T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

HALLOYSİT NANO TÜP (HNT) KATKISININ POLİPROPİLEN (PP) NANO-KOMPOZİTLERİN TERMAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN DENEYSEL İNCELENMESİ

Hazırlayan
Samar Abdulelah MASHKOOR

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Esen DAĞAŞAN BULUCU

Yüksek Lisans Tezi

Aralık 2017
KAYSERİ

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

HALLOYSİTE NANO TÜP (HNT) KATKISININ POLİPROPİLEN NANO-KOMPOZİTLERİN TERMAL VE MEKANIK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN DENEYSEL İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Samar Abdulelah MASHKOOR

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Esen Dağaşan BULUCU

Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FYL-2017-7138 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Aralık 2017
KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.



Samar Abdulelah MASHKOOR

YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI

Halloysit Nano Tüp (HNT) Katkısının Polipropilen (PP) Nano-kompozitlerin Termal ve Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisinin Deneysel İncelenmesi adlı Yüksek Lisans tezi Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Samar Abdulelah Mashkoor

Danışman

Esen Dağaşan BULUCU

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD Başkanı

Doç.Dr. M. Serdar ÖNSES

Yrd. Doç. Dr. Esen Dağaşan BULUCU danışmanlığında **Samar Abdulelah MASHKOOR** tarafından hazırlanan "**Halloysite nano tüp (HNT) Katkısının Polipropilen Nano-kompozitlerin Termal ve Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisinin Deneysel İncelenmesi**" adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilim ve Mühendislik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

25/12/ 2018

JÜRİ:

Danışman : Yrd.Doç.Dr. Esen DAĞAŞAN BULUCU .....

Üye :Prof. Dr.Bülent KURT .....

Üye :Doç. Dr. Bilal DEMİREL .....

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 30/01/2018 tarih ve 2018/06-19 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

30/01/2018

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Esen Dağaşan BULUCU'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FYL-2017-7138) teşekkür ederim.

Ayrıca; çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Samar Abdulelah MASHKOOR

Aralık 2017, KAYSERİ

HALLOYSİTE NANO TÜP (HNT) KATKISININ POLİPROPİLEN NANO-KOMPOZİTLERİN TERMAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN DENEYSEL İNCELENMESİ

Samar Abdulelah MASHKOOR

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2017
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Esen Dağaşan BULUCU

ÖZET

Bu çalışmada Halloysit Nanotüp (HNT) ile takviye edilen Polipropilen (PP) matris nanokompozitlerin mekanik ve termal özellikleri araştırılmıştır. SM-1 ve SM-2 olarak belirtilen iki farklı yöntem ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen ve yüzey modifikasyonuna uğramamış HNTler PP matris içerisine ekstrüzyon yöntemi yardımıyla desteklenmiştir. Hazırlanan nanokompozitler, ağırlıkça %5, %10 ve % 20 oranında HNT (yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş) içermektedir.

Elde edilen nanokompozitlerin yapısal özellikleri SEM ile, termal özellikleri TGA ile, termomekanik özellikleri DMA ile ve mekanik özellikleri ise çekme testleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca uygulanan yüzey modifikasyonu yöntemlerinin HNT tabakaları arasındaki mesafeye etkisini gözlemlemek amacıyla da XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, yüzey modifikasyonu işlemlerinin HNTlerin PP matris içerisinde dağılımına olumlu etki gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca HNT ilavesinin PP matrisin termal kararlılık, depolama modülü gibi özelliklerini iyileştirdiği da gözlenmiştir. Bununla birlikte, PP/HNT nanokompozitlerin çekme özelliklerinde belirgin bir etki gözlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Halloysite Nanotüp (HNT), Polipropilen (PP), Polimer Nanokompozitler, HNT Yüzey Modifikasyonu, Termal Özellikler, Mekanik Özellikler.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF EFFECT OF HALLOYSITE NANOTUBE (HNT) ADDITION ON THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE NANOCOMPOSITES

Samar Abdulelah MASHKOOR

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
M.Sc. Thesis, December 2017
Supervisor: Asst. Prof. Dr. Esen Dağaşan BULUCU

ABSTRACT

In this work mechanical and thermal properties of the HNT reinforced PP matrix nanocomposites were investigated. Surface modificated HNTs by methods called SM-1 and SM-2 and unmodified HNT were incorporated into the PP matrix by extrusion method. Prepared composites contain 5,10,20 wt% of HNT (Modified and Unmodified).

