeri (POE), EVM ve bunların maleatlanmış türevleri (SEBS–g–MAH, POE–g–MAH ve EVA–g–MAH), PA1010 için darbe modifiye edici ajan olarak kullanılmışlar ve elde edilen bulgular poliamite elastomer ilavesinin yüksek darbe dayanımı değerleri ile sonuçlandığını göstermiştir (Yu vd., 2011). Hou ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise, termoplastik poli(eter üretan) elastomer (TPEU) varlığında reaktif bir solvent olarak Ɛ–kaprolaktam (CL) ve yerinde anyonik halka açılma polimerizasyonu ile TPEU/monomer döküm poliamit 6 (MCPA6) karışımları hazırlanmıştır. Yazarlar, TPEU–ko–MCPA6 oluşumunun TPEU ve MCPA6 arasındaki uyumluluğu arttırdığını bildirmişlerdir (Hou vd., 2006). 2014 yılında yapılan bir çalışmada, PA6/etilen–1 büten kopolimeri (EB) ve PA6/maleik anhidrit aşılanmış EB kopolimeri (EB–g–MAH) ikili karışımları ve sodyum iyonlarına sahip etilen–metakrilik asit iyonomerini (EMAA–Na) içeren PA6/EB–g–MAH üçlü karışımları hazırlanmıştır. EB–g–MAH ve EMAA–Na çalışma kapsamında uyumlaştırıcı olarak kullanılmışlardır. Elde edilen bulgular, PA6 ve EB termoplastik elastomeri için maleik anhidritin etkin bir uyumlaştırıcı olduğunu göstermiştir (Jantanasakulwong vd., 2014). Jeziórska tarafından yapılan çalışmada, poliamit 6/termoplastik poliester elastomer karışımlarının uyumlaştırılmasında uyumlaştırıcı olarak risinol–2–oksazolin metil maleat ile fonksiyonelleştirilmiş polietilenin (PE–g–MRO) etkisi incelenmiştir. Termoplastik poliester elastomer, PA6 veya PE–g–MRO'nun fonksiyonel grupları arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu reaktif ekstrüzyon boyunca uyumlu ama heterojen bir yapı elde edildiği ifade edilmiştir (Jeziórska, 2005). Bir diğer çalışmada, 1,4–fenilen bis(2–oksazolin) (PBO) ve diglisidil eter bisfenol (DGEBA) bağlayıcı ajanlar varlığında PA6 ve poliester elastomer eriyik harmanları hazırlanmıştır. PA6'nın zincir sonu amit grupları ve poliester elastomerin zincir sonu gruplarının PBO'nun oksazolin ve DGEBA'nın

epoksi grupları ile reaksiyona gireceği ve reaktif ekstrüzyonla kopolimerlerin oluşacağı öngörülmüştür. Elde edilen bulgular, çalışma kapsamında kullanılan bağlayıcı ajanların PA6 ve poliester elastomer arasındaki uyumluluğu arttırarak daha düzenli bir faz morfoloji ile sonuçlandığını göstermiştir (Kim vd., 2004). Majumdar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, poliamit 6/SEBS karışımlarının uyumlaştırılması için maleik anhidrit aşılanmış SEBS–g–MAH kullanılmıştır. SEBS–g–MAH varlığında meydana gelen reaktif uyumlaştırma sayesinde SEBS'in tanecik boyutunun PA6 matris içinde azaldığı ifade edilmiştir (Majumdar vd., 1997). Bir başka çalışmada, farklı konsantrasyonlarda maleik anhidrit ile modifiye edilmiş SEBS'in PA6/SEBS/maleatlanmış SEBS üçlü karışımlarının özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Elde edilen bulgular, maleatlanmış SEBS kullanılmasıyla saf PA6'nın darbe dayanımının 30 kat arttırıldığını göstermiştir (Wu vd., 1993).

Yukarıda bahsedilen çalışmalardan da görüleceği üzere TPE'ler PA'ların toklaştırılmasında etkin bir rol oynamakla birlikte, yapılan çalışmaların neredeyse tamamında TPE'lerin uyumlaştırıcılarla birlikte ya da fonksiyonelleştirilerek PA ile birlikte harmanlandığı görülmektedir. Bununla birlikte, son yıllarda polimer karışımlarının uyumlaştırılması amacıyla nano–dolguların, özellikle nanokillerin ve karbon nanotüplerin, ilave edilmesiyle ilgili literatürde çeşitli çalışmalar yer almaktadır. Buradaki uyumlaştırma mekanizmasının termodinamik temelinde polimer karışımını oluşturan fazlardan birinin nanoparçacık yüzeyinde adsorplanması ve bunun bir sonucu olarak da serbest yüzey enerjisinin düşmesidir. Ayrıca, bu durum faz ayrılmasını ve faz birleşmesini (koalesansı) de yavaşlattığından önem arz etmektedir (Hemmati vd., 2014; Iyer vd., 2013).

Örneğin, poliamitin toklaştırılması için kullanılan etilen–1–oktenin poliamit matris içinde tanecik boyut dağılımına çeşitli organokillerin etkisinin incelendiği bir çalışmada, organokil miktarının matris içinde dağılan faz olan elastomerler taneciklerinin şekil ve boyutunu önemli derecede etkilediği, bununla birlikte nanokil ilavesinin poliamit/etilen–1–okten karışımlarının mekanik özelliklerini etkilemediği belirtilmiştir (Yoo vd., 2010). Bir başka çalışmada, PA6/poli(epikloridin–ko–etilen oksit) (ECO) termoplastik elastomer karışımlarının mikro–yapısal ve mekanik özelliklerine nanokillerin (Cloisite 30B) etkisi incelenmiştir. Karışımlara nanokil ilavesiyle birlikte PA6 matris içinde dağılan faz olan termoplastik elastomerin tanecik

boyutlarının arttığı ifade edilmiştir. Ayrıca, nanokillerin bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandıkları da tespit edilmiştir (Naderi vd., 2011). PA6/ECO termoplastik elastomer karışımlarının reolojik ve ısıl özelliklerine –COOH fonksiyonel gruplara sahip çok duvarlı karbon nanotüpün (MWCNT) etkisinin incelendiği bir çalışmada, fonksiyonelleştirilmiş MWCNT'nin PA6 ve ECO arasındaki arayüzey gerilimini azaltması sonucu PA6 matris içinde ECO parçacıklarının daha küçük boyutlarda dağıldığı ifade edilmiştir (Esmizadeh vd., 2018). Paran ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, karboksillenmiş nitril bütadien kauçuk aşılanmış haloysit nanotüplerin (XNBR) PA6/termoplastik elastomer karışımı için uyumlaştırıcı etkisi incelenmiştir. XNBR–g–HNT varlığında, dağılan faz olan termoplastik elastomerin fazlar arasındaki arayüzey etkileşiminin artması sonucunda tanecik boyutunda azalma olduğu tespit edilmiştir (Paran vd., 2016).

Son yıllarda gerek sağladıkları esnek fiziksel ve kimyasal özellikler sebebiyle polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS) nanoparçacıklar öne çıkmaktadır. POSS'lar eğer kullanılacakları matrise uyumlu (çözünebilir) ve matris ile etkileşebilir (kimyasal veya fiziksel) seçilir ise polimer matriste moleküler seviyede dağılabilir ki bu durumda da bir nanokompozit elde edilmiş olur. Böylesi bir durum ideal olmakla birlikte literatürde genellikle POSS'ların 100–500 nm bandında bir dağılım sergilediği görülmektedir (Sirin vd., 2013). Nano–seviyede dağılmış ve polimer matris ile etkileşim halinde olan polimer/POSS kompozit sistemlerinde mekanik özellikler artmakta, ısıl özellikler ve ısıl dayanım gelişmektedir.

Litertatürde gerçekleştirilmiş bir çalışmada, plastikleştirilmiş ve plastikleştirilmemiş poli(laktik asit) (PLA)'ya reaktif ve reaktif olmayan POSS çeşitleri ilave edilerek eriyik harmanlama yöntemi ile karışımlar hazırlanmış olup POSS çeşitlerinin PLA'nın mekanik, ısıl ve morfolojik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Çekme ve darbe testleri sonucunda PLA'ya POSS ilavesinin PLA'nın tokluğunu ve E–Modülünü arttırdığı bulunmuştur. Polar olmayan karaktere sahip oktaizobütil–POSS (O–POSS) esaslı karışımların, nispeten polar yapılı diğer POSS'lara göre daha iyi dağılım sağladığı sonucuna varılmıştır. POSS'ların PLA için birer çekirdeklenme ajanı gibi davrandıkları da bu çalışmada ısıl analizler sonucunda teyit edilmiştir (Kodal vd., 2014). 2016 yılında gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise, PA6 ve polipropilen (PP) arasındaki arayüzey etkileşiminin arttırılması amacıyla fonksiyonel gruplar içeren ve

içermeyen POSS türlerinin etkisi incelenmiştir. Elde edilen bulgular, POSS nanotanecikleri varlığında PP/PA6 karışımının eriyik viskozitesinde azalma olduğunu, dağılan fazın tanecik boyutunun azaldığını ve PA6'nın yüzde kristalinitesinin arttığını göstermiştir (Kodal, 2016). Diğer bir çalışmada ise, POSS nanotaneciklerin karışamayan (immiscible) PLA/poli(bütilen adipat–ko–tereftalat) (PBAT) ve kısmen karışabilen (partially miscible) PLA/termoplastik poliüretan(TPU) karışımlarının uyumlaştırılmasına olan etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, POSS nanotanecikleri varlığında karışımı oluşturan bileşenler arasında arayüzey etkileşiminin arttırılması sonucunda mekanik özelliklerin iyileştiğini ve dağılan fazın tanecik boyutunun azaldığını göstermiştir (Kılıç, 2019). Genel bir sonuç olarak, biyobozunur polimer karışımları için POSS nanotaneciklerinin etkin birer uyumlaştırıcı olarak davrandıkları tespit edilmiştir.

POSS'ların bir polimer matrisinde fiziksel olarak nanokil veya nanotüplere nazaran daha kolay bir şekilde dağılabilmesi ve farklı yan reaktif gruplar taşıyabilmesi, bu hibrit nano yapıları polimer karışımı sistemleri için iyi bir nano–uyumlaştırıcı adayı yapmaktadır. Literatürde, POSS yapılarının nano–uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı birkaç çalışmaya rastlanabilmektedir. Bu çalışmaların birinde, PLA ve poli(Ɛ–kaprolakton) (PCL) biyobozunur polimer karışımlarının uyumlaştırılması amacıyla biri hidroksil fonksiyonlu, diğeri ise fonksiyonel grup içermeyen iki POSS türü ile bir tane de üzerine PCL–b–PLA diblok kopolimer aşılanmış bir POSS türü kullanılmıştır. Çalışmanın sonuçları, POSS yapılarının uyumlaştırma etkisinin olduğunu özellikle fonksiyonel grup taşıyan POSS türünde ve diblok kopolimer aşılı POSS türünde oldukça homojen karışım morfolojileri elde edildiğini göstermiştir. Ancak, POSS konsantrasyonunun ve polimer karışım oranının etkisi bu çalışmada incelenmemiştir. Ayrıca karışımlar bir iç karıştırıcıda hazırlanmış, böylelikle gerçek işleme süreçlerindeki kayma kuvvetlerinin etkisi izlenememiştir (Monticelli vd., 2014). Diğer çalışmada ise, Li ve arkadaşları polistiren (PS)/poli(metil metakrilat) (PMMA) karışımında POSS'un uyumlaştırıcı etkisini incelemişlerdir. POSS kullanımıyla birlikte bileşenler arasında bir uyumlaştırma elde edildiği çalışmada raporlanmıştır (Li vd., 2010). Bir diğer çalışmada Zhang ve grubu, metil metakrilat aşılı POSS (POSS–g–MMA) sentezledikten sonra bu POSS'u polistiren (PS)/PMMA karışımında uyumlaştırıcı olarak kullanmışlardır. Temas açısı ölçümlerinden, POSS–g–MMA

uyumlaştırıcı miktarının artmasıyla arayüzey geriliminin düştüğü ve SEM analizlerinden ise faz boyutlarının küçüldüğü tespit edilmiştir (Zhang vd., 2002). 2016 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, PA6/PP karışımının tokluk, kopmada uzama ve akma dayanımı gibi mekanik özelliklerinin amin, hidroksil ve epoksi fonksiyonel gruplarına sahip ve reaktif grup içermeyen POSS'lar varlığında arttığı tespit edilmiştir (Kodal, 2016). Bir diğer çalışmada ise, kütlece %0,5 oranında dahi epoksi POSS bir uyumlaştırıcı olarak kullanıldığında PLA/PBAT karışımlarının faz morfolojisinin iyileştirilmesinin yanında, Izod darbe dayanımı ve kopmada uzama değerlerinde artışlar elde edilmiştir (Kilic vd., 2019).

Bununla birlikte, kauçuk–plastik karışımlarından elde edilen TPE'lerin birçoğu zayıf yüksek sıcaklık performansına, yağlarda düşük şişme direncine ve düşük kalıcı deformasyona sahiptir. Literatürde, farklı türde TPE'lerin yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilmesi için gerekli olan ısıl dayanımın ve yağ direncinin poliamitlerle harmanlanarak elde edilebileceğine dair çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda, PA ve TPE karışımlarının iki fazlı sistemler oluşturdukları ve uyumlaştırılmaları gerektiği de ifade edilmektedir (Banerjee ve Bhowmick, 2016; Coran ve Patel, 1980; Bhowmick ve Inoue, 1993; Wu, 1987; Jha ve Bhowmick, 1997).

2.1. Tez Çalışmasının Özgünlüğü ve Literatüre Yapacağı Katkılar

Polimer harmanlama yöntemiyle yeni malzemelerin geliştirilmesi, yeni bir malzeme sentezlemek için yatırım masrafları gerektirmediği için oldukça ekonomik bir yöntemdir (Kim vd., 2004). Ancak, polimerlerin çoğu termodinamik ve viskoelastik özelliklerinin farklı olmasından dolayı uyumlu değildirler. Bu durum, karıştırma esnasında moleküler segmentler arasında istenmeyen etkileşimlere ve bileşenlerin zayıf dağılımına yol açmaktadır. Sonuç olarak, termodinamik olarak karışmayan polimer karışımları, karışımı oluşturan bileşenlerle kıyaslandığında zayıf mekanik özellikler sergilemektedir. Polimer karışımlarının neredeyse tamamına yakınında olduğu gibi, literatürde poliamit 6/termoplastik elastomerler karışımlarının da transkristalizasyon nedeniyle uyumlu olmadıkları ve çok fazlı sistemler oluşturdukları bildirilmiştir (Haponiuk, 2000, 1995). Bu durum, poliamitin, TPE'nin kristallenebilen fazından önce kristallenerek faz ayrımına neden olmasından kaynaklanmaktadır (Koulouri vd., 1999; Gattiglia vd., 1986) Polimer karışımını oluşturan bileşenler

arasındaki etkileşimi arttırmak için uygulanan yöntemlerden bir tanesi uyumlaştırıcıların kullanılmasıdır.

Bu tez çalışmasında, literatürdeki çalışmalardan farklı olarak karışamayan termoplastik elastomer/poliamit karışımlarının uyumlaştırılması amacıyla reaktif epoksi fonksiyonel gruplara sahip olan POSS türlerinin ve yükleme oranlarının etkisi incelenmiştir. Çalışmada poliamit türü olarak "poliamit 6 (PA6)" ve termoplastik elastomer türü olarak ise "poliester termoplastik elastomer (PTPE)" kullanılmıştır. "Termoplastik kopoliester elastomerler" veya bir diğer ifadeyle "poliester termoplastik elastomerler", diğer TPE'ler ile kıyaslandığında daha geniş bir sıcaklık aralığında tokluğa ve esnekliğe sahiptirler. Bununla birlikte, solventlere karşı daha dirençli olmaları, yüksek olan sürtünme dirençleri ve yüksek çekme, baskı ve yırtılma dayanımına sahip olmaları onları ön plana çıkarmaktadır. PTPE'lerin sert poliester segmentleri kristallenebildiği için diğer TPE'lere göre daha yüksek ısıl dirence sahip olmalarını sağlamaktadır (Massey, 2007). Bununla birlikte, stiren–bütadien–stiren (SBS), termoplastik poliüretan (TPU), stiren–(etilen–bütilen)–stiren (SEBS), poliolefin elastomer (POE), EPDM/PP termoplastik vulkanizat (TPV), IIR/PP TPV, NBR TPV, termoplastik olefin (TPO) gibi TPE'ler ile kıyaslandığında, poliester termoplastik elastomerler fiyat–performans özellikleri ve kullanım sıcaklıkları ve yağ dirençleri bakımından da üstün özellikler sergilemektedirler (Kear, 2003). Bu tür üstünlüklerinden dolayı tez kapsamında poliester bazlı termoplastik elastomer kullanılmasına karar verilmiştir. POSS türü olarak ise epoksi fonksiyonel gruplarına sahip olan POSS türleri (çoklu epoksi fonksiyonlu POSS (MuEpPOSS), tek epoksi grubu içeren POSS (MoEpPOSS) ve üçlü epoksi grubu içeren POSS (TriEpPOSS)) kullanılmıştır. Literatürde epoksi fonksiyonel gruplarının poliamit ve poliester termoplastik elastomerlerin uç gruplarıyla etkileştiğini gösteren çalışma mevcuttur (Kim vd., 2004). Ayrıca, POSS'un reaktif gruplarının PA6/PTPE karışımlarının uyumlaştırılmasına etkisini daha iyi anlamak için tez kapsamında reaktif grup içermeyen bir POSS türü de (oktaizobütil POSS, O–POSS) kullanılmıştır. Bu POSS'lar epoksi reaktif grupları yoluyla PTPE'nin –OH; PA6'nın ise –COOH ve –NH_2 gruplarıyla reaksiyona girebilme potansiyeline sahip olmuştur.

Bu tez çalışması, literatürdeki mevcut çalışmalardan aşağıdaki yönleriyle ayrılmakta ve özgünlük içermektedir:

– Bu tez ile literatürde ilk defa, sürekli fazı PTPE olan PTPE/PA6 sistemleri epoksi–POSS temelli uyumlaştırıcılar kullanılarak uyumlaştırılmış ve ayrıca POSS'ların reaktif gruplarının karışımların uyumlaştırılmasına etkisini anlamak için reaktif olmayan bir POSS türü de kullanılmıştır. Literatürde fonksiyonel grup içeren ve içermeyen POSS nanotanecikleri kullanılarak PTPE/PA6 polimer karışımlarının uyumlaştırılmasına yönelik herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Yüksek lisans tez çalışması bu yönden ele alındığında özgünlük içermektedir.

– Literatürdeki çalışmalardan farklı olarak, polimer karışım oranının ve POSS'ların yükleme oranının PTPE/PA6 karışımlarının mekanik, termo–mekanik, ısıl, ısıl kararlılık, reolojik ve morfolojik özelliklerine etkisinin incelendiği bir çalışma da bulunmamaktadır. Bu bakımından ele alındığında da literatüre katkı yapılması beklenmektedir.

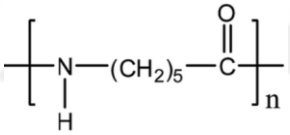
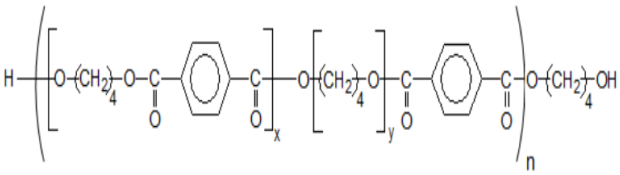
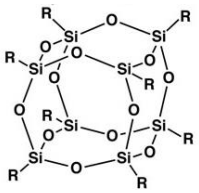
– Bu yüksek lisans tez çalışmasında tüm bu çalışmalara ilaveten, PTPE'nin zayıf olan yağ dayanımının POSS nanotanecikleri varlığında nasıl etkilendiğinin araştırılmış olması da literatürden farklılık içermektedir.

3. MALZEMELER, YÖNTEM VE DENEYSEL TASARIM

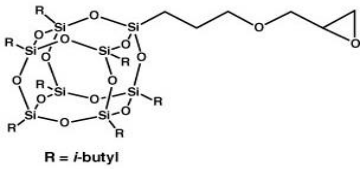
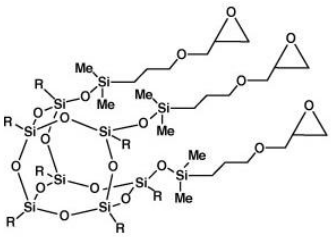
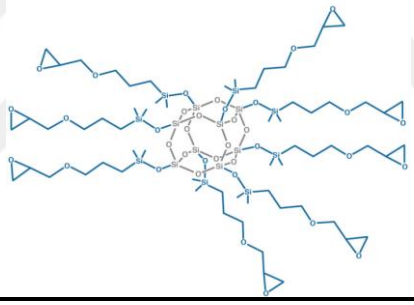
3.1. Malzemeler

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılacak PA6 Eurotec (Türkiye) firmasından, poliester termoplastik elastomer DSM (Hollanda) firmasından, POSS'lar ise Hybrid Plastics Inc. (ABD) firmasından satın alınmıştır. Bu tez kapsamında kullanılan ana malzemelerin özellikleri Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1. Çalışmalarda kullanılan başlıca malzemeler

Malzeme	**Ticari Adı ve Firma**	**Kimyasal Yapısı**	**Fiziksel Özellikleri ve Açıklama**
PA6	Tecomid NB40 NL, EUROTEC		Yoğunluk (23°C): 1,13g/cm^3; Çentikli Izod darbe dayanımı: 6 kJ/m^2; Erime sıcaklığı: 223°C; Isıl eğilme sıcaklığı (0,45MPa): 180°C; Enjeksiyonla kalıplamaya uygun, RV: 2–2,5
Poliester termoplastik elastomer	Arnitel H, DSM		Erime sıcaklığı: 195°C Shore D sertliği (3s): 25 Isıl eğilme sıcaklığı (0,45MPa): 80°C
Oktaizobütil–POSS (O–POSS)	Hybrid Plastics, Inc. USA	 R = *i*-butyl	Çözündüğü Solventler: THF, Kloroform, Hekzan Görünüm: Beyaz toz

Tablo 3.1 (Devam). Çalışmalarda kullanılan başlıca malzemeler

Malzeme	Ticari Adı ve Firma	Kimyasal Yapısı	Fiziksel Özellikleri ve Açıklama
MoEpPOSS (Tekli epoksi)	Hybrid Plastics, Inc. USA	 R = *i*-butyl	Çözündüğü Solventler: THF, Kloroform ve Toluen Görünüm: Beyaz toz
TriEpPOSS (3–fonksiyonlu epoksi)		 R = *i*-butyl	Çözündüğü Solventler: THF, Kloroform ve Toluen Görünüm: Renksiz sıvı
MuEpPOSS (Çoklu epoksi)			Çözündüğü Solventler: THF, Kloroform ve Toluen Görünüm: Renksiz sıvı

3.2. Yöntem

Yüksek lisans tez çalışmasının bu bölümünde polimer harmanlarının hangi yöntemler kullanılarak hazırlandığı ve hangi değişkenlerin deneysel parametre olarak ele alındığı detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

3.2.1. Deneysel tasarım

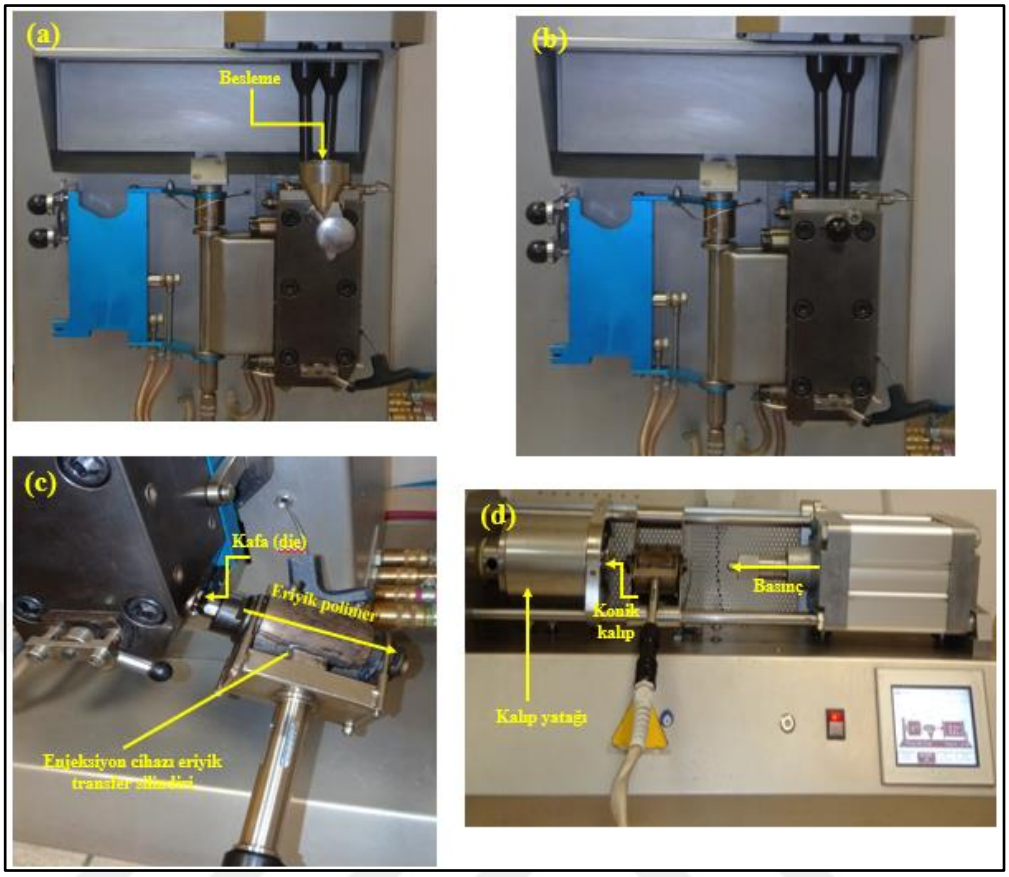
Karışımlarda ele alınacak olan değişkenler Tablo 3.2'de verilmiştir. Tablo 3.2'den görüleceği üzere, PTPE sürekli fazı içersinde dağılan faz olarak kullanılan PA6 yükleme oranı kütlece %10 ve %30 olarak ele alınmıştır. Her bir POSS türünün PTPE/PA6 karışımındaki konsantrasyonu ise %0,5 ve %2 olacak şekilde değerlendirilmiştir.

Tablo 3.2. Değişkenler ve seviyeleri

POSS Türü	POSS Yükleme Oranı (%)	Polimer Karışım Oranı (%)
MuEpPOSS TriEpPOSS MoEpPOSS OPOSS	0,5 2	PTPE/PA6 90:10 70:30

3.2.1.1. Harmanların hazırlanması

Mikro–harmanlayıcı cihazı dikey konumlandırılmış konik, çift burgulu bir ekstrüderdir. Toplam kovan hacmi 15 cm^3'tür. Hem kesikli hem de sürekli olarak işletilebilmektedir. Kesikli işletildiğinde 15 cm^3 hacmindeki eriyik bir geri döngü kanalı yardımıyla sürekli olarak vidalar üzerinde devrettirilir. Karışım arzulanan süre sonunda bir vana yardımıyla kafa (die) kısmına yönlendirebilir. Harmanların hazırlanması sırasında mikro–harmanlayıcıya beslenen polimer/dolgu maddesi karışımları belirlenen alıkonma süresi boyunca belirlenen vida hızında (rpm) ve belirlenen kovan sıcaklığında karıştırılmıştır. Bu aşamada termo–oksidatif bozunmanın en aza indirilmesi için kovan argon gazı ile süpürülmüştür (mikro–harmanlayıcı cihaz inert gazlar ile süpürme işlemine uygun donanıma sahiptir). Harmanlama süreci sonunda eriyik halindeki karışım enjeksiyon makinesinin transfer silindiri yardımıyla alınarak hemen kalıplanmıştır. Şekil 3.1'de tez kapsamında kullanılmış olan Xplore model mikro–harmanlayıcı ve mikro–enjeksiyon kalıplama cihazının çalışma prensibi gösterilmektedir. Harmanlama süreç koşulları 100 rpm vida hızı ve 2,5 dakika alıkonma süresi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Kovan sıcaklığı 230°C'de sabitlenmiştir. Harmanlama sırasında torkta meydana gelen değişimler zamana karşı kaydedilerek eriyik viskozitesinin harmanlama süresince değişimi de izlenmiştir. Böylelikle PA6, PTPE, POSS'lar arasındaki etkileşimler anlık olarak izlenebilmiştir. Harmanlama işleminden önce PA6 ve PTPE 12 saat boyunca 80°C'de vakumlu etüvde kurutulmuştur. Mikro–enjeksiyon kalıplama cihazının eriyik sıcaklığı ve kalıp sıcaklığı sırasıyla 230°C ve 25°C ve enjeksiyon basıncı ise 10 bar olacak şekilde sabitlenmiştir.



Şekil 3.2. Tez kapsamında kullanılmış olan Xplore model mikro–harmanlayıcı ve mikro–enjeksiyon kalıplama cihazının çalışma prensibi

3.2.2. Karakterizasyon

Yüksek lisans tez çalışmasının bu bölümünde PTPE/PA6 karışımlarına uygulanan test yöntemlerinin nasıl gerçekleştirildiği anlatılmıştır.

3.2.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Hazırlanan harmanların ısıl özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (Mettler Toledo, DSC 1 Star) ile incelenmiştir. DSC analizleri ile hazırlanan harmanların erime sıcaklıkları ve erime entalpileri gibi ısıl geçişleri belirlenmiştir. Bu amaçla, 25–250°C aralığında 10°C/dakika ısıtma hızında ve süpürücü gaz olarak azot kullanılarak DSC termogramları elde edilmiştir. Numunelerin yüzde kristalinite ($\%X_C$) değerleri Denklem (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır (Kodal, 2016);

$$\%X_C = (\Delta H_m / \Delta H^*_m \Phi) \times 100 \quad (3.1)$$

3.2.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Harmanların ısıl kararlılığı, Mettler Toledo model termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı ile incelenmiştir. Analizler azot atmosferinde, örneklerin 15°C/dakika ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 600°C'ye kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiş ve örneklerin ağırlık değişimleri kaydedilmiştir.

3.2.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Harmanların kimyasal yapıları Perkin Elmer marka Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) cihazı ile ATR modunda incelenmiştir. Örneklerin 650–4000 cm^{-1} arasında taranmasıyla elde edilen spektrumlardan PA6, PTPE ve POSS'lar arasındaki kimyasal etkileşimler belirlenmiştir.

3.2.2.4. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Harmanların viskoelastik özellikleri dinamik mekanik analiz (DMA) testi ile belirlenmiştir. Testler 0,1db Metravib (DMA 50 model) dinamik mekanik analizör cihazı ile gerçekleştirilmiştir. DMA testleri, 1 Hz frekansta 3°C/dakika ısıtma hızıyla –100°C – 150°C sıcaklık aralığında yapılmıştır.

3.2.2.5. Çekme testi

Harmanların çekme testleri ISO 527–5A standardına uygun olarak 10mm/dakika çekme hızında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çekme testleri, enjeksiyonlu kalıplama ile kalıplanmış papyon (dog–bone) numunelere uygulanmış ve Instron marka Universal Tester cihazı kullanılmıştır. Çekme testleri ile örneklerin kopma dayanımı, elastisite modülü ve kopmadaki uzama değerleri belirlenmiştir. Sonuçlar her bir karışımdan 5 tekrar yapılarak ve bu örneklerin ortalama değerleri alınarak hesaplanmıştır.

3.2.2.6. Darbe testi

Örneklerin darbe özellikleri ISO 180 standartına göre Ceast Resil Impactor cihazı ile tespit edilmiştir. Darbe testi öncesi örneklere 2 mm'lik V–şekilli çentik açılmıştır. Sonuçlar her bir harmandan 3 tekrar yapılarak ve bu örneklerin ortalama değerleri alınarak hesaplanmıştır.

3.2.2.7. Reoloji

25 mm çap ve yaklaşık 2 mm kalınlıkta enjeksiyonlu kalıplama ile basılmış örnekler stres kontrollü döner reometre (Anton Paar MCR 102) ile paralel plaka geometrisi kullanılarak 245°C'de incelenmiştir. Deney sırasında ısıtma kompartımanı azot gazı ile sürekli süpürülmüştür. Dinamik frekans taraması testleri 20 Pa'da 10^{-2} ile 10^{3} rad/s frekansta yapılmıştır.

3.2.2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Örneklerin darbe testi ile kırılmış yüzey morfolojileri QUANTA 400F Field Emission markalı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. İnceleme öncesi örnekler altın ile kaplanmıştır. Taramalı elektron mikroskopu görüntülerinden fazlar arası etkileşimler ve faz boyutları incelenmiştir.

3.2.2.9. Yağ dayanımı

Yağda yaşlandırma testleri, ASTM oil No. 2 (IRM902) standartına göre örneklerin 125°C'de 70 saat boyunca yaşlandırılması ile gerçekleştirilmiştir.

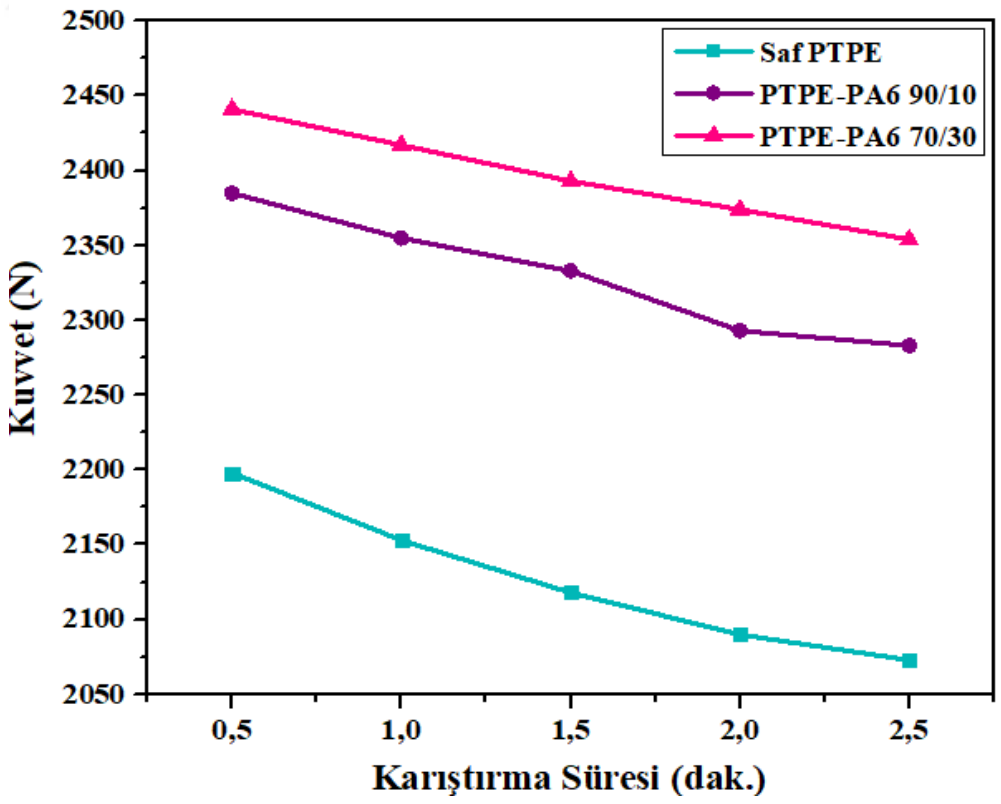
3.2.2.10. Dikey kuvvet ölçümleri

Bu çalışmada her bir polimer harmanının viskozite değerlerini karşılaştırmak için eriyik viskozitesinin bir göstergesi olan ve harmanlama esnasında zamana karşı elde edilen dikey kuvvet (N) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Dikey kuvvet verileri besleme yapıldıktan sonra, her 0,5 dakikada bir kaydedilmiştir. Proses süreç koşullarında alıkonma süresi 2,5 dakika olarak belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Dikey Kuvvet Ölçümleri ile Akış Özelliklerinin Belirlenmesi

Şekil 4.1'de, saf PTPE, PTPE/PA6 90/10 ve PTPE/PA6 70/30 karışımlarının eriyik harmanlama sırasında zamana karşı elde edilen dikey kuvvet veya bir başka ifadeyle eriyik viskozitesi değerleri görülmektedir. Şekil 4.1'den görüleceği üzere, saf PTPE en düşük eriyik viskozitesi değeri sergilerken, PTPE'ye PA6 eklenmesiyle birlikte eriyik viskozitenin daha yüksek değerlere kaydığı tespit edilmiştir. Bu durum, yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan PA6'nın ortalama molekül kütlesinin PTPE'den daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte hem saf PTPE hem de PA6 yükleme oranından bağımsız olarak, tüm örneklerde harmanlama süresinin artmasıyla birlikte eriyik viskozite değerlerinin de azaldığı görülmektedir. Bu durum tüm örneklerde kayma incelmesi (shear thinning) davranışının sergilendiğini göstermektedir.

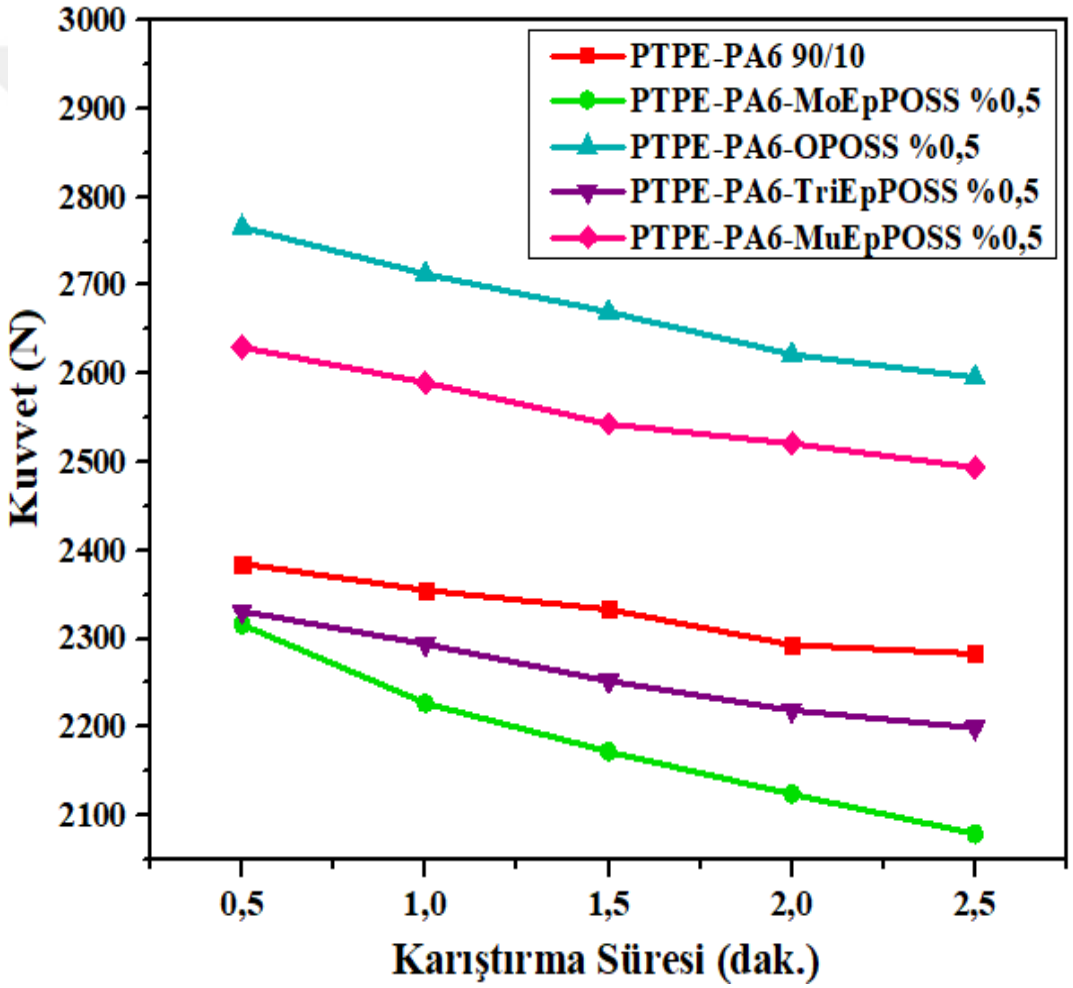


Şekil 4.1. Saf PTPE, PTPE/PA6 90/10 ve PTPE/PA6 70/30 karışımlarının dikey kuvvet değerlerinde meydana gelen değişimler

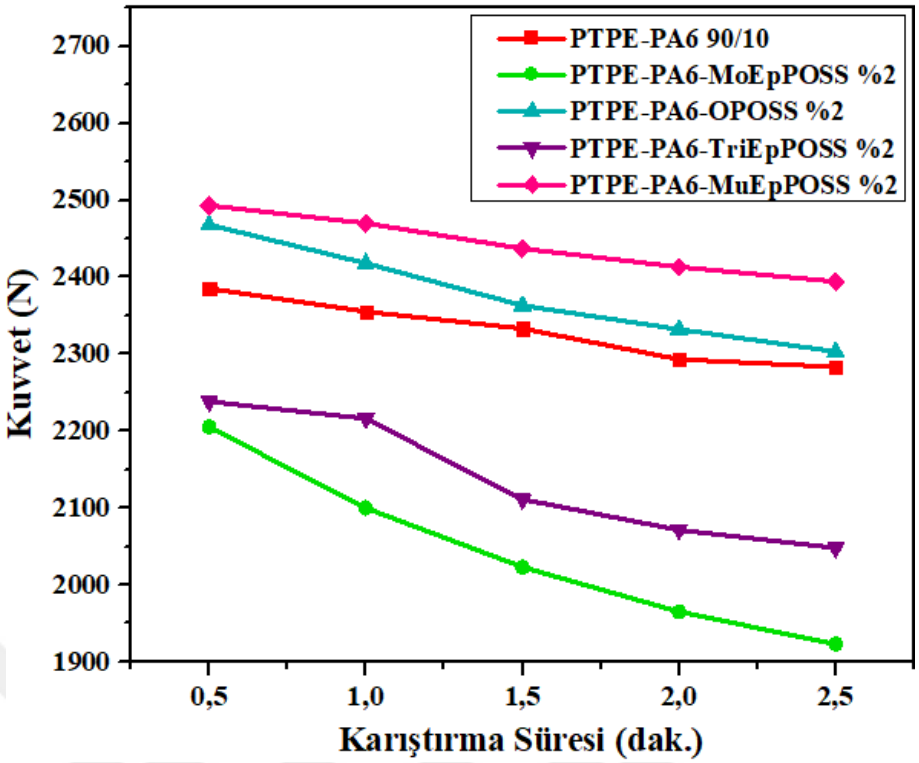
Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de sırasıyla kütlece %0,5 ve %2 oranında epoksi fonksiyonel grubuna bağlı olarak epoksi POSS'larla uyumlaştırılmış ve OPOSS içeren PTPE/PA6 90/10 karışımlarının harmanlama esnasında zamana karşı elde edilen dikey kuvvet değerlerindeki değişimler gösterilmektedir. POSS içermeyen PTPE/PA6 karışımlarına benzer şekilde POSS içeren tüm polimer harmanlarına ait uygulanan proses koşulları altında dikey kuvvetteki zamana bağlı kısmi azalmaların, kayma incelmesi etkisiyle molekül ağırlığı kaybından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, POSS türleri kendi arasında kıyaslanacak olursa 90/10 PTPE/PA6 karışımına kütlece %0,5 OPOSS ve MuEpPOSS ilave edildiğinde, POSS içermeyen 90/10 PTPE/PA6 karışımına göre baz alınan bir karıştırma süresinde daha yüksek dikey kuvvet değerleri sergiledikleri görülmektedir. Benzer bulgular POSS yükleme oranının %0,5'ten %2'ye arttırılması ile de elde edilmiştir. MuEpPOSS'un epoksi fonksiyonel grupları üzerinden PTPE'nin zincir ucundaki –OH ve/veya PA6'nın zincir ucundaki $–NH_2$ ve –COOH grupları ile olan muhtemel kimyasal reaksiyonlar sonrasında arafazda oluşan aşı ve/veya blok kopolimerlerin dikey kuvvetteki bu artışa neden olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, OPOSS herhangi bir reaktif grup içermese de 90/10 PTPE/PA6 karışımına göre daha yüksek dikey kuvvet değerleri sergilemesi, OPOSS'un izobütil grupları üzerinden PTPE ve/veya PA6'nın zincir uçlarındaki reaktif gruplarla muhtemel Van der Waals gibi etkileşimler gerçekleştirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, MoEpPOSS ve TriEpPOSS'un da epoksi grupları içermesine rağmen 90/10 PTPE/PA6 karışımına göre daha düşük değerler sergilemesi, MoEpPOSS ve TriEpPOSS'un PTPE/PA6 karışımı için bir plastikleştirici gibi davranmasından kaynaklanmış olabileceğine bağlanabilir. Bunlara ilaveten, POSS türünden bağımsız olarak POSS konsantrasyonunun %0,5'ten %2'ye çıkarılmasıyla tüm karşımların %0,5 POSS içerenlere kıyasla daha da düşük eriyik viskozitesi değerleri sergilemesi, bu durumu destekler niteliktedir.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, polimer harmanlarına POSS nanotaneciklerinin ilave edilmesiyle birlikte POSS'ların matrise bağlandığı polimer karışımlarının viskozitelerinde bir artış olduğu ancak POSS'lar ile polimerler arasında kimyasal reaksiyonun olmadığı karışımların viskozitelerinde bir azalış olduğu görülmektedir (Sirin vd., 2016; Kodal, 2016; Wang vd., 2009). Aynı zamanda, POSS'ların matris içerisinde plastikleştirici olarak hareket eden nanodispers

parçacıklar gibi davrandığı, dolayısıyla serbest hacmi arttırdığı ve harmanın viskozitesini azalttığı da ifade edilmektedir (Kopesky vd., 2005; Dorigato vd., 2009; Romero–Guzmán vd., 2009). POSS'ların plastikleştirici gibi davranması üç sinerjik etki dikkate alınarak açıklanabilir: serbest hacmin artması, makromoleküller arasındaki sürtünmenin azaltılması, POSS moleküllerinin matrise nüfuz etmesi ve dağılması nedeniyle polimerin yığın yoğunluğunun azalmasıdır (Turgut vd., 2018). Ayrıca literatürde, hibrit organik/inorganik yapısı nedeniyle POSS'ların, düşük moleküler ağırlıklı plastikleştiricilere kıyasla daha kararlı ve daha az uçucu oldukları da ifade edilmiştir (Soong vd., 2007; Sirin vd., 2016).