The Nanocomposites are characterized by SEM for morphological study, by TGA for thermal study, Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMA) for thermomechanical study and tensile test for mechanical study. XRD analysis were also carried out by XRD in order to investigate the effect of surface modification on layer spacing of HNTs.

Finally, it is observed that surface modification processes has affirmative effect on the dispersion of HNTs in the PP matrix. Also, it is clear that HNT addition increased thermal stability and storage modulus of PP matrix. However, no significant effect on the tensile properties of PP/HNT is noticed.

Keywords: Halloysite Nanotube (HNT), Polypropylene (PP), Polymer Nanocomposites, Surface modification of HNT, Thermal Properties, Mechanical Properties

İÇİNDEKİLER

HALLOYSİTE NANO TÜP (HNT) KATKISININ POLİPROPİLEN NANO-KOMPOZİTLERİN TERMAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN DENEYSEL İNCELENMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK i

YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI ii

KABUL ONAY iii

ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR iv

ÖZET v

ABSTRACT vi

İÇİNDEKİLER vii

TABLOLAR LİSTESİ x

ŞEKİLLER LİSTESİ xi

GİRİŞ 1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

1.1. Halloysit 4

1.2. Polipropilen (PP) 7

1.3. Literatür Araştırması 8

1.3.1. Mekanik Güçlendirme 8

1.3.2. Termal Kararlılık 9

1.3.3. Kristalleşme Davranışı 11

1.3.4. Alev Geciktiricilik 13

1.3.5. Diğer Özellikler **13**

1.3.5.1. Islanabilme Özellikleri **13**

1.4. Halloysit Nano Tüp – Polipropilen Nanokompozitleri (HNT-PP) Üzerine Çalışmalar **15**

2. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Kullanılan Malzemeler **18**

2.2. Halloysit Nanotüplerin (HNT) Yüzey Modifikasyonları **19**

2.2.1. Halloysit Nanotüplerin PEI ile Yüzey Modifikasyonu **19**

2.2.2. Halloysit Nanotüplerin 3-Aminopropyltrimethoxysilane ile Yüzey Modifikasyonu **20**

2.3. PP/HNT Nanokompozitlerin Hazırlanması **21**

2.4. PP/HNT Nanokompozitlerin Karakterizasyonu **22**

2.4.1.XRD Analizleri **22**

2.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri **22**

2.4.3. Termogravimetrik Analizler (TGA) **25**

2.4.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) **25**

2.4.5. Çekme Testleri **26**

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. XRD Analizleri **27**

3.2. HNT Morfolojisi ve PP Matris İçerisinde Dağılımı (SEM) **30**

3.3. TGA Analizleri **32**

3.4. Dinamik Mekanik Analizler (DMA) **34**

3.5. Çekme Testleri..... 35

4. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Sonuç 38

4.2. Öneriler 39

KAYNAKLAR 41

ÖZGEÇMİŞ..... 52

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.Polipropilen homopolimer Özellikleri(Reliance Industries limits): 18

Tablo 2.2.Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemelerin Özellikleri 19

Tablo 2.3.PP/İşlem Görmemiş HNT Nanokompozitinde Bileşenlerin Ağırlıkları 22

Tablo 2.4.PP/SM-1HNT Nanokompozitinde Bileşenlerin Ağırlıkları..... 22

Tablo 2.5. PP/SM-2 HNT Nanokompozitinde Bileşenlerin Ağırlıkları..... 22

Tablo 3.1.HNT numuneler için Bragg Kanunu ile hesaplanan d değerleri..... 29

Tablo 3.2. Nanokompozitlerin TGA Sonuçları..... 34

Tablo 3.3.PP/HNT Nanokompozitlerin Çekme Test Sonuçları 36

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. a) Halloysit-(10 Å)'ün kristalin yapısı, b) Halloysit parçacığının yapısı, c) Halloysitin TEM ve AFM görüntüleri 5

Şekil 1.2. Propilenin Polipropilene Polimerizasyonu 8

Şekil 1.3. Saf PP ve HNT-PP nanokompozitlerin Isıl Gevşeme Hızları 10

Şekil 1.4. PP ve PP/HNT kompozit yüzeylerintemas ve kayma açıları 14

Şekil 2.1. PEI Yüzey modifikasyonu (SM-1) işlem basamakları 20

Şekil 2.2. Silan Yüzey modifikasyonu (SM-2) işlem basamakları 21

Şekil 2.3. PP/HNT Nanokompozitlerin Hazırlanmasında Kullanılan Çift Burgulu Ekstrüder. 21