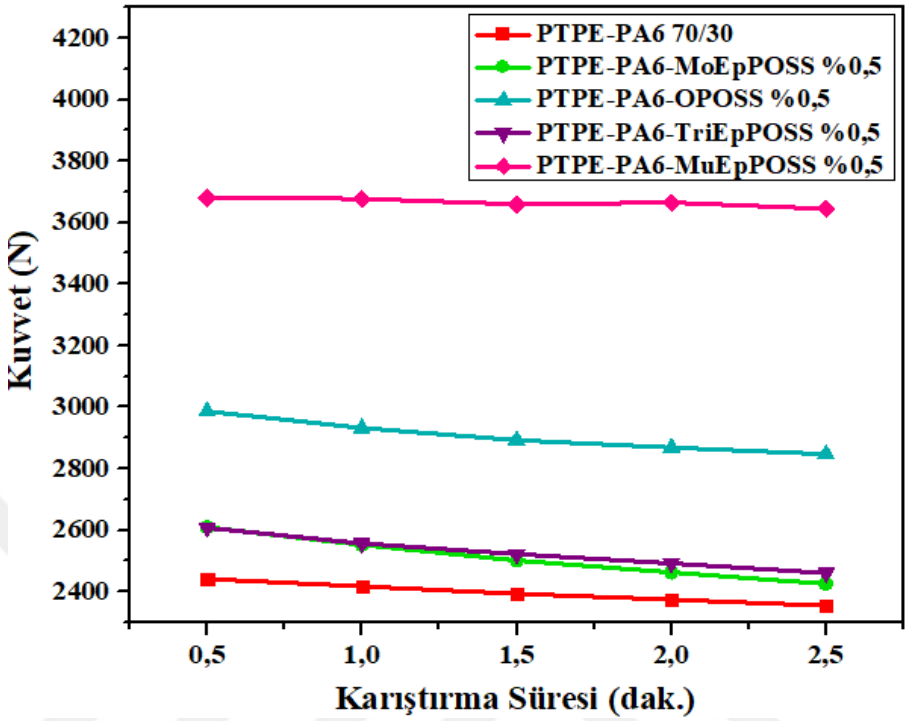
Şekil 4.2. 90/10 PTPE/PA6 ve kütlece %0,5 oranında POSS içeren karışımlarının dikey kuvvet değerlerinde meydana gelen değişimler



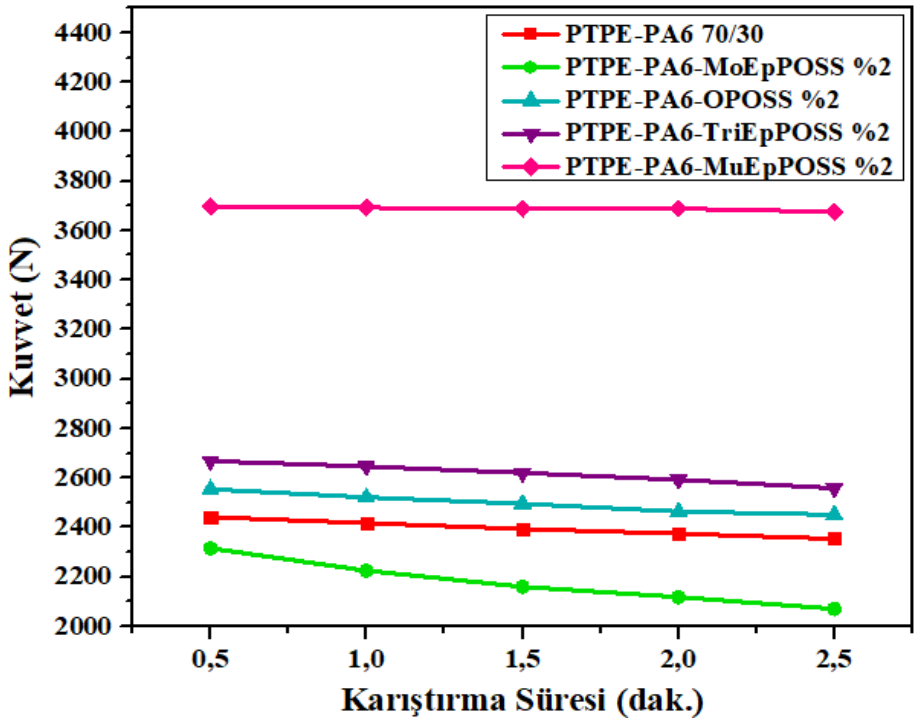
Şekil 4.3. 90/10 PTPE/PA6 ve kütlece %2 oranında POSS içeren karışımlarının dikey kuvvet değerlerinde meydana gelen değişimler

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de sırasıyla kütlece %0,5 ve %2 oranında epoksi fonksiyonel grubuna bağlı olarak epoksi POSS'larla uyumlaştırılmış ve OPOSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının harmanlama esnasında zamana karşı elde edilen dikey kuvvet değerlerindeki değişimler gösterilmektedir. Şekil 4.33'den görüleceği üzere, 70/30 PTPE/PA6 karışım oranında karışıma POSS türünden bağımsız olarak kütlece %0,5 oranında POSS nanotaneciği ilave edilmesiyle birlikte POSS içermeyen karışıma kıyasla daha yüksek dikey kuvvet değerleri elde edilmiştir. Bu durum, özellikle POSS'ların epoksi grubunun PA6'nın zincir uç gruplarıyla reaksiyona girme eğiliminin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, epoksi–POSS'ların PA6'nın arafazında konumlandığı düşünülebilir. Ancak, POSS miktarının %0,5'den %2'ye çıkarılmasıyla MoEpPOSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının eriyik viskozitesinin ciddi oranda azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum, MoEpPOSS'un hem PA6 hem de PTPE ile uyumsuzluğuna ve matris içinde nispi topaklanmalarına bağlanabilir. Ayrıca literatürde, POSS katkılı polimer karışımlarının vizkozite değerlerinin karışımı oluşturan bileşenlerle arasındaki etkileşim seviyesine de bağlı olduğu ifade edilmiştir (Zhou vd., 2008). Tüm POSS türleri kıyaslanacak olursa, en yüksek eriyik viskozite değerleri beklendiği üzere her bir ucunda epoksi grubu

barındıran ve dolayısıyla reaksiyona girme potansiyeli en yüksek olan MuEpPOSS varlığında elde edilmiştir.



Şekil 4.4. 70/30 PTPE/PA6 ve kütlece %0,5 oranında POSS içeren karışımlarının dikey kuvvet değerlerinde meydana gelen değişimler



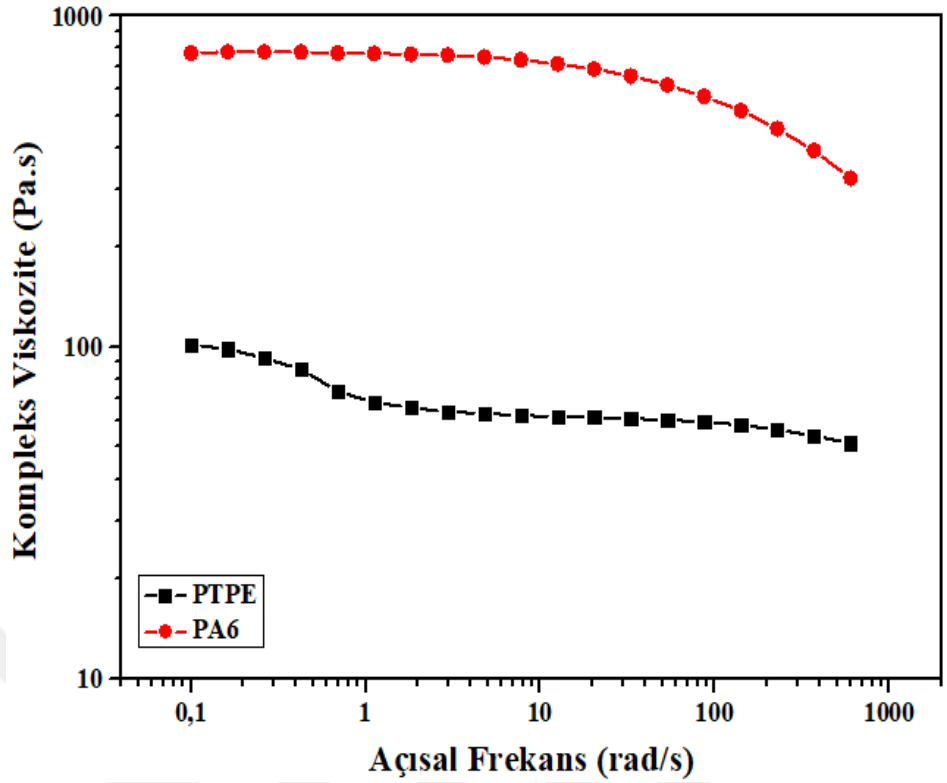
Şekil 4.5. 70/30 PTPE/PA6 ve kütlece %2 oranında POSS içeren karışımlarının dikey kuvvet değerlerinde meydana gelen değişimler

4.2. Reoloji Testi Sonuçları

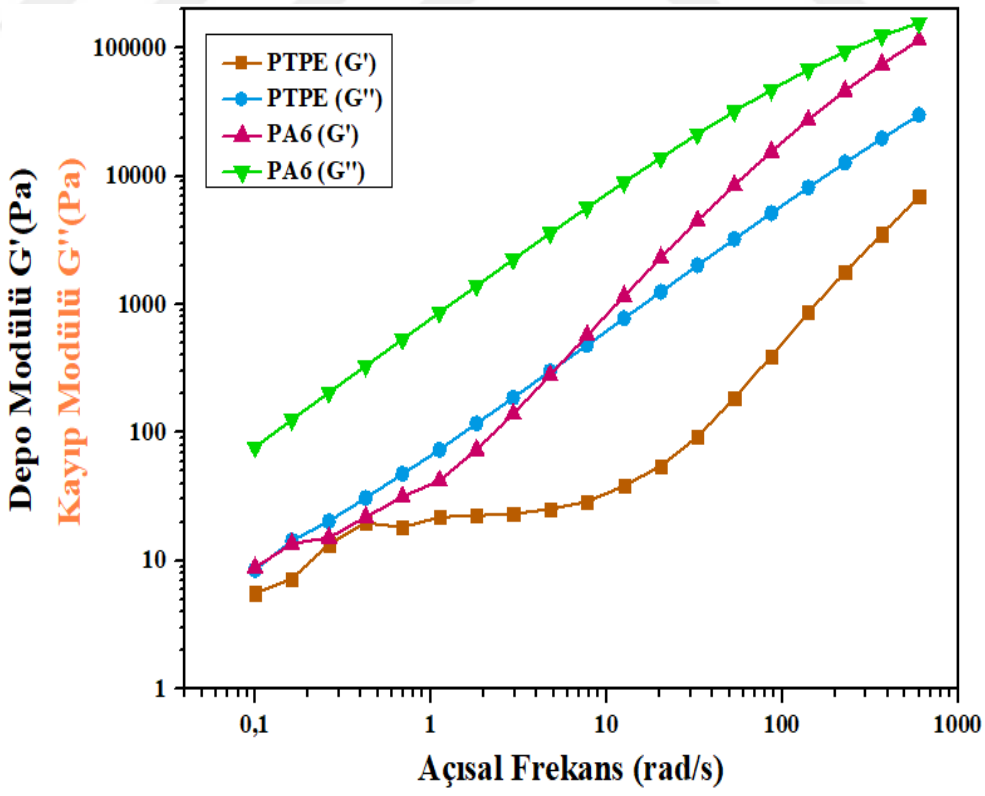
Saf PTPE, saf PA6, 90/10 PTPE/PA6, 70/30 PTPE/PA6 ve POSS nanotanecikleri ile uyumlaştırılmış ve POSS türü ve yükleme oranına göre PTPE/PA6 karışımlarının reolojik özellikleri reometre analizleri ile belirlenmiştir.

Malzemelerin viskoelastik özellikleri, deformasyon ve akış bilimi olarak tanımlanan reoloji ile ilgilidir. Reoloji testlerinde sistemin viskozitesi, kesme gerilimi (σ) uygulanarak ve kesme hızı (γ) ölçülerek veya tam tersi şekilde belirlenebilir (Barnes vd., 1989). Termoplastik polimerler, T_g'nin altındaki sıcaklıklarda sert, camsı katılardan, T_g'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise viskoz bir akışkan gibi davranış sergilerler. Dolayısıyla polimerler viskoelastik malzemelerdir. Polimerler, sinüsoidal bir deformasyona maruz bırakıldıklarında enerjinin bir kısmını depolarken bir kısmını ise depolayamamaktadırlar. Kayıp ve depolanan enerji, malzemenin molekül kütlesine, kristalinitesine, çapraz bağ yoğunluğuna ve testin camsı geçiş sıcaklığının altında veya üstünde yapılmasına göre değişmektedir. Malzemenin depolayamadığı enerji malzemenin viskoz davranışı ile ilgili olup kayıp modül (G'') olarak ifade edilir. Başka bir deyişle, kayıp modülü polimerin viskoz özelliklerini veya numunenin belirli bir sıcaklık ve frekansta ne kadar sıvı olduğunu tanımlar. Polimerlerde ayrıca, farklı sistemler aynı gerinim genliğinde karşılaştırıldığında, döngü başına depolanan ve geri kazanılan enerjinin bir ölçüsü olan depo modülü değeri (G') yani elastik davranış gözlenir. Depo modülü, malzemenin ne kadar katı olduğunu gösteren depolanmış elastik enerjinin bir ölçüsüdür. Sıcaklık artışı ile G' değeri yavaş yavaş azalır. Bu, malzemenin daha az katı ve daha sıvı benzeri hale geldiğini gösterir. Kompleks viskozite (η) ise dinamik viskozite olarak da adlandırılan frekansa bağlı bir viskozite fonksiyonudur. Kompleks viskozite ve sabit akış viskozitesi düşük frekanslarda neredeyse aynıdır ve kompleks açısal viskozitede, daha yüksek açısal frekanslarda belirgin bir azalma gözlenir. Bununla birlikte, genellikle sıcaklığın artmasıyla kompleks viskozite azalmaktadır (Ferry, 1980).

Saf PTPE ve saf PA6'nın reoloji analizleri sonucunda elde edilen açısal frekansa karşı kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modül değerlerinde meydana gelen değişimler Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de gösterilmektedir.



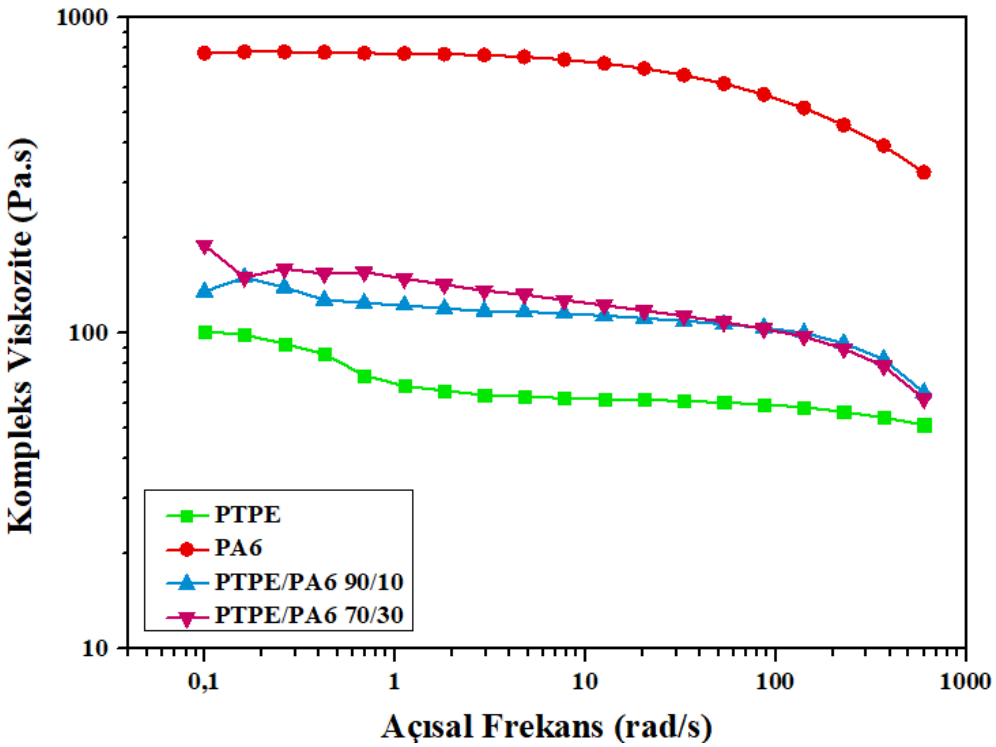
Şekil 4.6. Saf PTPE, saf PA6'nın açısal frekansa karşılık gelen kompleks viskozite değerlerimde meydana gelen değişimler



Şekil 4.7. Saf PTPE, saf PA6'nın açısal frekansa karşı depo ve kayıp modülünde meydana gelen değişiklikler

PTPE ve PA6'ya ait kompleks viskozite – açısal frekans grafiği incelendiğinde tüm frekans aralığında PA6'nın PTPE'ye göre daha yüksek kompleks viskozite değeri sergilediği tespit edilmiştir (Şekil 4.6). Ayrıca, özellikle yüksek frekanslarda her iki polimer için de belirgin bir kayma incelmesi gözlemlenmiştir. Şekil 4.7'den görüleceği üzere hem saf PTPE hem de saf PA6'nın kayıp modülünün depo modülünden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, çalışılan sıcaklık ve kayma oranında hem PTPE hem de PA6'nın viskoz davranışının daha baskın olduğunu göstermektedir (Dealy ve Wisburn, 1999). Ayrıca, saf PA6'nın depo ve kayıp modülünün saf PTPE'den daha yüksek olduğu da elde edilmiştir.

Saf PTPE, saf PA6, 90/10 PTPE/PA6, 70/30 PTPE/PA6 reoloji analizleri sonucunda elde edilen açısal frekansa karşı kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modül değerlerinde meydana gelen değişimler Şekil 4.8–Şekil 4.10 arasında gösterilmektedir.

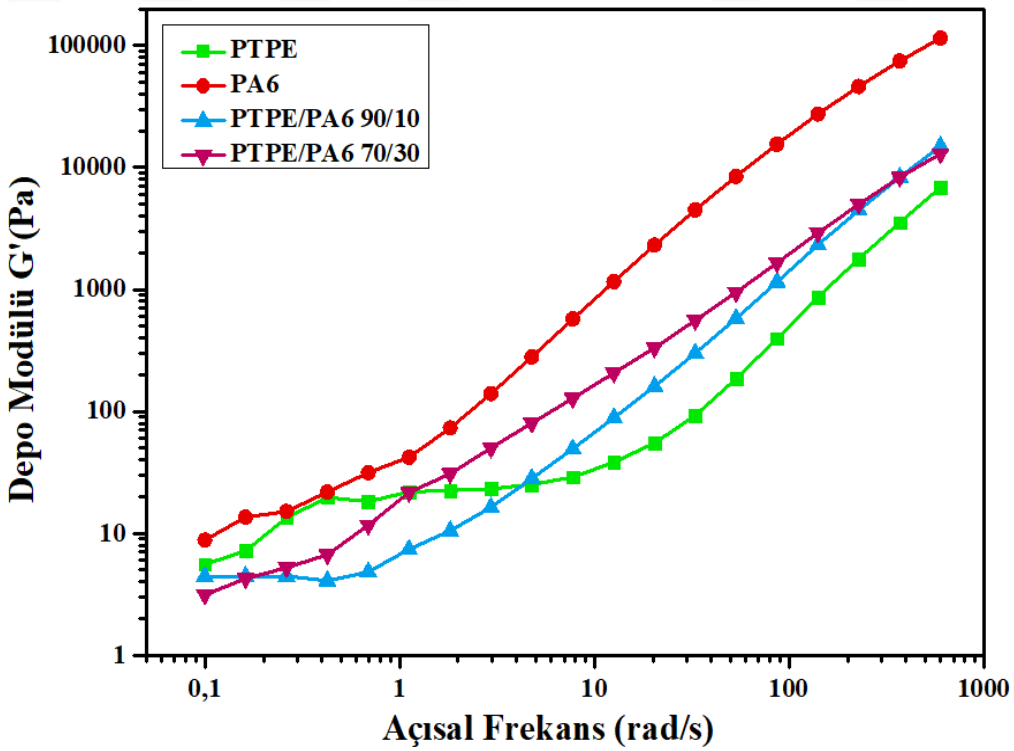


Şekil 4.8. Saf PTPE, saf PA6, 90/10 PTPE/PA6 ve 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşılık gelen kompleks viskozite değerlerinde meydana gelen değişimler

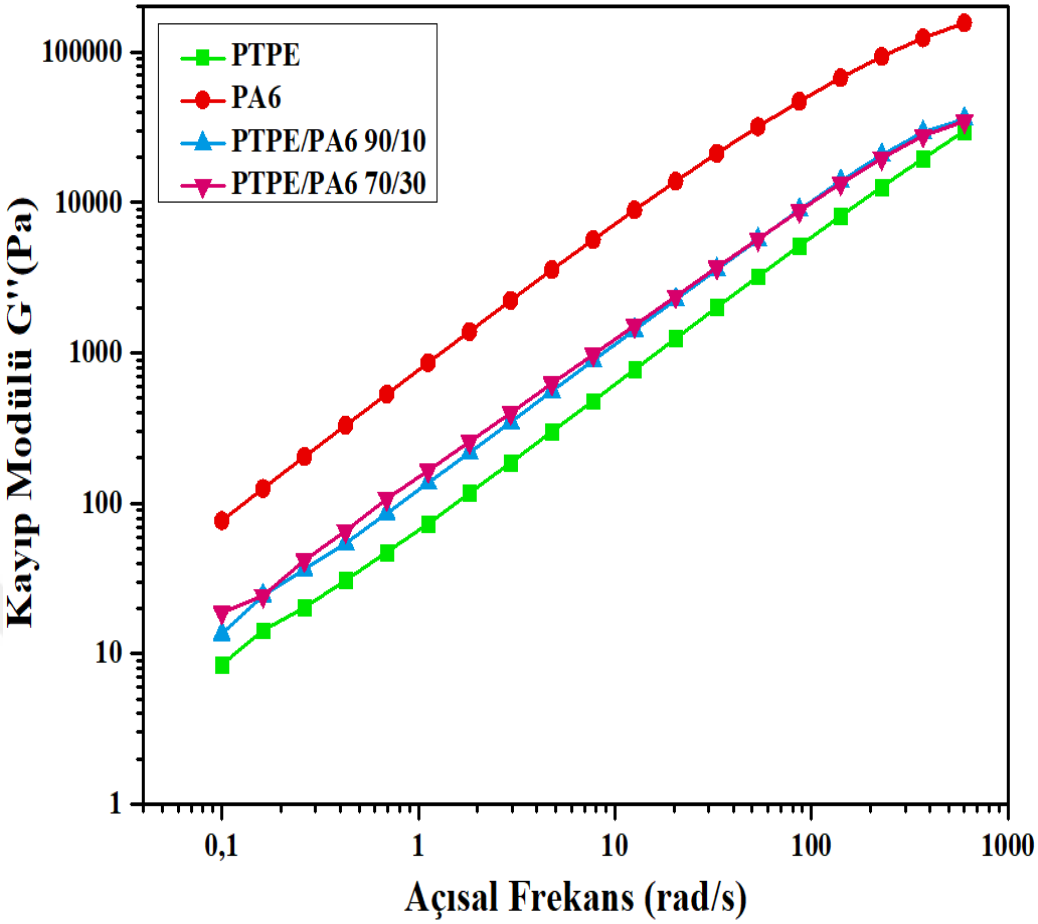
Şekil 4.8'den görüleceği üzere, PTPE içerisine PA6 ilave edildiğinde elde edilen karışımların kompleks viskozite değerleri beklenildiği üzere saf PTPE ve saf PA6 arasında değişen bir trend sergilemektedir. Bu durum, daha kristalin ve ayrıca hidrojen

bağları gibi daha kuvvetli ikincil etkileşimlere sahip olan PA6'nın kompleks viskozitesinin PTPE'den daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, PA6 oranının %10'dan %30'a arttırılmasıyla özellikle düşük frekanslarda PTPE/PA6 karışımlarının daha yüksek kompleks viskozite değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, frekansın artmasıyla PA6 oranından bağımsız olarak PTPE/PA6 karışımları benzer kompleks viskozite değerleri sergilemiştir. Bu durum, açısal frekans değerinin artmasıyla polimer zincirlerinin gevşemesine bağlanabilir. Ayrıca, yüksek frekanslarda viskozitede meydana gelen ani düşüşler bu durumu doğrulamaktadır (Nichetti ve Manas–Zloczower, 1998, Crisenza, 2012).

PTPE, PA6 ve PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı depo modülünde meydana gelen değişimler incelendiğinde ise; PTPE'ye PA6 ilave edildiğinde özellikle yüksek frekanslarda depo modülünün arttığı tespit edilmiştir (Şekil 4.9). Ancak, benzer bir değişim kayıp modül değerlerinde gözlemlenmemiştir (Şekil 4.10). Elde edilen bu bulgular PTPE'ye PA6 ilavesi ile birlikte PTPE'nin enerji sönümleme özelliklerinin geliştirildiğini göstermiştir. Bir başka ifadeyle, örnekler daha elastik bir davranış sergilemişlerdir.



Şekil 4.9. Saf PTPE, saf PA6, 90/10 PTPE/PA6 ve 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşılık gelen depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



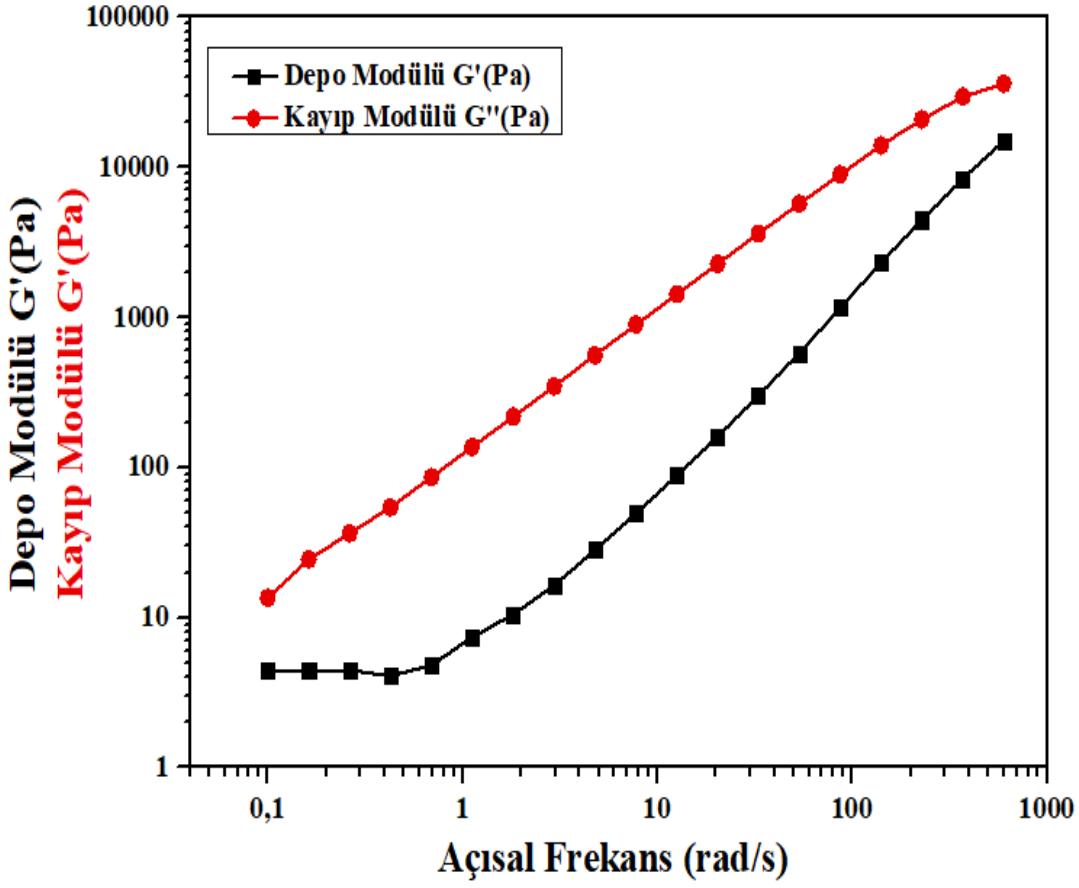
Şekil 4.10. Saf PTPE, saf PA6, 90/10 PTPE/PA6 ve 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşılık gelen kayıp modülü değerlerinde meydana gelen değişimler

G' değerinin G" değerine eşit olduğu nokta, çaprazlama geçiş noktası olarak adlandırılmaktadır. Çaprazlama geçiş noktası ise polimer eriyiklerinin gevşeme sürelerinin bir ölçüsüdür (Dealy ve Larson, 2006). Çaprazlama geçiş noktasında, kayıp modülün depo modülüne oranı yani kayıp faktör (tan δ), 1'e eşittir. Tan δ, polimerin viskoz özelliğinin (kaybedilen enerji), polimerin elastik özelliğine (depolanan enerji) oranıdır. Bu nokta, bir polimerin katı formunun sıvı benzeri bir forma dönüşümünü belirtir. Tan δ =1'e karşılık gelen sıcaklığın üstünde, polimer kauçuğumsu özellik sergilerken sıcaklığın artmasıyla birlikte yarı–kristalin bir polimer için malzeme erime noktasına yaklaşmaktadır. Çaprazlama geçiş noktasının altında, depo modülü kayıp modülden daha yüksek değerler sergiler veya başka bir ifadeyle tan δ <1'e eşit olur. Çaprazlama geçiş noktasının üstünde ise, malzeme daha çok bir sıvı gibi davranır ve tan δ >1'e eşit olur (Gupta vd., 2014). Çaprazlama geçiş noktası aynı zamanda, polimer eriyiklerinin gevşeme süreleri ve iki bileşen arasında bir kimyasal etkileşim olması

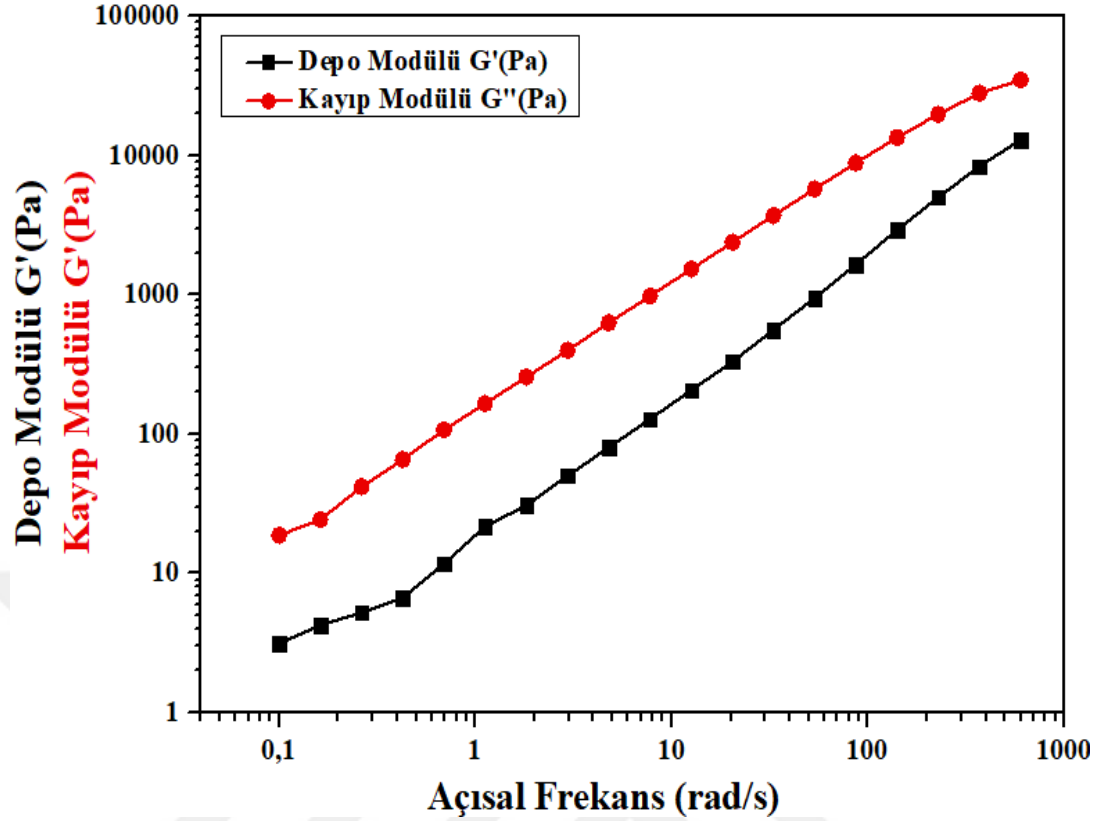
durumunda oluşabilecek dallanmış ve/veya çapraz bağlı yapıların varlığını tespit edebilmek için de sıklıkla kullanılmaktadır (Dealy ve Larson, 2006).

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'den görüleceği üzere, PTPE/PA6 (90/10 ve 70/30) karışımlarında tüm frekanslarda kayıp modülü değerleri, depo modülü değerlerinden daha yüksektir. Bu veriler PTPE/PA6 harmanlarının daha çok bir sıvı gibi davrandığını ve tan δ >1 olduğunu göstermektedir (Gupta vd., 2014).

Bununla birlikte, 90/10 ve 70/30 PTPE/PA6 karışımları için depo modülü ile kayıp modülün kesiştiği veya bir başka ifadeyle kayıp faktörün 1'e eşit olduğu bir nokta tespit edilememiştir. Bu durum, PTPE ve PA6'nın çaprazlama geçiş noktasının çok kısa sürede gerçekleşmiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.11. 90/10 PTPE/PA6 karışımının açısal frekansla depo ve kayıp modülünde meydana gelen değişimler



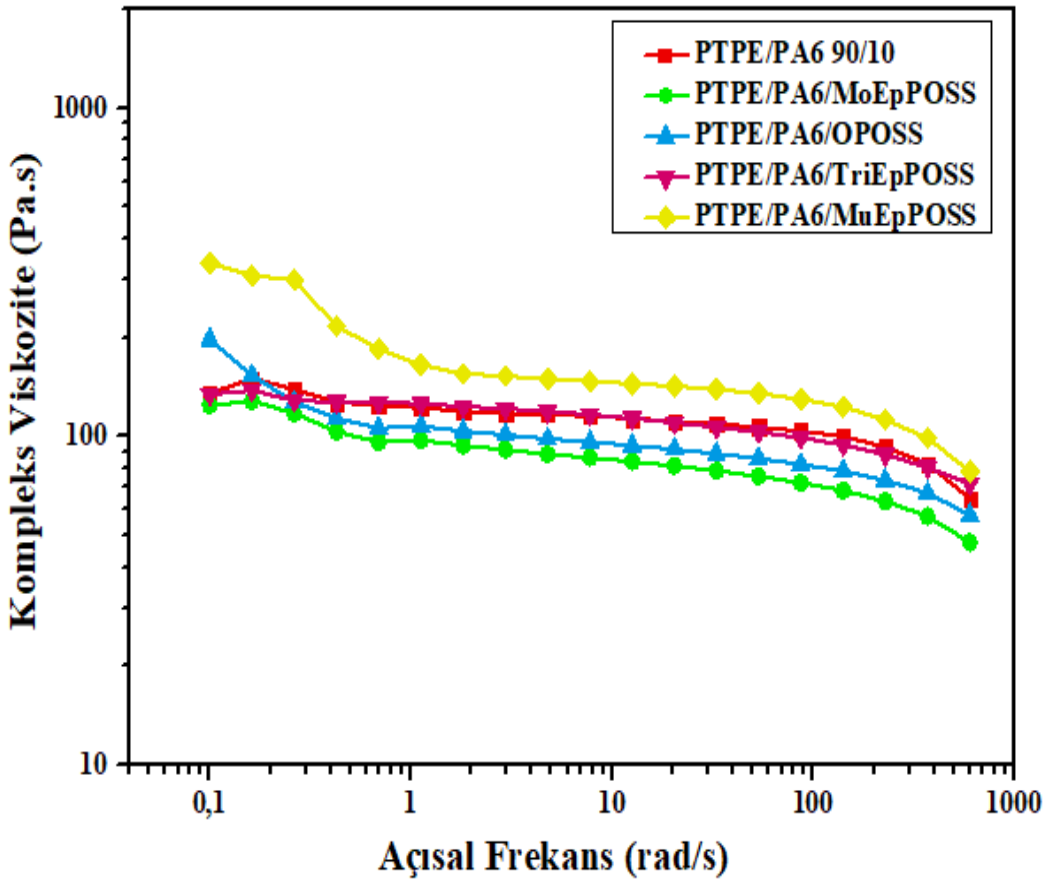
Şekil 4.12. 70/30 PTPE/PA6 karışımının açısal frekansla depo ve kayıp modülünde meydana gelen değişimler

Şekil 4.13 – Şekil 4.18 arasında, kütlece %0,5 ve %2 oranında POSS nanotanecikleri içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının sırasıyla kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modülünün açısal frekansla olan değişimleri gösterilmektedir.

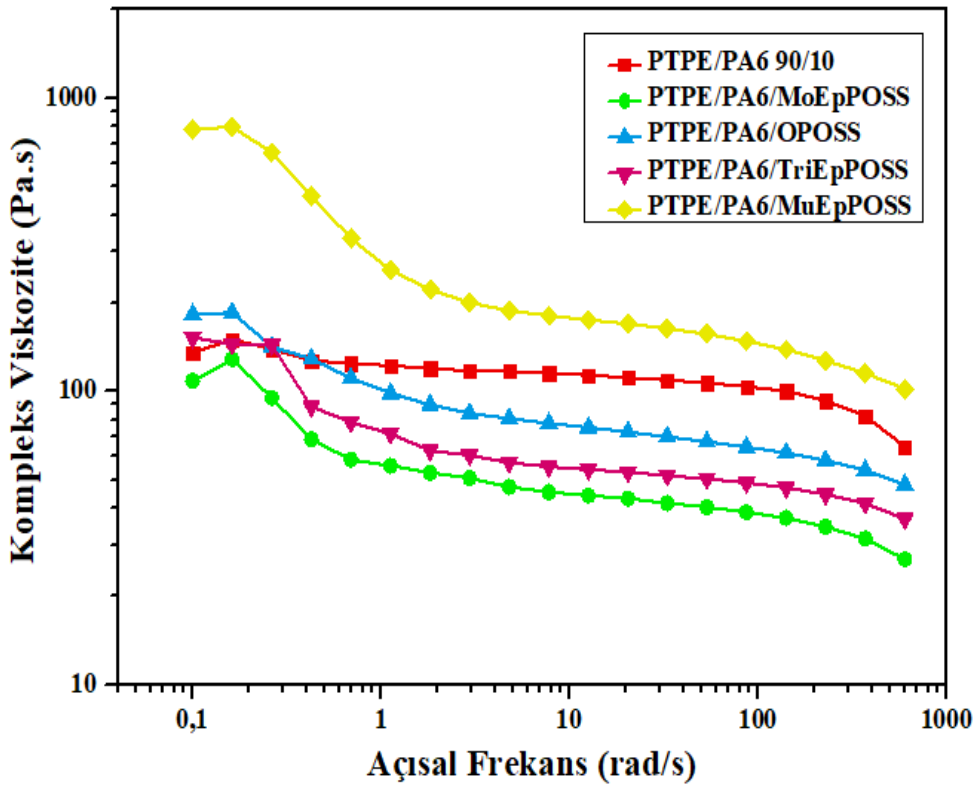
Şekil 4.13'den görüleceği üzere, 90/10 PTPE/PA6 karışımına kütlece %0,5 oranında MuEpPOSS ilave edildiğinde kompleks viskozite değerlerinin POSS içermeyen 90/10 PTPE/PA6 karışımına göre daha yüksek kompleks viskozite değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, MuEpPOSS'un PTPE'in –OH uç reaktif grubu ile ve/veya PA6'nın reaktif uç $–NH_2$ ve/veya –COOH grupları ile reaksiyonu sonucu arafazda aşı ve/veya blok kopolimerlerin oluşması ile açıklanabilir. MuEpPOSS varlığında oluşabilecek muhtemel reaksiyonlar Bölüm 4.3'de FTIR analiz sonuçlarında detaylıca ele alınmıştır. Aynı zamanda, frekansın artmasıyla birlikte kompleks viskozitenin azalması, dallanmış uzun zincirlerin oluşmasına ve aynı zamanda daha geniş bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilemesine bağlanabilir (Kilic vd., 2019). Bununla birlikte, tek epoksi (MoEpPOSS), üçlü epoksi (TriEpPOSS) ve reaktif grup içermeyen POSS türü olan oktaizobütil–POSS (OPOSS)'da ise 90/10 PTPE/PA6 karışımı ile

kıyaslandığında nispeten daha düşük kompleks viskozite değerleri elde edilmiştir. Bu veriler, komponentler arasında birincil ve ikincil etkileşimler olsa bile POSS'ların plastikleştirici etki yapmalarına bağlanabilir. Elde edilen bu veriler genel olarak dikey kuvvet ölçümleri ile örtüşmektedir.

90/10 PTPE/PA6 karışımlarında POSS miktarının kütlece %0,5'den %2'ye arttırılmasıyla birlikte, sadece MuEpPOSS içeren karışımın kompleks viskozite değerinin arttığı, bununla birlikte ise diğer POSS türleri içeren karışımlarda kompleks viskozite değerlerinin değişmeden kaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.14). MuEpPOSS konsantrasyonunun artması PA6 – MuEpPOSS ve/veya PTPE – MuEpPOSS arasında meydana gelebilecek olan etkileşimlerin artmasına neden olmuş ve kompleks viskozite değerlerinde de artışlara sebebiyet vermiştir (Shi ve diğ., 2002). Aynı zamanda, MuEpPOSS derişiminin artmasıyla birlikte aşı ve blok kopolimerlerin yanında çapraz bağlı yapıların oluşmuş olabileceği de düşünülmektedir.



Şekil 4.13. %0,5 POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı kompleks viskozite değerlerinde meydana gelen değişimler

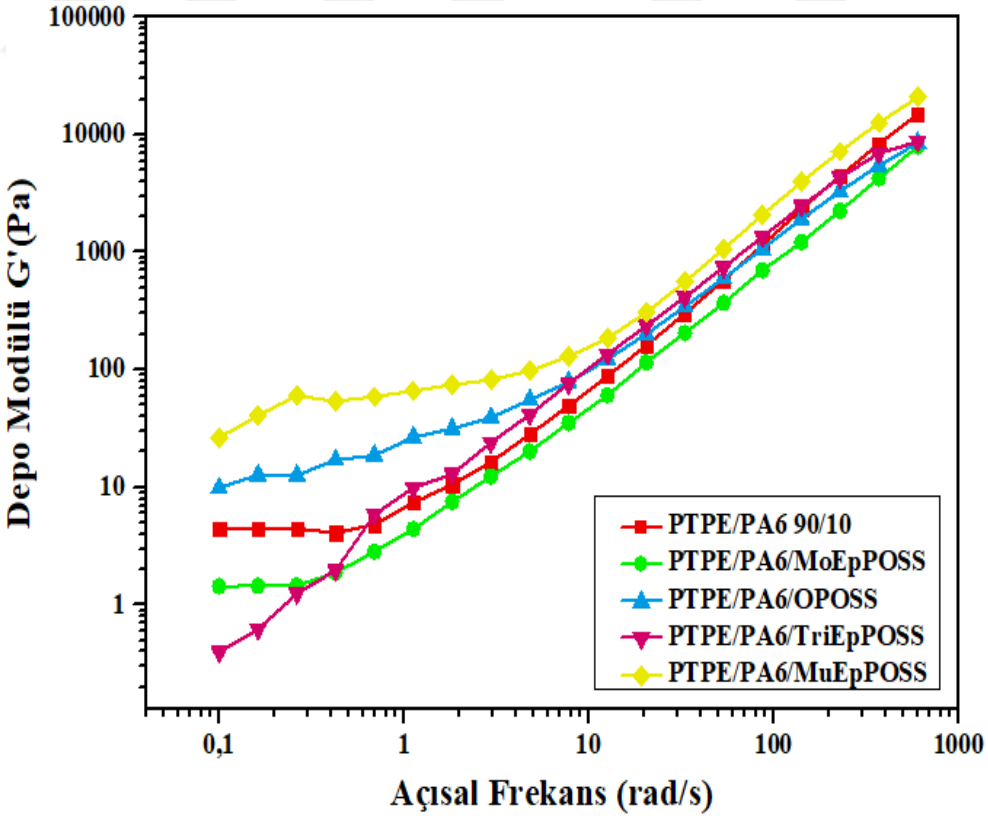


Şekil 4.14. %2 POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı kompleks viskozite değerlerinde meydana gelen değişimler

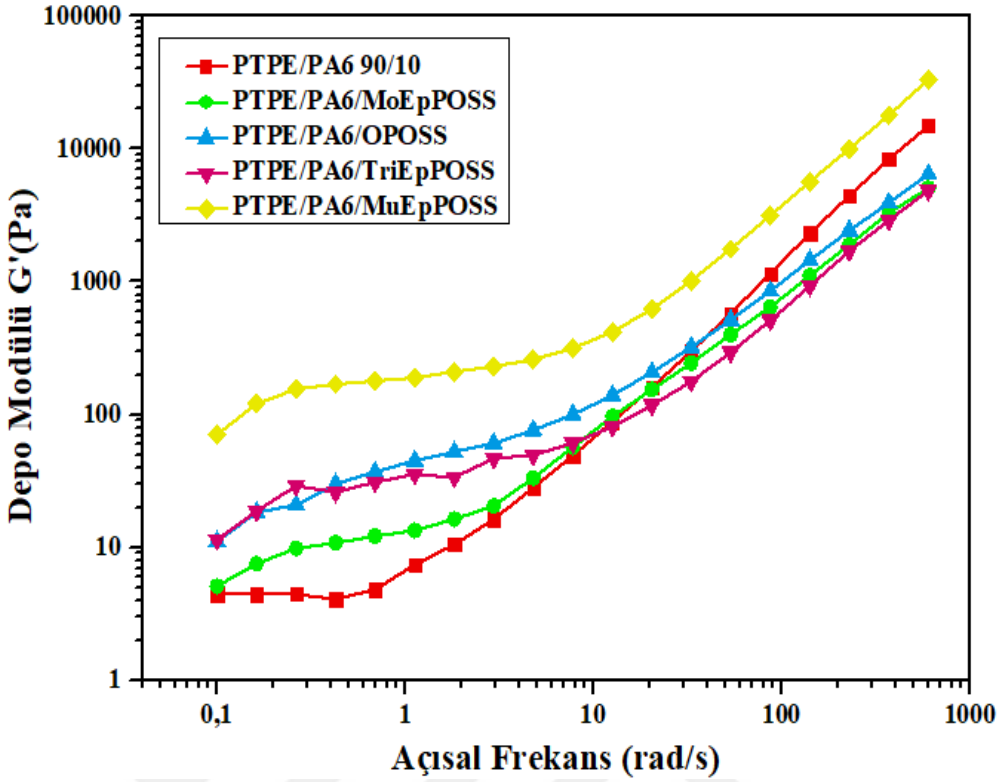
Şekil 4.15'den görüleceği üzere, düşük frekanslarda kütlece %0,5 MuEpPOSS ve OPOSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının kayda değer şekilde depo modülü değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, MuEpPOSS varlığında PTPE ve PA6 arasında arayüzey etkileşiminin iyileşmesi ve aynı zamanda oluşan aşı ve blok kopolimerlerinin meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, MuEpPOSS'un yükleme oranının %0,5'den %2'ye çıkartılması muhtemel kimyasal etkileşimleri arttırdığından depo modülü değerleri de daha yüksek elde edilmiştir (Şekil 4.16). Her ne kadar O–POSS reaktif fonksiyonel bir grup içermese de, OPOSS'un izobütil grupları üzerinden PTPE ve/veya PA6'nın zincir uçlarındaki reaktif gruplarla muhtemel Van der Waals gibi etkileşimler gerçekleştirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak, 90/10 PTPE/PA6 karışımın kütlece %0,5 TriEpPOSS ve MoEpPOSS'un ilavesinin 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının depo modülünü etkilemediği tespit edilmiştir. Bu durum, TriEpPOSS ve MoEpPOSS'un PTPE/PA6 matrisi içinde nispi topaklanmalarına bağlanabilir. Bu durum, Bölüm 4.5'deki SEM analiz sonuçlarında detaylıca ele alınmıştır. Aynı zamanda, TriEpPOSS ve MoEpPOSS'un %0,5 gibi çok düşük bir yükleme oranında kullanılması da polimer

karışımını oluşturan fazlar ile beklenen reaksiyonların gözlemlenememesine neden olmuş olabileceği düşünülmektedir. Benzer bulgular farklı polimer sistemleri için literatürde de görülmektedir (Taguet ve diğ., 2014). Ancak, Şekil 4.16'dan görüleceği üzere, TriEpPOSS ve MoEpPOSS derişiminin 90/10 PTPE/PA6 karışımı için %2'ye arttırılması depo modülü değerlerini önemli derecede iyileştirmiştir. Bu durum, MuEpPOSS'da olduğu gibi tek ve üçlü epoksi grubu içeren POSS'ların da karışımı oluşturan polimerlerin zincir uç grupları ile reaksiyon verdiğini ve arafazda kopolimerlerin oluştuğunu göstermektedir.

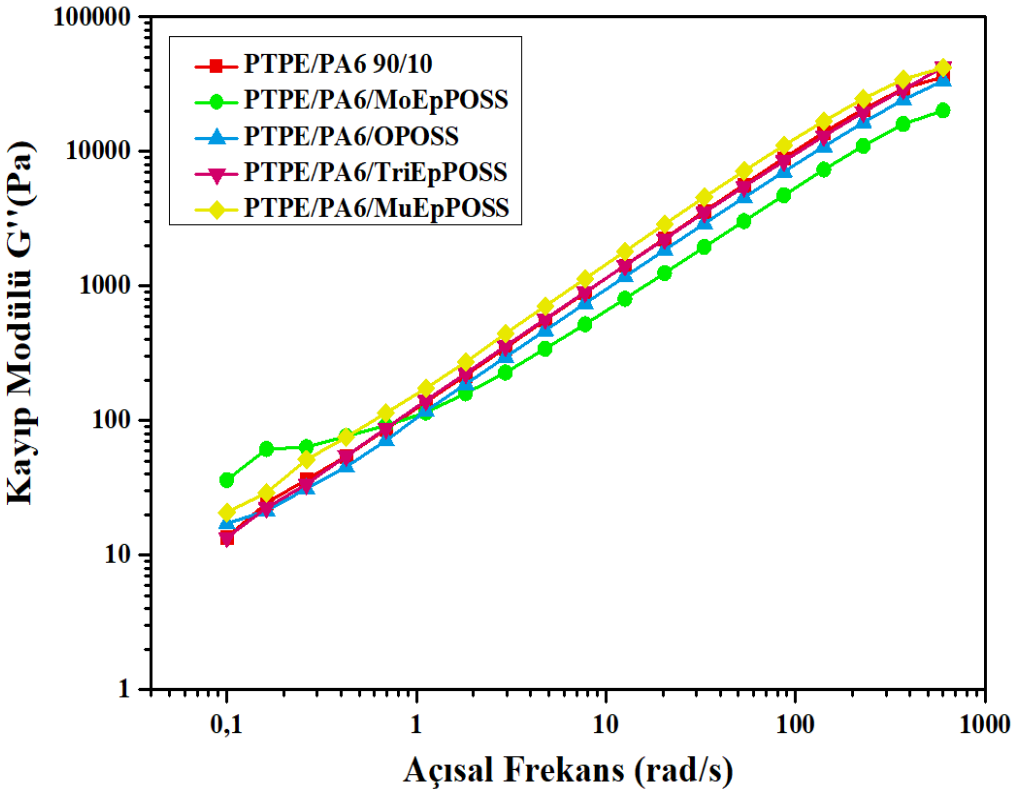
Şekil 4.17'den görüleceği üzere, POSS türünden bağımsız olarak 90/10 PTPE/PA6 harmanlarına POSS moleküllerinin ilavesi ile birlikte reoloji analizlerinin gerçekleştirildiği frekans aralığında ele alınan herhangi bir frekans değerine karşılık kayıp modül değerlerinin, POSS içermeyen PTPE/PA6 karışımı ile benzer değerler sergilediği tespit edilmiştir. POSS türünden bağımsız olarak POSS yükleme oranının arttırılmasının da kayıp modül üzerine bir etki yapmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.18).



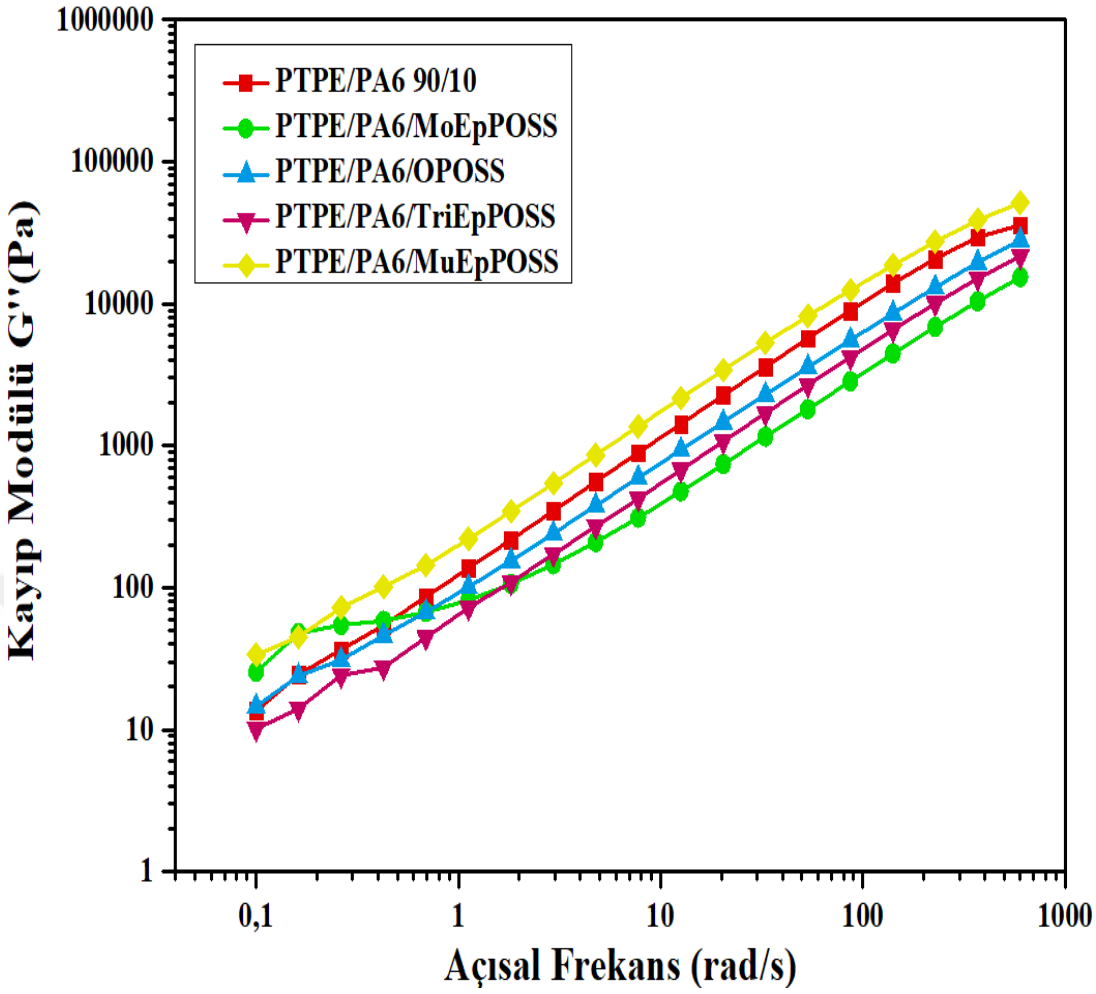
Şekil 4.15. %0,5 POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.16. %2 POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.17. %0,5 POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı kayıp modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.18. %2 POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı kayıp modülü değerlerinde meydana gelen değişimler

Şekil 4.19 a–d ve Şekil 4.20 a–d'de sırasıyla kütlece %0,5 ve %2 oranında POSS türleri ile uyumlaştırılmış 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı depo ve kayıp modül değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Şekil 4.19'dan görüleceği üzere, kütlece %0,5 MuEpPOSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımları hariç, diğer POSS türlerini içeren karışımlarda tüm frekans aralığında örneklerin daha yüksek kayıp modülü değerleri sergilediği veya bir başka ifadeyle sıvı benzeri bir davranış gösterdikleri tespit edilmiştir.

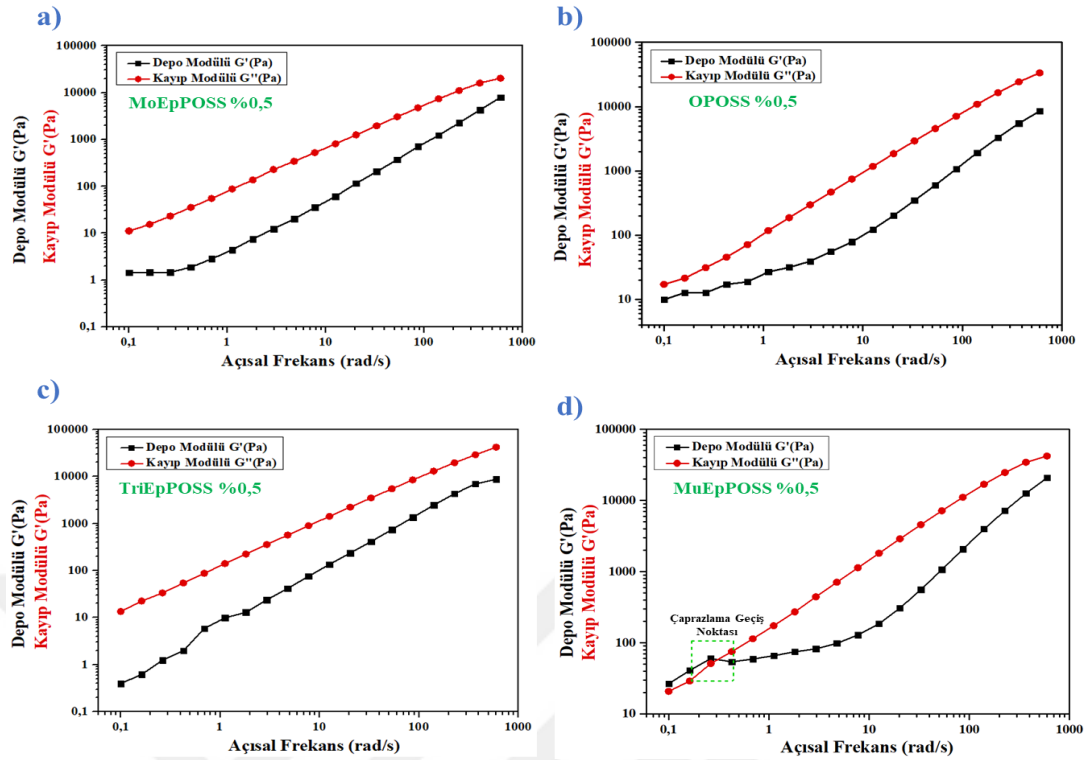
TriEpPOSS, MoEpPOSS ve OPOSS varlığında herhangi bir çaprazlama geçiş noktası da gözlemlenmemiştir. Bu durumun çaprazlama geçiş noktasının çok düşük frekanslarda meydana gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, MuEpPOSS içeren PTPE/PA6 karışımlarında ise düşük frekanslarda daha yüksek

depo modül değerleri elde edilmiştir. Bu durum, MuEpPOSS'un PTPE/PA6 harmanlarının arayüzey etkileşimini arttırmasından kaynaklanmaktadır.

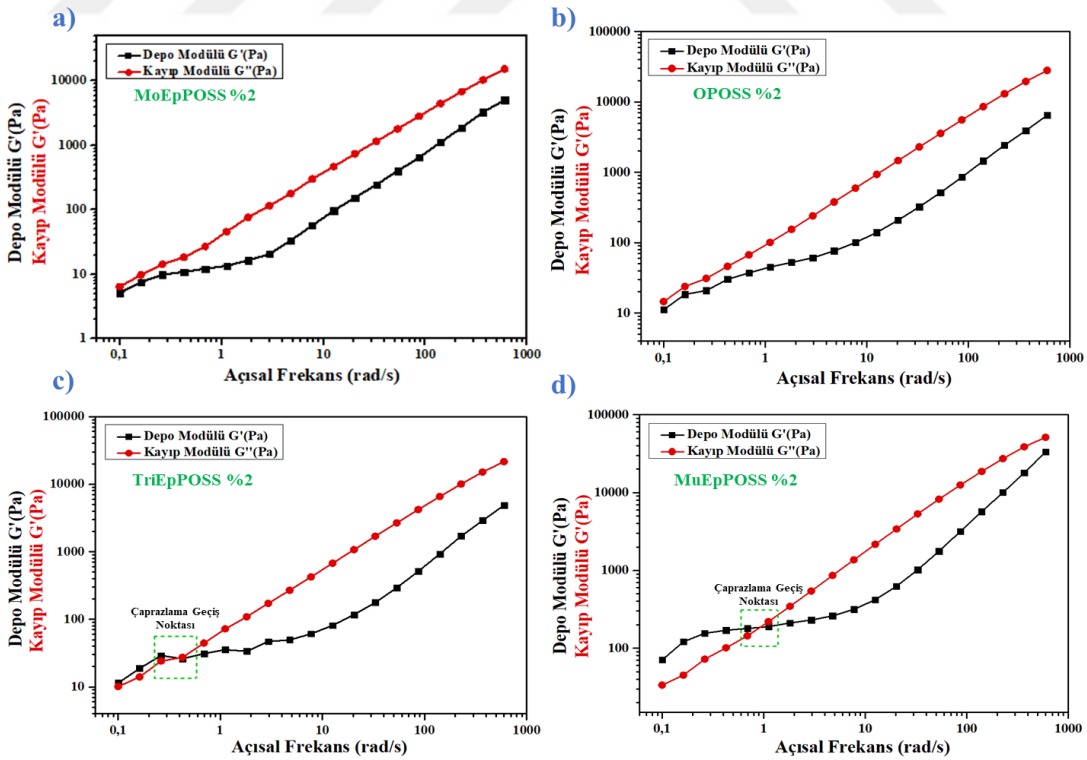
PTPE/PA6/MuEpPOSS sisteminde çaprazlama geçiş noktası diğer POSS içerenlerle kıyaslandığında daha yüksek bir açısal frekansta ($\omega_{ÇGN}$), 0,303 rad/s'de, elde edilmiştir. Polimer karışımı sistemleri için etkili bir uyumlaştırıcı varlığında çaprazlama geçiş noktasının artması, yüksek viskoz bir yapıdan daha elastik bir yapıya geçişi göstermektedir. Bir başka ifadeyle polimer karışımını oluşturan komponentlerin karışabilirliğinin arttığının bir göstergesidir (Ashton Acton, 2012). Aynı zamanda, MuEpPOSS'lu karışımın daha geç gevşeme davranışı sergilediği sonucuna da varılabilir.

Bununla birlikte Şekil 4.20'den görüleceği üzere, POSS yükleme oranının %0,5'den %2'ye arttırılması ile birlikte PTPE/PA6/MuEpPOSS sisteminin çaprazlama geçiş noktasının daha da yüksek açısal frekans ($\omega_{ÇGN}$ = 0,977 rad/s) değerine kaydığı tespit edilmiştir. MuEpPOSS konsantrasyonunun %0,5'den %2'ya arttırılması MuEpPOSS – PTPE ve/veya MuEpPOSS – PA6 arasındaki arayüzey etkileşimini arttırmış ve daha kararlı bir faz morfolojisi elde edilmiştir. Bir başka ifadeyle, MuEpPOSS'un PTPE/PA6 karışımını oluşturan bileşenlerin zincir sonu reaktif grupları ile artan reaksiyonu sonucu PTPE – PA6 arafazında oluşan aşı kopolimerler sayesinde fazlar arası arayüzey gerilimi azalmış ve ayrıca dağılan fazın (PA6) taneciklerinin birleşmesi önlenmiştir. Böylece, dağılan fazın tanecik boyutunun azalması ve taneciklerin matris içinde üniform bir şekilde dağıtılmasıyla daha yüksek depo modülü değerleri elde edilmiştir.

Bölüm 4.5'de SEM analiz sonuçlarında faz morfolojileri detaylı bir şekilde ele alınmıştır. Ayrıca, diğer POSS türlerinin de derişimlerinin arttırılması komponentler arasındaki arayüzey etkileşimini arttırmış ve kütlece %0,5 POSS içeren örneklere kıyasla depo modülü değerlerinin daha yüksek değerlere kaymasına ve gerilme gevşemesinin daha geç gözlemlenmesine neden olmuştur (Şekil 4.20).



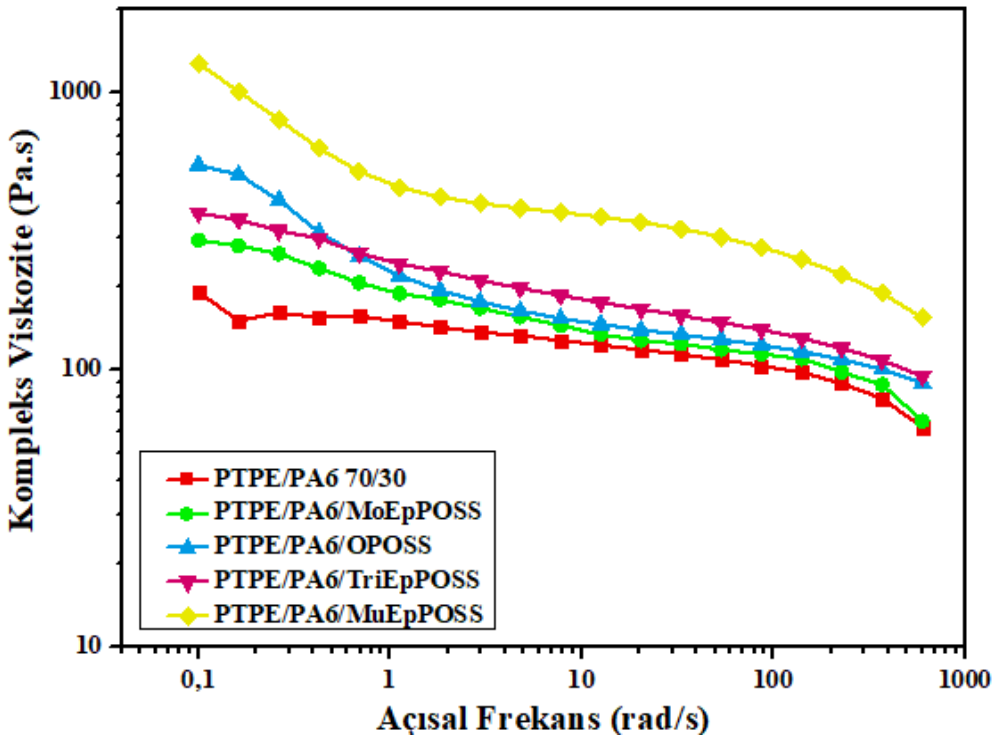
Şekil 4.19. %0,5 POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarında açısal frekansla depo modülü ve kayıp modülde meydana gelen değişimler a) MoEpPOSS, b) OPOSS, c) TriEpPOSS, d) MuEpPOSS



Şekil 4.20. %2 POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarında açısal frekansla depo modülü ve kayıp modülde meydana gelen değişimler a) MoEpPOSS, b) OPOSS, c) TriEpPOSS, d) MuEpPOSS

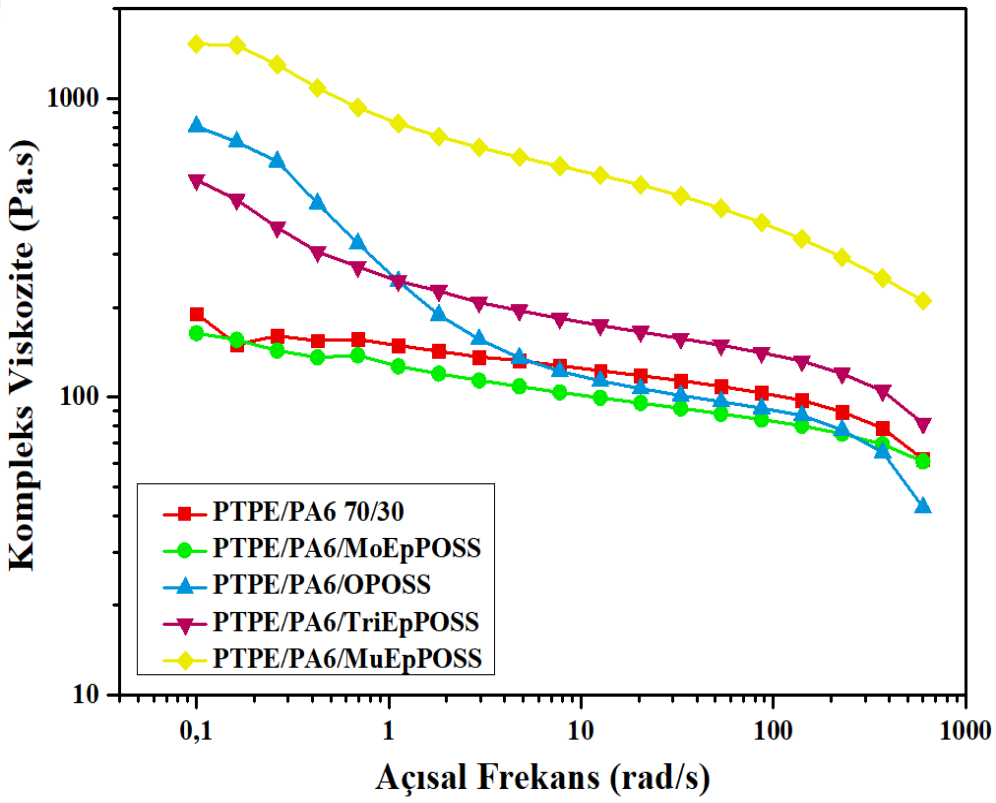
Şekil 4.21 – Şekil 4.26 arasında, kütlece %0,5 ve %2 oranında POSS nanotanecikleri içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının sırasıyla kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modülünün açısal frekansla olan değişimleri gösterilmektedir.

Şekil 4.21'den görüleceği üzere, 70/30 PTPE/PA6 karışımı ile kıyaslandığında POSS türünden bağımsız olarak PTPE/PA6 karışımına POSS ilave edilmesiyle birlikte daha yüksek kompleks viskozite değerleri elde edilmiştir. Aynı zamanda, POSS içermeyen 90/10 PTPE/PA6 karışımı ile kıyaslandığında ise, PA6 oranının %10'dan %30'a arttırılması kompleks viskozite değerlerinin artmasına sebebiyet vermiştir. Bu artış, çalışma kapsamında kullanılan PA6'nın eriyik viskozitesinin PTPE'den daha yüksek olması ile açıklanabilir. Ayrıca, POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının POSS türüne göre kompleks viskozite değerleri ile kıyaslandığında ise POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının kompleks viskozite değerlerinin kayda değer bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. Elde edilen bu bulgular, epoksi–POSS'ların epoksi grubu üzerinden ve OPOSS'un ise polar etkileşimler yoluyla PA6'nın zincir sonu grupları ile reaksiyona girme eğilimlerinin PTPE'nin zincir sonu –OH gruplarına kıyasla daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu bulgular, Bölüm 4.3'de FTIR analiz sonuçlarında detaylıca ele alınmıştır.



Şekil 4.21. %0,5 POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı kompleks değerlerinde meydana gelen değişimler

Şekil 4.22'den görüleceği üzere, 70/30 PTPE/PA6 sisteminde POSS derişimlerinin %0,5'den %2'ye çıkarılmasıyla birlikte kompleks viskozite değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, POSS'lar ile özellikle PA6 arasındaki etkileşimin artmasına bağlanmıştır. Bununla birlikte, MoEpPOSS varlığında kompleks viskozite değerlerinde diğer POSS türleri ile kıyaslandığında beklenen artışın gözlemlenememesinin MoEpPOSS ile PTPE/PA6 sisteminin yeteri derecede uyumlu olmadığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, TriEpPOSS ve MuEpPOSS ile kıyaslandığında daha fazla izobütil grubuna sahip olan MoEpPOSS'un izobütil grupları üzerinden PTPE/PA6 sistemi için plastifiyan etkisinin daha etkin olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, beklenildiği üzere en yüksek kompleks viskozite değerleri %2 MuEpPOSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımında elde edilmiştir.

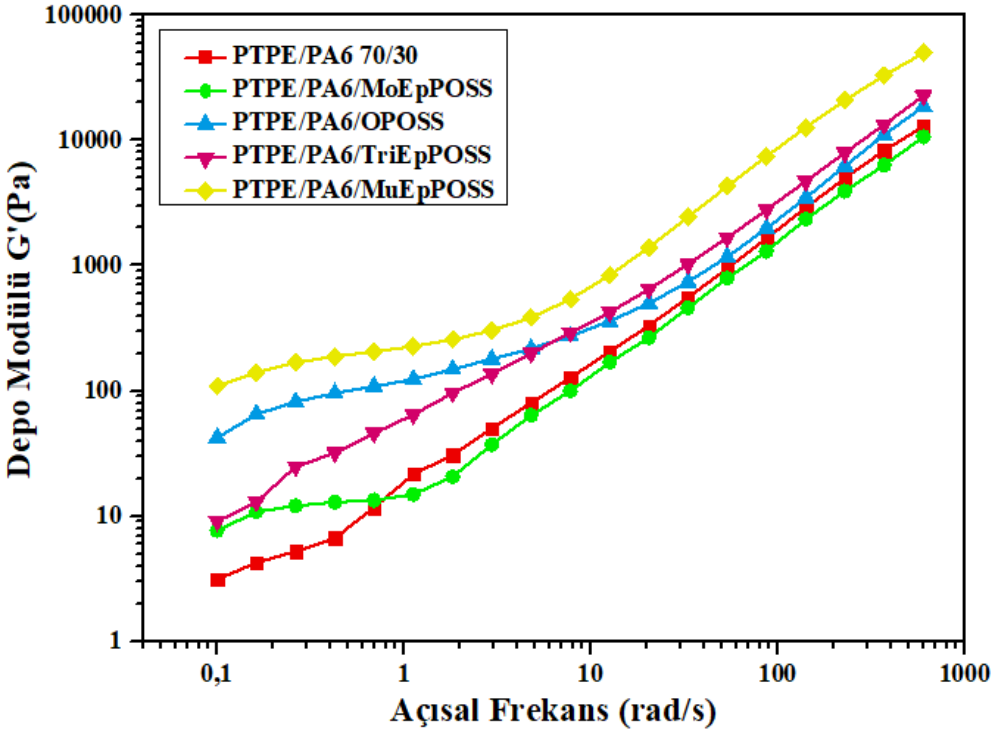


Şekil 4.22. %2 POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı kompleks değerlerinde meydana gelen değişimler

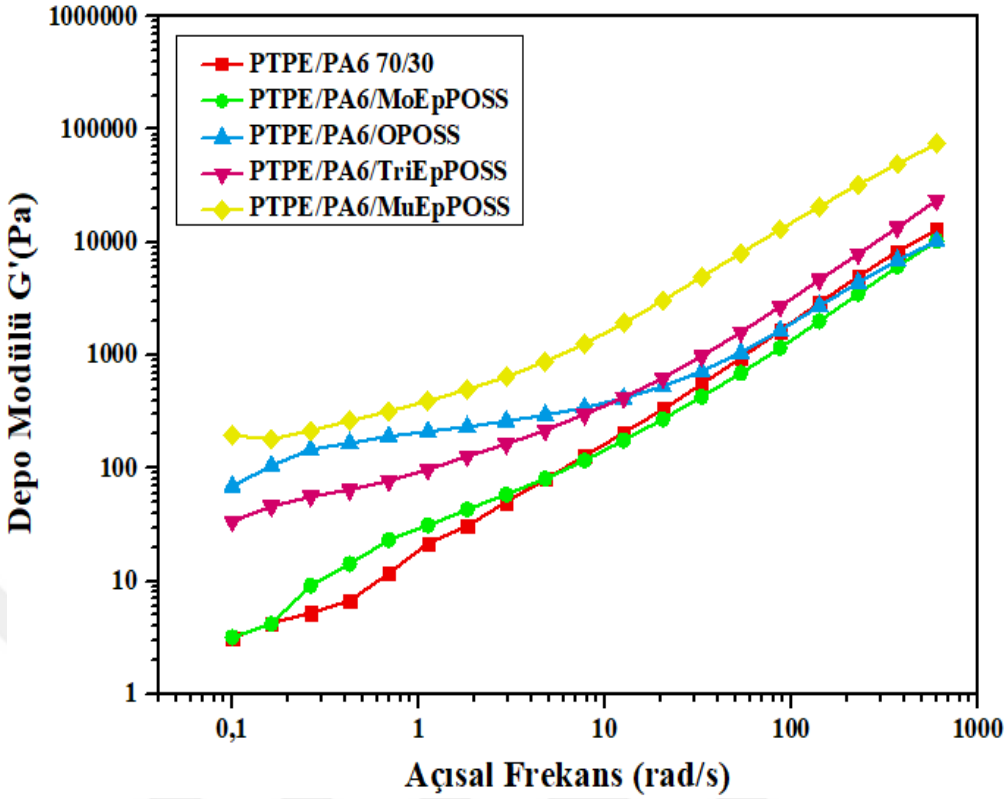
Şekil 4.23'den görüleceği üzere, MoEpPOSS hariç diğer POSS türleri ilave edilmiş 70/30 PTPE/PA6 harmanlarının tamamı POSS içermeyen 70/30 PTPE/PA6 ile kıyaslandığında daha yüksek depo modülü değerlerine sahiptir. Sürekli faz olan PTPE içinde dağılan fazın miktarının artması kompleks viskozite değerlerine benzer şekilde

POSS nanotanecikleri varlığında depo modülü değerlerine de pozitif yönde katkı yapmıştır. Ayıca, POSS yükleme oranının 70/30 sisteminde %0,5'den %2'ye çıkarılmasıyla da depo modülü değerlerindeki artış özellikle MuEpPOSS varlığında çok daha belirgin bir hale gelmiştir (Şekil 4.24). MuEpPOSS varlığında depo modülünde meydana gelen bu artış, MuEpPOSS'un PA6 arayüzeyinde konumlandığını ve arayüzey gerilimini azaltarak PTPE/PA6 arasındaki etkileşimi iyileştirdiği şeklinde yorumlanabilir. MuEpPOSS, TriEpPOSS ve OPOSS varlığında PTPE ve/veya PA6 ile olan kimyasal etkileşimler olası molekül ağırlığı artışına veya zincir uzaması ile yapıda oluşabilecek olası dallanmalara sebep olmaktadır. Bu durum ise kompleks viskozitede olduğu gibi depo modülünde de artışa neden olmuştur (Al–Itry, 2014).

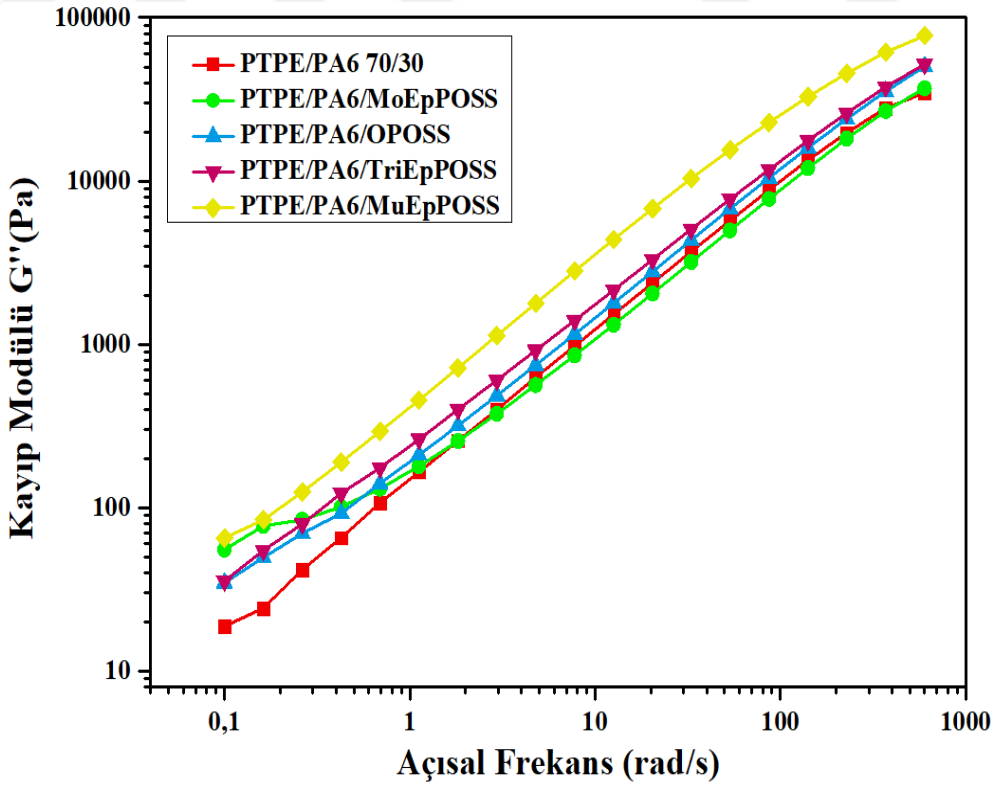
PTPE içinde PA6 oranının %10'dan %30 arttırılmasıyla beklenildiği üzere 70/30 PTPE/PA6 karışımının kayıp modülü 90/10 PTPE/PA6 karışımının kayıp modülüne göre daha düşük bir değer sergilemiştir (Şekil 4.25 ve Şekil 4.26). Bununla birlikte, POSS türünden ve yükleme oranından bağımsız olarak POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 sistemi ile 90/10 PTPE/PA6 sistemlerinin kayıp modül değerlerinde kayda değer bir farklılık gözlemlenmemiştir.



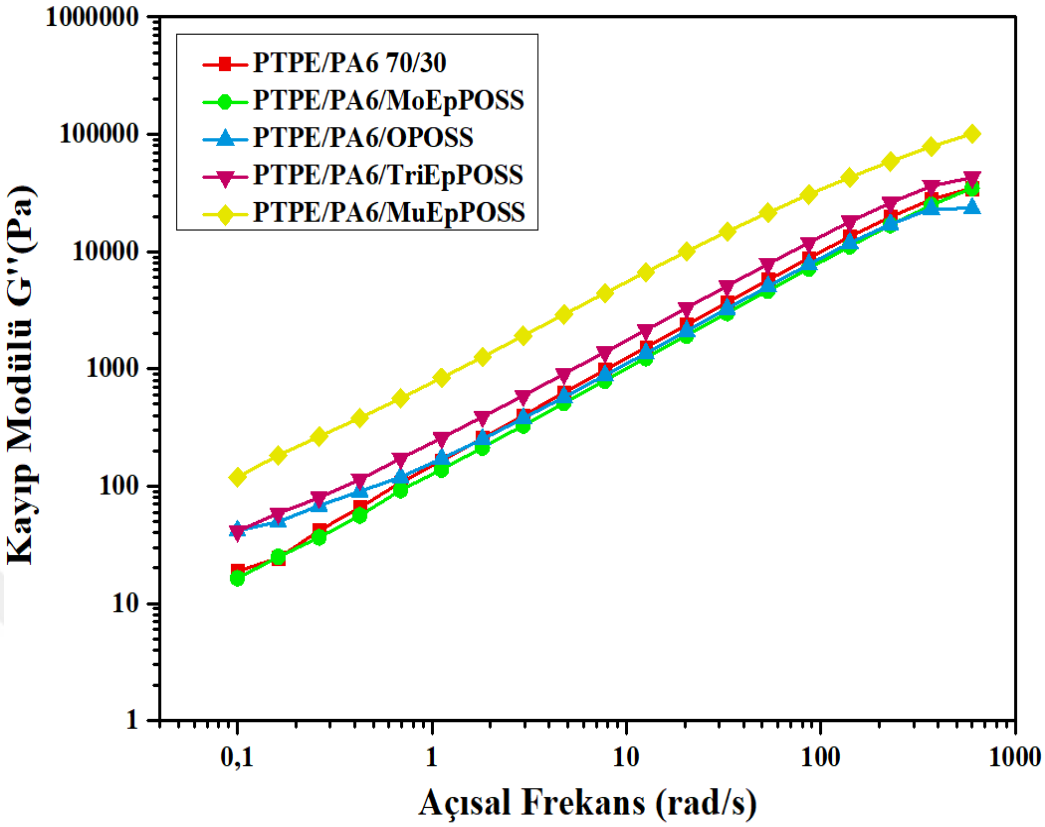
Şekil 4.23. %0,5 POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.24. %2 POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



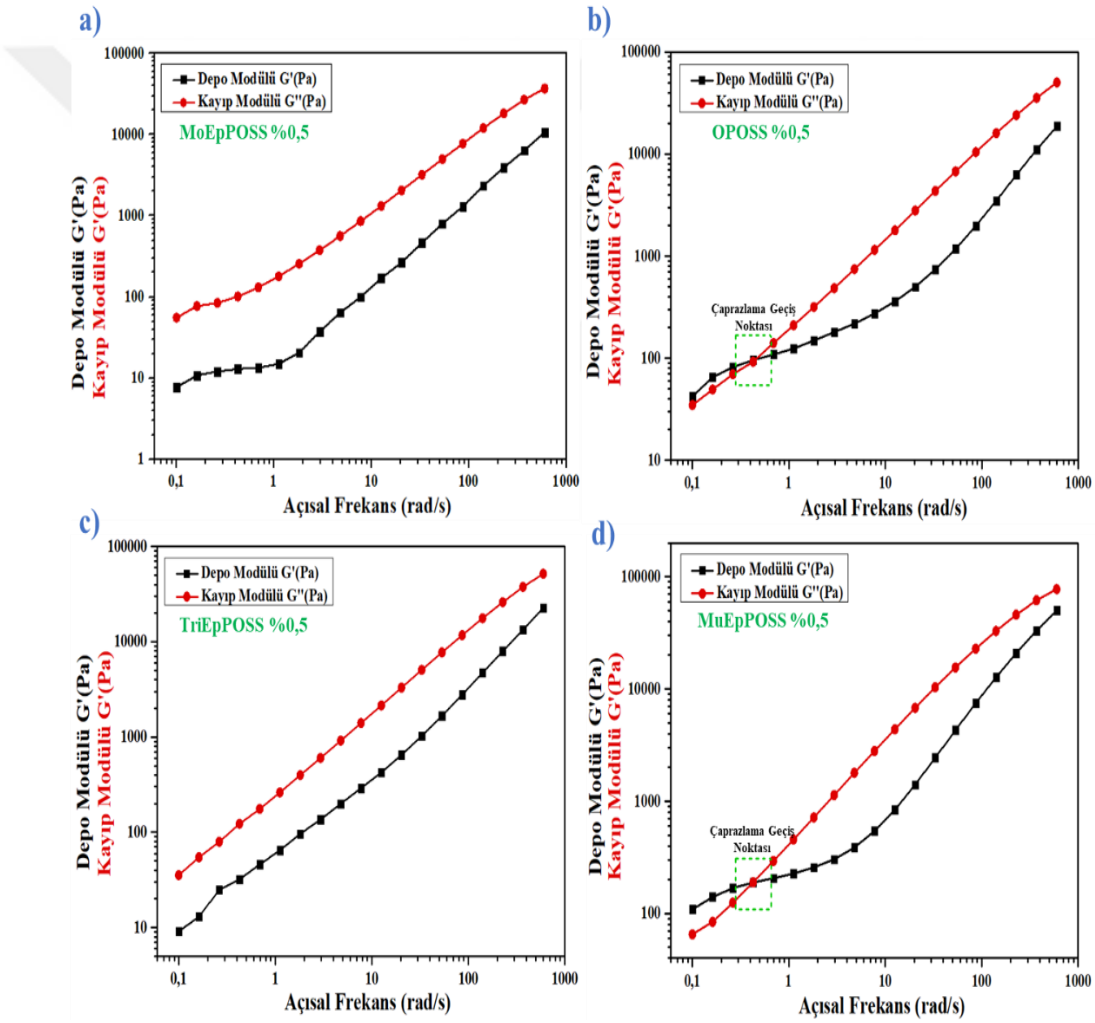
Şekil 4.25. %0,5 POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı kayıp modül değerlerinde meydana gelen değişimler



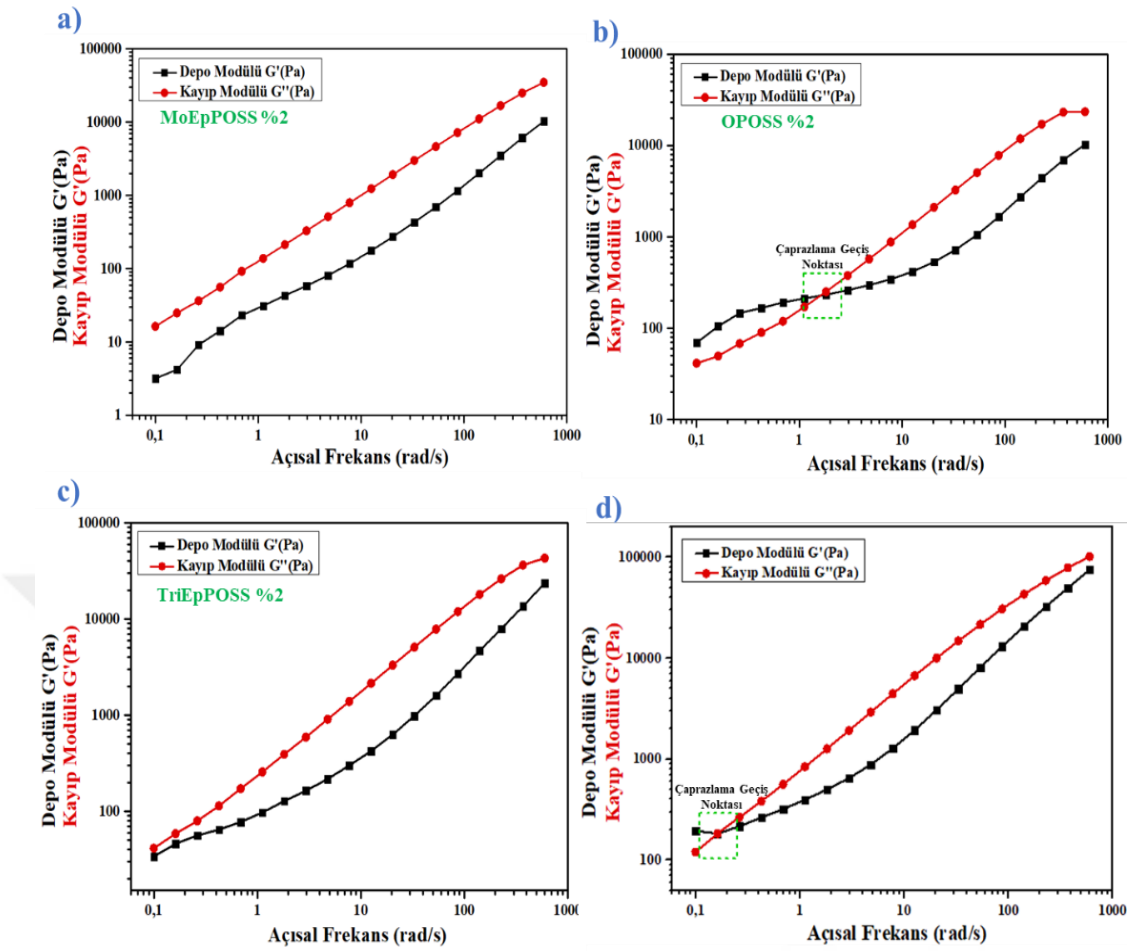
Şekil 4.26. %2 POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının açısal frekansa karşı kayıp modül değerlerinde meydana gelen değişimler

Şekil 4.27'den elde edilen veriler incelendiğinde, kütlece %0,5 TriEpPOSS ve %0,5 MoEpPOSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımları hariç diğer POSS türlerini içeren PTPE/PA6 karışımlarında, düşük frekanslarda depo modülü değerlerinin kayıp modülü değerlerinden daha yüksek olduğu ve çaprazlama geçiş noktası sergiledikleri görülmektedir. Frekansın artması ile birlikte ise kayıp modül değerleri daha baskın bir hale gelmiştir. Bu durum, örneklerin viskoelastik davranış sergilemelerinden kaynaklanmaktadır. %0,5 POSS içeren 70/30 oranında PTPE/PA6 karışımlarının çaprazlama geçiş noktasına ait frekans ($\omega_{ÇGN}$) gevşeme süreleri karşılaştırıldığında ise, OPOSS ve MuEpPOSS içeren karışımların $\omega_{ÇGN}$ değerlerinin sırasıyla 0,426 rad/s ve 0,426 rad/s olduğu görülmektedir. Dolayısı ile OPOSS ve MuEpPOSS varlığında 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının eşit gevşeme davranışı sergilediği sonucuna varılabilir.

Şekil 4.28'den görüleceği üzere, POSS derişiminin %2'ye arttırılmasıyla birlikte sadece OPOSS ve MuEpPOSS içeren 70/30 oranında PTPE/PA6 karışımlarında çaprazlama geçiş noktası gözlemlenmektedir. PTPE/PA6/OPOSS ve PTPE/PA6/MuEpPOSS için $\omega_{ÇGN}$ değerleri sırasıyla 1,68 rad/s ve 0,162 rad/s olarak belirlenmiştir. Elde edilen reoloji test sonuçlarından görüleceği üzere, 70/30 PTPE/PA6 sisteminde MuEpPOSS miktarının artmasıyla birlikte polimer eriyiğinin daha geç gerilme davranışı sergilemesi, MuEpPOSS varlığında arafazda oluşan aşı ve blok kopolimerin ve hatta muhtemel çapraz bağlı yapıların varlığından dolayı sistemin molekül ağırlığının artmasına da bağlanabilir.



Şekil 4.27. %0,5 POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarında açısal frekansla depo modülü ve kayıp modülde meydana gelen değişimler a) MoEpPOSS, b) OPOSS, c) TriEpPOSS, d) MuEpPOSS



Şekil 4.28. %2 POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarında açısal frekansla depo modülü ve kayıp modülde meydana gelen değişimler a) MoEpPOSS, b) OPOSS, c) TriEpPOSS, d) MuEpPOSS

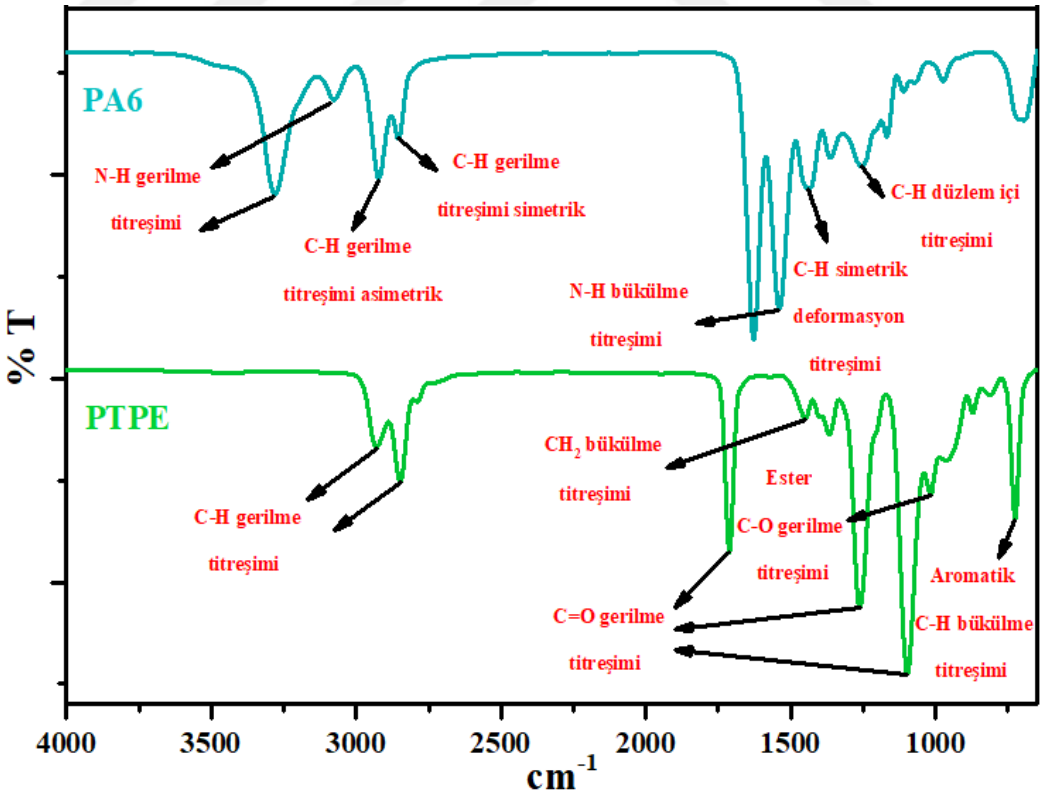
Reoloji test sonuçlarından elde edilen veriler ışığında genel bir değerlendirme yapılacak olursa, MuEpPOSS'un PTPE/PA6 sistemi için etkin bir uyumlaştırıcı olduğu ve ayrıca PTPE sürekli fazında daha yüksek oranda PA6 kullanılması ile birlikte reolojik özelliklerin daha yüksek değerler sergilediği söylenebilir.

4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Testi Sonuçları

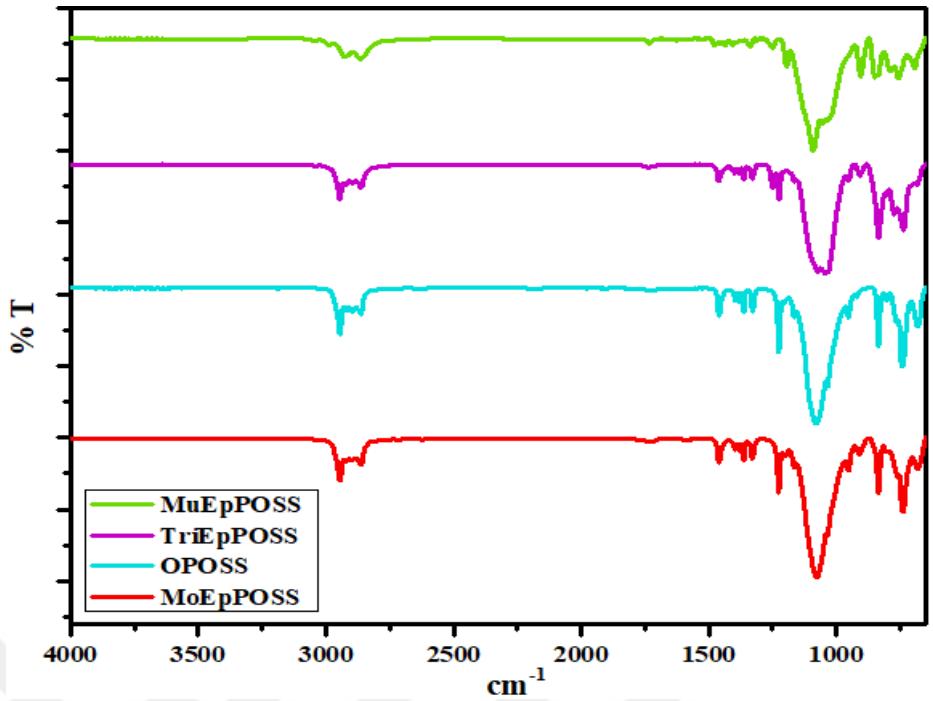
PTPE – PA6 ve PTPE/PA6 karışımı ile POSS nanotanecikleri arasındaki kimyasal etkileşimlerini görmek amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. FTIR analizleri için POSS nanotanecikleri içeren ve içermeyen 70/30 PTPE/PA6 karışımları baz alınmıştır. Şekil 4.29'da saf PTPE ve saf PA6'ya ait FTIR spektraları görülmektedir. Saf PA6'ya ait absorpsiyon bantları (3400–3100 cm^{-1}, 2940–2915 cm^{-1}, 2870–2840 cm^{-1}, 1631 cm^{-1}, 1590–1500 cm^{-1}, 1440–1390 cm^{-1}, 1299–1040 cm^{-1}), saf PTPE'ye ait absorpsiyon bantları (2937–2796 cm^{-1}, 1712 cm^{-1}, 1452 cm^{-1}, 1267 cm^{-1}, 1125–

1085 cm^{-1}, 1018 cm^{-1}, 723 cm^{-1}) ve bu absorpsiyon bantlarına karşılık gelen titreşim türleri Şekil 4.29 ve Tablo 4.1'de toplu bir şekilde belirtilmiştir (Kherroub vd., 2013; Yang vd., 2015; Ma vd., 2016; Deshmukh vd., 2010; Nagarajan vd., 2017; Cheval vd., 2012).