Şekil 2.4. İşlem Görmemiş HNTlerin 23

Şekil 2.5. SM-1 HNTlerin 23

Şekil 2.6. SM-1 HNTlerin SEM Görüntüleri 24

Şekil 2.7. TGA Analizleri 25

Şekil 2.8. DMA Analizleri 25

Şekil 2.9. Çekme Testleri Cihazı 26

Şekil 3.1. İşlem Görmemiş HNT'ün XRD Sonuçları 27

Şekil 3.2. PEI ile Yüzey Modifikasyonu Yapılmış HNT'ün (SM-1 HNT) XRD Sonuçları 28

Şekil 3.3. Silan ile Yüzey Modifikasyonu Yapılmış HNT'ün (SM-2 HNT) XRD Sonuçları 28

Şekil 3.4. İşlem Görmemiş, SM-1 ve SM-2 HNTlerin XRD Sonuçları 30

Şekil 3.5. PP/İşlem Görmemiş HNT Nanokompoziti a) %5, b) %10, c) %20. 31

Şekil 3.6. PP/SM-1 HNT Nanokompoziti a) %5 b) %10, c) %20 31

Şekil 3.7. PP/SM-2 HNT Nanokompoziti a) %5, b) %10, c) %20 32

Şekil 3.8. Nanokompozitlerin TGA Sonuçları 33

Şekil 3.9. Nanokompozitlerin DMA Sonuçları 35

Şekil 3.10. PP/HNT Nanokompozitlerin Çekme Dayanımının HNT İçeriği İle Değişimi 37

Şekil 3.11. PP/HNT Nanokompozitlerin Maksimum Uzama Miktarının HNT İçeriği İle Değişimi..... 37

GİRİŞ

Polimer matrisli kompozitler (PMK), günümüzde spor ekipmanları, termal yalıtım, uçak endüstrisi uygulamaları, taşımacılık ve savunma sanayi gibi geniş bir alanda kullanılmaktadır. Özellikle son 20 yılda bileşenlerden en az birinin nanometre boyutunda olduğu nanokompozitlerin gelişimine önem verilmiştir. Burada, son ürün nano boyutta olmak zorunda değildir, mikro veya makro boyutlarda da olabilir. Özellikle polimerik sistemlerde organik veya inorganik dolguların kullanımı gün geçtikçe yaygın hale gelmektedir [1].

Nano dolgular ile takviye edilen polimer nanokompozitler, konvansiyonel polimer matris kompozitlerle kıyaslandıklarında üstün termomekanik performans ve fiziksel özellikler göstermektedirler [2]. Bu kompozitlerde saf polimerlere göre katılık, tokluk, boyutsal kararlılık, termal kararlılık ve alev geciktirme gibi özelliklerde iyileşme gözlenmektedir. Ara yüzey etkileşimleri ve dolguların polimer matris içerisinde dağılımı gibi etkenler polimer nanokompozitlerin son özelliklerini tanımlamada önemlidir [3].

Nanomalzemeler, genel olarak yüksek görünüş oranları nedeniyle etkin destek sağlarlar[4]. Bir nanokompozitin özellikleri çoğunlukla bileşenlerin boyutlarından ve iki fazın karışma derecesinden etkilenir. Bileşenlerin doğasına ve hazırlanma yöntemine bağlı olarak kompozit özelliklerinde belirgin farklar elde edilebilir [5].

En yaygın geleneksel nanodolgu malzemeleri karbon karası, grafit ve silikadır. Bu malzemeler polimerlerin mekanik özellikler, termal direnç ve alev geciktiricilik gibi özelliklerini iyileştirerek gaz geçirgenliğini azaltır. 1 boyutlu tüpsel yapıdaki nano dolgular, yüksek görünüş oranı, yüksek dayanım ve nispeten düşük yoğunlukları nedeniyle ilgi çekmektedir [6,7]. Özellikle karbon nano tüpler (KNT) ve bor nitrür

nanotüpler (BNNT) üzerine birçok araştırmacı odaklanmıştır. Ancak her iki malzemenin de büyük miktarlarda üretilmesi gerektiğinden maliyeti yüksektir [8].