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan POSS türlerine ait absorpsiyon bantları 2960–2840 cm^{-1}, 1465–1440 cm^{-1}, 1440–1325 cm^{-1}, 1225–1165 cm^{-1}, 1110–1030 cm^{-1}, 960–830 cm^{-1}, 840–790 cm^{-1}, 745–735 cm^{-1}, 690–610 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir. Tüm POSS türlerinde ortak olarak 1110–1030 cm^{-1}'de konumlanan ve Si–O–Si gerilme titreşimine karşılık gelen absorpsiyon bantları tespit edilmiştir. Bununla birlikte, MoEpPOSS ve TriEpPOSS için 950–794 cm^{-1}, 830–800 cm^{-1} ve ayrıca MuEpPOSS için ise 3050–2990 cm^{-1}, 1070 cm^{-1}, 950–794 cm^{-1}, 830–800 cm^{-1}'de gözlemlenen absorpsiyon bantları MoEpPOSS, TriEpPOSS ve MuEpPOSS'un reaktif epoksi grubuna karşılık gelmektedir. Bu absorpsiyon bantlarına karşılık gelen titreşim türleri Tablo 4.2 ve Şekil 4.30'de toplu bir şekilde gösterilmiştir (Kodal, 2014; Kılıç, 2019; Lopes vd., 2012).



Şekil 4.29. Saf PA6 ve saf PTPE'ye ait FTIR spekturumları



Şekil 4.30. OPOSS, MoEpPOSS, TriEpPOSS ve MuEpPOSS'a ait FTIR spektraları

Tablo 4.1. Saf PA6 ve saf PTPE için FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri

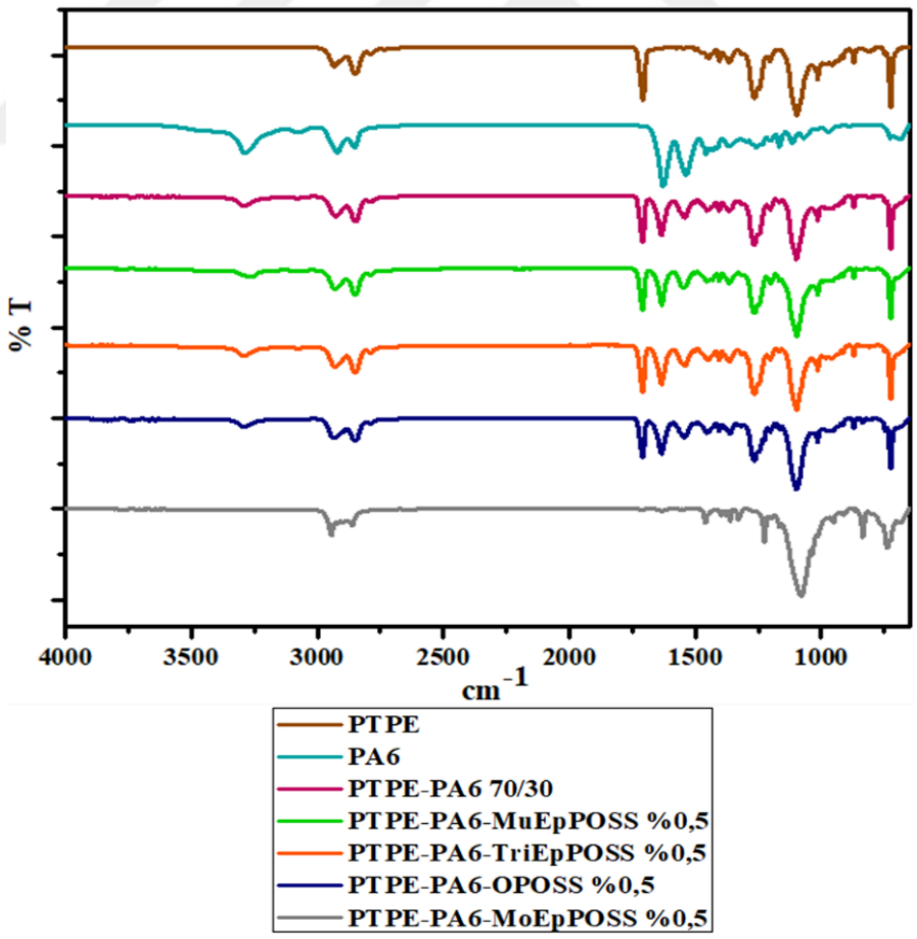
Numune	**Dalga Boyu (cm^{-1})**	**Titreşim Türü**
PA6	3400–3100	N–H gerilme titreşimi
	2940–2915	C–H gerilme titreşimi–asimetrik
	2870–2840	C–H gerilme titreşimi–simetrik
	1631	C=O gerilme titreşimi
	1590–1500	N–H bükülme titreşimi
	1440–1390	C–H simetrik deformasyon titreşimi
	1299–1040	C–H düzlem içi titreşimi
PTPE	2937–2796	C–H gerilme titreşimi
	1712	C=O gerilme titreşimi
	1452	CH_2 bükülme titreşimi
	1267	C–O gerilme titreşimi
	1125–1085	C–O gerilme titreşimi
	1018	Ester C–O gerilme titreşimi
	723	Aromatik C–H bükülme titreşimi

Tablo 4.2. OPOSS, MoEpPOSS, TriEpPOSS ve MuEpPOSS için FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri

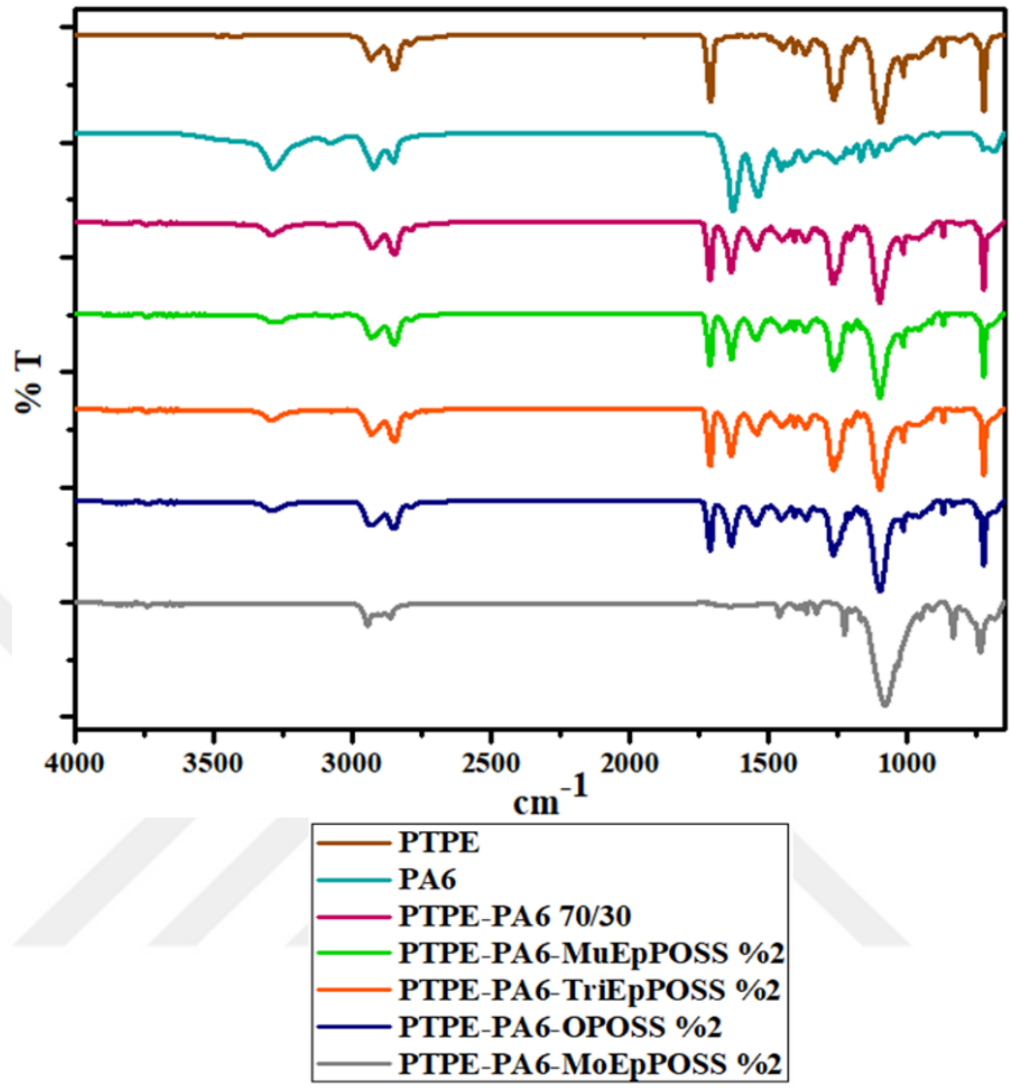
Numune	**Dalga Boyu (cm^{-1})**	**Titreşim Türü**
Tüm POSS Türleri	2960–2840	C–H simetrik gerilme titreşimi
	1465–1440	C–H asimetrik deformasyon titreşimi
	1440–1325	C–H sallanma titreşimi
	1225–1165	C–H iskelet titreşimi
	1110–1030	Si–O–Si gerilme titreşimleri
	960–830	C–H sallanma titreşimi
	840–790	C–C iskelet titreşimi
	745–735	C–C iskelet titreşimi (sallanma)
	690–610	C–H dalgalanma titreşimi
MoEpPOSS TriEpPOSS	950–794	Epoksi asimetrik titreşimi
	830–800	Epoksi simetrik halka titreşimi
MuEpPOSS	3050–2990	Epoksi halkası C–H gerilme titreşimi
	1070	Yan grupta bulunan C–O–C simetrik titreşimleri
	950–794	Epoksi asimetrik titreşimi
	830–800	Epoksi simetrik halka titreşimi

Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'den görüldüğü üzere, POSS içermeyen PTPE/PA6 karışımı için gözlemlenen absorsiyon bantlarının konumlandığı bölgelerin saf polimerlerinkiler ile aynı olduğu görülmektedir. Bu durum, PTPE ile PA6 arasında herhangi bir

kimyasal etkileşim olmadığını göstermektedir. Ayrıca, POSS türünden ve yükleme oranından bağımsız olarak PTPE/PA6 için elde edilen absopsiyon bantlarının, PTPE/PA6/POSS karışımları için de elde edildiği tespit edilmiştir. Bunlara ilaveten, FTIR test sonuçlarından elde edilen en dikkat çekici bulgulardan birisi MoEpPOSS içeren PTPE/PA6 karışımlarında elde edilmiştir. PTPE/PA6/MoEpPOSS'un FTIR spektrumunun saf MoEpPOSS ile birebir aynı olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, MoEpPOSS'un matris yüzeyine göç ettiğini göstermiştir. Elde edilen bu bulgular, POSS – PTPE ve/veya POSS – PA6 arasında herhangi bir kimyasal etkileşim olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, reoloji testinden elde edilen bulgular dikkate alındığında FTIR testinden elde edilen bulgularla çelişmektedir. Bu durumu açığa kavuşturmak için PTPE – POSS ve PA6 – POSS ikili model karışımları hazırlanarak POSS türleri ve polimer karışımını oluşturan bileşenler arasındaki mıuhtemel kimyasal etkileşimler tespit edilmiştir. Model karışımlarda POSS konsantrasyonu %10 olarak ele alınmıştır.

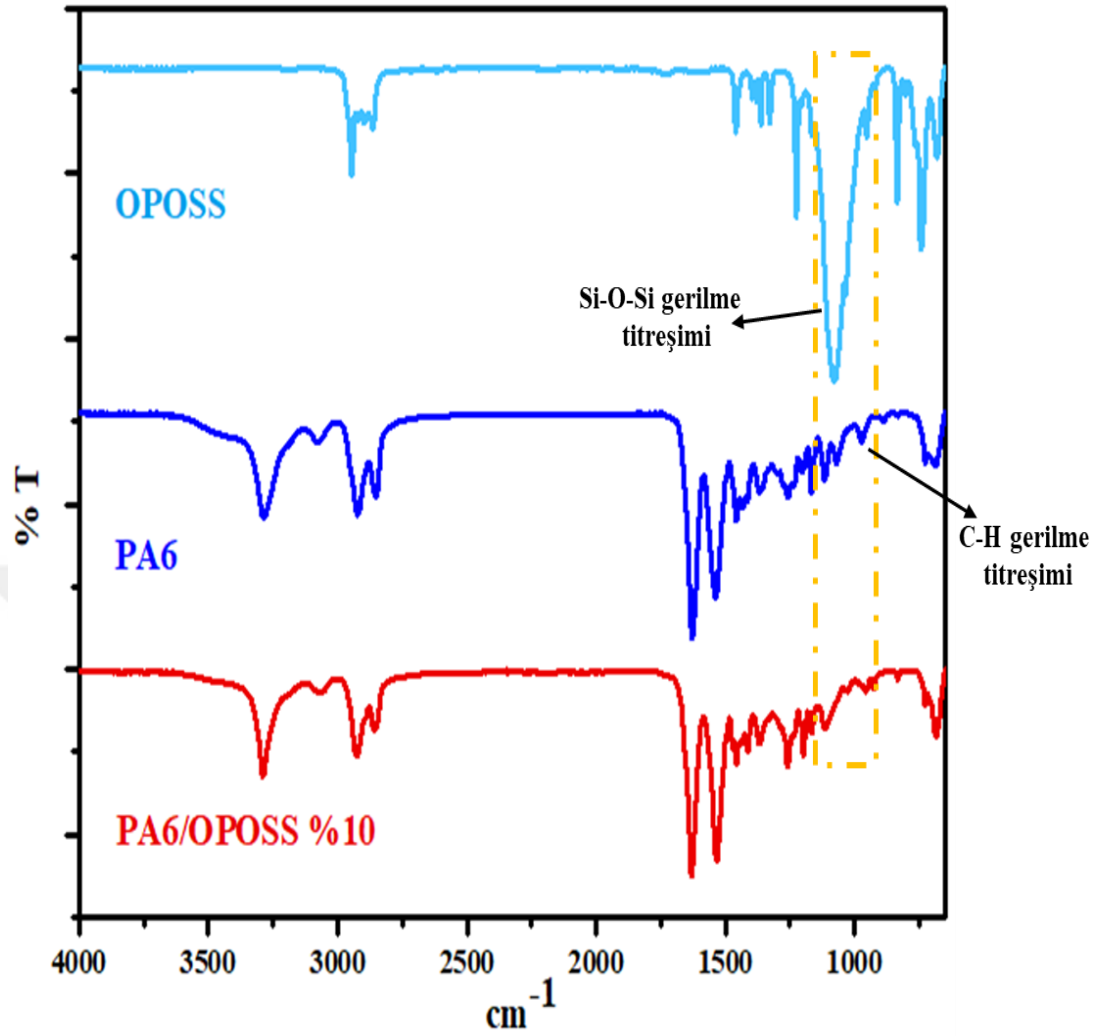


Şekil 4.31. Saf PTPE, saf PA6, 70/30 PTPE/PA6 ve kütlece %0,5 POSS içeren PTPE/PA6 karışımlarına ait FTIR spektraları



Şekil 4.32. Saf PTPE, saf PA6, 70/30 PTPE/PA6 ve kütlece %2 POSS içeren PTPE/PA6 karışımlarına ait FTIR spektraları

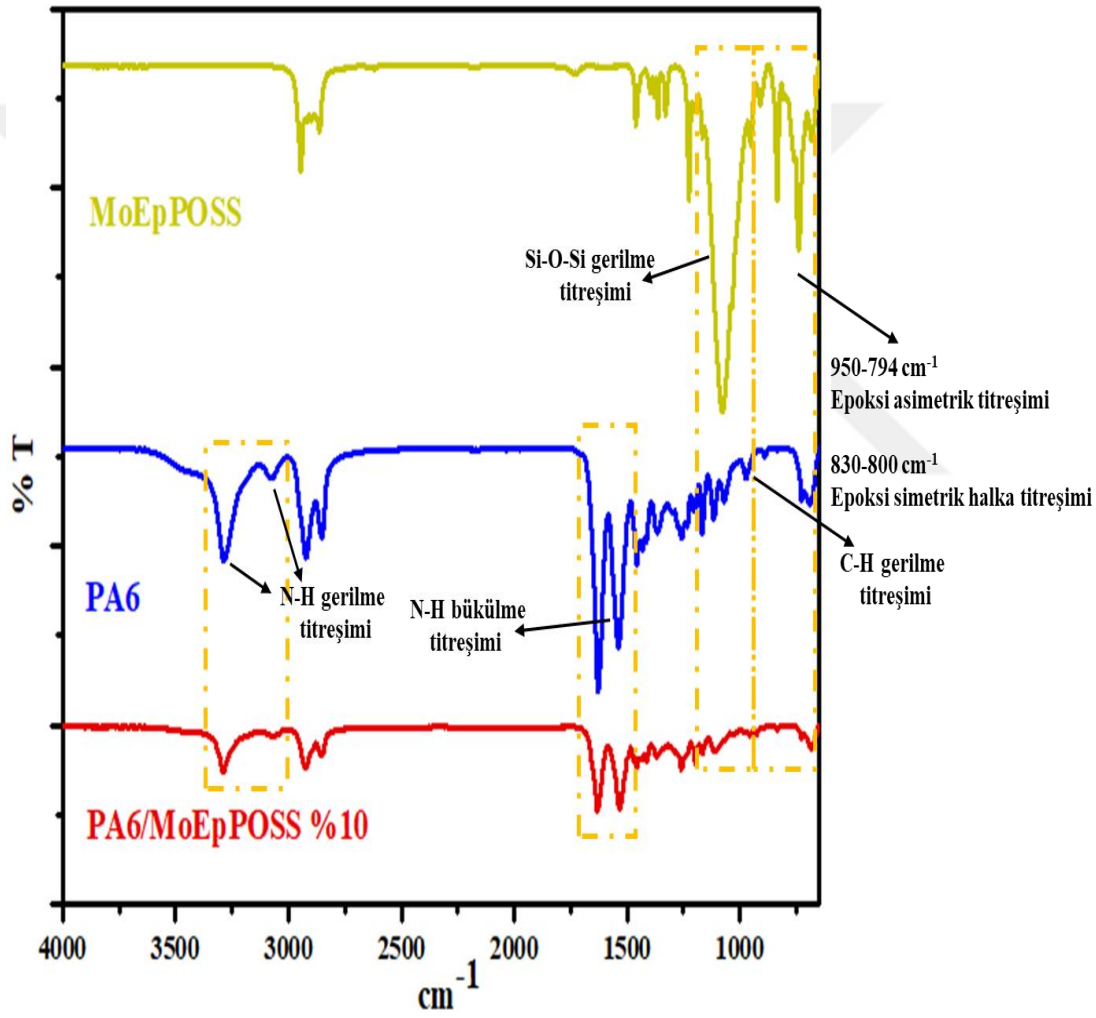
Şekil 4.33 – Şekil 4.40 arasında komponentler arasındaki muhtemel kimyasal etkileşimleri tespit edebilmek için hazırlanan ikili karışımlara ait FTIR spektraları gösterilmektedir. Şekil 4.33'den görüleceği üzere, saf O–POSS'a ait 1100 cm^{-1}'de gelen ve Si–O–Si gerilme titreşimine ait olan absorpsiyon bantının ve ayrıca saf PA6'da görülen 1068 cm^{-1}'de gözlemlenen C–H gerilme titreşimine ait bant şiddetlerinin ikili model karışım olan ve kütlece %10 OPOSS içeren PA6/OPOSS karışımında azaldığı görülmektedir. Elde edilen bu bulgular OPOSS ile PA6 arasındaki muhtemel kimyasal etkileşimden kaynaklanmaktadır.



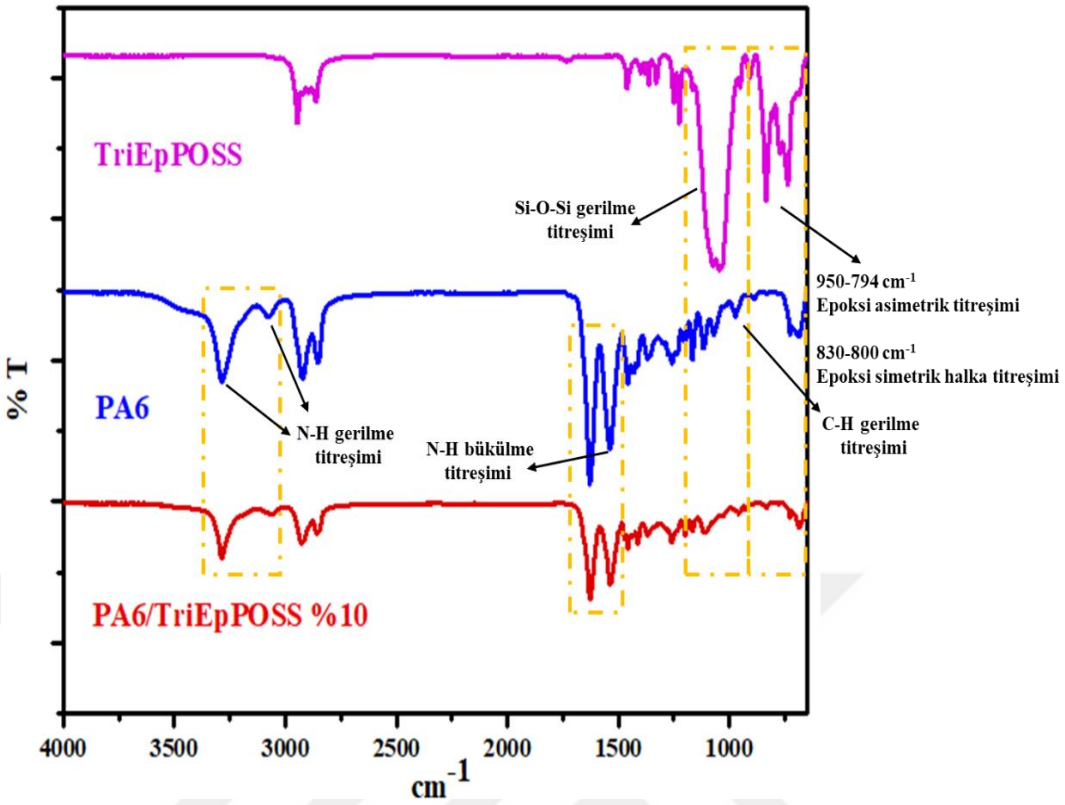
Şekil 4.33. Saf PA6, OPOSS ve kütlece %10 OPOSS içeren PA6 karışımına ait FTIR spektraları

Şekil 4.34 – Şekil 4.36'dan görüleceği üzere, tek epoksi, üçlü epoksi ve çoklu epoksi içeren model PA6 ikili karışımlarının tamamında da POSS'ların epoksi grubuna ait olan ve 790 – 950 cm^{-1}'de gözlemlenen piklerin model karışımda kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu bulgular, POSS'ların epoksi grubu ile PA6'nın zincir sonu $–NH_2$ ve –COOH arasındaki muhtemel etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır (Li vd., 2019). Bunlara ilaveten, OPOSS içeren model karışıma benzer şekilde epoksi POSS türünden bağımsız olarak epoksi–POSS içeren ikili model karışımlarda da POSS'lara ait olan Si–O–Si gerilme titreşiminin şiddetinin azaldığı ve ayrıca Saf PA6 için 3082 – 3284 cm^{-1} ve 1534 cm^{-1}'de konumlanan ve sırasıyla PA6'nın zincir ucunda bulunan amin gruplarına ait N–H gerilme titreşimi ve N–H bükülme titreşimine ait piklerin şiddetlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Elde edilen tüm bu bulgular epoksi–POSS'lar ile PA6 arasında gerçekleşen kimyasal etkileşimleri doğrulamaktadır.

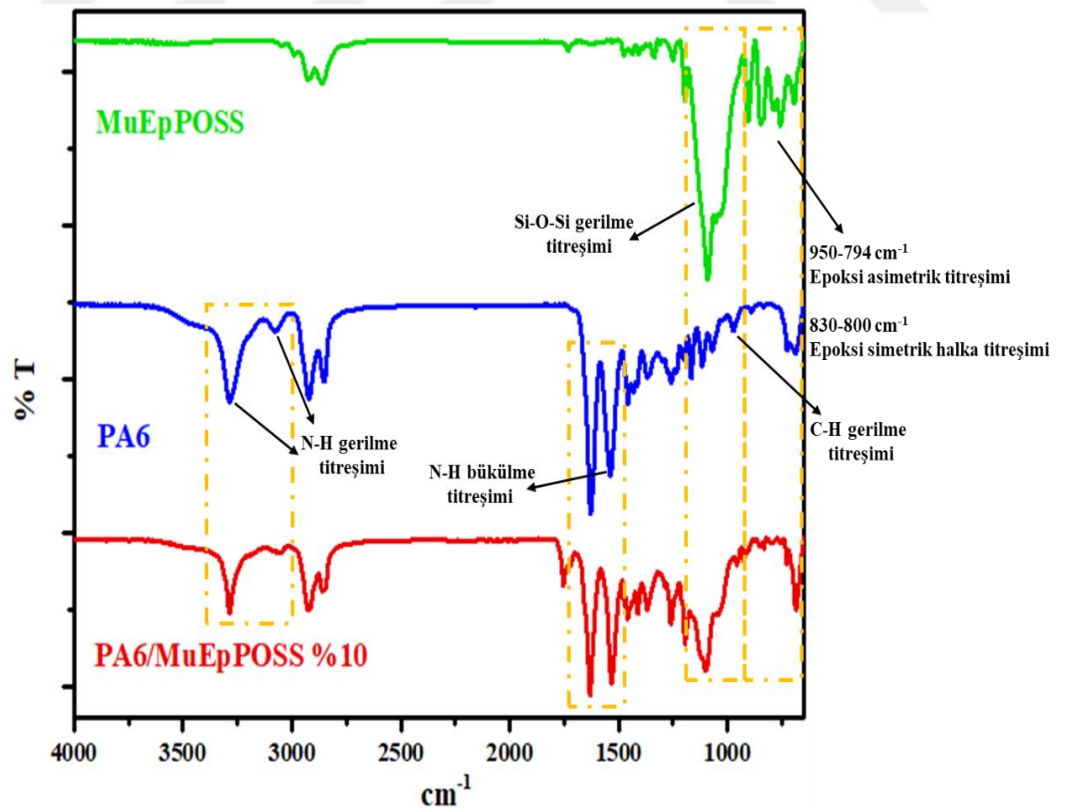
Tüm bunlara ilaveten, ikili model karışımların çift vidalı ekstrüderde harmanlanması esnasında %10 MuEpPOSS içeren PA6 karışımının viskozitesinin çok fazla artarak ekstrüderin kafa kısmından alınamaması ile karşılaşılmıştır (Şekil 4.37). Bu gözlem, MuEpPOSS'un PA6 ile çapraz bağlandığının da bir göstergesidir. Bir başka ifadeyle MuEpPOSS'un diğer POSS türleri ile kıyaslandığında PA6 ile reaksiyona girme eğiliminin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, MuEpPOSS'un her bir köşesinde bulunan epoksi grupları üzerinden PA6'nın zincir sonu gruplarıyla reaksiyona girebilme yeteneğinden kaynaklanmıştır.



Şekil 4.34. Saf PA6, MoEpPOSS ve kütlece %10 MoEpPOSS içeren PA6 karışımına ait FTIR spektraları



Şekil 4.35. Saf PA6, TriEpPOSS ve kütlece %10 TriEpPOSS içeren PA6 karışımına ait FTIR spektraları



Şekil 4.36. Saf PA6, MuEpPOSS ve kütlece %10 MuEpPOSS içeren PA6 karışımına ait FTIR spektraları

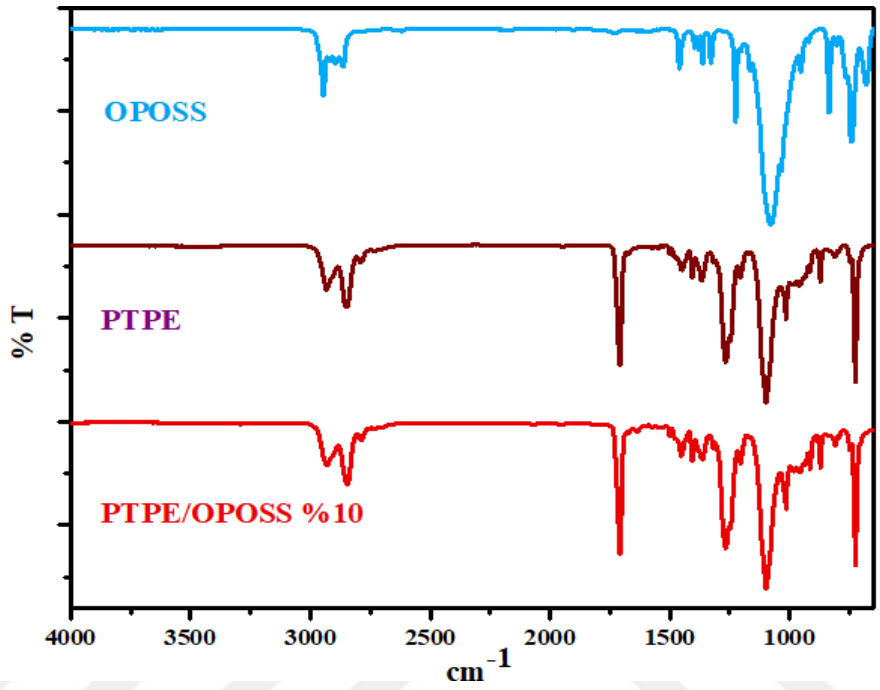


Şekil 4.37. Kütlece %10 MuEpPOSS içeren PA6 model karışımına ait ekstrüzyon görüntüsü

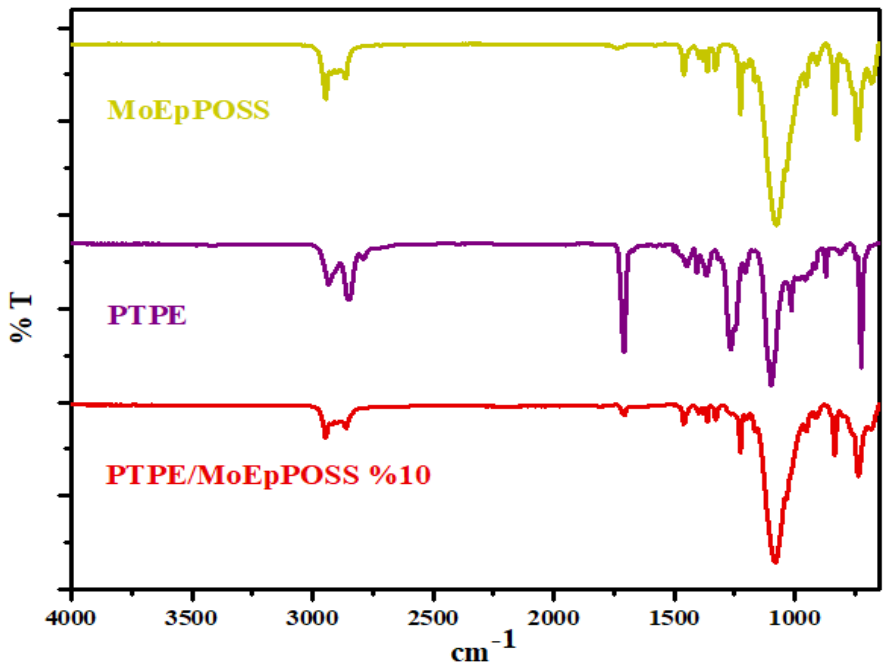
Şekil 4.38'de, kütlece %10 OPOSS içeren PTPE ikili model karışıma ait olan FTIR spektrası görülmektedir. OPOSS – PA6'dan farklı olarak PTPE – OPOSS arasında herhangi bir kimyasal etkileşim gözlemlenmemiştir.

Şekil 4.39 – Şekil 4.41'den görüleceği üzere, tek epoksi, üçlü epoksi ve çoklu epoksi içeren model PA6 ikili karışımlarının tamamında da POSS'ların epoksi grubuna ait olan ve 790 – 950 cm^{-1}'de gözlemlenen piklerin (MoEpPOSS hariç) PTPE model karışımında da kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu bulguların, POSS'ların epoksi grubu ile PTPE'nin zincir sonu –OH grubu arasındaki muhtemel etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, bu etkileşimin PA6'nın zincir sonu grupları ile kıyaslandığında daha düşük bir seviyede kaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, MoEpPOSS içeren PTPE/MoEpPOSS karışımlarında FTIR spektrumunun saf MoEpPOSS ile birebir aynı olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, MoEpPOSS'un matris yüzeyine göç ettiğinin bir kanıtıdır. Elde edilen bu bulgu, MoEpPOSS – PTPE arasında herhangi bir kimyasal etkileşim olmadığını göstermektedir. Şekil 4.42'de ise, %30 PA6 içeren PTPE/PA6 ve kütlece %10 POSS içeren PTPE/PA6 karışımlarının FTIR spektraları görülmektedir. Şekil 4.42'den görüleceği üzere, 1534 cm^{-1} ve 1631 cm^{-1}'de konumlanan ve N–H gerilme titreşimi ve –C=O titreşimine ait olan absorpsiyon

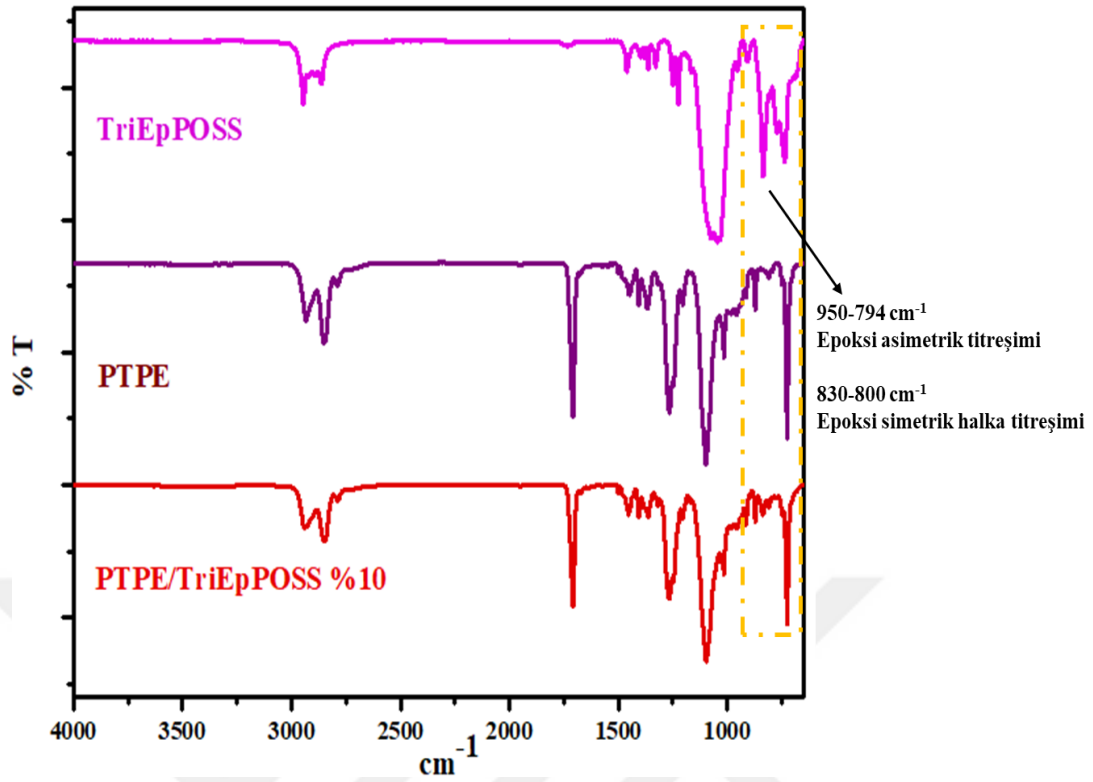
piklerinin POSS içeren (MoEpPOSS hariç) 70/30 PTPE/PA6 harmanlarında tamamen kaybolduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bu veriler özellikle TriEpPOSS ve MuEpPOSS varlığında PTPE–*ko*–epoksi POSS–*ko*–PA6 aşı ve blok kopolimerlerinin oluştuğunu desteklemiştir.



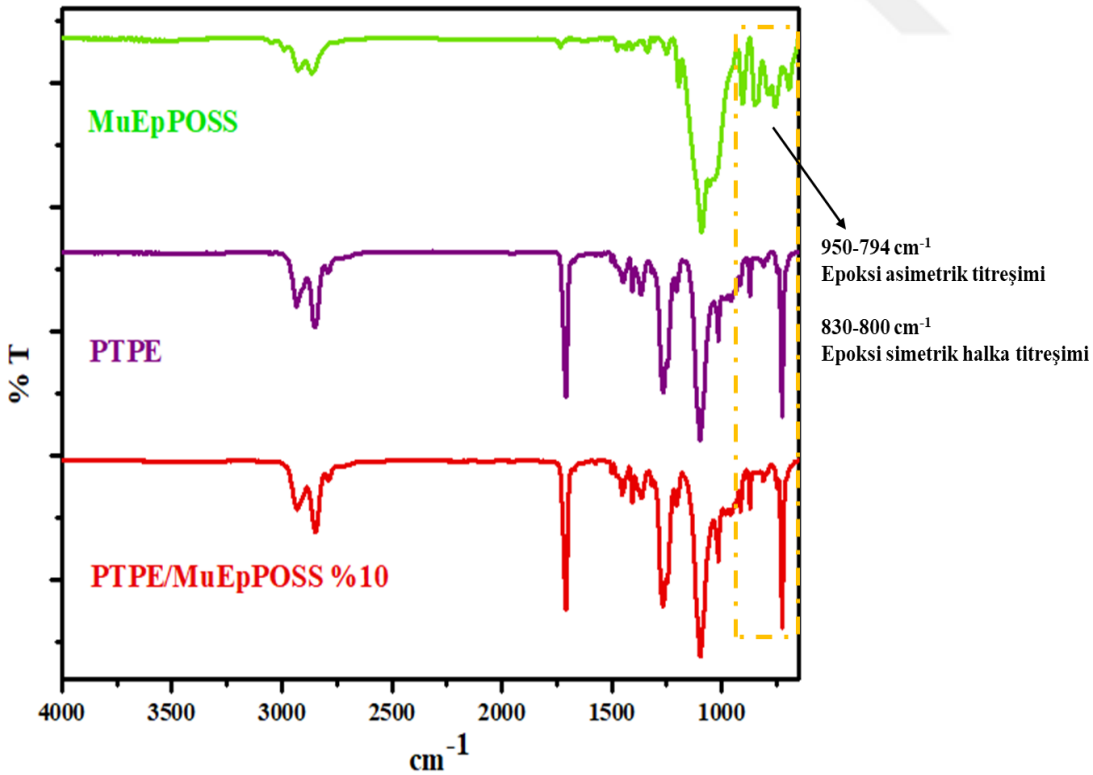
Şekil 4.38. Saf PTPE, OPOSS ve kütlece %10 OPOSS içeren PTPE karışımına ait FTIR spektraları



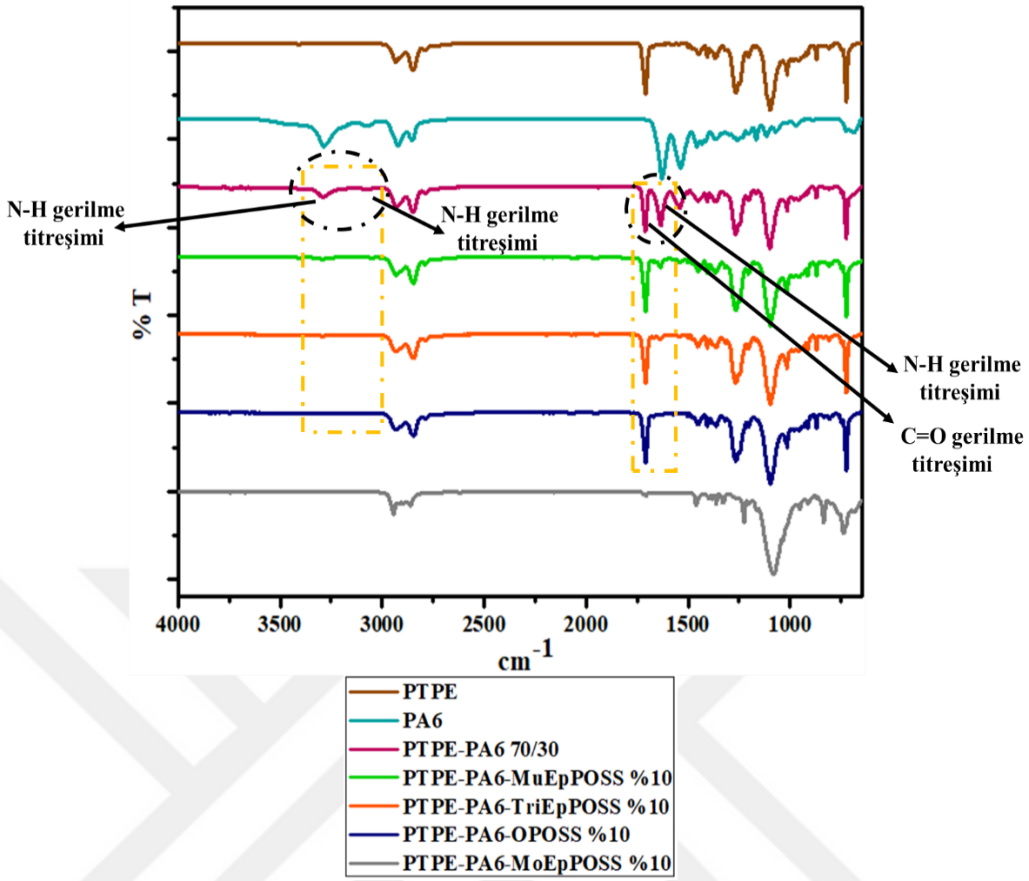
Şekil 4.39. Saf PTPE, MoEpPOSS ve kütlece %10 MoEpPOSS içeren PTPE karışımına ait FTIR spektraları



Şekil 4.40. Saf PTPE, TriEpPOSS ve kütlece %10 TriEpPOSS içeren PTPE karışımına ait FTIR spektraları



Şekil 4.41. Saf PTPE, MuEpPOSS ve kütlece %10 MuEpPOSS içeren PTPE karışımına ait FTIR spektraları



Şekil 4.42. Saf PTPE, saf PA6, 70/30 PTPE/PA6 ve kütlece %10 POSS içeren PTPE/PA6 karışımlarına ait FTIR spektraları

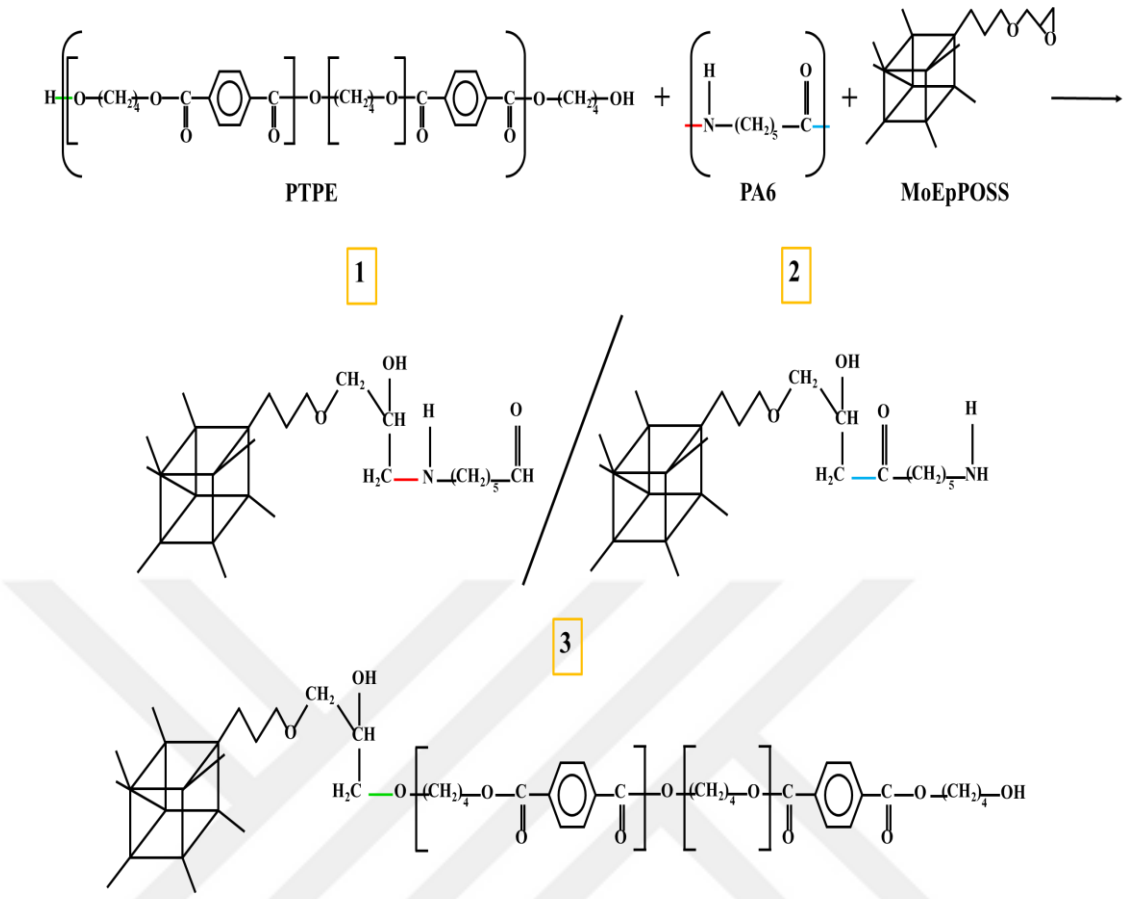
4.4. Olası Reaksiyon Mekanizmaları

Epoksi POSS nanoparçacıkları ile PTPE/PA6 sistemi arasında meydana gelebilecek olası reaksiyonlar Şekil 4.43 – Şekil 4.45'de gösterilmiştir. PTPE zincir uçlarında fonksiyonel hidroksil (–OH) grupları, PA6 ise karboksilik asit (–COOH) ve amin (–NH_2) fonksiyonel grupları bulundurmaktadır. FTIR analizlerinden elde edilen sonuçlar dikkate alındığında ve literatürdeki veriler, epoksi reaktif gruplarına sahip olan POSS'ların epoksi grupları üzerinden, PTPE'nin –OH ve/veya PA6'nın zincir ucundaki –COOH ve –NH_2 grupları ile reaksiyona girebildiğini göstermektedir (Dong vd., 2013; Li vd., 2019). Epoksi grubundaki oksijen atomu, PA6'nın yapısında bulunan karboksilik asitteki karbona veya amin grubundaki azota bağlanır ve reaksiyonlar bu şekilde gerçekleşebilir. Bu yüksek lisans tez çalışmasında, %0,5 ve %2 POSS yükleme oranındaki epoksi–POSS türleri ile FTIR analizlerinde de belirtildiği gibi PTPE/PA6/POSS sistemlerinde POSS – PTPE ve/veya POSS – PA6 arasında herhangi bir kimyasal etkileşim gözlenememiştir. Bunun üzerine ise %10 POSS yükleme oranı

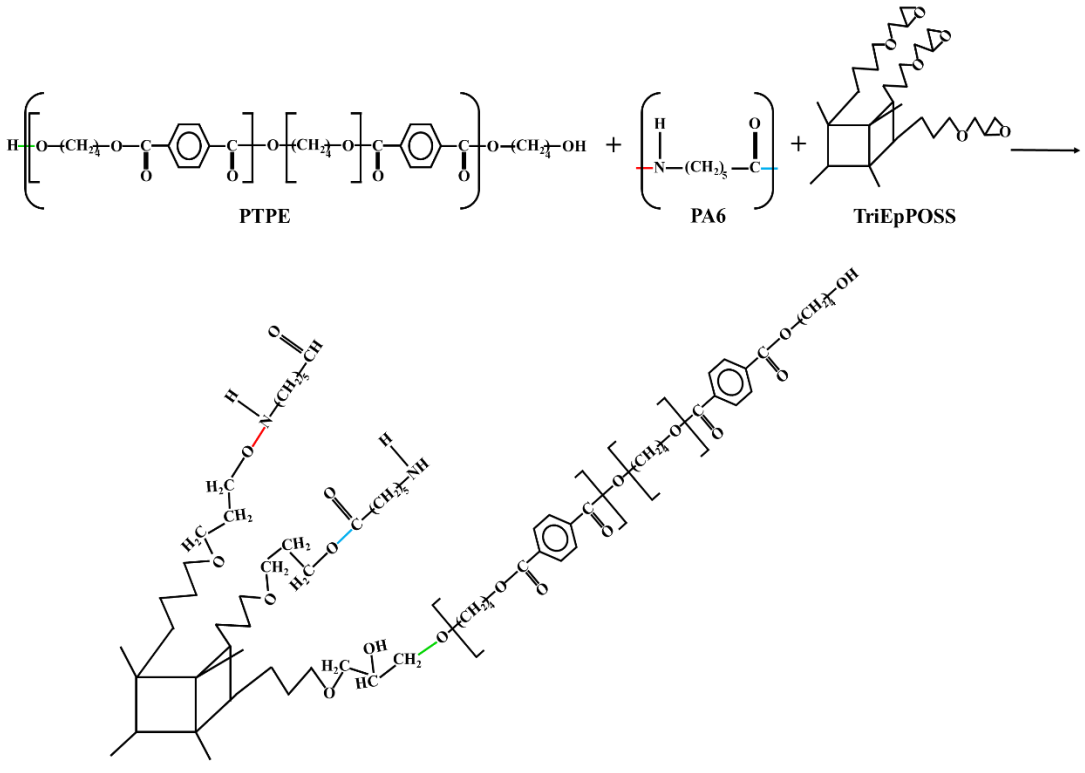
ele alınarak PTPE – POSS ve PA6 – POSS ikili model karışımları hazırlanmıştır ve tüm POSS türleri ve polimer karışımını oluşturan bileşenler arasında muhtemel kimyasal etkileşimler tespit edilmiştir. Bununla birlikte, PTPE – MoEpPOSS ikili model sisteminde PTPE ve MoEpPOSS arasında herhangi bir etkileşim gözlemlenememesinin nedeninin TriEpPOSS ve MuEpPOSS'dan farklı olarak MoEpPOSS'un tek bir epoksi fonksiyonel gruba sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, MoEpPOSS ve PTPE'nin –OH grupları arasındaki reaksiyonlar sonrası oluşması beklenen ester bağlarının PTPE'nin yapısında da esterler bulunduğundan perdelendiği düşünülmektedir. Tüm bunlara ilaveten, MoEpPOSS içeren PTPE/MoEpPOSS karışımlarında FTIR spektrumunun saf MoEpPOSS ile birebir aynı olması MoEpPOSS'un matris yüzeyine göç ettiğini göstermiştir. Ancak, MoEpPOSS'un da PTPE ile reaksiyona girebilme ihitimaline karşın Şekil 4.43'de MoEpPOSS için de olası reaksiyon mekanizması şematize edilmiştir. Aksine, MuEpPOSS varlığında ise FTIR analiz sonuçlarında da ifade edildiği gibi, blok ve aşı kopolimerlerin yanında çapraz bağlı yapıların da oluştuğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, OPOSS varlığında ikincil etkileşimlerin olduğu varsayılarak olası bir rekasiyon mekanizması şematize edilmemiştir.

PTPE ve PA6 tek başına Epoksi–POSS'lar ile reaksiyona girerek PTPE–g–EpPOSS, PA6–g–EpPOSS yapıları oluşabileceği gibi, polimer karışımını oluşturan her iki bileşenle de reaksiyona girerek PTPE–g–Epoksi POSS–g–PA6 yapıları da oluşabilir (Şekil 4.43 – Şekil 4.45). Epoksi POSS'lar ve PTPE/PA6 sistemi arasındaki olası reaksiyonlar sayesinde, PTPE ve PA6 arafazında oluşan kopolimerler, fazlar arasındaki arayüzey gerilimini azaltmakta ve dağıtılan fazın taneciklerinin birleşmesini yani topaklanmalarını önlemektedir. Böylece, dağılan fazın tanecik boyutunun azalması ve taneciklerin matris içerisinde üniform bir şekilde dağıtılmasıyla etkin bir arayüzey etkileşimi sağlanmaktadır. Ayrıca daha yüksek molekül ağırlığına sahip kopolimerler elde edilmektedir (Van Duin vd., 1997; Borggreve ve Gaymans, 1989; Wu, 1987).

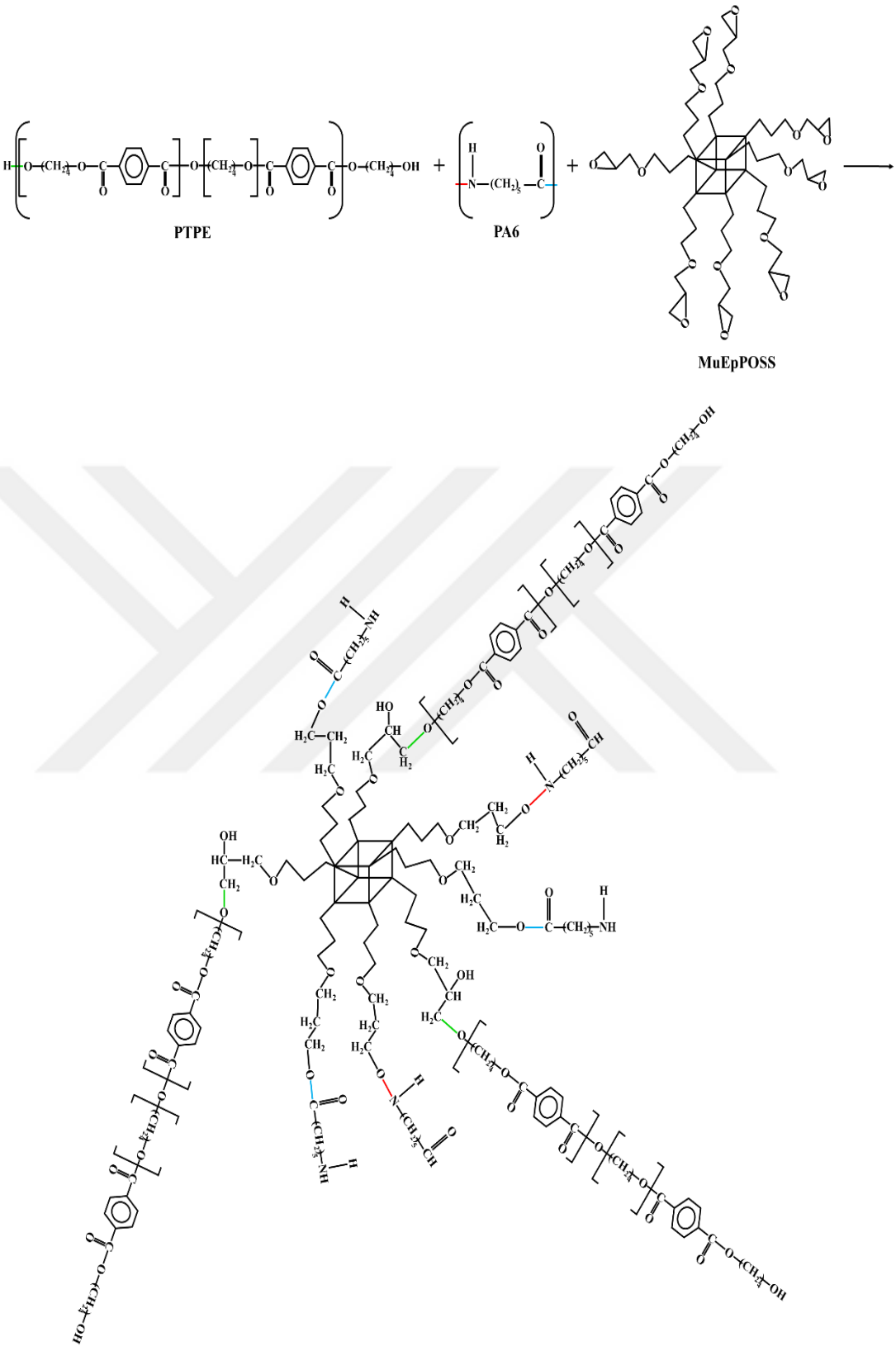
Şekil 4.43 – Şekil 4.45 arasında Epoksi–POSSların PTPE ve/veya PA6 arasındaki olası reaksiyon mekanizmaları verilmiştir.



Şekil 4.43. MoEpPOSS ile PTPE ve/veya PA6 arasındaki olası reaksiyonlar



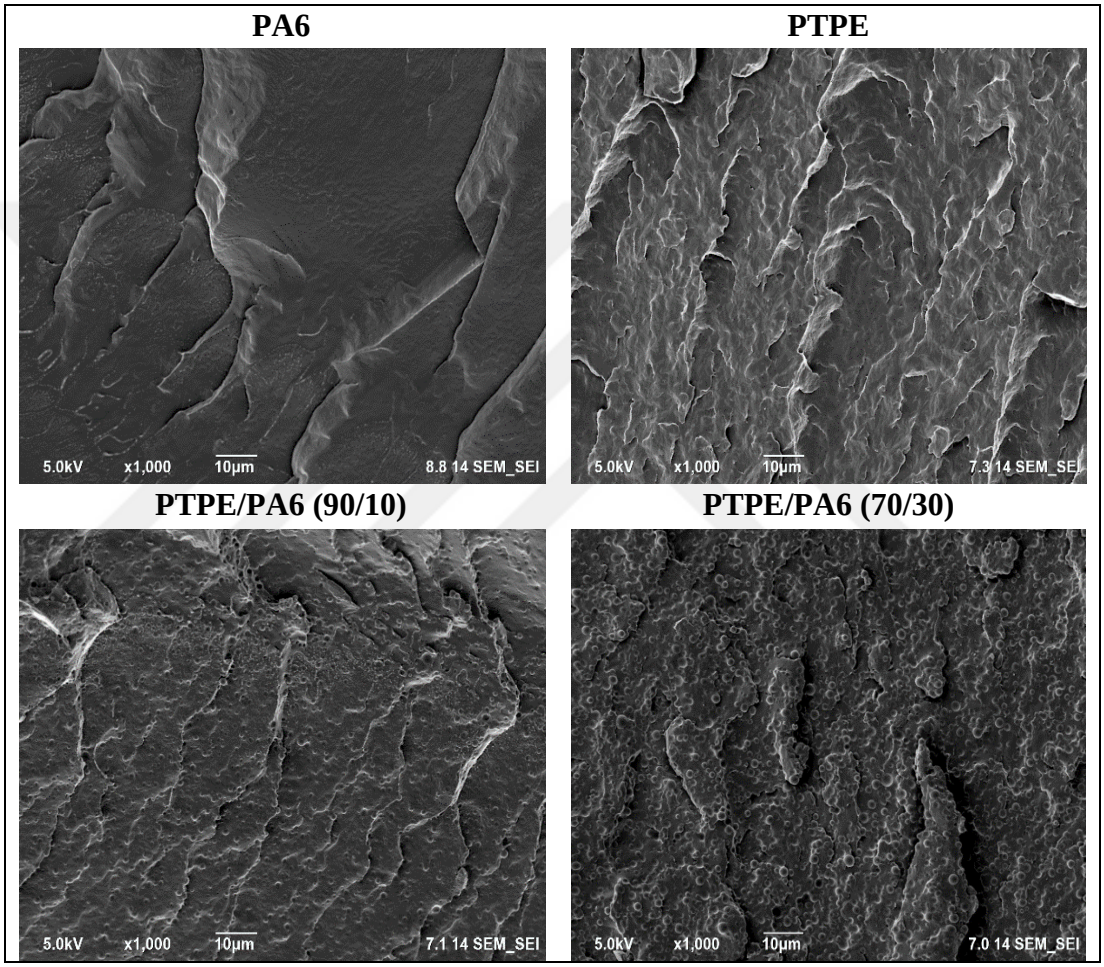
Şekil 4.44. TriEpPOSS ile PTPE ve/veya PA6 arasındaki olası reaksiyonlar



Şekil 4.45. MuEpPOSS ile PTPE ve/veya PA6 arasındaki olası reaksiyonlar

4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

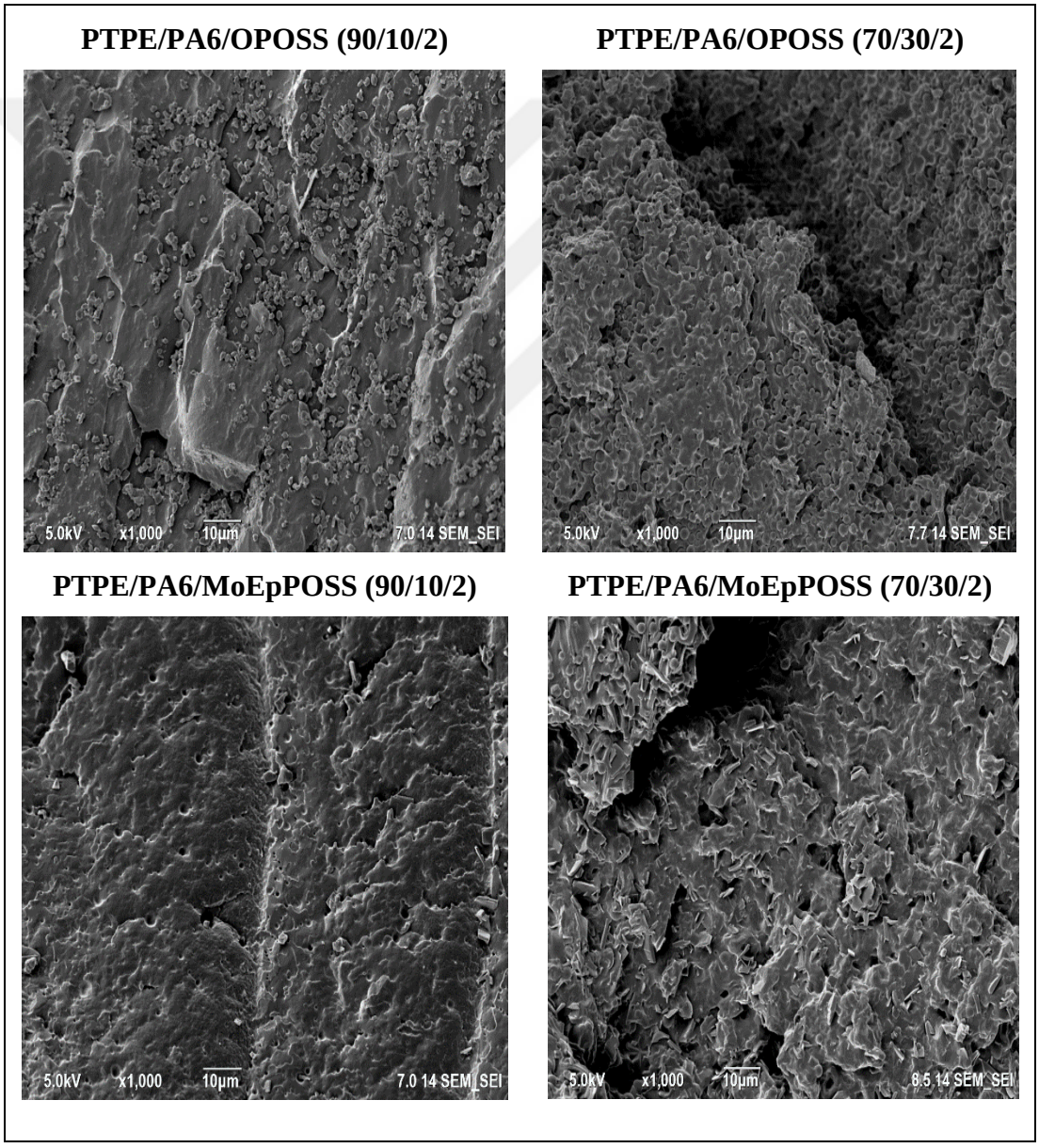
Şekil 4.46'da saf PTPE, saf PA6 ve 90/10 ve 70/30 oranındaki PTPE/PA6 karışımlarına ve Şekil 4.47, Şekil 4.48'de ise kütlece %2 oranında POSS molekülleri içeren PTPE/PA6 karışımlarına ait SEM görüntüleri gösterilmektedir. SEM görüntüleri, örneklerin Izod darbe test çubuklarının kriyojenik olarak kırılmasından sonra kırılan yüzeylerden alınmıştır.



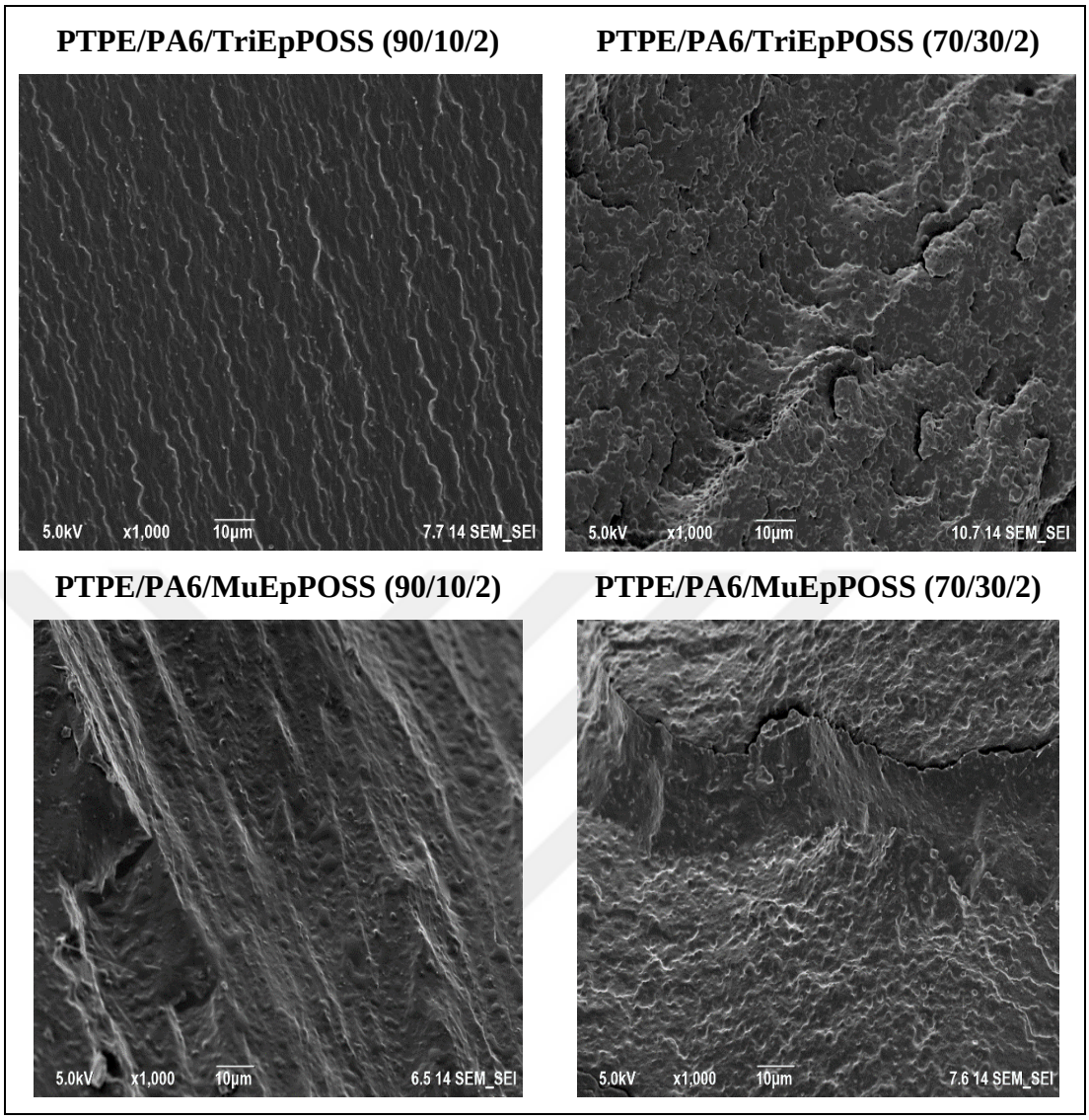
Şekil 4.46. PTPE, PA6, 90/10 PTPE/PA6 ve 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının SEM görüntüleri (büyütme oranı x1000, ölçek: 10 µm)

Şekil 4.46'dan görüleceği üzere, saf PA6'nın yüzeyinde görülen birbirine paralel keskin plato benzeri yapılar PA6'nın nispeten kırılgan bir yüzey morfolojisi sergilediğini göstermiştir. Bununla birlikte, saf PTPE'nin kırılma yüzeyi incelendiğinde ise, darbeye karşı enerji absorplanmasını arttıran kayma bantları görülmektedir. Bu davranışın, PTPE'nin esnek polialkilen eter glikol teraftalat segmentlerinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla, malzemede plastik

deformasyon gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, PTPE'ye PA6 ilave edildiğinde iki fazdan oluşan bir morfoloji elde edilmiştir. Bu durum, PTPE ve PA6'nın termodinamik olarak karışamaz karakterde olmalarından ve zayıf bir arayüzey etkileşimi sergilemelerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, PTPE sürekli fazı içinde PA6 miktarının kütlece %10'dan %30'a çıkarılmasıyla birlikte matris içinde küresel damlacıklar halinde dağılan PA6'nın ortalama tanecik boyutunun ~1 µm'den ~1,22 µm'ye arttığı tespit edilmiştir. Elde edilen bu morfoloji, dağılan faz olan PA6'nın faz birleşmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.47. Kütlece %2 OPOSS ve MoEpPOSS içeren PTPE/PA6 sistemlerinin SEM görüntüleri (büyütme oranı x1000, ölçek: 10 µm)



Şekil 4.48. Kütlece %2 TriEpPOSS ve MuEpPOSS içeren PTPE/PA6 sistemlerinin SEM görüntüleri (büyütme oranı x1000, ölçek: 10 µm)

Şekil 4.47 ve Şekil 4.48'den görüleceği üzere, MoEpPOSS hariç kütlece %10 PA6 içeren PTPE karışımına %2 oranında POSS eklenmesiyle birlikte dağılan faz olan PA6'nın ortalama tanecik boyutunun önemli derecede azaldığı tespit edilmiştir. POSS içermeyen PTPE/PA6 harmanında PA6'nın sürekli faz içinde 1 µm olan ortalama tanecik boyutu, kütlece %2 OPOSS, TriEpPOSS ve MuEpPOSS varlığında sırasıyla 0,72 µm, 0,95 µm ve 0,63 µm'ye düştüğü ve dağılan fazın yapı içinde homojen bir şekilde dağıldığı tespit edilmiştir (Tablo 4.3). Bu durum, POSS türlerinin ilave edilmesiyle matris arayüzey geriliminin azalmasından ve bileşenler arasındaki arayüzey uyumluluğunun artmasından kaynaklanmaktadır.

FTIR sonuçlarından da ifade edildiği gibi, TriEpPOSS ve MuEpPOSS'un epoksi grupları üzerinden aşı ve/veya blok kopolimerler oluşturması arayüzey gerilimini azaltan temel faktör olmuştur. Bununla birlikte, OPOSS varlığında dağılan fazın tanecik boyutunun azalması ise PA6'nın OPOSS yüzeyinden adsorbe olarak faz birleşmesinin önlenmesiden ve ayrıca dağılan fazın kırılmasında kaynaklanmıştr. Her ne kadar MoEpPOSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımında tek bir faz morfolojisi elde edilse de bu durum MoEpPOSS'un fazlar arası arayüzey gerilimini azaltmasından değil tamamen karışım yüzeyine göçmesinden ve yüzeyde kristallenmesinden kaynaklanmıştır. Benzer bulgular kütlece %30 oranında PA6 içeren PTPE sistemi için de elde edilmiştir. Hatta, 90/10 PTPE/PA6/POSS sistemi ile karşılaştırıldığında dağılan faz PA6'nın ortalama tanecik boyutunda meydana gelen azalış daha belirgindir. Bu durum, FTIR analiz sonuçlarında da tartışıldığı üzere epoksi–POSS'ların PTPE'nin zincir ucu gruplarına kıyasla PA6'nın zincir ucu amin grupları ile reaksiyona girme eğiliminin daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, PTPE/PA6 karışımında PA6 konsantrasyonunun artmasıyla birlikte, POSS'lar ile olan muhtemel etkileşimler de artmış ve bu durum PTPE ve PA6 arasındaki arayüzey etkileşiminin ileri boyutta iyileşmesine neden olmuştur (Kodal, 2016). Hatta MuEpPOSS varlığında neredeyse tüm sistem tek fazlı bir sistem gibi davranmıştır.

Genel bir yorum yapılacak olursa, üçlü ve çoklu epoksi fonksiyonel gruba sahip olan POSS'lar ve PTPE/PA6 sistemi arasında gerçekleşen reaksiyonlar sayesinde arafazda yüksek molekül ağırlığına sahip olan PTPE–*ko*–POSS–*ko*–PA6 yapıları meydana gelmektedir. Oluşan bu yapılar ise uyumlaştırıcı görevi üstlenerek PTPE ve PA6 arasındaki arafaz yapışmasını geliştirmiştir (Kodal, 2016; Li vd., 2010).

Tablo 4.3. Dağılan faz olan PA6'nın PTPE içerisindeki ortalama tanecik boyutu

PTPE/PA6/Uyumlaştırıcı Oranı (%)	**Numune**	**Ortalama Partikül Boyutu (µm)**
90/10/2	PTPE/PA6	1,00 ± 0,31
	PTPE/PA6/OPOSS	0,72 ± 0,48
	PTPE/PA6/MoEpPOSS	1,01 ± 0,63
	PTPE/PA6/TriEpPOSS	0,95 ± 0,46
	PTPE/PA6/MuEpPOSS	0,63 ± 0,45

Tablo 4.3 (Devam). Dağılan faz olan PA6'nın PTPE içerisindeki ortalama tanecik boyutu

70/30/2	PTPE/PA6	1,22 ± 0,43
	PTPE/PA6/OPOSS	0,95 ± 0,66
	PTPE/PA6/MoEpPOSS	1,53 ± 0,73
	PTPE/PA6/TriEpPOSS	0,84 ± 0,43
	PTPE/PA6/MuEpPOSS	0,45 ± 0,37

4.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Testi Sonuçları

Saf PTPE, saf PA6, PTPE/PA6 ve PTPE/PA6/POSS karışımlarının ısıl özellikleri DSC analizleri ile belirlenmiş ve DSC termogramlarından elde edilen sonuçlar Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'den görüleceği üzere, saf PA6'nın erime sıcaklığının 90/10 ve 70/30 PTPE/PA6 karışımında değişmeden kaldığı tespit edilmiştir. Polimer karışımlarının uyumluluğunun belirlenmesinde kullanılan kriterlerden bir tanesi polimer karışımını oluşturan bileşenlerin erime sıcaklıklarının birbirlerine doğru azalış göstermesidir (Hage vd., 1999). Ayrıca, bir polimer karışımında karışımı oluşturan bileşenlerin erime sıcaklıklarında meydana gelen azalmalar hem morfolojik etkilerden (tabaka kalınlığında azalma) hem de termodinamik faktörlerden (polimer–polimer etkileşimleri) kaynaklanabilmektedir (Al–Rawajfeh vd., 2006). PA6'nın yükleme oranından bağımsız olarak PTPE ile harmanlanmasından sonra erime sıcaklığında herhangi bir değişiklik olmaması eriyik fazda temodinamik olarak karışamaz olduklarının ve zayıf arayüzey uyumu sergilediklerinin bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Bununla birlikte hem saf PA6 ve PTPE hem de uyumlaştırıcı içermeyen PTPE/PA6 karışımları ile kıyaslandığında POSS varlığında polimer karışımını oluşturan bileşenlerin erime sıcaklıklarında POSS türüne ve de karışım oranına bağlı olarak yaklaşık 2–8°C'lik bir azalış gözlemlenmiştir. Bu durum daha öncede ifade edildiği gibi PTPE/PA6 ile uyumlu olmadığı ve yüzeye göçtüğü tespit edilen MoEpPOSS varlığında çok belirgin olarak elde edilememiştir. OPOSS, TriEpPOSS ve MuEpPOSS varlığında PTPE ve PA6'nın erime sıcaklıklarında meydana gelen bu azalış, PTPE ve PA6 arasındaki arayüzey etkileşiminin iyileştirilmesi olarak kabul edilebilir (Ozkoc vd., 2007, Gao vd., 1999; Hage vd., 1999). Ayrıca, polimer karışımını oluşturan bileşenlerin erime sıcaklıklarındaki bu azalışın PTPE/PA6

karışım oranından bağımsız olarak yüksek POSS konsantrasyonlarında daha belirgin olduğu tespit edilmiştir.

Saf PTPE ve saf PA6'nın sırasıyla 18,76 ve 62,03 J/g olan erime entalpisi değerlerinin ise birbirleri ile karıştırılmalarından sonra önemli derecede azaldığı gözlemlenmiştir (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5). Bu durum, karışımı oluşturan bileşenlerin birbirlerinin kristallanmesini baskıladığının net bir göstergesidir. Özellikle, PA6 yükleme oranının %10'dan %30'a arttırılmasıyla PTPE'nin erime entalpisinin çok küçük değerler sergilediği dikkat çekmektedir (Tablo 4.5). Diğer taraftan 90/10 ve 70/30 PTPE/PA6 karışımlarına POSS nanotaneciklerinin ilavesi ile birlikte (MoEpPOSS hariç) özellikle dağılan faz olan PA6'nın erime entalpisi değerlerinde meydana gelen nispi artışlar POSS nanotaneciklerinin PA6 için bir çekirdeklendirici ajan gibi davrandığının bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Bu artış 70/30 PTPE/PA6 karışımına kütlece %2 oranında TriEpPOSS ve MuEpPOSS ilave edildiğinde daha belirgindir.

Hem saf PTPE'nin hem de saf PA6'nın sırasıyla 31,4 J/g (Sharma, 2019) ve 230 J/g (Kodal, 2016) olan %100 kristalin olarak ele alındıkları erime entalpileri baz alınarak hesaplanan %–kristalinite değerleri incelendiğinde ise yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan polimerlerin yüksek oranda kristaliniteye sahip oldukları söylenebilir. Bununla birlikte, erime entalpisi değerlerinde olduğu gibi polimer karışım oranından bağımsız olarak PTPE/PA6 harmanlarında her bir bileşenin %–kristalinite değerlerinde meydana gelen ciddi azalışlar polimerlerin birbirlerinin kristallenmelerini baskıladığının bir diğer göstergesidir. Diğer taraftan, 90/10 ve 70/30 PTPE/PA6 karışımına %2 POSS nanotaneciği ilavesi ile birlikte özellikle dağılan faz olan PA6'nın %–kristalinite değerlerinde meydana gelen artışlar OPOSS, TriEpPOSS ve MuEpPOSS'un PA6 için çekirdeklendirici ajan gibi davrandıklarının bir diğer göstergesi olarak değerlendirilebilir. Literatürde de ifade edildiği gibi, reaktif uyumlaştırma sonrası PA6'nın kristalizasyon mekanizmasında kayda değer değişiklikler meydana gelmektedir (Psarski vd., 2000). Uyumlaştırma işlemi sonrası PA6'nın ortalama tanecik boyutunun azalması sonrası sürekli faz içerisinde sayısının artması heterojen çekirdeklenmeyi tetiklemiştir. Elde edilen bu bulgular SEM analizlerinden elde edilen sonuçlarla örtüşmektedir.

Tablo 4.4. Saf PTPE, PA6, 90/10 PTPE/PA6 ve POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının DSC analiz sonuçları

Malzeme	Erime Sıcaklığı (T_m, °C)		Erime entalpisi (ΔH_m, J/g)		Yüzde kristalinite (%–X_c)	
	PTPE	PA6	PTPE	PA6	PTPE	PA6
PTPE	193,62	–	18,76	–	59,75	–
PA6	–	223,86	–	62,03	–	26,97
90/10 PTPE/PA6	197,24	222,46	1,29	3,37	4,56	14,65
PTPE–PA6–0,5MoEpPOSS	193,90	220,60	2,33	4,25	8,29	18,57
PTPE–PA6–0,5OPOSS	192,80	220,14	2,54	4,37	9,03	19,10
PTPE–PA6–0,5TriEpPOSS	195,38	222,05	2,09	4,62	7,43	20,19
PTPE–PA6–0,5MuEpPOSS	198,93	221,61	2,04	4.99	7,25	21,80
PTPE–PA6–2MoEpPOSS	197,27	222,52	1,52	3,59	5,49	15,93
PTPE–PA6–2OPOSS	191,57	218,38	1,99	5,01	7,19	22,23
PTPE–PA6–2TriEpPOSS	189,85	218,66	1,41	4,17	5,09	18,50
PTPE–PA6–2MuEpPOSS	195,11	217,25	1,26	5,14	4,55	22,80

Tablo 4.5. Saf PTPE, PA6, 70/30 PTPE/PA6 ve POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının DSC analiz sonuçları

Malzeme	Erime Sıcaklığı (T_m, °C)		Erime entalpisi (ΔH_m, J/g)		Yüzde kristalinite (%–X_c)	
	PTPE	PA6	PTPE	PA6	PTPE	PA6
PTPE	193,62	–	18,76	–	59,75	–
PA6	–	223,86	–	62,03	–	26,97
70/30 PTPE/PA6	195,45	221,87	0,67	13,97	3,05	20,25
PTPE–PA6–0,5MoEpPOSS	195,31	222,31	1,32	13,51	6,04	19,68
PTPE–PA6–0,5OPOSS	194,03	221,09	1,18	13,90	5,40	20,25
PTPE–PA6–0,5TriEpPOSS	193,17	221,78	1,20	15,43	5,49	22,48
PTPE–PA6–0,5MuEpPOSS	192,88	219,30	0,60	16,31	2,74	23,75
PTPE–PA6–2MoEpPOSS	193,24	221,69	1,13	9,67	5,25	14,30
PTPE–PA6–2OPOSS	193,94	219,83	0,26	14,88	1,21	22,00
PTPE–PA6–2TriEpPOSS	191,16	218,60	1,15	16,69	5,34	24,68
PTPE–PA6–2MuEpPOSS	190,12	215,52	0,62	17,49	2,88	25,87

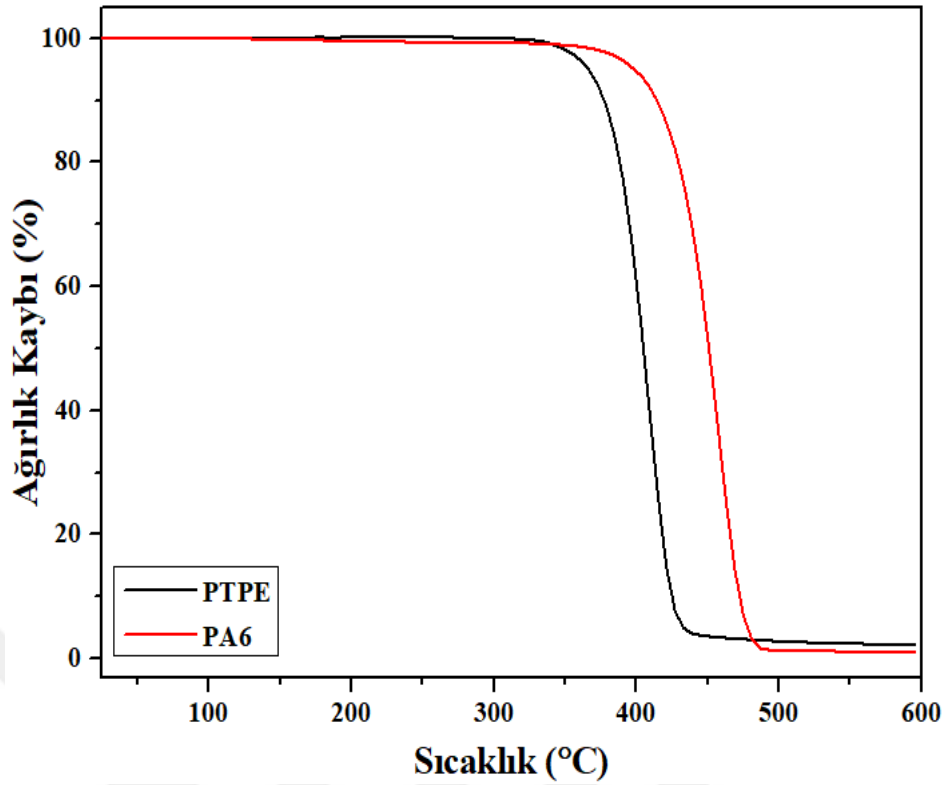
4.7. Termogravimetrik Analiz (TGA) Testi Sonuçları

Uyumlaştırıcı içeren ve içermeyen tüm örneklerin ısıl kararlılıkları TGA analizleri ile incelenmiştir. Şekil 4.49'da saf PTPE ve saf PA6'nın ve Şekil 4.50 – Şekil 4.53 arasında ise PTPE/PA6 oranına ve POSS türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen TGA eğrileri gösterilmektedir. TGA eğrilerinden elde edilen sayısal veriler Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'de verilmiştir.

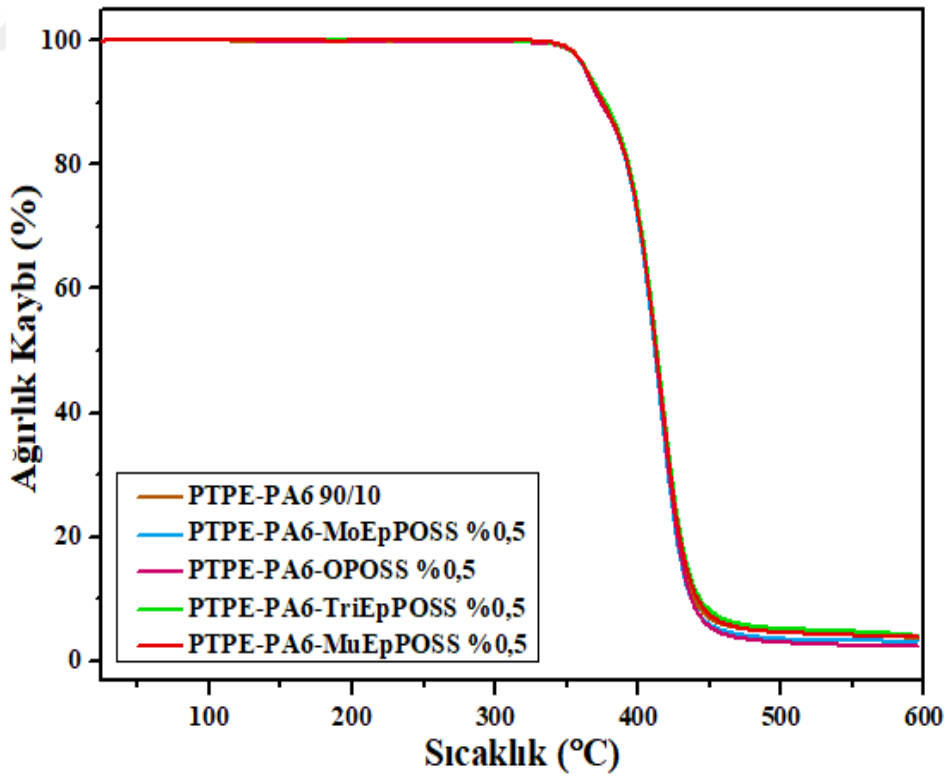
Şekil 4.49'da görüldüğü üzere saf PA6'nın ısıl kararlılığı saf PTPE'den daha yüksektir. Saf PA6 yaklaşık 400°C'de bozunmaya başlarken saf PTPE ise yaklaşık 370°C'de bozunmaya başlamaktadır. Ayrıca, saf polimerlerin tek basamaklı bir bozunma mekanizması ile bozundukları tespit edilmiştir. PTPE'ye kütlece %10 oranında PA6 ilave edildiğinde PTPE'nin kütlece %5 bozunma sıcaklığı (T_{d5}) ve kütlece %10 bozunma sıcaklık değerlerinin (T_{d10}) neredeyse değişmeden kaldığı ancak maksimum kütle kaybındaki bozunma sucaıklığının ($T_{d,max}$) nispeten arttığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, PA6 derişiminin %10'dan %30'a arttırılması ile $T_{d,max}$ değeri değişmeden kalmıştır. Literatürde termoplastik elastomerlerin ısıl kararlılıklarının mühendislik termoplastiklerinin ilavesiyle iyileştirilebileceği rapor edilmiştir (Banerjee ve Bhowmick, 2016; Coran ve Patel, 1980; Bhowmick ve Inoue, 1993). PA6 ilavesiyle PTPE'nin $T_{d,max}$ değerindeki bu nispi artış buna bağlanabilir.

90/10 ve 70/30 PTPE/PA6 karışımına POSS türünden ve yükleme oranından bağımsız olarak POSS nanotaneciklerinin ilavesi ile birlikte PTPE/PA6 karışımlarının ısıl kararlılıklarının değişmeden kaldığı tespit edilmiştir (Tablo 4.6 ve Tablo 4.7). Yine benzer şekilde POSS içeren PTPE/PA6 karışımları da tek basamaklı bir bozunma davranışı sergilemiştir. POSS içeren örneklerin % kül miktarlarında da belirgin bir değişim tespit edilmemiştir.

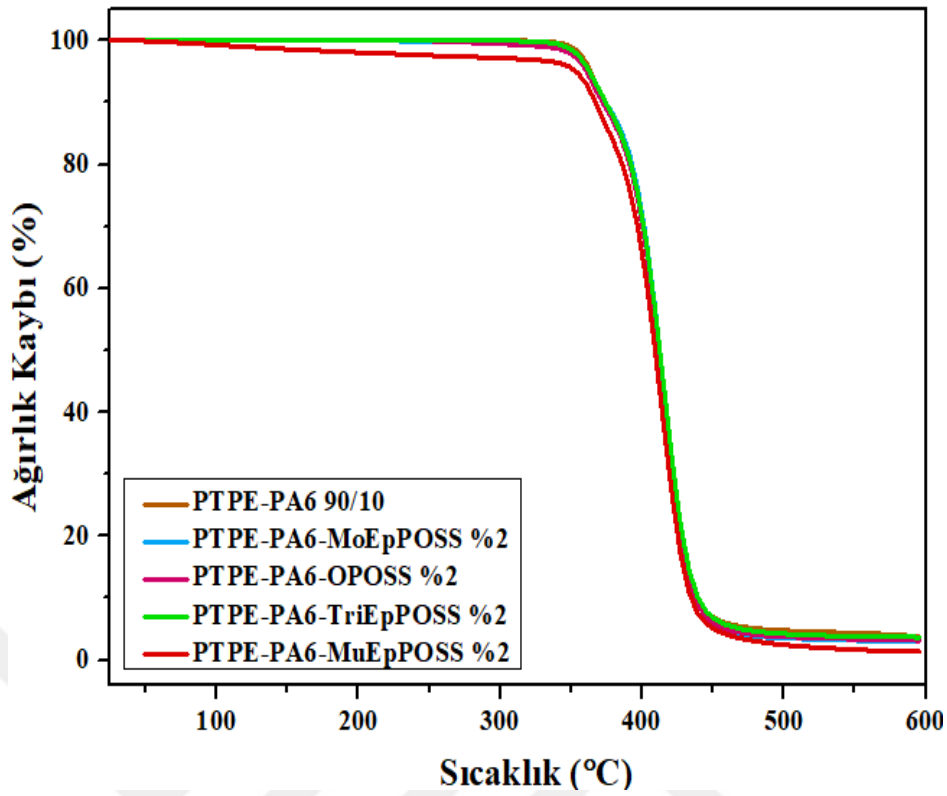
Genel bir yorum yapılacak olursa POSS moleküllerinin PTPE/PA6 karışımlarının ısıl kararlılığını olumlu ya da olumsuz yönde etkilemediği gözlemlenmiştir.