Ham halloysit doğal madenlerden elde edilir. Genellikle beyaz renklidir ancak bazen açık kırmızı renkli de olabilir. Taşa benzer yapıdaki ham halloysit kolaylıkla öğütülerek toz haline getirilebilir [9]. Diğer nanoparçacıklarla kıyaslandığında halloysitnanotüpler (HNT), uygun BET yüzey alanı değerlerine (22.10 m^2/g-81.59 m^2/g) sahiptirler [10]. Bununla birlikte HNTler% 10.7–39 lumen boşluğuna sahiptirler. Boş lümen yapılarına bağlı olarak HNTlerin yoğunlukları nispeten düşüktür (2.14–2.59 g/cm^3) [11–13] ki bu değerler talk, kalsit gibi diğer dolguların yoğunluklarından daha düşüktür ve montmorillonit ve kaolinit gibi killerle kıyaslanabilir değerdedir. İzafi olarak düşük yoğunlukları HNTleri özellikle düşük ağırlıklı polimer kompozitlerin hazırlanmasında elverişli hale getirir [14].

Termoplastiklerin bir türü olan polipropilen (PP), mekanik özellikler, alev geciktiricilik ve termal özellikler gibi ileri gereksinimleri tek başına sağlayamaz. Polimer matrise nano dolguların eklenmesiyle elde edilen nanokompozitlerin saf polimerlere kıyasla bu özelliklerde belirgin gelişme sağladığı bilinmektedir [15].

Halloysit nano tüplerle (HNT) takviye edilmiş polimer matris kompozitler, benzersiz özellikleri nedeniyle son yıllarda araştırmacıların ilgisini çekmektedir [16–21]. $Al_2Si_2O_5(OH)4nH_2O$ kimyasal formülüne sahip HNT'ler doğal olarak KNT'lerinkine benzeyen çok katmanlı yapıda bulunurlar ve iki nedenden dolayı polimer kompozitler için ideal malzemeler olarak düşünülürler. Birincisi yüksek görünüş oranına sahip katı malzemeler olmalarıdır, ikincisi ise montmorillonit, silika ve karbon nanotüpler gibi nanoparçacıklara kıyasla polimer matris içerisinde daha kolay dağılmasıdır [19].

HNTlerin polipropilen içerisine takviye edilmesi termal kararlılık ve alev geciktiricilik özelliklerinde belirgin artmaya neden olur. Nano ölçekli halloysit basit yüzey modifikasyonundan sonra bile PP Matris içerisinde kolaylıkla dağılabilir. HNTler ayrıca ısı ve kütle transferine karşı etkin bariyer oluşturmaları ve termal bozunma ürünlerini lümen içerisinde hapsedebilmeleri nedeniyle polimerlerde halojensiz alev geciktiriciler olarak da kullanılmaktadır. Buna ek olarak, HNT yapısındaki demir de kompozitin alev alabilirliğini azaltır [16].

Bu açıdan bakıldığında HNT katkılı polimer kompozitlerin üretim yöntemlerinin geliştirilmesi ve kullanım alanlarının yaygınlaştırılması özelliklerinin detaylı olarak araştırılmasına bağlı olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu tez çalışmasının amacı Halloysitnanotüp (HNT) katkısı ile polimer matrisli nanokompozitlerin;termal yalıtım,mekanik dayanım,alev geciktiricilik özelliklerinin iyileştirilmesi olarak belirlenmiştir Tez çalışmasında % 5, %10, % 20 gibi yüksek oranlarda HNT dolgunun PP içerisinde dağılımı ve nanokompozit özelliklerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca HNTlere farklı yüzey modifikasyonu işlemleri uygulanacak ve bu işlemlerin nispeten yüksek oranlardaki HNTlerin PP matrisi içerisinde dağılımına etkisinin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