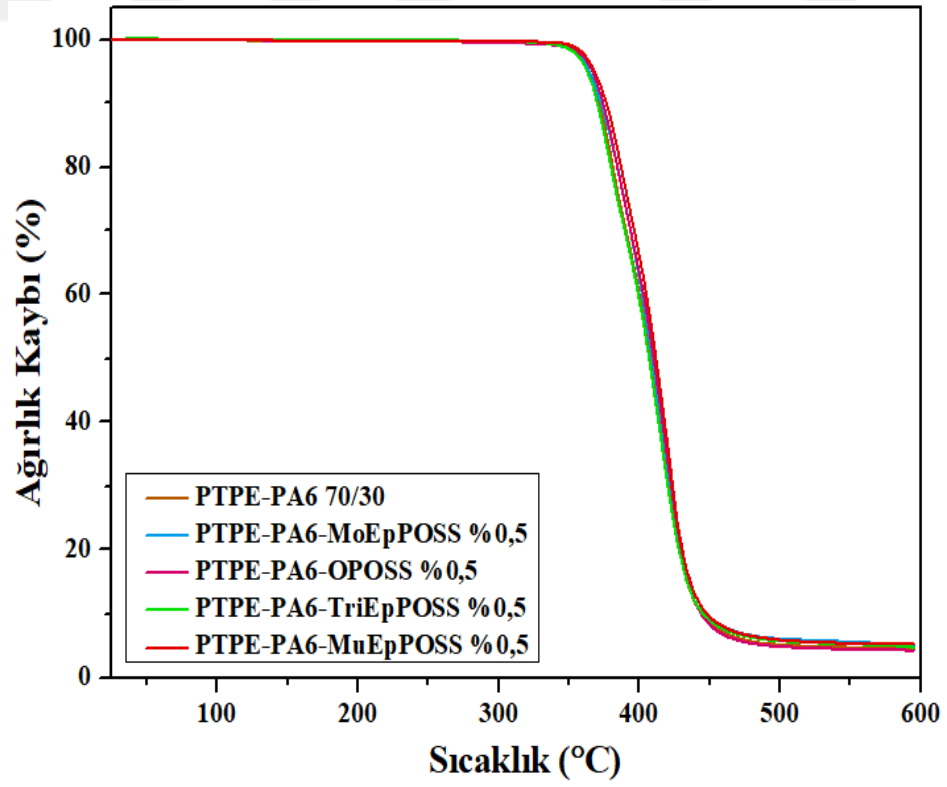
Şekil 4.49. Saf PTPE ve saf PA6'nın TGA eğrisi



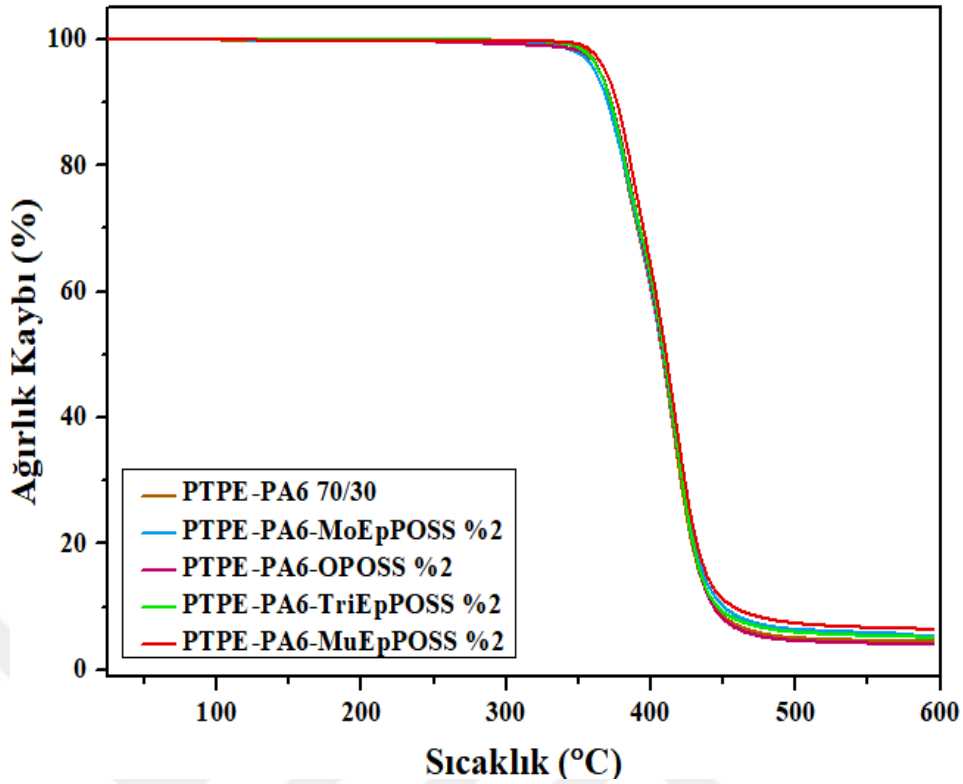
Şekil 4.50. 90/10 PTPE/PA6 ve kütlece %0,5 oranında POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının TGA eğrileri



Şekil 4.51. 90/10 PTPE/PA6 ve kütlece %2 oranında POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının TGA eğrileri



Şekil 4.52. 70/30 PTPE/PA6 ve kütlece %0,5 oranında POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının TGA eğrileri



Şekil 4.53. 70/30 PTPE/PA6 ve kütlece %2 oranında POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının TGA eğrileri

Tablo 4.6. Saf PTPE, saf PA6 ve POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının TGA sonuçları

Malzeme	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)	$T_{d,max}$ (°C)	Kül Miktarı (%)
PTPE	366,39	377,30	408,33	2,24
PA6	398,27	414,20	456,56	1,10
90/10 PTPE/PA6	363,46	373,94	414,20	3,75
PTPE–PA6–0,5MoEpPOSS	363,04	373,52	414,20	3,26
PTPE–PA6–0,5OPOSS	363,46	373,10	415,04	2,41
PTPE–PA6–0,5TriEpPOSS	364,30	376,88	415,04	4,15
PTPE–PA6–0,5MuEpPOSS	363,88	375,20	414,62	3,98
PTPE–PA6–2MoEpPOSS	361,36	374,36	415,04	3,03
PTPE–PA6–2OPOSS	360,94	371,85	414,62	3,16
PTPE–PA6–2TriEpPOSS	362,62	374,36	414,62	3,64
PTPE–PA6–2MuEpPOSS	363,39	376,81	415,95	4,34

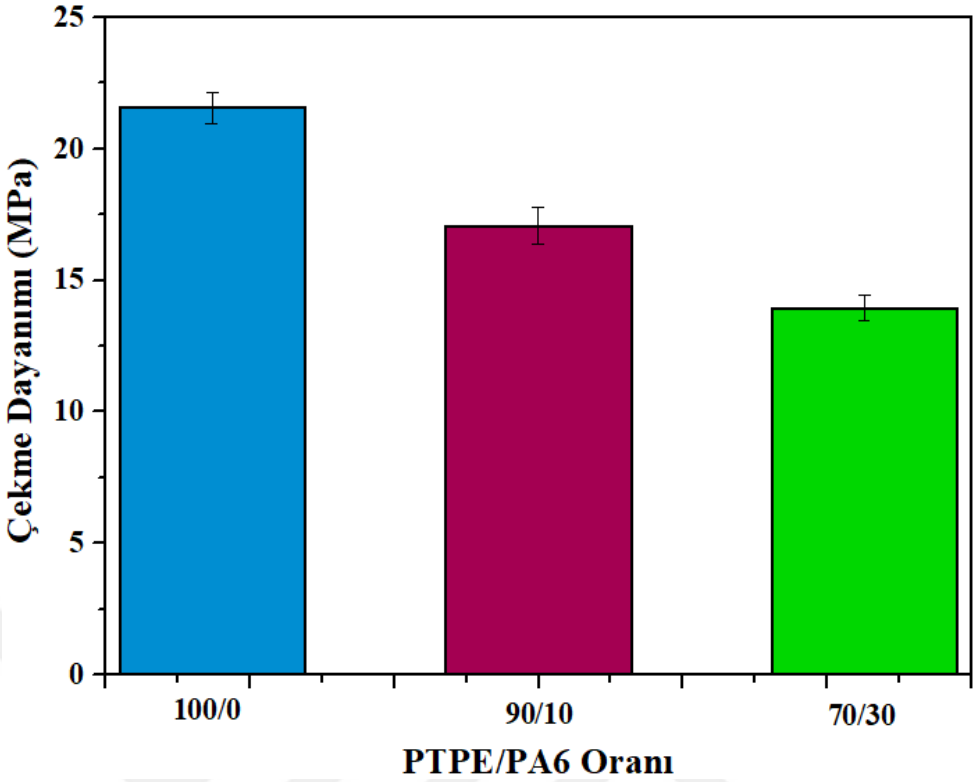
Tablo 4.7. Saf PTPE, saf PA6 ve POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının TGA sonuçları

Malzeme	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)	$T_{d,max}$ (°C)	Kül Miktarı (%)
PTPE	366,39	377,30	408,33	2,24
PA6	398,27	414,20	456,56	1,10
70/30 PTPE/PA6	364,72	371,85	414,20	4,58
PTPE–PA6–0,5MoEpPOSS	364,30	372,68	414,62	4,82
PTPE–PA6–0,5OPOSS	366,39	374,36	417,14	4,26
PTPE–PA6–0,5TriEpPOSS	363,04	370,17	413,37	4,71
PTPE–PA6–0,5MuEpPOSS	368,07	376,88	418,40	5,22
PTPE–PA6–2MoEpPOSS	361,36	369,75	414,20	5,32
PTPE–PA6–2OPOSS	364,72	372,68	415,46	4,10
PTPE–PA6–2TriEpPOSS	364,30	372,26	415,04	5,24
PTPE–PA6–2MuEpPOSS	365,97	376,46	415,04	6,55

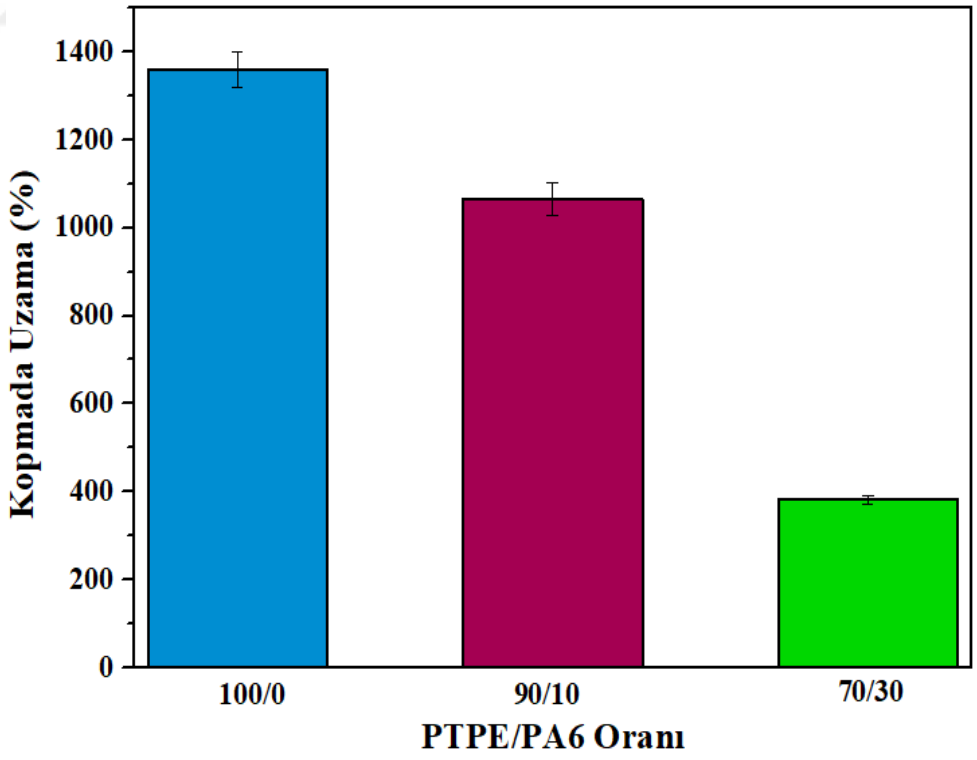
4.8. Çekme Testi Sonuçları

90/10 PTPE/PA6, 70/30 PTPE/PA6 ve POSS türüne ve konsantrasyonuna bağlı olarak PTPE/PA6 karışımlarının mekanik özellikleri çekme testleri ile belirlenmiştir. Çekme testi sonucu elde edilen gerilme – gerinim grafiklerinden elde edilen mekanik özellikler Tablo 4.8'de özetlenmiştir.

Şekil 4.54'den görüleceği üzere, saf PTPE'nin ~22 MPa olan çekme dayanımı değeri %10 PA6 ilavesi ile birlikte 17 MPa'ya düşmüştür. Ayrıca, Tablo 4.8'den görüleceği üzere her ne kadar saf PA6'nın çekme dayanımı değeri (~63,2 MPa) saf PTPE'den yüksek olsa da PA6 oranının kütlece %10'dan %30'a arttırılması ile birlikte PTPE'nin çekme dayanımında meydana gelen azalış devam etmiştir. PTPE ve PA6 yapıları gereği karışamayan (immiscible) polimerlerdir. Karıştırıldıklarında zayıf arayüzey etkileşimi sergilemektedirler. Dolayısıyla, PTPE/PA6 karışımlarının saf PTPE ile kıyaslandığında daha düşük çekme dayanımı değerleri sergilemeleri fazlar arası etkileşimin zayıf olmasından kaynaklanmaktadır (Li vd., 2009).



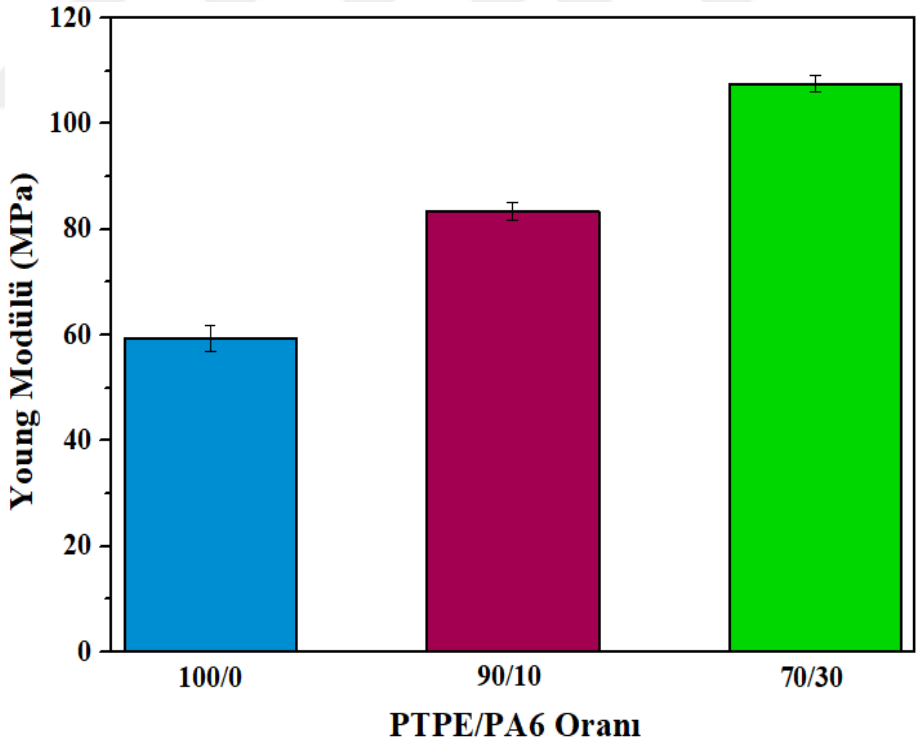
Şekil 4.54. Saf PTPE ve farklı oranlarda PA6 içeren PTPE/PA6 karışımlarının çekme dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.55. Saf PTPE ve farklı oranlarda PA6 içeren PTPE/PA6 karışımlarının kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler

Çekme dayanımı değerlerine benzer şekilde, saf PTPE'ye PA6 ilavesi ile birlikte kopmada uzama değerlerinde de azalan bir trend elde edilmiştir (Şekil 4.55). Termodinamik olarak karışamaz karakterdeki PTPE ve PA6 arasındaki arayüzey yapışmasının zayıf olması daha düşük kopmada uzama değerlerinin elde edilmesine neden olmuştur.

Şekil 4.56'da ise PA6 yükleme oranına bağlı olarak PTPE'nin Young modülünde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Young modülü malzemenin sertliğinin bir göstergesidir. PTPE elastik yapısı nedeniyle düşük Young modülü değerine sahiptir. Bununla birlikte, PTPE/PA6 karışımlarının saf PTPE'den daha yüksek Young modülü değerleri sergilediği gözlemlenmiştir. Bu artış, karışım içerisindeki PA6 miktarının artmasıyla birlikte artış göstermiştir. PTPE/PA6 karışımlarının saf PTPE ile kıyaslandığında daha yüksek modül değerlerine sahip olması PTPE'den kayda değer derecede daha yüksek bir Young modülü değerine (1825 MPa) sahip olan PA6 ile harmanlamansından kaynaklanmıştır.



Şekil 4.56. Saf PTPE ve farklı oranlarda PA6 içeren PTPE/PA6 karışımlarının Young modülünde meydana gelen değişimler

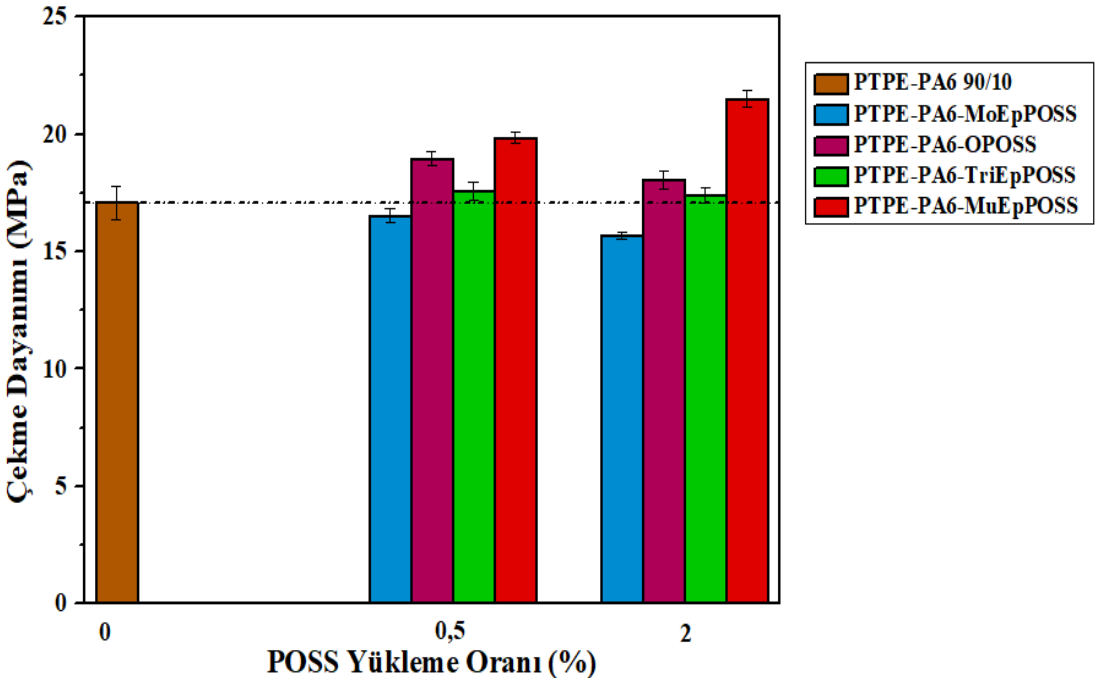
90/10 PTPE/PA6, 70/30 PTPE/PA6 ve kütlece %0,5 ve %2 POSS içeren PTPE/PA6 karışımlarının çekme dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler sırasıyla Şekil 4.57 ve Şekil 4.58'de gösterilmiştir.

Partikül takviyeli kompozit malzemelerin mekanik özellikleri, bileşenler arasındaki arayüzey etkileşimine, partikülün geometrisine, matris içerisindeki miktarına ve partikülün tanecik büyüklüğüne bağlıdır (Fu vd., 2008). Aynı zamanda, biribirleriyle uyumsuz olan polimer karışımlarında mekanik özellikler faz morfolojisiyle yakından ilişkilidir (Li vd., 2009). Ayrıca, partiküller matrise iyi bir şekilde tutunduğunda, uygulanan gerilim matristen partiküllere aktarılmakta ve bu da malzemenin dayanımında artışa sebep olmaktadır (Hsueh, 1987; Reynaud vd., 2001; Czarnecka–Komorowska ve Sterzynski, 2018). Şekil 4.57 ve Şekil 4.58'den görüleceği üzere PTPE/PA6 karışım oranından bağımsız olarak PTPE/PA6 karışımlarına MoEpPOSS ilavesi ile birlikte PTPE/PA6 karışımlarının çekme dayanımı değerleri azalmıştır. Ayrıca, bu azalış artan MoEpPOSS miktarı ile devam etmiştir. Bu durum, dikey kuvvet analiz sonuçlarında da tartışıldığı üzere MoEpPOSS'un PTPE/PA6 karışımı için bir plastikleştirici gibi davranmasından ve ayrıca matris yüzeyine göçe ederek zayıf bir arayüzey etkileşimi sergilemesinden kaynaklanmıştır.

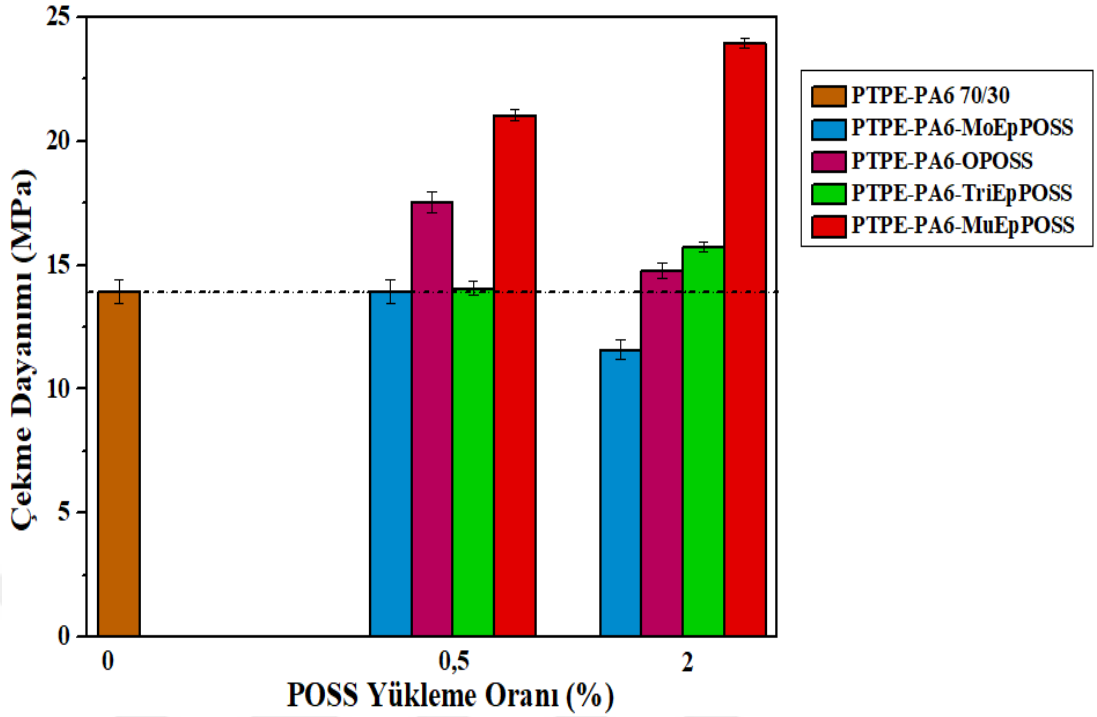
PTPE/PA6 harmanlarının çekme dayanımı değerlerindeki en belirgin değişim MuEpPOSS varlığında elde edilmiştir. Hem 90/10 hem de 70/30 PTPE/PA6 karışımında artan MuEpPOSS yükleme oranı ile birlikte çekme dayanımı değerleri de kayda değer bir şekilde artış göstermiştir. Özellikle bu artış 70/30 PTPE/PA6 karışımına MuEpPOSS eklenmesiyle çok daha belirgin bir hale gelmiştir. 70/30 PTPE/PA6 karışımının 13,9 MPa olan çekme dayanımı değeri %2 MuEpPOSS ilavesi ile birlikte yaklaşık %72 artarak 23,9 MPa'ya yükselmiştir. Bu durum, SEM analiz sonuçlarında da tartışıldığı üzere MuEpPOSS varlığında dağılan faz olan PA6'nın matris içinde ortalama tanecik boyutunun azalması ve neticesinde fazlar arası arayüzey yapışmasının artmasından kaynaklanmıştır. FTIR analiz sonuçlarında da tartışıldığı üzere, MuEpPOSS'un polimer karışımını oluşturan bileşenlerin uç gruplarıyla muhtemel reaksiyonları sonrası arafazda oluşan aşı ve/veya blok kopolimerler sayesinde PTPE ve PA6 arasındaki stres transferini arttırmıştır (Fernandez vd., 2016; Kausar, 2017). Ayrıca, MoEpPOSS'da olduğu gibi matrise zayıf bir şekilde turunmuş

ve yapışma eksikliği olan nanoparçacıklar malzemenin çekme dayanımında azalışa sebebiyet vermektedirler (Zhao vd., 2010).

OPOSS ve TriEpPOSS varlığında her ne kadar PTPE/PA6 karışımlarına kıyasla benzer ya da daha yüksek çekme dayanımı değerleri elde edilse de bu durum PTPE sürekli fazındaki PA6 konsantrasyonu ve POSS konsantrasyonuna bağlı olarak değişim göstermiştir. OPOSS'un düşük yükleme oranındakinin aksine TriEpPOSS'un yüksek yükleme oranlarında PTPE/PA6 karışımlarında daha yüksek çekme dayanımı değerleri elde edilmiştir. Her ne kadar OPOSS SEM analiz sonuçlarında da tartışıldığı üzere her iki yükleme oranında da bileşenler arasındaki faz morfolojisini iyileştirse de PTPE/PA6 karışımlarında konsantrasyonunun artmasıyla birlikte olası nispi topaklanmalar nedeniyle çekme dayanımını %2 yükleme oranında nispeten düşürdüğü düşünülmektedir. Bununla birlikte, TriEpPOSS varlığında en yüksek çekme dayanımı değeri ise 70/30 PTPE/PA6 karışımına kütlece %2 oranında TriEpPOSS eklendiğinde elde edilmiştir. Bu durum, FTIR analiz sonuçlarında da ifade edildiği üzere PA6 ile reaksiyon verme eğilimi daha yüksek olan TriEpPOSS'un PTPE sürekli fazında artan PA6 yükleme oranı ile birlikte PA6 ile olan etkileşiminin artmasından kaynaklanmıştır. Böylece, dağılan fazın ortalama tanecik boyutu azalmış ve fazlar arası etkileşim artmıştır. Bu bulgular SEM analiz sonuçları ile örtüşmektedir.



Şekil 4.57. POSS türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının çekme dayanımında meydana gelen değişimler

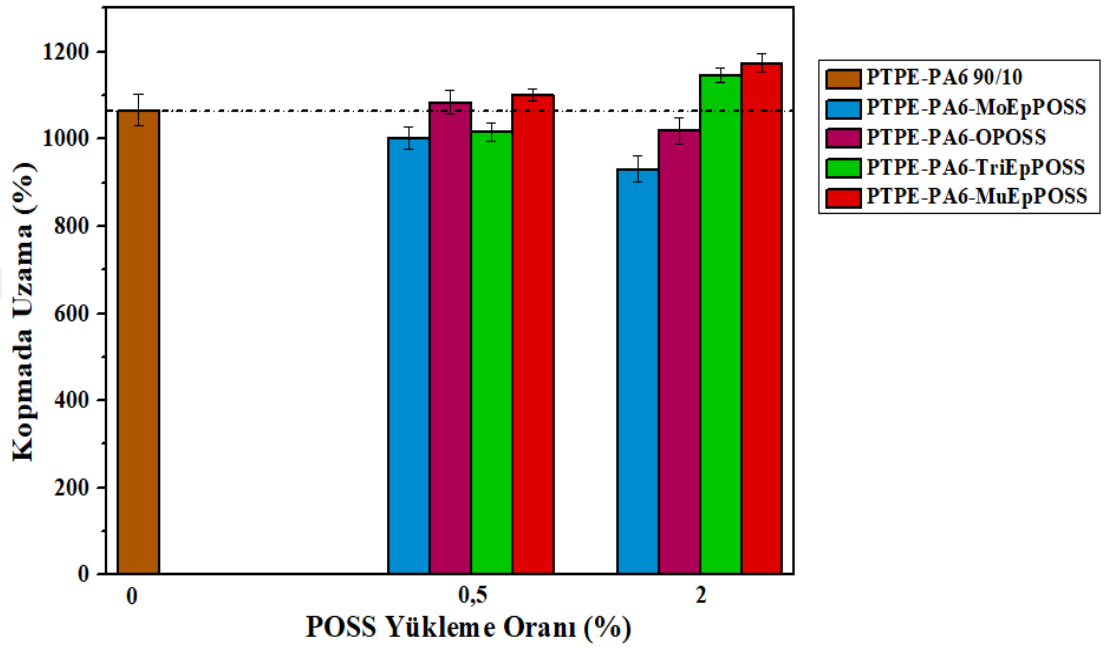


Şekil 4.58. POSS türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının çekme dayanımında meydana gelen değişimler

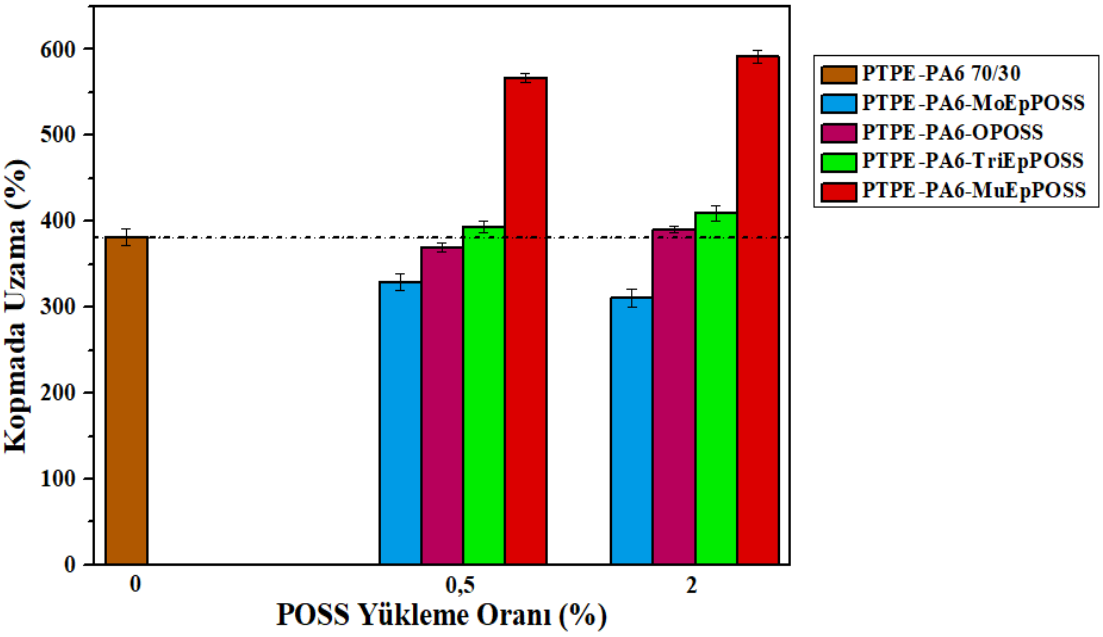
90/10 PTPE/PA6, 70/30 PTPE/PA6 ve kütlece %0,5 ve %2 POSS içeren PTPE/PA6 karışımlarının kopmada yüzde uzama değerlerinde meydana gelen değişimler sırasıyla Şekil 4.59 ve Şekil 4.60'da gösterilmiştir.

Karışım morfolojisi ve arayüzey yapışması hakkında bilgi veren en önemli mekanik özelliklerin başında kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler ele alınmaktadır. Polimer karışımlarında bileşenler arasındaki arayüzey yapışmasının iyileştirilmesi ve daha kararlı bir faz morfolojisi elde edilmesi daha yüksek kopmada uzama değerlerinin elde edilmesi ile sonuçlanmaktadır (Laoutid vd., 2013). Şekil 4.59 ve Şekil 4.60'dan görüleceği üzere, 70/30 ve 90/10 PTPE/PA6 karışımlarında MuEpPOSS'un tüm yükleme oranlarında ve TriEpPOSS'un ise özellikle %2 yükleme oranında fazlar arası yapışmayı arttırması ve polimer karışımını oluşturan bileşenlerin reaktif gruplarıyla epoksi grupları üzerinden gerçekleştirdikleri reaksiyonlar neticesinde nihai yapının molekül ağırlığını arttırmaları PTPE/PA6 karışımlarının kopmada uzama değerlerinde iyileşmelere neden olmuştur. Bir başka ifadeyle, TriEpPOSS ve MuEpPOSS nanoparçacıklarının arayüzeyde konumlanması ve bu sayede de polimer karışımını oluşturan fazlarının arayüzey gerilimini düşürmesi kopmada uzama değerlerini olumlu yönde etkilemiştir (Jeziórska vd., 2011). Kopmada

yüzde uzama değerleri dikkate alındığında, MuEpPOSS ve TriEpPOSS'u ise OPOSS içeren harmanların izlediği tespit edilmiştir. Daha öncede ifade edildiği gibi, MoEpPOSS'un bileşenler ile uyumlu bir yapı sergilememesi etkin stres transferini engellemiş ve matris içinde zayıf noktalar oluşturarak matrisin erken deforme olmasına neden olmuştur.



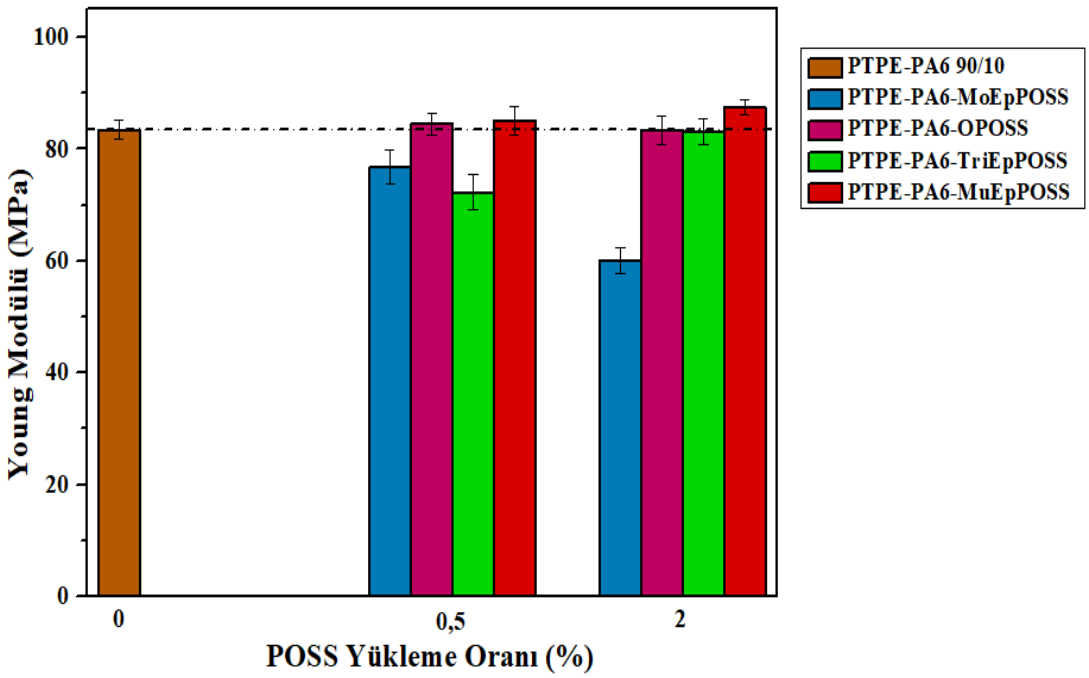
Şekil 4.59. POSS türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının kopmada yüze uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



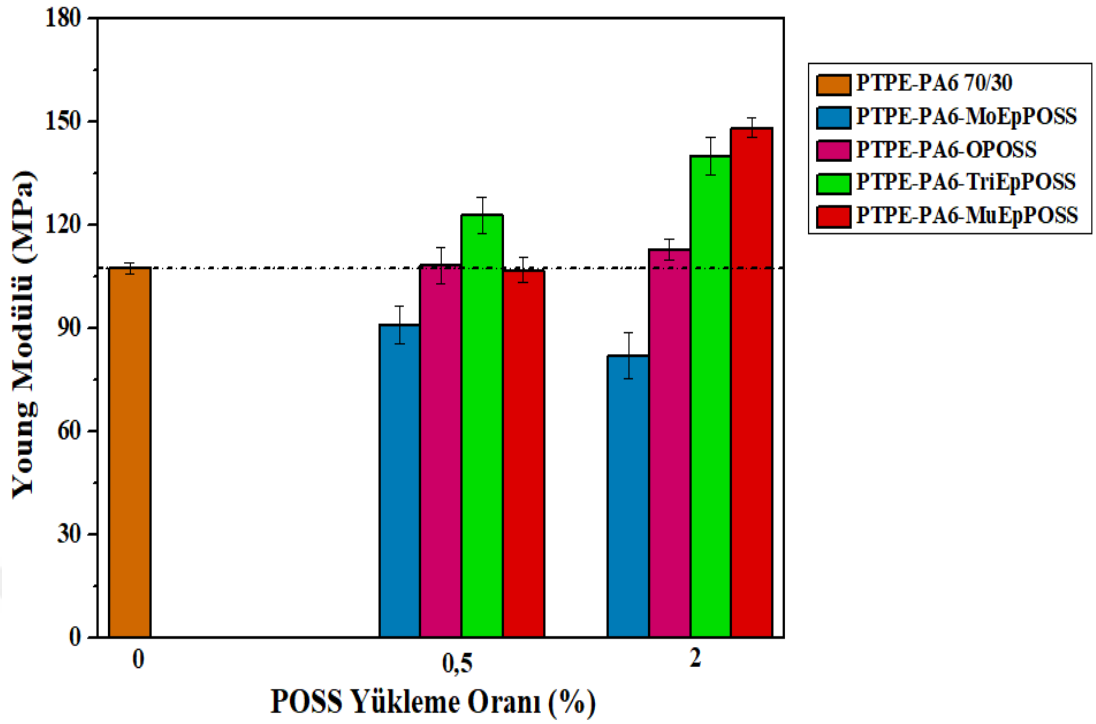
Şekil 4.60. POSS türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının kopmada yüze uzama değerlerinde meydana gelen değişimler

90/10 PTPE/PA6, 70/30 PTPE/PA6 ve kütlece %0,5 ve %2 POSS içeren PTPE/PA6 karışımlarının Young Modülü değerlerinde meydana gelen değişimler sırasıyla Şekil 4.61 ve Şekil 4.62'de gösterilmiştir.

Şekil 4.61 ve Şekil 4.62'den görüleceği üzere, MoEpPOSS'un PTPE/PA6 karışımları için plastikleştirici etkisi belirgin bir şekilde azalan Young modülü değerlerinden de gözlemlenebilmektedir. Ayrıca, MoEpPOSS'un matris yüzeyine göçü ve matris içerisinde olası topaklanmaları modül değerlerinin azalmasına neden olmuştur (Fernandez vd., 2016; Andrade vd., 2015). OPOSS, TriEpPOSS ve MuEpPOSS'un 90/10 PTPE/PA6 karışımına eklenmesi sonucu Young modülü değerlerinde belirgin bir değişim tespit edilememiştir. Literatürde de ifade edildiği gibi polimer karışımlarında bileşenlerin uyumluluğunu arttırmak için gerekli miktarda uyumlaştırıcı kullanılmalıdır (Evstatiev vd., 1998; Zhang vd., 2019). 90/10 PTPE/PA6 karışımlarında POSS konsantrasyonun yeterli seviyede olmama ihtimali de yüksek modül değerlerinin elde edilememesine neden olmuş olabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte, özellikle TriEpPOSS ve MuEpPOSS'un 70/30 PTPE/PA6 karışımına eklendiğinde elde edilen yüksek Young Modülü değerlerinin artan molekül ağırlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.61. POSS türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.62. POSS türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler

Tablo 4.8. Saf PTPE, saf PA6, 90/10 PTPE/PA6 ve POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının mekanik özellikleri

Malzeme	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Young Modülü (MPa)
PA6	63,2±0,3	284,3±13,9	1825,2±81,1
PTPE	21,5±0,6	1359,7±40,4	59,4±2,4
90/10 PTPE/PA6	17,1±0,7	1065,6±41,2	83,4±1,7
PTPE–PA6–0,5MoEpPOSS	16,5±0,3	1002,5±25,2	76,9±2,9
PTPE–PA6–0,5OPOSS	18,9±0,3	1084,9±27,5	84,5±1,9
PTPE–PA6–0,5TriEpPOSS	17,6±0,4	1015,8±21,1	72,3±3,1
PTPE–PA6–0,5MuEpPOSS	19,9±0,2	1100,9±14,4	85,0±2,5
PTPE–PA6–2MoEpPOSS	15,7±0,1	931,5±29,5	60,1±2,4
PTPE–PA6–2OPOSS	18,1±0,4	1019,5±29,8	83,4±2,5
PTPE–PA6–2TriEpPOSS	17,4±0,4	1145,6±16,4	83,0±2,3
PTPE–PA6–2MuEpPOSS	21,5±0,3	1175,0±19,7	87,4±1,4

Tablo 4.8 (Devam). Saf PTPE, saf PA6, 70/30 PTPE/PA6 ve POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının mekanik özellikleri

Malzeme	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Young Modülü (MPa)
PA6	63,2±0,3	284,3±13,9	1825,2±81,1
PTPE	21,5±0,6	1359,7±40,4	59,4±2,4
70/30 PTPE/PA6	13,9±0,5	381,6±9,8	107,5±1,5
PTPE–PA6–0,5MoEpPOSS	13,9±0,5	329,3±9,9	90,8±5,5
PTPE–PA6–0,5OPOSS	17,5±0,4	369,5±5,6	108,2±5,3
PTPE–PA6–0,5TriEpPOSS	14,1±0,3	393,3±6,4	122,9±5,2
PTPE–PA6–0,5MuEpPOSS	21,0±0,2	566,9±4,7	106,9±3,5
PTPE–PA6–2MoEpPOSS	11,6±0,4	310,8±10,0	81,9±6,7
PTPE–PA6–2OPOSS	14,8±0,3	390,2±3,7	112,8±3,0
PTPE–PA6–2TriEpPOSS	15,7±0,2	409,4±8,7	140,0±5,3
PTPE–PA6–2MuEpPOSS	23,9±0,2	591,7±7,3	148,3±2,9

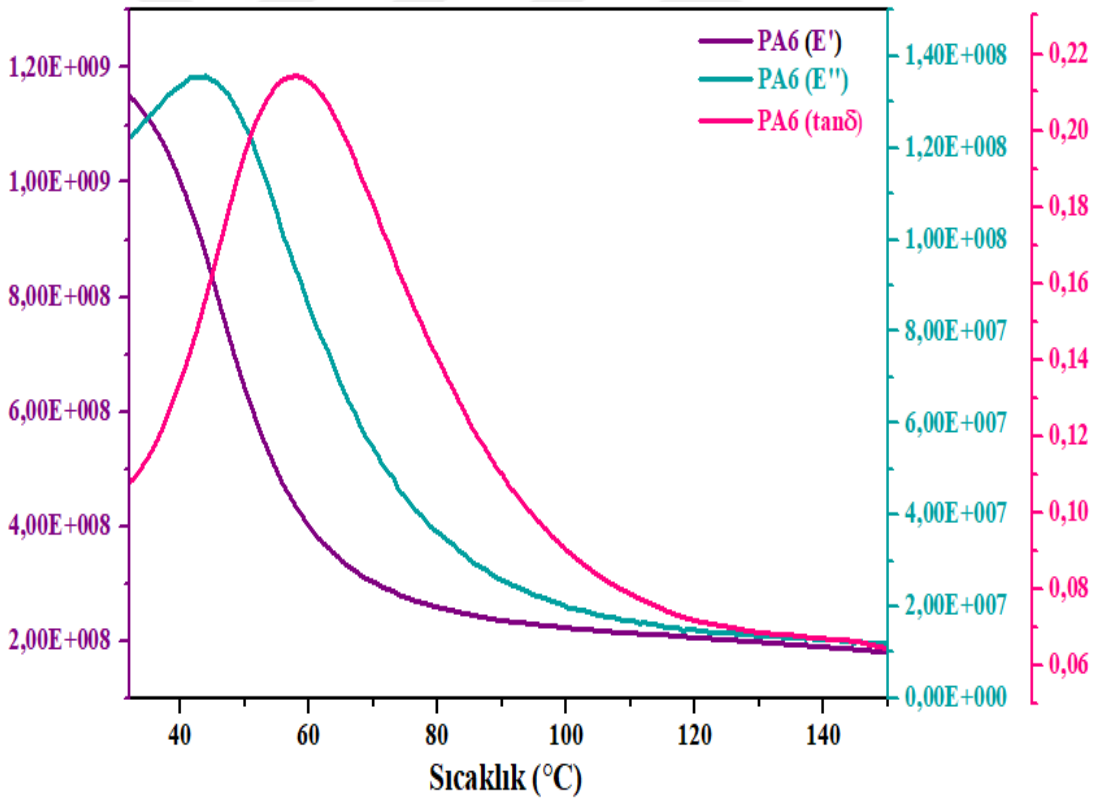
4.9. Izod Darbe Dayanımı Testi Sonuçları

Izod darbe dayanımına maruz bırakılan ve PTPE içeren hiçbir test örneği kırılmadığı için herhangi bir sayısal veri paylaşılamamıştır. PA6 nispeten yüksek bir camsı geçiş sıcaklığına (~47°C) sahiptir. Bu sebeple, saf PA6 için ~18,1 kj/m^2 değerine sahip düşük bir darbe dayanımı elde edilmiştir. Saf PTPE ise elastomerik yapısı sebebiyle düşük bir camsı geçiş sıcaklığına (~–55°C) sahiptir ve bu malzemeye yüksek elastikiyet ve yüksek tokluk kazandırmaktadır. Bu nedenle, yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan tüm örneklerde sürekli faz PTPE olduğundan kırılma davranışı gözlemlenmemiştir. Bir başka ifadeyle hazırlanan örneklerin tamamı yüksek darbe tokluğu sergilemiştir. Bu sebeple örneklerden elde edilen SEM görüntüleri, örneklerin Izod darbe test çubuklarının kriyojenik olarak kırılmasından sonra kırılan yüzeylerden alınmıştır.

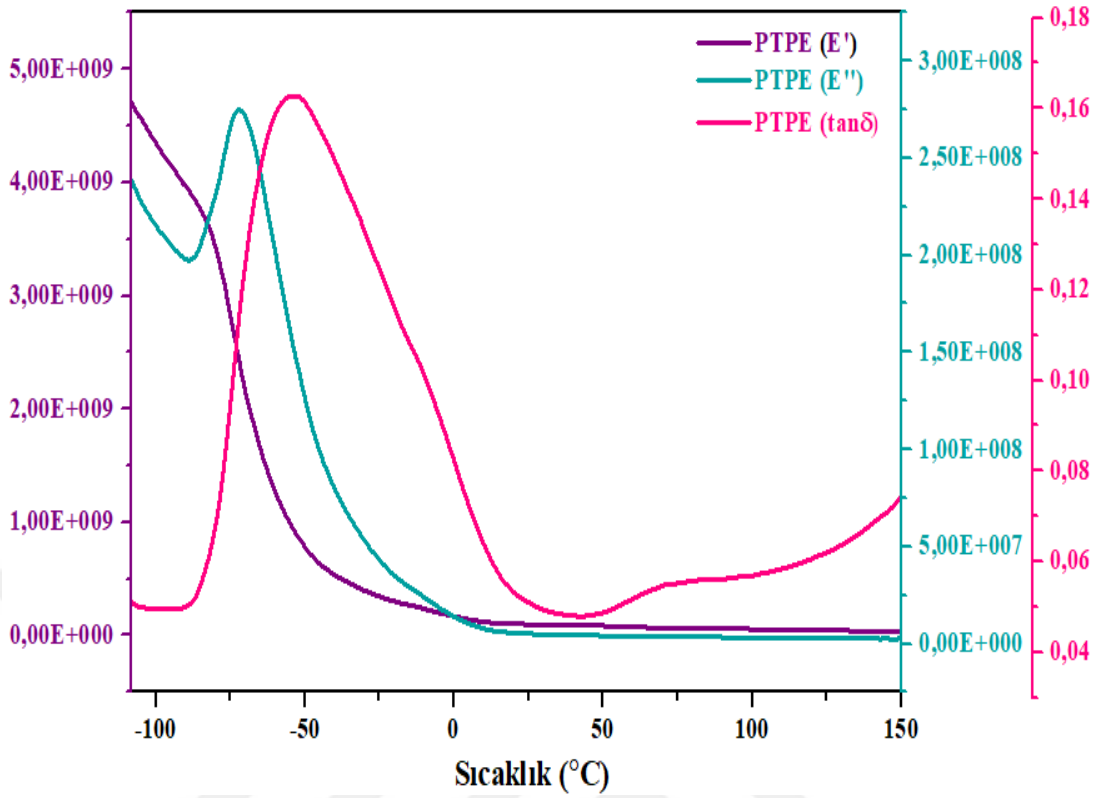
4.10. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Testi Sonuçları

POSS içeren ve içermeyen 90/10 ve 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının depo modülü (E'), ve kayıp faktör (tan δ) gibi termo–mekanik özellikleri DMA testi ile belirlenmiştir.

Saf PTPE ve saf PA6'nın sıcaklığa bağlı olarak kayıp faktör (tanδ), depo modülü (E') ve kayıp modül (E'') değerlerindeki değişimler Şekil 4.63 ve Şekil 4.64'de gösterilmektedir. DMA analizi sonucunda elde edilen tanδ eğrilerinin pik noktaları örneklerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerlerini vermektedir (Chatterjee vd., 2016). Şekil 4.63'den görüleceği üzere saf PA6'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerinin 57,7°C olduğu görülmektedir. PTPE'nin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değeri ise –54,33°C olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.64). Şekil 4.63 ve Şekil 4.64'den görüleceği üzere hem PA6'nın hem de PTPE'nin depo modülü değerinin kayıp modül değerinden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.63. Saf PA6'ya ait depo modülü (E'), kayıp modülü (E'') ve kayıp faktör (tanδ) değerlerinin sıcaklıkla değişimi



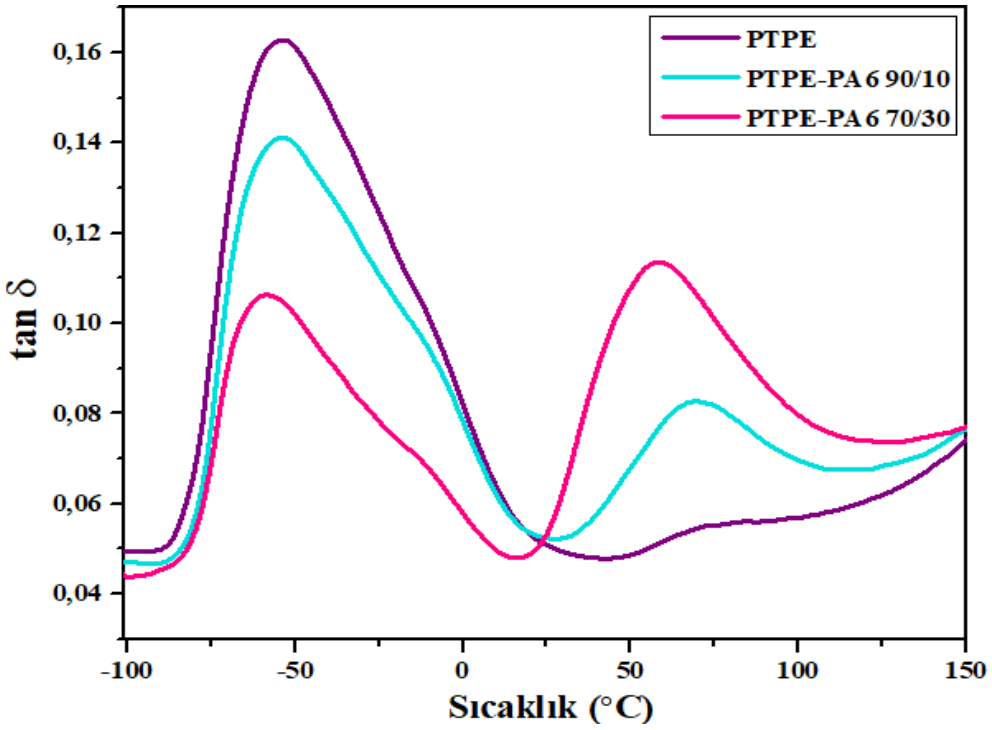
Şekil 4.64. Saf PTPE'ye ait depo modülü (E'), kayıp modülü (E'') ve kayıp faktör (tanδ) değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Farklı oranlarda harmanlanan PTPE/PA6 karışımlarının sıcaklığa bağlı olarak kayıp faktör (tanδ) ve depo modülü (E') değerlerindeki değişimler Şekil 4.65 ve Şekil 4.66'da gösterilmektedir.

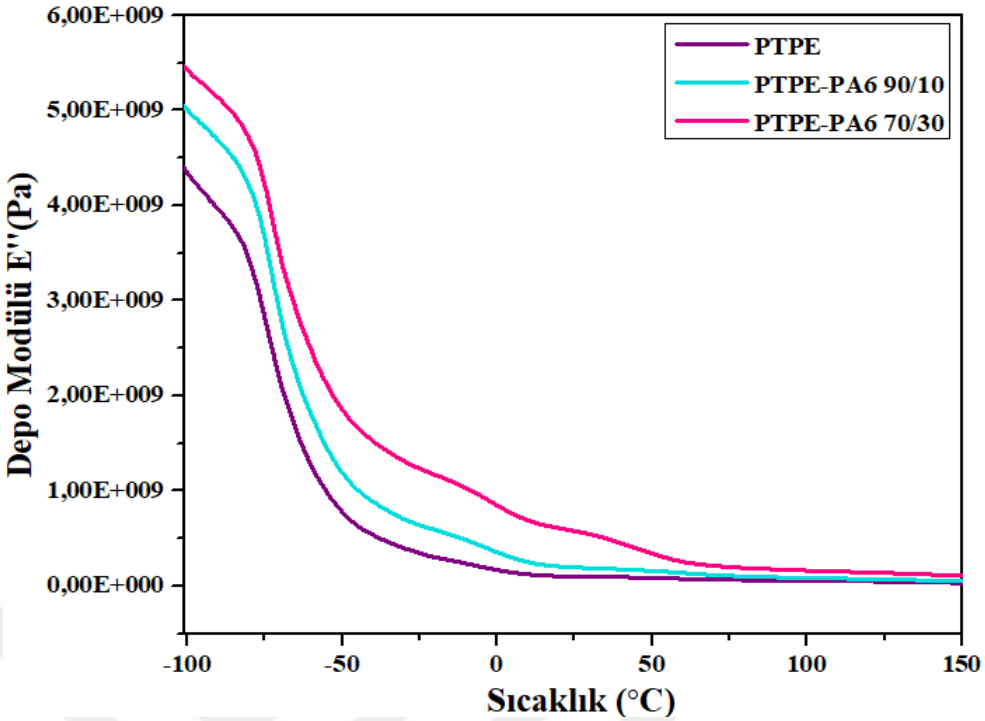
DMA eğrisinden elde edilen tanδ pik noktalarından örneklerin camsı geçiş sıcaklık (T_g) değerleri belirlenmiştir. Ayrıca kayıp faktör (tanδ) piklerinin pozisyonundaki ve büyüklüğündeki değişiklikler, faz yapılarının durumunu ve polimer karışımlarındaki karşılıklı etkileşimlerin boyutunu karakterize etmede faydalı bilgiler sağlamaktadır (Haponiuk, 1995). Şekil 4.65'den görüleceği üzere PTPE/PA6 karışım oranından bağımsız olarak PTPE/PA6 karışımlarında iki farklı T_g değerinin gözlemlenmesi polimer karışımını oluşturan PTPE ve PA6'nın faz ayrımı sergilediğinin net bir göstergesidir. Bununla birlikte, PTPE'ye %10 oranında PA6 eklenmesiyle birlikte PTPE sürekli fazının tanδ pik yüksekliğinin azaldığı ve bu azalmann PA6 yükleme oranının artışıyla birlikte devam ettiği görülmektedir. Bu durum PTPE'ye PA6 eklenmesiyle birlikte PTPE'nin depo modülündeki artışın bir göstergesidir. Şekil 4.66'da da PTPE'ye PA6 eklenmesiyle birlikte PTPE'nin depo modülünün arttığı

görülmektedir. Ayrıca, PTPE/PA6 karışımlarında PA6'nın yükleme oranının artmasıyla birlikte PTPE fazına ait olan tanδ pik genliğinin de azaldığı görülmektedir. Tanδ pik genliğindeki bu azalma, PTPE'nin gevşeme sıcaklığı bölgesinde PA6'nın sönümleme kabiliyetinin zayıf olmasının bir göstergesi olarak düşünülebilir (Doğan vd., 2014).

Depo modülü (E'), test edilen malzemelerin elastik tepkisi ile doğrudan ilişkilidir (Xu vd., 2017). Çok fazlı sistemlerin yapısal durumunda polimerler için camsı geçiş bölgesi boyunca sıcaklık arttıkça, modülde hızlı bir düşüş meydana gelir (Haponiuk, 1995). PTPE/PA6 karışımlarının depo modülü değerlerinin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde ise, saf PTPE, 90/10 PTPE/PA6 ve 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının camsı bölgenin altında yüksek depo modülü değerine sahip olduğu ancak camsı geçiş sıcaklığı bölgesine yaklaştıkça depo modülünde belirgin bir düşüş sergiledikleri tespit edilmiştir. PTPE'ye PA6 ilavesi ile camsı bölgedeki elastik modül değeri PA6 içeriğine bağlı olarak artmaktadır. PA6 ilavesiyle birlikte segmental mobilite azalışı, PTPE'lerin sönümleme etkisinin azalmasına sebebiyet vermiştir. PTPE'lerin sönümleme olgusu, gürültü veya titreşime maruz kalan materyallerin yapımı için mühendislikte yaygın olarak kullanılmaktadır (Djonlagic ve Nikolic, 2011).



Şekil 4.65. Saf PTPE ve PTPE/PA6 karışımlarının kayıp faktör (tanδ) değerlerinin sıcaklıkla değişimi

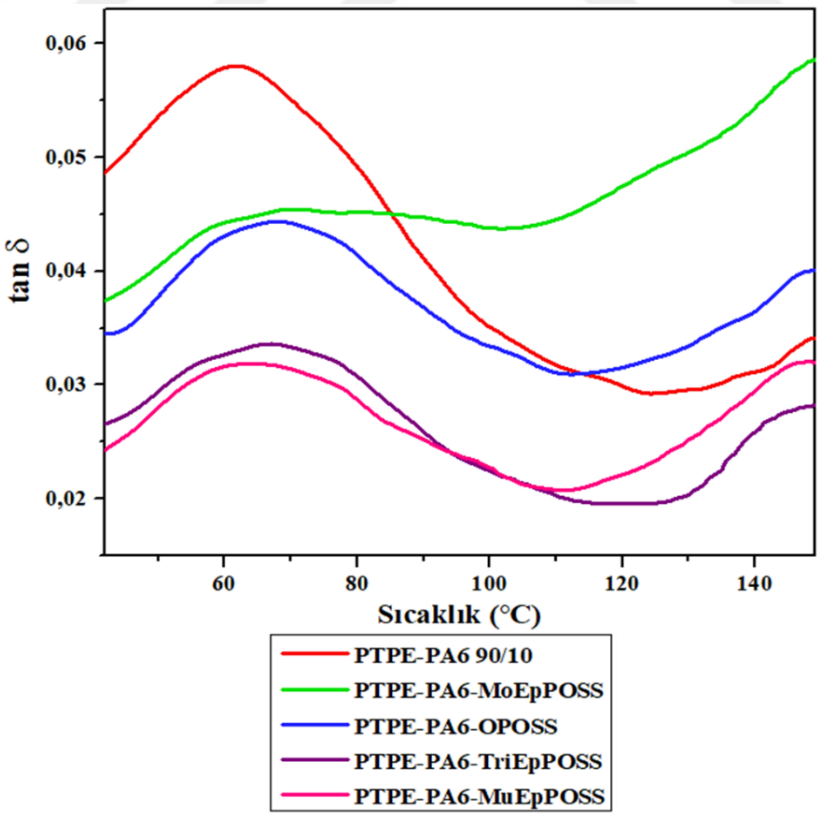


Şekil 4.66. Saf PTPE ve PTPE/PA6 karışımlarının depo modülü (E') değerlerinin sıcaklıkla değişimi

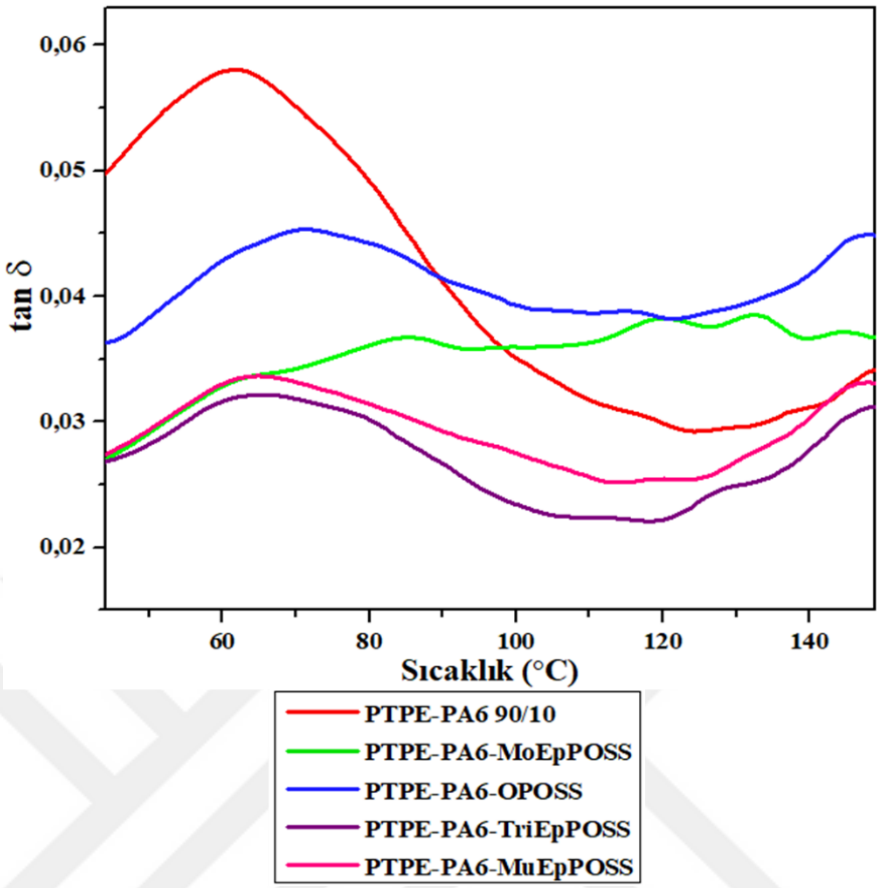
90/10 ve 70/30 oranında PTPE/PA6 karışımlarının ve farklı yükleme oranlarında ve farklı türde POSS içeren PTPE/PA6 karışımlarının sıcaklığa bağlı olarak kayıp faktör (tan δ) değerlerindeki değişimler Şekil 4.67 – Şekil 4.70'de gösterilmektedir.

Şekil 4.67'den görüleceği üzere, 90/10 oranındaki PTPE/PA6 karışımlarında dağılan faz olan PA6'nın T_g değerinin, kütlece %0,5 yükleme oranında POSS türlerinin (MoEpPOSS hariç) ilavesiyle artış sergilemiştir. 90/10 PTPE/PA6 karışımında POSS varlığında PA6 bileşeninin T_g değerindeki bu artış, PTPE/PA6 karışımında POSS – PA6 arasındaki etkileşimden kaynaklı zincir hareketliliğinin sınırlanmasına atfedilebilir (Yazdaninia vd., 2016). Pik yükseklikleri ve pik genişlikleri ise POSS türüne göre değişkenlik göstermektedir. Daha önce de ifade edildiği gibi, piklerin yüksekliğindeki ve genişliğindeki değişiklikler, polimer karışımını oluşturan bileşenlerin faz yapılarının durumunu ve polimer karışımlarındaki karşılıklı etkileşimlerin boyutunu karakterize etmektedir (Haponiuk, 1995). MoEpPOSS hariç OPOSS, TriEpPOSS ve MuEpPOSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının tanδ pik yüksekliklerinin POSS içermeyen 90/10 PTPE/PA6 karışımının tanδ pik yüksekliğinden düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum hem epoksi POSS'ların hem de OPOSS'un birincil ve ikincil etkileşimlerle PA6 ile reaksiyona girerek karışımın

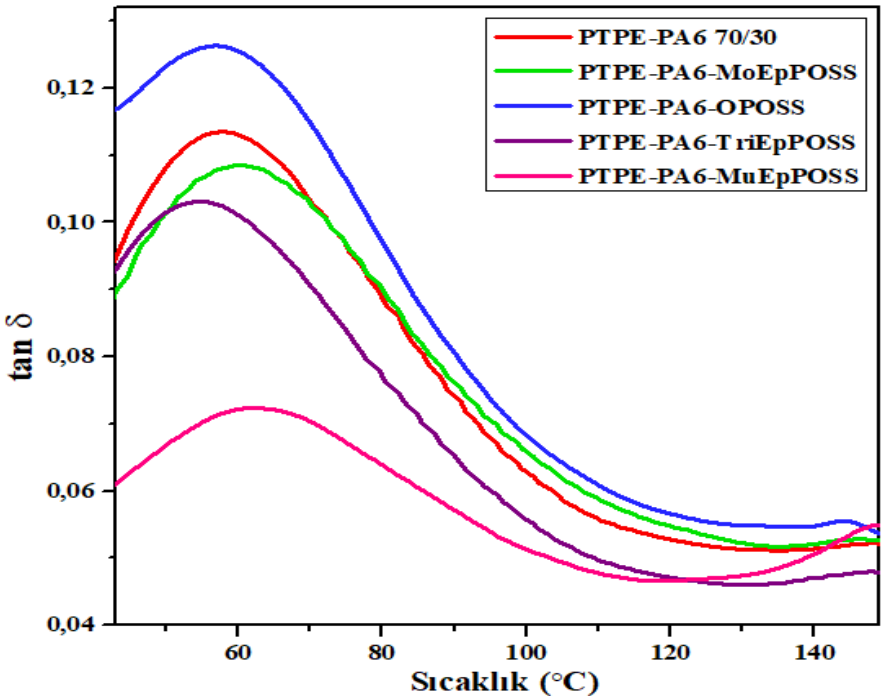
sönümleme kabiliyetini azaltmasından kaynaklanmıştır (Fu vd., 2003; Lai vd., 2009). Literatüre göre, daha düşük tanδ pik büyüklüğünün daha iyi arayüzey yapışması sağladığı ifade edilmektedir (Yemisci ve Aytac, 2017; Mohanty vd., 2006; Guo vd., 2012). En düşük pik yüksekliği sergileyen karışımın PTPE/PA6/MuEpPOSS olduğu görülmektedir. Pik genişliği ise POSS türlerinin ilavesiyle artış göstermiştir. Piklerdeki yayvanlık, karışımlarda gevşemenin farklı moleküler yapılardan dolayı daha geniş bir sıcaklık aralığında devam ettiğinin bir göstergesidir (Doğan vd., 2014; Członka vd., 2019). 90/10 PTPE/PA6 karışımında POSS yükleme oranının kütlece %0,5'den %2'ye arttırılması ile birlikte kayıp faktör grafiklerinde belirgin bir değişim gözlemlenmemiştir. Bununla birlikte, her ne kadar FTIR, reoloji ve SEM analiz sonuçlarından OPOSS ve TriEpPOSS PTPE/PA6 karışımları için etkin birer uyumlaştırıcı oldukları belirlense de POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımları için kayıp faktör grafiklerinden benzer bulgular elde edilmemiştir. Bununla birlikte, 70/30 PTPE/PA6 karışımına kütlece hem %0,5 hem de %2 MuEpPOSS ilavesiyle birlikte tanδ pik genliklerinde meydana gelen azalışlar polimer karışımını oluşturan bileşenler arasındaki arayüzey yapışmasının iyileştirildiğinin bir göstergesi olarak ele alınabilir.



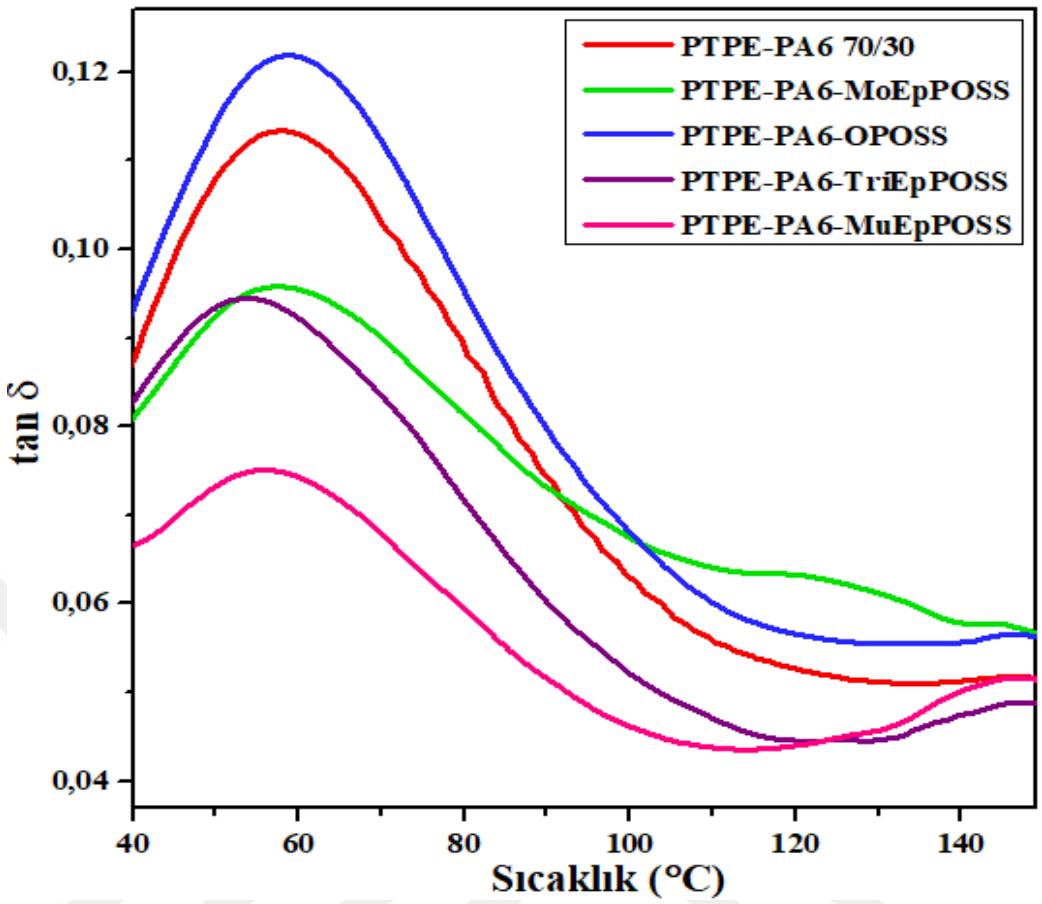
Şekil 4.67. %0,5 yükleme oranında POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının tanδ değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.68. %2 yükleme oranında POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının tanδ değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.69. %0,5 yükleme oranında POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının tanδ değerlerinin sıcaklıkla değişimi

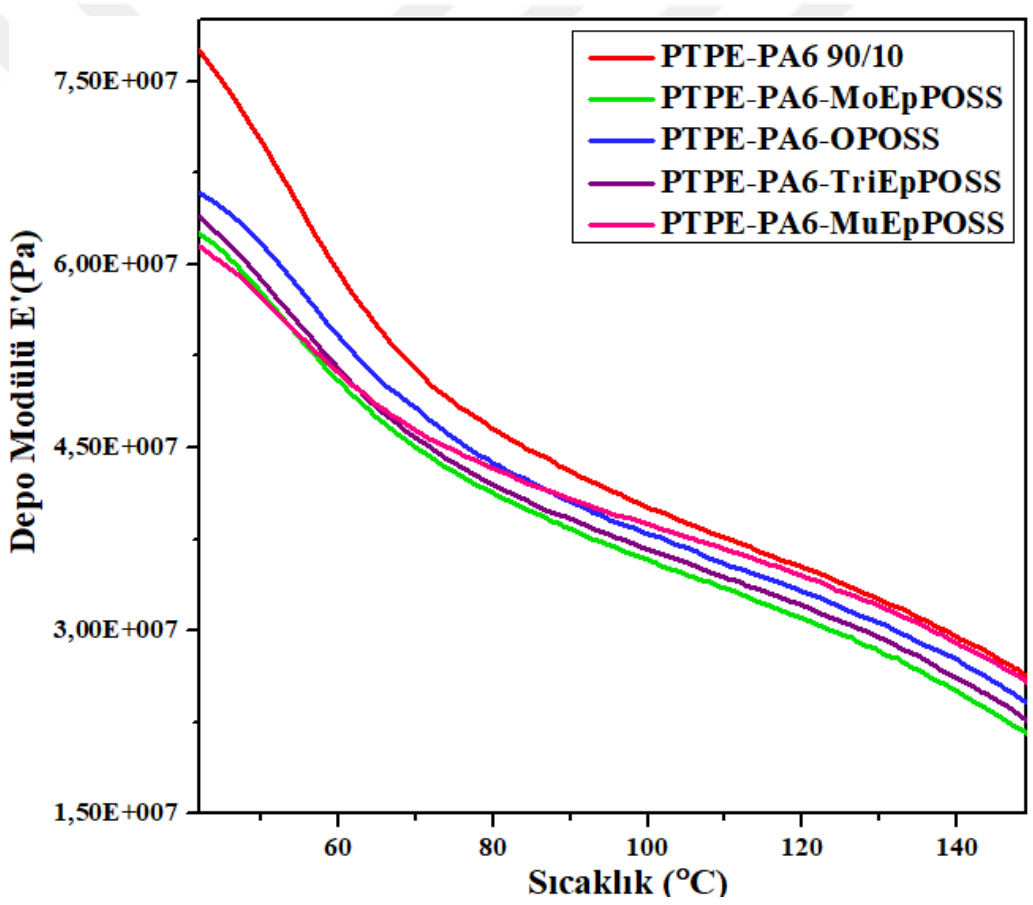


Şekil 4.70. %2 yükleme oranında POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının tanδ değerlerinin sıcaklıkla değişimi

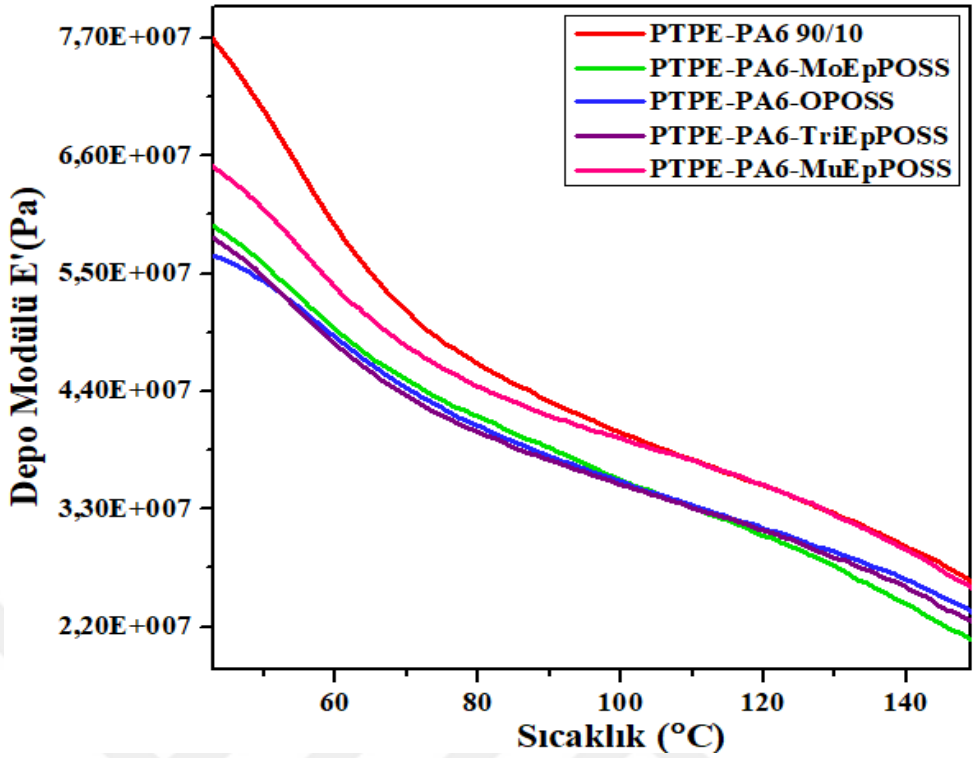
90/10 ve 70/30 oranında PTPE/PA6 karışımlarının ve farklı yükleme oranlarında ve farklı türde POSS içeren PTPE/PA6 karışımlarının sıcaklığa bağlı olarak depo modülü değerlerindeki değişimler Şekil 4.71 – Şekil 4.74'de gösterilmektedir.

Şekil 4.71'den görüleceği üzere, PA6'nın camsı geçiş sıcaklığının altında 90/10 PTPE/PA6 karışımlarına kütlece %0,5 POSS ilavesiyle birlikte POSS türünden bağımsız olarak POSS içermeyen karışımlarla kıyaslandığında daha düşük depo modülü değerleri elde edilmiştir. Ancak, PA6'nın camsı geçiş sıcaklığına yaklaştıkça ve camsı geçiş sıcaklığının üzerinde MuEpPOSS içeren karışımların POSS içermeyen PTPE/PA6 karışımı ile benzer depo modülüne sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, MuEpPOSS ile PTPE/PA6 arasındaki muhtemel etkileşimlere bağlanabilir. Bununla birlikte, 90/10 PTPE/PA6 karışımında MuEpPOSS konsantrasyonunun artmasının depo modülü değerini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir (Şekil 4.72). POSS varlığında depo modülü değerlerindeki en belirgin değişim PTPE sürekli fazında PA6 oranının %10'dan %30'a arttırılması ile birlikte elde edilmiştir.

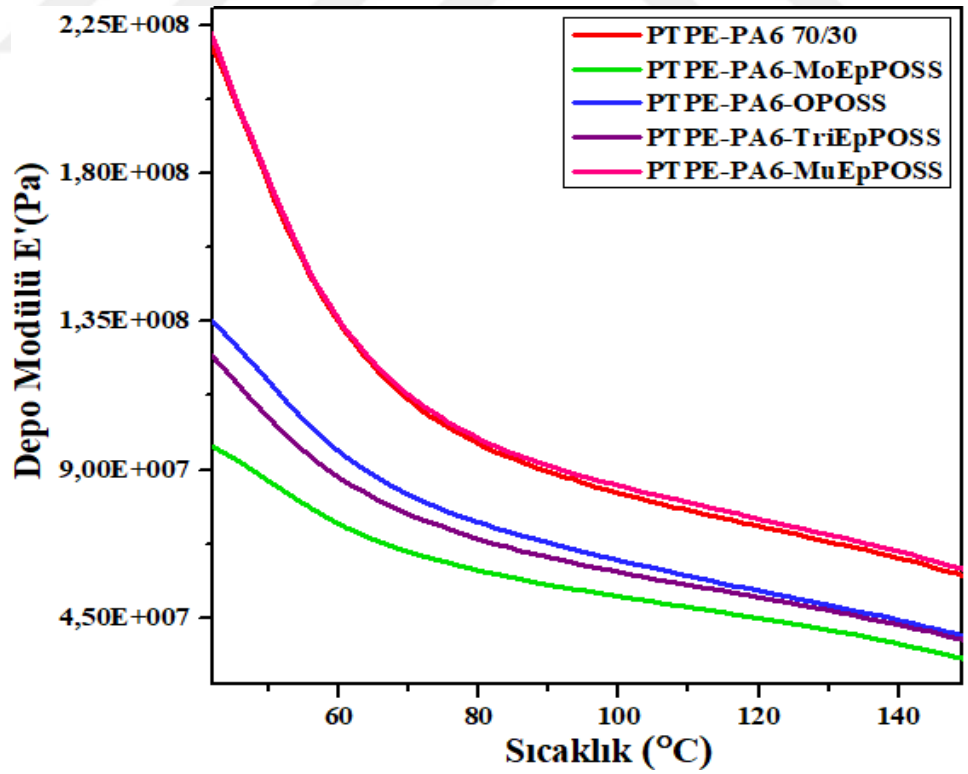
Şekil 4.73'den görüleceği gibi 90/10 PTPE/PA6 karışımı ile kıyaslandığında kütlece %0,5 MuEpPOSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımının depo modülü değerinin arttığı ve bu artışın MuEpPOSS oranının %2'ye çıkartılmasıyla POSS içermeyen karışımın depo modülü değerini de geçtiği tespit edilmiştir (Şekil 4.74). SEM analiz sonuçlarında da tartışıldığı gibi dağılan faz PA6'nın en düşük ortalama tanecik boyutu %2 MuEpPOSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımında elde edilmiştir. Bu durum, PTPE ve PA6 arasındaki arayüzey yapışmasının artmasından veya bir başka ifadeyle fazlar arasındaki arayüzey geriliminin azalmasından kaynaklanmıştır. Dolayısıyla, depo modülü değerindeki bu artış SEM analiz sonuçlarıyla örtüşmekte ve fazlar arası etkileşimin artışından kaynaklanmaktadır.



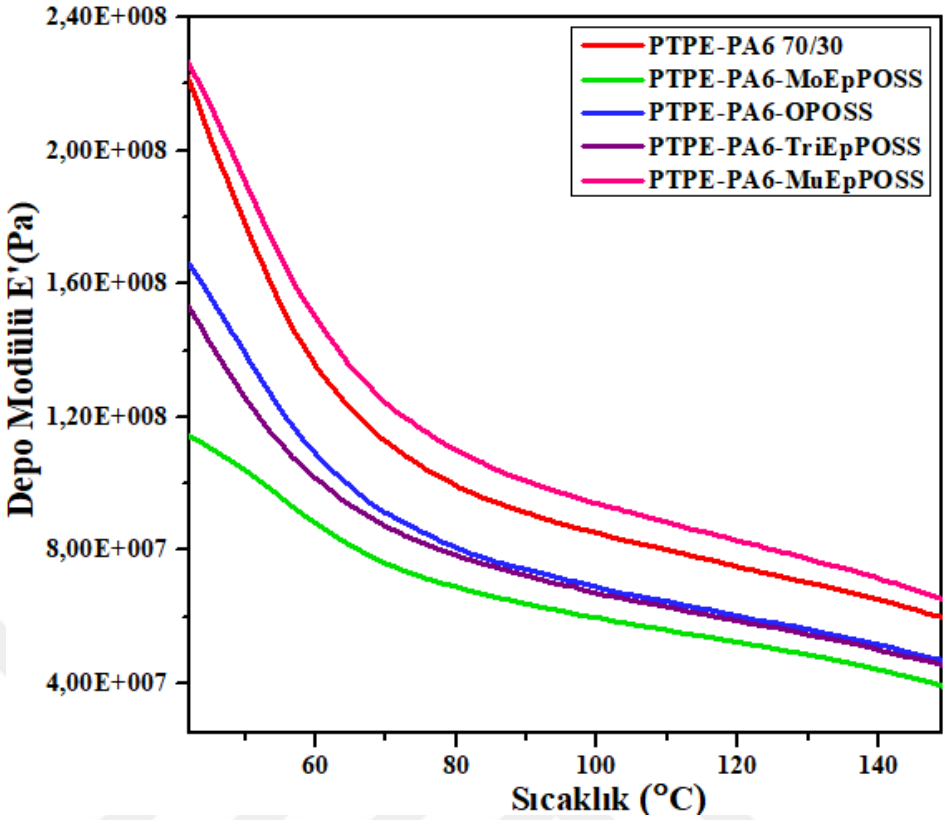
Şekil 4.71. %0,5 yükleme oranında POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının depo modülü değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.72. %2 yükleme oranında POSS içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımlarının depo modülü değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.73. %0,5 yükleme oranında POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının depo modülü değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.74. %2 yükleme oranında POSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının depo modülü değerlerinin sıcaklıkla değişimi

4.11. Yağ Dayanımı Testi Sonuçları

POSS içeren ve içermeyen PTPE/PA6 karışımlarının yağ dayanımları ASTM D471 standardına göre IRM–902 referans yağında 125°C'de 72 saat boyunca bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Elde edilen değerler Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.9. Örneklerin şişme derecesi değerleri

Örnek İsimleri	ΔM (%)
PTPE	12,38
PA6	0,09
90/10 PTPE/PA6	9,56
PTPE–PA6–0,5MoEpPOSS	9,85
PTPE–PA6–%0,5OPOSS	9,46
PTPE–PA6–0,5TriEpPOSS	9,44
PTPE–PA6–0,5MuEpPOSS	9,40

Tablo 4.9 (Devam). Örneklerin şişme derecesi değerleri

Örnek İsimleri	ΔM (%)
PTPE	12,38
PA6	0,09
90/10 PTPE/PA6	9,56
PTPE–PA6–2MoEpPOSS	9,87
PTPE–PA6–2OPOSS	9,41
PTPE–PA6–2TriEpPOSS	8,62
PTPE–PA6–2MuEpPOSS	7,82
70/30 PTPE–PA6	6,63
PTPE–PA6–0,5MoEpPOSS	7,22
PTPE–PA6–0,5OPOSS	6,00
PTPE–PA6–0,5TriEpPOSS	5,94
PTPE–PA6–0,5MuEpPOSS	5,41
PTPE–PA6–2MoEpPOSS	7,59
PTPE–PA6–2OPOSS	6,03
PTPE–PA6–2TriEpPOSS	5,34
PTPE–PA6–2MuEpPOSS	5,01

Tablo 4.9'da görüldüğü üzere, saf PTPE'nin şişme derecesi %12,38 ve saf PA6'nın şişme derecesi ise %0,09 olarak hesaplanmıştır. PTPE'nin yağ dayanımının yeterli seviyede olmadığı literatürde de ifade edilmektedir (Coran ve Patel, 1980). Elde edilen bulgulardan görüleceği üzere, yağ dayanımı PTPE'den oldukça iyi olan PA6'nın PTPE'ye ilave edilmesiyle birlikte PTPE'nin yağ dayanımının kayda değer derecede iyileştirildiği tespit edilmiştitr.

Ele alınan bir PTPE/PA6 karışım oranında MoEpPOSS içerenler hariç, PTPE/PA6 karışımlarına POSS nanotaneciklerinin ilavesiyle birlikte POSS içermeyen karışımlara kıyasla daha düşük şişme derecesi değerleri elde edilmiştir. MoEpPOSS'un diğer gerçekleştirilen tüm testlerde olduğu gibi karışımların yağ dayanımı değerlerini de olumsuz yönde etkilemesi yine benzer şekilde MoEpPOSS'un yüzeyde konumlanarak

hem PTPE hem de PA6 ile uyumsuz bir yapı sergilemesinden kaynaklanmıştır. Yağ dayanımı değerlerinde en belirgin değişim MuEpPOSS varlığında elde edilmiştir. MuEpPOSS'u TriEpPOSS içeren karışımlar takip etmiştir. Bu durumun, üçlü ve çoklu epoksi POSS'lar varlığında arafazda oluşan aşı/blok ve aynı zamanda muhtemel çapraz bağlı yapıların nihai malzemenin molekül ağırlığını arttırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. OPOSS içeren karışımların ise nispeten düşük olan şişme derecesi değerlerinin OPOSS – PTPE ve/veya OPOSS – PA6 arasındaki kuvvetli ikincil etkileşimlerden kaynaklanmış olabileceği öngörülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında termodinamik olarak karışamayan karakterdeki ve farklı oranlardaki PTPE/PA6 karışımlarının uyumlaştırılmasında POSS nanotaneciklerinin etkisi incelenmiştir. POSS türü ve yükleme oranı değişken olarak ele alınmıştır. Çalışmada PTPE ve/veya PA6'nın reaktif uç gruplarıyla reaksiyona girebilme potansiyeli olan POSS türlerinin seçilmesine dikkat edilmiştir. Bu amaçla, farklı sayıda epoksi grubu içeren POSS türleri (MoEpPOSS, TriEpPOSS ve MuEpPOSS) ve ayrıca epoksi POSS'ların uyumlaştırıcı etkisini net bir şekilde anlayabilmek için bir de reaktif grup içermeyen bir POSS türü (OPOSS) kullanılmıştır. Tüm karışımlar eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmış ve standart test örnekleri elde etmek için enjeksiyon kalıplama cihazı ile kalıplanmıştır. Bileşenler arasındaki etkileşimler FTIR analizleriyle, morfolojik yapılar SEM ile, reolojik özellikler salınımlı dönel reometre yardımı ile, mekanik özellikler çekme ve darbe testleri ile, termo–mekanik özellikler DMA ile, ısıl özellikler DSC ile, ısıl kararlılıklar TGA testleri ile belirlenmiştir. Ayrıca, karışımların eriyik viskozite değerleri harmanlama esnasında zamana karşı kaydedilen dikey kuvvet ölçümleri ile belirlenmiştir. Örneklerin yağ dayanımları ise yağ dayanımı testleri ile belirlenmiştir.

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalar neticesinde öne çıkan sonuçlar aşağıda maddelenmektedir:

1– Dikey kuvvet ölçümleri ile belirlenen eriyik viskoziteleri karşılaştırıldığında, POSS içermeyen 90/10 PTPE/PA6 karışımı ile POSS türleri içeren 90/10 PTPE/PA6 karışımı kıyaslandığında hem %0,5 hem de %2 POSS yükleme oranı için OPOSS ve MuEpPOSS ilaveli karışımların referansa göre daha yüksek dikey kuvvet değerleri sergiledikleri, MoEpPOSS ve TriEpPOSS'un referans karışımına göre daha düşük değerler sergilediği tespit edilmiştir. 70/30 PTPE/PA6 karışım oranında ise, karışıma POSS türünden bağımsız olarak kütlece %0,5 oranında POSS ilave edilmesiyle birlikte POSS içermeyen karışıma kıyasla daha yüksek dikey kuvvet değerleri elde edilmiştir. Bu durum, özellikle POSS'ların epoksi grubunun PA6'nın zincir uç gruplarıyla reaksiyona girme eğiliminin daha yüksek olmasından kaynaklanmıştır.

POSS miktarının %0,5'den %2'ye çıkarılmasıyla MoEpPOSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımlarının eriyik viskozitesinin ciddi oranda azaldığı tespit edilmektedir. Bunlara ilaveten, POSS türünden bağımsız olarak POSS konsantrasyonunun %0,5'ten %2'ye çıkarılmasıyla tüm karışımlar %0,5 POSS içerenlere kıyasla daha da düşük eriyik viskozitesi değerleri sergilemiştir ve tüm POSS türleri arasında zamana karşı elde edilen en yüksek eriyik viskozite değerleri her bir uç grubunda epoksi grubu barındıran ve bu sebeple de reaksiyona girme potansiyeli en yüksek olan MuEpPOSS varlığında elde edilmiştir.

2– PTPE/PA6/POSS karışımlarının reoloji analizleri neticesinde epoksi–POSS'ların (MoEpPOSS hariç) epoksi gruplarının PTPE'in –OH uç reaktif grubu ile ve/veya PA6'nın reaktif uç $–NH_2$ ve/veya –COOH grupları ile reaksiyonu sonucu polimer–nanoparçacık etkileşiminin gerçekleştiği gözlenmiştir. Ayrıca meydana gelen kimyasal etkileşimlerin nanoparçacıkların yükleme oranından bağımsız olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ise Epoksi–POSS'ların varlığında PTPE–ko–epoksi POSS–ko–PA6 aşı ve blok kopolimerlerinin oluşabileceği ihtimalini göstermiştir. POSS türleri içerisinden özellikle MuEpPOSS, çoklu epoksi fonksiyonel grupları sayesinde PTPE/PA6 fazları arasındaki etkileşimi arttırarak PTPE/PA6 karışımlarının reolojik özelliklerini iyileştirmiştir. Reoloji test sonuçlarından elde edilen verilere göre, MuEpPOSS'un PTPE/PA6 sistemi için etkin bir uyumlaştırıcı olduğu ve PTPE sürekli fazında daha yüksek oranda PA6 kullanılması ile birlikte reolojik özelliklerin daha yüksek değerlere kaydığı görülmüştür.

3– FTIR analizinde epoksi–POSS'lar ve OPOSS ile PTPE ve PA6 arasında gerçekleşen kimyasal etkileşimler tespit edilmiştir. Özellikle, ikili model karışımların çift vidalı ekstrüderde harmanlanması esnasında %10 POSS yükleme oranındaki MuEpPOSS içeren PA6/MuEpPOSS model karışımının viskozitesinin çok fazla artarak ekstrüderin kafa kısmından alınamaması ile çoklu epoksi fonksiyonel gruba sahip MuEpPOSS'un PA6 ile çapraz bağlandığı gözlemlenmiştir. Her ne kadar POSS içeren PTPE/PA6 karışımlarının FTIR spektralarında belirgin bir değişim gözlemlenmese de ikili model karışımlardan elde edilen veriler özellikle epoksi–POSS'ların varlığında, PTPE–ko–epoksi POSS–ko–PA6 aşı ve blok kopolimerlerinin oluştuğunu desteklemiştir. Tüm bunlara ilaveten, tek bir epoksi fonksiyonel uç gruba sahip olan MoEpPOSS'un PA6 ile kimyasal etkileşime girdiği ancak PTPE ile kimyasal etkileşime giremeyerek matris yüzeyine göç ettiği tespit edilmiştir.

4– SEM analiz sonuçlarından MoEpPOSS hariç diğer POSS türlerinin hem 90/10 hem de 70/30 PTPE/PA6 karışımlarına ilave edilmesiyle birlikte dağılan faz olan PA6'nın ortalama tanecik boyutunun önemli derecede azaldığı ve daha kararlı bir faz morfolojisi elde edildiği tespit edilmiştir.

5– DSC analiz sonuçlarından hem saf PA6 ve PTPE hem de uyumlaştırıcı içermeyen PTPE/PA6 karışımları ile kıyaslandığında POSS varlığında polimer karışımını oluşturan bileşenlerin erime sıcaklıklarında POSS türüne ve de karışım oranına bağlı olarak yaklaşık 2–8°C'lik bir azalış gözlemlenmiştir. OPOSS, TriEpPOSS ve MuEpPOSS varlığında PTPE ve PA6'nın erime sıcaklıklarında meydana gelen bu azalış, PTPE ve PA6 arasındaki arayüzey etkileşiminin iyileştirilmesinden kaynaklanmıştır. Ayrıca, 90/10 ve 70/30 PTPE/PA6 karışımına %2 POSS nanotaneciği ilavesi ile birlikte özellikle dağılan faz olan PA6'nın %–kristalinite değerlerinde meydana gelen artışlar OPOSS, TriEpPOSS ve MuEpPOSS'un çekirdeklendirici ajan gibi davrandıklarını göstermiştir.

6– TGA analiz sonuçları POSS moleküllerinin PTPE/PA6 karışımlarının ısıl kararlılığını olumlu ya da olumsuz yönde etkilemediğini göstermiştir.

7– Mekanik test sonuçlarından elde edilen veriler, PTPE/PA6 harmanlarının çekme dayanımı değerlerindeki en belirgin değişimin MuEpPOSS varlığında olduğunu göstermiştir. Hem 90/10 hem de 70/30 PTPE/PA6 karışımında artan MuEpPOSS yükleme oranı ile birlikte çekme dayanımı değerleri de kayda değer bir şekilde artmıştır. Ayrıca, TriEpPOSS ve MuEpPOSS nanoparçacıklarının arayüzeyde konumlanması ve bu sayede de polimer karışımını oluşturan fazlarının arayüzey gerilimini düşürmesi kopmada uzama değerlerini olumlu yönde etkilemiştir. Bununla birlikte, OPOSS, TriEpPOSS ve MuEpPOSS'un 90/10 PTPE/PA6 karışımına eklenmesi sonucu Young modülü değerlerinde belirgin bir değişim tespit edilememiştir. Ancak, özellikle TriEpPOSS ve MuEpPOSS'un 70/30 PTPE/PA6 karışımına eklendiğinde elde edilen yüksek Young Modülü değerlerinin artan molekül ağırlığından kaynaklandığı öngörülmüştür.

8– Izod darbe analiz sonuçları yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan örneklerin tamamının yüksek darbe tokluğuna sahip olduğunu göstermiştir.

9– PTPE ve PA6 karışımlarının faz ayrımı sergiledikleri DMA analiz sonuçlarından PTPE/PA6 karışım oranından bağımsız olarak iki farklı T_g değerinin gözlemlenmesi ile doğrulanmıştır. 90/10 PTPE/PA6 karışımı ile kıyaslandığında kütlece %0,5

MuEpPOSS içeren 70/30 PTPE/PA6 karışımının depo modülü değerinin arttığı ve bu artışın MuEpPOSS oranının %2'ye çıkartılmasıyla POSS içermeyen karışımın depo modülü değerini de geçtiği tespit edilmiştir. Bu durum, PTPE ve PA6 arasındaki arayüzey yapışmasının artmasından veya bir başka ifadeyle fazlar arasındaki arayüzey geriliminin azalmasından kaynaklanmıştır.
10– PTPE'nin zayıf olan yağ dayanımı hem PA6 hem de POSS nanotaneciklerinin ilavesi ile birlikte iyileştirilmiştir.

Genel bir yorum yapılacak olursa, MuEpPOSS'un çok fazlı davranış sergileyen PTPE/PA6 harmanları için etkin bir uyumlaştırıcı olduğu, MuEpPOSS'u PTPE/PA6 karışım oranı ve POSS derişimine bağlı olarak TriEpPOSS ve OPOSS içeren karışımların takip ettiği belirlenmiştir. MoEpPOSS'un ise kararlı bir faz morfolojisi elde edilmesinde PTPE/PA6 karışımları için etkin bir uyumlaştırıcı olmadığı gözlemlenmiştir.

Bu çalışma süresince elde edinilen birikim ve deneyim sayesinde ileride PTPE/PA6/POSS ile ilgili çalışma yapacak olan araştırmacılara aşağıdaki önermeler yapılmaktadır:

- ✓ POSS derişiminin PTPE/PA6 harmanlarının mekanik, morfolojik ve ısıl özelliklerine etkisi ele alındığında daha yüksek oranlarda POSS moleküllerinin de uyumlaştırıcı etkinliği çalışılabilir.
- ✓ PTPE/PA6 harmanları ile reaktif olarak etkileşebilecek farklı fonksiyonel gruplara sahip olan POSS türleri ile de çalışılabilir.
- ✓ Elde edilen bulgular, çalışma kapsamında kullanılan epoksi POSS'ların PA6'nın kristalinitesine olumlu yönde etki ettiği ele alındığında, farklı kalıplama sıcaklıklarının da hazırlanan harmanların kristalizasyon davranışlarına etkisi incelenerek kalıp sıcaklığı ve POSS türünün örneklerin kristalizasyonuna sinerjistik bir etkisi olup olmadığı araştırılabilir.
- ✓ Termoplastik elastomerlerin konvansiyonel elastomerler ile kıyaslandığında geri dönüştürülebilirlik avantajları göz önüne alındığında, çalışma kapsamında kullanılan POSS'ların örneklerin geri dönüştürülebilirlik özelliklerine etkisi çalışılabilir.

KAYNAKLAR

Abou–sabet S., Fath M. A., Thermoplastic Elastomeric Blends of Olefin Rubber and Polyolefin Resin, 1982, U. S Patent No. 4311628 A, *U. S. Patent Application.*

Abraham J., Somasekharan L., Sharika T., Pillai L. R., Maria H. J., Thomas S., Elastomer Blends: The Role of Nanoparticles on Properties, *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, DOI:10.1007/978–3–642–29648–2_290.

Agranoff J., *Modern Plastic Encyclopedia*, McGraw Hill, New York, 1986.

Ahmadnia A., Energy Absorbtion of Macrocomposite Laminates, Ph.D. Thesis, Queen Mary and Westfield College University of London, Institute of Applied Science, London, 2000.

Aleksandrovic V., Poleti D., Djonlagic J., Poly(ether–ester)s Modified with Different Amounts of Fumaric Moieties, *Polymer*, 2002, **43**(11), 3199–3208.

Al–Itry R., Lamnawar K., Maazouz A., Reactive Extrusion of PLA with a Multifunctional Epoxide: Physico–chemical and Rheological Properties, *European Polymer Journal*, 2014, **58**, 90–102.

Allcock H. R., Lampe F. W., *Contemporary Polymer Chemistry*, 2nd ed., Prentice Hall, New Jersey, 1990.

Al Malaika S., *Reactive Modifiers for Polymers*, Chapman & Hall, London, 1997.

Alobaidi A. Y., PP–g–MA'nın PP/TPU Polimer Karışımlarının Mekanik ve Tribolojik Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2017.

Al–Rawajfeh A. E., Al–Salah H. A., Al–Rhael I., Miscibility, Crystallinity and Morphology of Polymer Blends of Polyamide–6/Poly (β–hydroxybutyrate), *Jordan Journal of Chemistry*, 2006, **1**(2), 155–170.

Andrade R. J., Weinrich Z. N., Ferreira C. I., Schiraldi D. A., Maia J. M., Optimization of Melt Blending Process of Nylon 6–POSS: Improving Mechanical Properties of Spun Fibers, *Polymer Engineering Science*, 2015, **55**, 1580–1588.

Aoki, Y., Watanabe, M., Morphological, Thermal, and Rheological Properties of Nylon/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Alloys, *Polymer Engineering and Science*, 1992, **32**, 878–885.

ASTM D471–06, Standard Test Method for Rubber Property–Effect of Liquids, *ASTM International*, West Conshohocken, 2006.

ASTM D1566, Standard Terminology Relating to Rubber, *American Society for Testing and Materials*, West Conshohocken, 2008.

Ashton Acton Q., *Acrylic Acids–Advances in Research and Application*, Scholarly Editions, Atlanta, Georgia, 2012.

Atakök G., Döküm Poliamit Malzemelerin CNC Takım Tezgahlarında İşlenebilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2003.

Aydoğan T.K., FDT'nin Meme Tümörü Üzerine In vivo Etkilerinin FTIR Spektroskopisi ile İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2017.

Baker W. E., Scott C., Hu G. H., *Reactive Polymer Blending*, Carl Hanser Verlag, Munich, 2001.

Baldi F., Bignotti F., Ricco L., Monticelli O., Ricco T., Mechanical and Structural Characterization of POSS Modified Polyamide 6, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **100**, 3409–3414.

Banerjee S. S., Bhowmick A. K., Novel Nanostructured Polyamide 6/Fluoroelastomer Thermoplastic Elastomeric Blends: Influence of Interaction and Morphology on Physical Properties, *Polymer*, 2013, **54**, 6561–6571.

Banerjee S. S., Bhowmick A. K., Viscoelastic Properties & Melt Rheology of Novel Polyamide6/Fluoroelastomer Nanostructured Thermoplastic Vulcanizates, *Journal of Materials Science*, 2016, **51**, 252–261.

Barnes H. A., Hutton J. F., Walters K., *An Introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam, 1989.

Beck Tan N. C., Tai S.–K., Briber R. M., Morphology Control and Interfacial Reinforcement in Reactive Polystyrene/Amorphous Polyamide Blends, *Polymer*, 1996, **37**, 3509–3519.

Bhowmick A. K., Inoue T., Structure Development During Dynamic Vulcanization of Hydrogenated Nitrile Rubber/Nylon Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, **49**, 1893–1900.

Bibi A. N., Boscott D. A., Butt T., Lehrle R. S., Improving The Adhesion Between Rubber and Nylon by Either Epoxidation of The Rubber or Chemical Pre–Treatment of The Nylon, *European Polymer Journal*, 1988, **12**, 1127–1131.

Billmeyer F. W., *Textbook of Polymer Science*, 3rd ed., John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 1984.

Billmeyer F. W., *Textbook of Polymer Secience*, John Wiley & Sons Inc., Canada, 1990.

Brundle C. R., Evans C. A., Wilson S., *Encyclopedia of Materials Characterization*, 1st ed., Reed Publishing, USA, 1992.

Borggreve R. J. M., Gaymans R. J., Eichenwald, H. M., Impact Behavior of Nylon–Rubber Blends: 6. Influence of Structure on Voiding Processes Toughening Mechanism, *Polymer*, 1989, **30**, 78.

Boudenne A., Ibos L., Candau Y., Thomas S., *Handbook of Multiphase Polymer Systems*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2011.

Bower D. I., *An Introduction to Polymer Physics*, 1st. ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2002.

Büyüksırıt T., Kuleaşan H., Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Gıda Analizlerinde Kullanımı, **Gıda**, 2014, **39**(4), 235–241.

Campo E. A., *Selection of Polymeric Materials*, 1st ed., William Andrew Inc., Norwich, 2008.

Can B. N., Poli(Bütilen Adipat–Ko–Teraftalat)/Termoplastik Nişasta Karışımlarında Okside Termoplastik Nişasta ve Uyumlaştırıcı Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2017.

Carone E., Kopcak U., Gonçalves M. C., Nunes S. P., In Situ Compatibilization of Polymide 6/Natural Rubber Blends with Maleic Anhydride, 2000, *Polymer*, **41**, 5929–5935.

Chang F.–C., Hwu Y.–C., Styrene Maleic Anhydride and Styrene Glycidyl Methacrylate Copolymers As in Situ Reactive Compatibilizers of Polystyrene/Nylon 6,6 Blends, *Polymer Engineering and Science*, 1991, **31**, 1509–1519.

Chartoff R. P., Sircar A. K., *Thermal Analysis of Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons Inc., New York, 2005.

Chatterjee T., Basu D., Das A., Wiessner S., Naskar K., Heinrich G., Super Thermoplastic Vulcanizates Based on Carboxylated Acrylonitrile Butadiene Rubber (XNBR) and Polyamide (PA12), *European Polymer Journal*, 2016, **78**, 235–252.

Chen H., Yang B., Zhang H., Toughening PA1010 with Functionalized Saturated Polyolefin Elastomer, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **77**, 928–933.

Chen Y., Kushner A. M., Williams G. A., Guan Z., Multiphase Design of Autonomic Self–Healing Thermoplastic Elastomers, *Nature Chemistry*, 2012, **4**, 467–472.

Cheremisinoff N.P., *Polymer Characteization Laboratory Techniques and Analysis*, Noyes Publications, New Jersey, 1996.

Cheval N., Gindy N., Flowkes C., Fahmi A., Polyamide 66 Microspheres Metallised with in Situ Synthesised Gold Nanoparticles for A Catalytic Application, *Nanoscale Research Letters*, 2012, **7**, 182.

Chiavarro E., *Differential Scanning Calorimetry: Applications in Fat and Oil Technology*, 1st ed., CRC Press, New York, 2014.

Chow W. S., Mohd Ishak Z. A., Polyamide Blend–Based Nanocomposites: A Review, *Express Polymer Letters*, 2015, **9**, 211–232.

Czarnecka–Komorowska D., Sterzynski T., *Effect of Polyhedral Oligomeric* Silsesquioxane on the Melting, Structure, and Mechanical Behavior of Polyoxymethylene, *Polymers*, 2018, **10**, 203.

Cimmino S., Coppola F., D'Orazio L., Greco R., Maglio G., Malinconico M., Mancarella C., Martuscelli E., Ragosta G., Ternary Nylon–6/Rubber/Modified Rubber Blends: Effect of The Mixing Procedure on Morphology, Mechanical and İmpact Properties, *Polymer*, 1986, **27**, 1874–1884.

Cimmino S., D'Orazio L., Greco R., Maglio G., Malinconico M., Mancarella C., Martuscelli E., Palumbo R., Ragosta G., Morphology–properties Relationships in Binary Polyamide 6/Rubber Blends: Influence of the Addition of a Functionalized Rubber, *Polymer Engineering and Science*, 1984, **24**, 48–56.

Crisenza T., Thermoplastic Elastomers from Chlorinated Polyethylene/Nylon Terpolyamide Blends, University of Milano– Bicocca, Department of Materials Science, Ph.D. Thesis, Bicocca, 2012.

Croft W. J., *Under the Microscope: A Brief History of Microscopy*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2006.

Coran A. Y., Patel R. P., Thermoplastic Vulcanizates of Olefin Rubber and Polyolefin Resin, 1978, Patent Number: US 4130535 A.

Coran A. Y., Patel R. P., Rubber–Thermoplastic Compositions. Part II. NBR–Nylon Thermoplastic Elastomeric Compositions, *Rubber Chemistry and Technology*, 1980, **53**, 781–794.

Cordes D. B., Lickiss P. D., Rataboul F., Recent Developments in The Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes, *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 2081–2173.

Coşkunses F. I., Ternary Nanocomposites of Low Density, High Densıty and Linear Low Density Polyethylenes with the Compatibilizers E–MaGma And E–Ba–Mah, PhD Thesis, Middle East Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, 2011, 286221.

Członka S., Strakowska A., Strzelec K., Adamus–Włodarczyk A., Kairyte A., Vaitkus S., Composites of Rigid Polyurethane Foams Reinforced with POSS, *Polymers*, 2019, **11**, 336.

Çelik K., Melamin Formaldehit Reçinelerine ve Bu Reçineler ile Emprenye Edilmiş Dekor Kâğitlarinin Özelliklerine Farklı Plastikleştiricilerin Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2019.

Datta S., Lohse D. J., *Polymeric Compatibilizers*, Carl Hanser Verlag, Munich, 1996.

Datta Sarma A., Padmanathan H. R., Saha S., Shankar B. S., Bhowmick A. K., Design and Properties of A Series of High–Temperature Thermoplastic Elastomeric Blends

From Polyamides and Functionalized Rubbers, *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, **134**, 1–13.

Davis J. R., *Tensile Testing*, 2nd ed., ASM International, USA, 1–12, 2004.

Dealy J. M., Wissbrun K. F., *Melt Rheology and Its Role In Plastics Processing: Theory and Applications*, 2nd ed., Chapman & Hall, London, 1995.

Dealy J. M., Wissbrun K. F., *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing Theory and Applications*, 2nd edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1999.

Deniz V., Karakaya N., Karaağaç B., Aytaç A., Gümüş S., *Stirenik Termoplastik Elastomer Malzeme Geliştirilmesi*, 2008, Proje No: 107M412, Kocaeli.

Deshmukh G. S., Pathak S. U., Peshwe D. R., Ekhe J. D., Effect of Uncoated Calcium Carbonate and Stearic Acid Coated Calcium Carbonate on Mechanical, Thermal and Structural Properties of Poly(butylene terephthalate) (PBT)/Calcium Carbonate Composites, *Bulletin of Materials Science*, 2010, **33**(3), 277–284.

Deopura B.L., Alagirusamy R., Joshi M., Gupta B. *Polyesters and Polyamides*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2008.

Dick J. S., *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*, 1st ed., Hanser Gardner Publications, Cincinnati, 2001.

Djonlagi J., Nikolic M. S., *Thermoplastic Copolyester Elastomers*, Scrivener Publishing LLC, Belgrade, 2011.

D'Orazio L., Mancarella C., Martuscelli E., Particle Size Distribution in Rubber Modified Polyamides 6, *Journal of Materials Science*, 1988, **33**, 161–167.

Doğan Kemaloğlu Ş., Biyomalzeme Olarak Kullanılabilecek Poli(Laktik Asit)/Poliüretan Polimer Karışımları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 360869.

Dong W., Zou B., Yan Y., Ma P. Chen M., Effect of Chain–Extenders on the Properties and Hydrolytic Degradation Behavior of the Poly(lactide)/ Poly(butylene adipate–co–terephthalate) Blends, *International Journal of Molecular Science*, 2013, **14**, 20189–20203.

Dorigato A., Pegoretti A., Migliaresi C., Physical Properties of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes–Cycloolefin Copolymer Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **114**, 2270–2279.

Drobny J. G., *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, 2nd ed., William Andrew, 2014.

Durak Y., Bazı Polimerler, Alternatif Yakıt Kaynakları ve İkili Karışımlarının Yanma Kinetiklerinin Temogravimetrik Analiz Yöntemiyle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.

Ebewele R. O., *Polymer Science and Technology*, 1st ed., CRC Press LLC., Florida, 2000.

Ellis T. S., Moisture–Induced Plasticization of Amorphous Polyamides and Their Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 1988, **36**(3), 451–466.

Erdmann E., Dias M. L., Pita V. J. R. R., Destéfanis H., Monasterio F., Acosta D., Characterization of HDPE/Polyamide 6/Nanocomposites Using Scanning and Transmission Electron Microscopy, *Macromolecular Symposia*, 2007, **258**, 82–89.

Esmizadeh E., Irani A., Naderi G., Ghoreishy M. H. R., Dobious C., Effect of Carbon Nanotube on PA6/ECO Composites: Morphology Development, Rheological, and Thermal Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, **135**, 45977.

Evstatiev M., Schultz J. M., Petrovich S., Georgiev G., Fakirov S., Friedrich K., In situ Polymer/Polymer Composites From Poly(Ethylene Terephthalate), Polyamide-6, and Polyamide-66 Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, **67**(4), 723–737.

Ezeroğlu F., Synthesis and Characterization of Poly(ether/ester) Based Thermoplastic Elastomer Nanocomposites, The PhD Thesis, Middle East Technical University, Institute Natural and Applied Sciences, Ankara, 2013.

Fang F., Zhang N., Zhang X., Precision injection molding of freeform optics. Advanced Optical Technologies, *Advanced Optical Technologies*, 2016, **5**(4), 303–324.

Feher F. J., Luecke S., Schwab J. J., Lichtenhan J. D., Phillips S. H., Lee A., Hybrid Materials From Epoxide–Substituted POSS Frameworks, *Abstract of Papers American Chemical Society*, 2000, 219.

Fernandez M. D., Fernandez M. J., Cobos M., Effect of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Derivative on the Morphology, Thermal, Mechanical and Surface Properties of Poly(lactic acid)–based Nanocomposites, *Journal of Materials Science*, 2016, **51**, 3628–3642.

Fink J. K., Compatibilization, *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*, DOI: 10.1016/b978–1–4557–3149–7.00016–4.

Ferry J., *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1980.

Fırıncıoğulları A., Kitosan ve POSS İçeren Yeni Tip Hibrit Materyalleri Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay, 2014.

Fu B. X., Gelfer M. Y., Hsiao B. S., Phillips S., Viers B., Blanski R., Ruth P., Physical Gelation in Ethylene–Propylene Copolymer Melts Induced by Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Molecules, *Poylmer*, 2003, **44**, 1499–1506.

Fu S. Y., Feng X. Q., Lauke B., Mai Y–W., Effects of Particle Size, Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate–Polymer Composites, *Composites: Part B*, 2008, **39**, 933–961.

Gao G., Wang J., Jinghua Y., Yu X., Ma R., Tang X., Yin Z., Zhang X., Rheological, Thermal and Morphological Properties of ABS-PA1010 Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, **72**, 683–688.

Gattiglia E., Pedemonte E., Turturro A., Thermal and Morphological Analysis of Poly(Ɛ–Caprolactam)–Poly(Etherester) Mixtures, Integration of Fundamental Polymer Science and Technology. Editors: Kleintjens, L. A., Lemstra, P. J. Essex: Elsevier Applied Science Publishers, 1986.

Georgiopoulos P., Kontou E., Niaounakis M., Thermomechanical Properties and Rheological Behavior of Biodegradable Composites, *Polymer Composites*, 2014, **35**, 1140–1149.

Ghoreishy M. H. R., Razavi–Nouri M., Naderi G., Finite Element Analysis of Flow of Thermoplastic Elastomer Melt Through Axisymmetric Die With Slip Boundary Condition, *Plastics Rubber and Composites*, 2000, **29**, 224–228.

Gibson R. F., *Principles of Composite Material Mechanics*, 1st ed., McGraw–Hill Inc, New York, 1994.

Giannotti M. I., Bernal C. R., Oyanguren P. A., Galante M. J., Morphology and Fracture Properties Relationship of Epoxy-Diamine Systems Simultaneously Modified With Polysulfone and Poly(Ether İmide), *Polymer Engineering & Science*, 2005, **45**, 1312–1318.

Goodwin J. W., Hughes R. W., *Rheology for Chemists: An Introduction*, 2nd ed., RSC Publishing, 2008.

Groenewoud W. M., *Characterization of Polymers by Thermal Analysis*, Elsevier, UK, 2001.

Gu X., Wu J., Mather P. T., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (Poss) Suppresses Enzymatic Degradation of Pcl–Based Polyurethanes, *Biomacromolecules*, 2011, **12**, 3066–3077.

Guo C., Li L., Wang Q., Investigation on the Compatibilizing Effect of Misopropenyl–α,α–dimethylbenzyl Isocyanate Grafted Polypropylene on Polypropylene and Wood Flour Composites, *Wood Science and Technology*, 2012, **46**, 257–270.

Gupta S. S., Meena A., Parikh T., Serajuddin A. T. M., Investigation of Thermal and Viscoelastic Properties of Polymers Relevant to Hot Melt Extrusion–I: Polyvinylpyrrolidone and Related Polymers, *Journal of Excipients and Food Chemicals*, 2014, **5**(1), 32–45.

Guy R., *Extrusion Cooking Technologies and Applications*, CRC Press LL, North and South America, 2000.

Güler Ü., Termoplastiklerin Ekstrüzyonunda Kalıp Yüzey Pürüzlülüğünün Akış Hızı ve Basınç Düşümüne Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 2012.

Gündüz T., *İnstrümental Analiz*, 5. baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 1999.

Hage E., Ferreira L. A. S., Manrich S., Pessan L.A., Crystallization Behavior of PBT/ABS Polymer Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, **71**(3), 423–430.

Haponiuk J. T., Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Polyamide 6/Thermoplastic Polyurethane Blends, *Journal of Thermal Analysis*, 1995, **43**, 91–101.

Haponiuk J. T., Phase Transitions of Polyamide 6/Polyurethane Blends Compatibilized By Copolyurethaneamides, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, **60**, 45–52.

Harrison P. G., Silicate Cages: Precursors to New Materials, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1997, **542**, 141–183.

Heckmann W., Potschke P., Stutz H., Wallheinke K., Strucural Effects of Compatibilizer Location and Effectivity in Thermoplastic Polyurethane–Polyolefin Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **83**, 2901–2905.

Hemmati F., Garmabi H., Modarress H., Compatibilization Mechanisms of Nanoclays with Different Surface Modifiers in UCST Blends: Opposing Effects on Phase Miscibility, *Polymer*, 2014, **55**, 6623–6633.

Paul D. R., Higgins J. S, Walsh D. J., *Polymer Blends and Mixtures*, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985.

Paul D R., Barlow J. W., Keskula H., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., Wiley–Interscience, New York, 1985.

Hodgkinson J. M., *Mechanical Testing of Advanced Fibre Composites*, 1st ed., CRC Press, Cambridge, 2000.

Holden G., *Rubber Technology*, 3rd ed., Chapman & Hall, London, 1995.

Holden G., *Understanding Thermoplastic Elastomers*, Hanser Publishers, Munich, 2000.

Holden G., Thermoplastic elastomers, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, DOI: 10.1002/0471440264.pst105.

Holden G., Krisheldorf H. R., Quirk R. P., *Thermoplastic Elastomers*, 3rd ed., Hanser Gardner Publications, Cincinnati, 2004.

Hou L., Liu H., Yang G., Preparation and Characterization of Thermoplastic Polyurethane Elastomer and Polyamide 6 Blends by In Situ Anionic Ring–Opening

Polymerization of ε–Caprolactam, *Polymer Engineering and Science*, 2006, **46**, 1196–1203.

Hsueh C. H., Effects of Aspect Ratios of Ellipsoidal Inclusions on Elastic Stress Transfer of Ceramic Composites, *Journal of the Amerikan Ceramic Society*, 1987, **72**, 344347.

Ishii Y., Ryan A. J., Processing of Poly(2,6–Dimethyl–1,4–Phenylene Ether) With Epoxy Resin. 1. Reaction–Induced Phase Seperation, *Macromolecules*, 2000, **33**, 158–166.

Iyer R., Suin S., Shrivastava N. K., Maiti S., Khatua B., Compatibilization Mechanism of Nanoclay in Immiscible PS/PMMA Blend Using Unmodified Nanoclay, *Polymer–Plastics Technology and Engineering*, 2013, **52**,514–524.

İhvan S., Metal Enjeksiyon Kalıplama ile Gözenekli Metal Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Istanbul, 2008.

Jantanasakulwong K., Kuboyama K., Ougizawa T., Thermoplastic Elastomer by Terpolymer Reactive Blending of Polyamide–6, Ethylene–1–Butene Rubber and Ethylene İonomer, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2014, **53**, 1090–1102.

Jeziórska R., Reactive Compatibilization of Polyester Elastomer/Polyamide 6 Blends with Oxazoline Functionalized Low–Density Polyethylene, *Polimery*, 2005, **50**, 291–297.

Jeziórska R., Swierz–Motysia B., Szadkowska A., Marciniec B., Maciejewski H., Dutkiewicz M., Leszczyñska I., Effect of POSS on Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Polyamide 6, *Polimery*, 2011, **56**, 809–816.

Jha A., Bhowmick A. K., Thermoplastic Elastomeric Blends of Nylon–6/Acrylate Rubber: Influence of Interaction on Mechanical and Dynamic Mechanical Thermal Properties, *Rubber Chemistry and Technology*, 1997, **70**, 798–814.

Jia N., Fraenkel H. A., Kagan V. A., Effects of Moisture Conditioning Methods on Mechanical Properties of Injection Molded Nylon 6, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2004, **23**(7), 729–737.

Kalentunç G., *Calorimetric Methods as Applied to Food: An Overview. In Calorimetry İn Food Processing: Analysis and Design of Food Systems*, Wiley and IFT Press, Iowa, 2009.

Karaağaç İ., Silikon Kauçuk/POSS Nanokompozitlerinin Çapraz Bağlanma Kinetiğinin Çeşitli Modellerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2017.

Karabacak K., Düşük Sıcaklıkta Yüksek Darbe Dayanımına Sahip Cam ve Karbon Elyaf Takviyeli İletken Poliamit 6 ve Poliamit 66 Karışımlarının Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova, 2018.

Karak N., *Fundamentals of Polymers: Raw Materials to Finish Products*, 1st ed., PHI Publishing, New Delhi, 2009.

Karakaya N., Farklı Dolgu Maddelerinin Termoplastik Elastomer Malzemenin Mekanik ve Fiziksel Özelliklerinin Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2007.

Karakuş K., Nişasta Esaslı Biyolojik Olarak Bozunabilen Odun Polimer Kompozitlerin Üretimi ve Mikro Hücre Yöntemiyle Köpüklendirilmesi, Doktora Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 2012.

Kausar A., State–of–the–Art Overview on Polymer/POSS Nanocomposite, *Polymer–Plastics Technology and Engineering*, 2017, **56**(13), 1401–1420.

Kaya Ö., Polimer Malzemelerin Ekstrüzyon Prosesinin Modellenmesi ve Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2018.

Kazmer D. O., *Injection Mold Design Engineering*, Hanser Publishers, Munich, 2007.

Kear K. E., *Developments in Thermoplastic Elastomers*, Rapra Review Reports, ISBN 1–85957–433–5, 2003.

Keskin Ş., Plastik İşleme Teknikleri ve Kalite Kontrol, Kimya Mühendisleri Odası, 142–145, 1989.

Keskkula H., Paul D. R., *Polymer Blends in Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Willey & Sons Inc., 1996.

Kherroub D. E., Belbachir M., Lamouri S., Bouhadjar L., Chikh K., Synthesis of Polyamide–6/Montmorillonite Nanocomposites by Direct In–situ Polymerization Catalysed by Exchanged Clay, *Oriental Journal of Chemistry*, 2013, **29**(4), 1429–1436.

Kıvılcım (Kığılı) N., Hibrid Poliamit Nanokompozitlerin POSS Temelli Nanomalzemeler ile Hazırlanması ve Fizikokimyasal Tanımlanması, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 2008.

Kim B. K., Baek S. H., Kim M. S., Reactive Blends of Polyamide 6 With Polyester Elastomer Using Coupling Agents, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **91**, 3966–3973.

Kricheldorf H. R., Nuyken O., Swift G., *Handbook of Polymer Synthesis*, 2nd ed., CRC Press, New York, 2004.

Kodal M., Ozkoc G., *Micro and Nanofillers in Rubbers, Editors: Visakh P. M., Thomas S., Chandra A. K., Mathew A. P., Advances in Elastomers I: Blends and Interpenetrating Networks*, 1st ed., Springer–Verlag, Berlin, 2013.

Kodal M., Plastikleştirilmiş Poli(Laktik Asit) Temelli Namokompozitlerin Fiziksel Özellikleri ve Kristalizasyon Davranışının İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 379726.

Kodal M., Polypropylene/Polyamide 6/POSS Ternary Nanocomposites: Effects of POSS Nanoparticles on the Compatibility, *Polymer*, 2016, **105**, 43–50.

Kolouri E. G., Georgaki A. X., Kalitsis J. K., Reactive Compatibilization of Aliphatic Polyamides with Functionalized Polyethylenes, *Polymer*, 1997, **38**, 4185–4192.

Komalan C., George K. E., Kumar P. A. S., Varughese K. T., Thomas S., Dynamic Mechanical Analysis of Binary and Ternary Polymer Blends Based on Nylon Copolymer/EPDM Rubber and EPM Grafted Maleic Anhydride Compatibilizer, *Express Polymer Letters*, 2007, **1**(10), 641–653.

Kopesky E. T., Haddad T. S., McKinley G. H., Cohen R. E., Miscibility and Viscoelastic Properties of Acrylic Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Poly(methyl methacrylate) Blends, *Polymer*, 2005, **46**, 4743–4752.

Koulouri E. G., Scourlis E. C., Kallitsis J. K., Characterization of Melt–Mixed Blends of Poly(Ether–Ester) with Various Polyamides, *Polymer*, 1999, **40**, 4887–4896.

Kılıç N. T., Epoksi–Poss Nanoparçacıklarının Poli(Laktik Asit) Temelli Polimer Karışımlarında Uyumlaştırıcı Olarak Kullanılabilme Potansiyelinin Araştırılması, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2019.

Kilic N. T., Can B. N., Kodal M., Ozkoc G., Compatibilization on PLA/PBAT Blends by Using Epoxy–POSS, *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, **136**(12), 47217.

Kohan M. I., *Nylon Plastics Handbook*, Hanser Publishers, Cincinnati, 1995.

Koning C., Duin, M. V., Pagnoulle, C., Jerome, R., Strategies for Compatibilitazition of Polymer Blends, *Progress in Polymer Science*, 1998, **23**, 707–757.

Koo J. H., *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*, McGraw Hill, New York, 26–27, 2006.

Kuo S. W., Chang F. C., POSS Related Polymer Nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 2011, **36**, 1649–1696.

Kurtuluş C., Self Reinforcement of Poly(ethylene terephtalate) and Polyethylene Blend, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.

Kurtuluş C., Karbon Elyaf Takviyeli Epoksi Matrisli Kompozitlerin Özelliklerine POSS Nanodolgusunun Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova, 2016.

Labaume I, Huitric J, Me´de´ric P, Aubry T., Structural and Rheological Properties of Different Polyamide/Polyethylene Blends Filled with Clay Nanoparticles: A Comparative Study, *Polymer*, 2013, **54**(14), 3671–3679.

Lafleur P. G., Vergnes B., *Polymer Extrusion*, JohnWiley & Sons, Inc., United States, 2014.

Lai Y.S., Tsai C. W., Yang H. W., Wang G. P., Wu K. H., Structural and Electrochemical Properties of Polyurethanes/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (PU/POSS) Hybrid Coatings on Aluminum Alloys, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **117**, 91–98.

Laine R. M., Tamaki R., Choi J., Well–Defined Nanosized Building Blocks for Organic/Inorganic Nanocomposites, 2003, U. S. Patent No. 2003/0120099 A1, *United States Patent Application*.

Laoutid F., François D., Paint Y., Bonnaud L., Dubois P., Using Nanosilica tu Finetune Morphology and Properties of Polyamide 6/polypropylene Blends, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2013, **298**, 328–338.

Levchik S. V., Weil E. D., Lewin M., Thermal Decomposition of Aliphatic Nylons, *Polymer International*, 1999, **48**(7), 532–557.

Li G., Wang L., Hanli N. I, Pittman C. U., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 2001, **11**(3), 123–154.

Li R., Yu W., Zhou C., Investigation of Phase Separation in a Partially Miscible Polymer Blend by Rheology, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 2007, **46**, 1051–1062.

Li B., Zhang Y., Wang S., Ji J., Effect of POSS on Morphology and Properties of Poly(2,6–dimethyl–1,4–phenylene oxide)/Polyamide 6 Blends, *European Polymer Journal*, 2009, **45**, 2202–2210.

Li S., Simon G. P., Matisons J. G., The Effect of Incorporation of POSS Units on Polymer Blend Compatibility, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **115**, 1153–1159.

Li M., Hu X., He M., Yu J., Lu S., Structure and Properties of Epoxy Modified PLA/Low Melting Point PA6 Composites, *Chinese Journal of Materials Research*, 2019, **33**(4), 261–270.

Liu X–Q., Yang W., Xie B–H., Yang M–B., Influence of Multiwall Carbon Nanotubes On The Morphology, Melting, Crystallization and Mechanical Properties of Polyamide 6/Acrylonitrile–Butadiene–Styrene Blends, *Materials and Design*, 2012, **34**, 355–362.

Lopes G. H., Junges J., Fiorio R., Zeni M., Zattera A. J., Thermoplastic Polyurethane Synthesis Using POSS as a Chain Modifier, *Materials Research*, 2012, **15**(4), 698–704.

Lu M., Keskkula H., Paul D. R., Toughening of Nylon 6 with Grafted Rubber Impact Modifiers, *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, **58**, 1175–1188.

Lu J., Qiu Z., Yang W., Fully Biodegradable Blends of Poly(L–Lactide) and Poly(Ethylene Succinate): Miscibility, Crystallization, and Mechanical Properties, *Polymer*, 2007, **48**, 4196–4204.

Ma Y., Zhou T., Su G., Li Y., Zhang A., Understanding The Crystallization Behavior of Polyamide 6/Polyamide 66 Alloys From The Perspective of Hydrogen Bonds: Projection Moving–Window 2D Correlation FTIR Spectroscopy and The Entalphy, *RSC Advances*, 2016, **6**, 87405.

Majumdar B., Paul D. R., Oshinski A. J., Evolution of Morphology in Compatibilized vs Uncompatibilized Polyamide Blends, *Polymer*, 1997, **38**, 1787–1808.

Massey L. K., *Thermoplastic Elastomers: Overview. The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers*, Editor: McKeen L. W., Elsevier, 2007.

Menard K. P., *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 1999.

Menard K. P., *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, 2nd ed., CRC Press, New York, 2008.

Mohanty S., Nayak S. K., Starch Based Biodegradable PBAT Nanocomposites: Effect of Starch Modification on Mechanical, Thermal, Morphological and Biodegradability Behavior, *International Journal of Plastic Technology*, 2009, **2**, 163–185.

Mohanty S., Verma A. K., Nayak S. K., Dynamic Mechanical Properties of MAPE Treated Jute/HDPE Composites, *Composite Science and Technology*, 2006, **66**, 538547.

Monticelli O., Calabrase M., Gardella L., Gioffresi E., Silsesquioxanes: Novel Compatibilizing Agents for Tuning The Microstructure and Properties of PLA/PCL İmmiscible Blends, *European Polymer Journal*, 2014, **58**, 59–78.

Mukhopadhyay A. K., *Using Cement Paste Rheology to Predict Concrete Mix Design Problems: Technical Report*, Texas Transportation Institute, 2009.

Murthy N. S., Stamm M., Sibilia J. P., Krimm S., Structural Changes Accompanying Hydration in Nylon 6, *Macromolecules*, 1989, **22**(3), 1261–1267.

Murthy N. S., Orts W. J., Hydration in Semicrystalline Polymers: Small–Angle Neutron Scattering Studies of The Effect of Drawing in Nylon–6 Fibers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1994, **32**(16), 2695–2703.

Murthy N. S., Hydrogen Bonding, Mobility and Structural Transitions in Aliphatic Polyamides, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006, **44**(13), 1763–1782.

Naderi G., Razavi–Nouri M., Taghizadeh E., Lafleur P. G., Dubois C., Preparation of Thermoplastic Elastomer Nanocomposites Based on Polyamide 6/Polyepichlorohydrin–co–Ethylene Oxide, *Polymer Engineering & Science*, 2011, **51**, 278–284.

Nagarajan V., Mohanty A. K., Misra M., Blends of Polylactic Acid With Thermoplastic Copolyester Elastomer: Effect of Functionalized Terpolymer Type on Reactive Toughening, *Polymer Engineering and Science*, 2017, **58**(3), 280–290.

Niaounakis M., Blending, Editors: Ebnesajjad S., *Biopolymers: Processing and Product*, 1st ed., Elsevier, Waltham, 117–185, 2015.

Nichetti D., Manas–Zloczower I., Viscosity Model for Polydisperse Polymer Melts, *Journal of Rheology*, 1998, **42**, 951–669.

Olabisi O., Robeson L. M, Shaw T. M., *Polymer–Polymer Miscibility*, Academic Press, NewYork, 1979.

Onaran K., *Malzeme Bilimi*, Bilim Teknik Yayınevi, Fatih, 1993.

Oshinski A. J., Keskkula H., Paul D. R., Rubber Toughening of Polyamides with Functionalized Block Copolymers: 1. Nylon–6, *Polymer*, 1992, **33**, 268–283.

Oshinski A. J., Keskkula H., Paul D. R., Rubber Toughening of Polyamides with Functionalized Block Copolymers: 2. Nylon–6,6, *Polymer*, 1992, **33**, 284–293.

Ozkoc G., Bayram G., Bayramlı E., Effects of Olefin-based Compatibilizers on the Morphology, Thermal and Mechanical Properties of ABS/Polyamide-6 Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **104**, 926–935.

Öner T., Haloysit Nanotüp Dolgu Malzemesi ile Termoplastik ve Termoplastik Elastomer Polimer Matris Kompozit Malzemelerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2019, 506161424.

Page I. B., *Polyamides as Engineering Thermoplastic Materials*, Smithers Rapra Publishing, Shawbury, 2000.

Palmer R.J., *Polyamides–Plastics*, Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2005.

Paran S. M. R., Naderi G., Ghoreishy M. H. R., XNBR–grafted Halloysite Nanotube Core–Shell As A Potential Compatibilizer for Immiscible Polymer Systems, *Applied Surface Science*, 2016, **382**, 63–72.

Paul D. R., *Polymer Blends*, Academic Press, NewYork, 1978.

Peng S., Ren X., Zhang W., Yi C., Su S., Whang, X., Improved Morphology and Mechanical Properties of UPA6/TPEE Blends By Reactive Compatibilization, *Journal of Elastomers & Plastics*, 2018, **50**, 124–139.

Piglowski J., Gancarz I., Wlaźlak M., Oxazoline–Functionalized Hydrogenated Nitrile Rubber As İmpact Modifier for Polyamide–6, *Polymer*, 2000, **41**, 3671–3681.

Pişkin E., *Polimer Teknolojisine Giriş*, 2. Baskı, İnkilap Kitabevi, Ankara, 1987.

Pramod K., Gandhi M. N., Kulkarni A. R., Nd_3+ Sensitized Yb_3+ luminescence In Oleic Acid Functionalized LaF3: Nd_3+Yb_3+ Nanoparticles, *Advanced Materials Proceedings*, 2017, **2**(3), 289–293.

Psarski M., Pracella M., Galeski A., Crystal Phase and Crystallinity of Polyamide6/Functionalized Polyolefin Blends, *Polymer*, 2000, **41**, 4923–4932.

Rauwendaal C., *Polymer Extrusion*, 5th ed., Hanser Publishers, Munich, 2014.

Reimer L., *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, 2nd ed., Springer–Verlag, Berlin, 1998.

Reuvers N., Huinink H., Adan O., Water Plasticizes Only a Small Part of The Amorphous Phase in Nylon–6, *Macromolecular Rapid Communications*, 2013, **34**(11), 949–953.

Reynaud E., Jouen T., Gauthier C., Vigier G., Varlet J., Nanofillers in Polymeric Matrix: A Study on Silica Reinforced PA6, *Polymer*, 2001, **42**, 87598768.

Romero–Guzman M., Romo–Uribe A., Zarate–Hernandez B. M., Cruz–Silva R., Viscoelastic Properties of POSS–Styrene Nanocomposite Blended with Polystyrene, *Rheologica Acta*, 2009, **48**, 641–652.

Saha S., Bhowmick A. K., Computer Simulation of Thermoplastic Elastomers From Rubber–Plastic Blends and Comparison With Experiments, *Polymer*, 2016, **103**, 233–242.

Serpe G., Jarin J., Dawaus F., Morphology-Processing Relationships In Polyethylene-Polyamide Blends, *Polymer Engineering and Science*, 1990, **30**, 553–565.

Seyidoğlu T., Purification and Modification of Bentonite and Its Use in Polypropylene and Linear Low Density Polyethylene Matrix Nanocomposites, Doktora tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara 2010, 269417.

Scheirs J., *Compositional and Failure Analysis of Polymers–A Practical Approach*, 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2000.

Schroeder L. R., Cooper S. L., Hydrogen Bonding in Polyamides, *Journal of Applied Physics*, 1976, **47**(10), 4310–4317.

Shaharuddin A. I. S., Salit M. S., Zainudin E. S., A Review of the Effect of Moulding Parameters on the Performance of Polymeric Composite Injection Moulding, *TÜBİTAK*, 2006, **30**, 23–34.

Sharma A., Synthesis and Thermo-Rheological Properties of Thermoplastic Elastomers Based on Hydrogen-Bonded Hard Segments, Ph.D. Thesis, Catholic University of Louvain Polytechnic School of Louvain, Institute of Condense Matter and Nanosciences, Germany, 2019.

Sheode S., To Study the Viscoelastic Nature of a Squash Ball, *International Journal of Advances in Engineering and Emerging Technology (IJAEET)*, 2013, **4**(1), 13–22.

Shi D., Zhou K., Yang J., Gao Y., Wu J., Yin J. Rheology and Morphology of Reactively Compatibilized PP/PA6 Blends, *Macromolecules*, 2002, **35**, 8005–8012.

Sirin H., Turan D., Ozkoc G., Gurdag S., POSS Reinforced PET Based Composite Fibers: Effect of POSS Type and Loading Level, *Composites Part B–Engineering*, 2013, **53**, 395–403.

Sirin H., Kodal M., Ozkoc G., The Influence of POSS Type on the Properties of PLA, *Polymer Composite*, 2016, **37**, 1497–1506.

Skoog D. A., West D.M., *Principles of Instrumental Analysis*, 2nd ed., Saunders College, Philadelphia, 1980.

Skoog D.A, Holler F.J., Crouch S.R., *Principles of Instrumental Analysis*, 7th ed., Cengage Learning, United States, 2016.

Spoljaric S., Genovese A., Shanks R. A., Novel Elastomer–Dumbbell Functionalized POSS Composites: Thermomechanical and Morphological Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **123**, 585–600.

Soong S. Y., Cohen, R. E., Boyce M. C., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as Novel Plasticizer for Poly(Vinyl Chloride), *Polymer*, 2007, **48**, 1410–1417.

Steller R. T., Micewicz E., Meissner W., Reactive Blending of Polyamides with Epoxidized Elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **104**, 2992–3000.

Stuart B. H., *Polymer Analysis*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2003.

Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2004, 9, 27–3.

Taghizadeh E., Naderi G., Razavi–Nouri M., Effects of Organoclay on The Mechanical Properties and Microstructure of PA6/ECO Blend, *Polymer Testing*, 2011, **30**, 327–334.

Taguet A., Cassagnau P., Lopez–Cuesta J.M., Structuration, Selective Dispersion and Compatibilizing Effect of (Nano)Fillers in Polymer Blends, *Progress in Polymer Science*, 2014, **39**, 1526–1563.

Takeda Y., Paul D. R., Morphology of Nylon-6 Blends with Styrenic Polymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1992, **30**, 1273–1284.

Topa E. H., Thermal Characterization and Kinetics of Diesel, Methanol Route Biodiesel, Canola Oil and Diesel–Biodiesel Blends at Different Blending Rates by TGA and DSC, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010.

Turgut G., Dogan M., Tayfun U., Ozkoc G., The Effects of POSS Particles on the Flame Retardancy of Intumescent Polypropylene Composites and the Structure–Property Relationship, *Polymer Degradation and Stability*, 2018, **149**, 96–111.

Tüzün C., *Organik Kimya*, Palme Yayınevi, Ankara, 1996.

URL–1:http://pdf.directindustry.com/pdf/mettler–toledo–analytical-instruments/tga2/98369–641356.html (Son Erişim Tarihi: 29 Aralık 2019).

URL–2:https://www.dsm.com/markets/engineering–plastics/en/products/Arnitel.html (Son Erişim Tarihi: 25 Ocak 2020).

URL–3:https://www.resinex.com.tr/urunler/Arnitel.html (Son Erişim Tarihi: 25 Ocak 2020).

URL–4:https://www.plasticsnet.com/doc/arnitelr–copolyester–elastomers–0001 (Son Erişim Tarihi: 25 Ocak 2020).

URL–5:https://www.engineersedge.com/manufacturing/injection–molding–applications.htm (Son Erişim Tarihi: 25 Ocak 2020).

URL–6: http://besergil.cbu.edu.tr/23_BOLUM_6.pdf (Son Erişim Tarihi: 25 Ocak 2020).

URL–7: https://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyamides.html (Son Erişim Tarihi: 5 Nisan 2020).

URL–8: https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyamide%20type.html (Son Erişim Tarihi: 5 Nisan 2020).

URL–9: https://omnexus.specialchem.com/selection–guide/polyamide–pa–nylon (Son Erişim Tarihi: 5 Nisan 2020).

Utracki L A., *Polymer Alloys and Blends, Thermodynamic and Rheology*, Hanser Publishers, Munich, 1989.

Utracki L. A., *Commercial Polymer Blends*, Chapman and Hall, London, 1998.

Utracki L. A., *Polymer Blends Handbook*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 2002.

Van Duin M., Borggreve R. J. M., *Reactive Modifiers for Polymers*, Blackie Academic and Professional, London, 1997.

Vinken E., *Polyamides: Hydrogen Bonding, The Brill Transition, and Superheated Water*, Eindhoven University of Technology, 2008.

Vocke C., Anttila U., Heino M., Hietaoja J., Seppälä J., Use of Oxazoline Functionalized Polyolefins and Elastomers and Compatibilizers for Thermoplastic Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, **70**, 1923–1930.

Yang B–Y., Cao Y., Qi F–F., Ki X–Q., Xu Q., Atrazine Adsorption Removal with Nylon6/Polypyrrole Core–Shell Nanofibers Mat: Possible Mechanism and Characteristics, *Nanoscale Research Letters*, 2015, **10**(1), 207.

Yazdaninia A., Khonakdar H. A., Jafari S. H., Asadi V., Influence of Trifluoropropyl POSS Nanoparticles on the Microstructure, Rheological, Thermal and Thermomechanical Properties of PLA, *RSC Advances*, 2016, **6**, 37149.

Yemisci F., Aytac A., Compatibilization of Poly(lactic acid)/Polycarbonate Blends by Different Coupling Agents, *Fibers and Polymers*, 2017, **18**(8), 1445–1451.

Yıldız S., Poli(laktik asit)'in Silikon Kauçuk ile Toklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocali, 2012.

Yoo Y., Tiwari R. R., Yoo Y. T., Paul D. R., Effect of Organoclay Structure and Mixing Protocol on The Toughening of Amorphous Polyamide/Elastomer Blends, *Polymer*, 2010, **51**, 4907–4915.

Yu H., Zhang Y., Ren W., Toughening Effect of Ethylene–Vinyl Acetate Rubber on Nylon 1010 Compatibilized by Maleated Ethylene–Vinyl Acetate Copolymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2009, **47**, 434–444.

Yu H., Zhang Y., Ren W., Effect of EVM/EVA–G–MAH Ratio on The Structure and Properties of Nylon 1010 Blends, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2009, **47**, 877–887.

Yu H., Zhang Y., Ren W., Hoch M., Guo S., Comparison of The Toughening Effects of Different Elastomers on Nylon 1010, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **121**, 3340–3346.

Zeng J. B., Li K. A., Du A. K., Compatibilization Strategies in Poly(lactic acid)–Based Blends, *RSC Advances*, 2015, **5**, 32546–32565.

Zhang X., Yin J., The Characterization of The İnterfacial Reaction in Polyamide 1010 /Poly(propylene)-graft-(glycidyl methacrylate) Blends, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1998, **199**, 2631–2634.

Zhang W., Fu B. X., Seo Y., Schrag E., Hsio B., Mather P. T., Yang N. L., Xu D., Ade H., Rafailovich M., Sokolov J., Effect of Methyl Methacrylate/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Random Copolymers in Compatibilization of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Blends, *Macromolecules*, 2002, **35**, 8029–8038.

Zhang S–L., Wang G–B., Jiang Z–H., Wang D., Ma R–T., Wu Z–W., Impact Properties, Phase Structure, Compatibility, and Fracture Morphology of Polyamide–1010/Thermoplastic Poly(ester urethane) Elastomer Blends, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005, **43**, 177–1185.

Zhang M., Ma X., Liu Y., Ma J., Chen F., Zhang Q., High–Performance Electrospun POSS–(PMMA46)8/PVDF Hybrid Gel Polymer Electrolytes with PP Support for Li–ion Batteries, *Ionics*, 2019, **25**, 2595–2605.

Zhao F., Bao X., McLauchlin A. R., Gu J., Wan C., Kandasubramanian B., Effect of POSS on Morphology and Mechanical Properties of Polyamide 12/Montmorillonite Nanocomposites, *Applied Clay Science*, 2010, **47**, 249–256.

Zhong Y., Jiang J., Ruan M., Chen Y., *Wu W.*, Preparation, Thermal, and Flammability of Halogen Free Flame Retarding Thermoplastic Poly(ether–ester) Elastomer/ Montmorillonite Nanocomposites, *Polymer Composites*, DOI: 10.1002/pc.23227.

Zhou Z., Zhang Y., Zhang Y., Yin N., Rheological Behavior of Polypropylene/ Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Composites, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008, **46**, 526–533.

Walker B. M., Rader C. P., *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, 2nd ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1988.

Wang R., Wang S., Zhang Y., Morphology, Rheological Behavior, and Thermal Stability of PLA/PBSA/POSS Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **113**, 3095–3102.

Wei Q., Chionna D., Pracella M., Reactive Compatibilization of PA6/LDPE Blends with Glycidyl Methacrylate Functionalized Polyolefins, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2005, **206**, 777–786.

Weitz D., Wyss H., Larsen R., Oscillatory Rheology: Measuring the Viscoelastic Behaviour of Soft Materials, *G.I.T. Laboratory Journal*, 2007, **(3–4)**, 68–70.

White J. L., Kim E. K., *Twin Screw Extrusion: Technology and Principle*, 2nd ed., Hanser, Munich, 2010.

Witsiepe W. K., Segmented Thermoplastic Copolyester Elastomers, 1973, U.S. Patent No. 3,766,146, *U.S. Patent and Trademark Office.*

Wu S., *Polymer Interface and Adhesion*, Dekker, Inc., New York, 1982.

Wu S., Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects, *Polymer Engineering and Science*, 1987, **27**, 335–343.

Wu S. J., A Generalized Criterion for Rubber Toughening: The Critical Matrix Ligament Thickness, *Journal of Applied Polymer Science*, 1988, **35**, 549–561.

Wu J., Mather P. T., POSS Polymers: Physical Properties and Biomaterials Applications, *Journal of Macromolecular Science Part C: Polymer Reviews*, 2009, **49**, 25–63.

Wu C. J., Kuo J. F., Chen C. Y., Rubber Toughened Polyamide 6: The Influences of Compatibilizer on Morphology and Impact Properties, *Polymer Engineering and Science*, 1993, **33**, 1329–1335.

Xanthos M., Todd D. B., Plastic Processing, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, DOI: 10.1002/0471440264.pst492.

Xanthos M., Todd D. B., *Plastic Processing in Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2005.

Xu C., Ma J., Li G., Wang N., Zhang Q., Grami M. E., Qu X., Enhanced Toughness for Polyamide 6 with a Core–Shell Structured Polyacrylic Modifier, *Journal of Polymer Research*, 2017, **24**, 147.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Yazıcı N., Dursun S., Yarıcı T., Kılıç B., **Uzuner A.**, Karaağaç B., Kodal M., Özkoç G., M–POSS/NR Hamurlarının Rayon Elyafla Yapışma Özelliklerinin İncelenmesi, *3. Uluslararası 19 Mayıs Yenilikçi Bilimsel Yaklaşımlar Kongresi*, Samsun, Türkiye, 16–19 Mayıs 2020.

Usluel C., **Uzuner A.**, Yazıcı N., Kodal M., Özkoç G., Polimer Karışımlarının Uyumlaştırılmasında Yeni Nesil Hibrit Nanoparçacıklarının Etkisinin İncelenmesi, *3. Uluslararası 19 Mayıs Yenilikçi Bilimsel Yaklaşımlar Kongresi*, Samsun, Türkiye, 16–19 Mayıs 2020.

İnan Ö., **Uzuner A.**, Kodal M., Özkoç G., Kauçuk ile Toklaştırılmış Kırpılmış Karbon Elyaf Takviyeli PEIT Kompozitleri: Elastomer Miktarının Etkisi, *Uluslararası Marmara Fen Bilimleri Kongresi (IMASCON)*, Kocaeli, Türkiye, 19–20 Haziran 2020.

Uzuner A., Ün M., Yazıcı N., Özkoç M., Kodal M., Isıl Kararlılığı İyileştirilmiş Termoplastik Elastomer Harmanlarının Geliştirilmesi, *2. Uluslararası Avrasya Bilim, Mühendislik ve Teknoloji Konferansı*, Gaziantep, Türkiye, 7–9 Ekim 2020 (Sunulacak).

.

ÖZGEÇMİŞ

1995 yılında İstanbul'un Kadıköy ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2013 yılında E.C.A. Elginkan Anadolu Lise'sinden mezun olduktan sonra Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitimine başladı. Lisans eğitimini 2018 yılında bölüm üçüncüsü olarak tamamladı. 2018 yılında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2019 Mayıs ayından 2020 Ocak ayına kadar TÜPRAŞ AVEVA projesinde proje asistanı olarak görev aldı. 2019 Temmuz ayından itibaren halen devam etmekte olan Sunar Mısır'a ait özel bir projede proje asistanı olarak çalışmaya devam etmektedir.