1.1. Halloysit

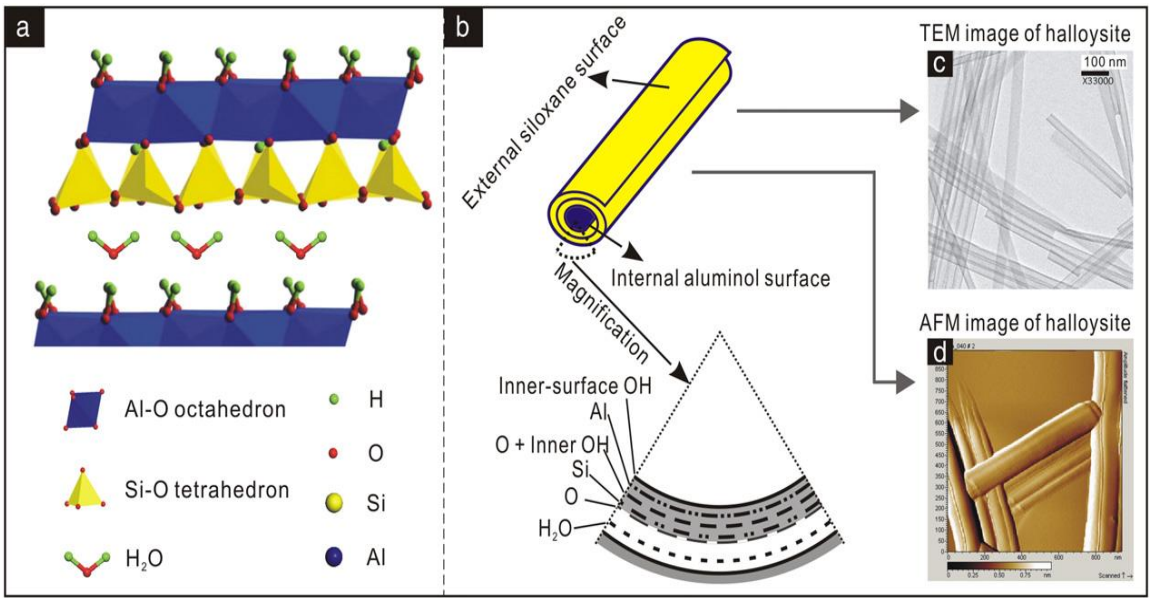
Halloysit, her yıl düşük maliyetlerle tonlarca elde edilebilen doğal biyouyumlu bir kil mineralidir. Bu durum, özellikle polimerlerin mekanik özelliklerini, termal kararlılıklarını ve alev geciktiricilik özelliklerini iyileştirmek amacıyla potansiyel ticari kompozit uygulamaları için halloysiti gelecek vaad eden bir aday haline getirmektedir [22; 23; 24; 25].

Halloysit adı ilk kez Berthier [26] tarafından kullanılmıştır ve minerali Angleur, Liége, Belçika'da bulan Omalius d'Halloy'dan gelmektedir. Halloysit ile ilgili detaylı çalışmalar 1940'larda başlamıştır [27–31]. Son yıllarda halloysit malzeme biliminde tüp şelindeki malzemelere olan ilginin artmasıyla yeniden dikkat çekmektedir [9].

Milyonlarca yıl boyunca yerkabuğunda doğal olarak oluşan halloysit nanotüpler; alüminyum, silisyum, hidrojen ve oksijenin çift katlı tabakalarından oluşan kendine has ve çok yönlü malzemelerdir. Halloysitnanotüpler çapı 100 nanometreden küçük, boyları ise 50 nm ile 1,2 μm arasında değişebilen ultra ince içi boş tüplerdir. Halloysit tüpler komşu silisyum dioksit ve alüminyum oksit tabakaları arasındaki latis geriniminden kaynaklanan şekil değişimi sonucunda oluşur [32,3].

Halloysit yüksek miktarda su içermesi dışında kaolinitle aynı kimyasal içeriğie sahiptir. Halloysitin birim formülü $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ ile gösterilir. Burada, halloysit-(10Å) için n=2 ve halloysite-(7Å) için n=0'dır [33-35]. Yapısında su bulunan halloysit,10Å bazal açıklığa sahiptir ve bu kaolinit bazal açıklığından 3Å daha fazladır. İç yapıdaki su zayıf şekilde tutunmaktadır, böylece halloysit -(10Å) dehidrasyonla metahalloysit olarak da bilinen halloysit-(7Å)'e geri döndürülemez şekilde dönüşür ve tüp şeklindeki

yapı korunur [8,10,36-37]. Halloysitin parçacıkları kısa tüp, küresel ve katmanlı yapılar gibi birçok morfoloji ortaya koyabilir [8,38]. Halloysitin kristal yapısı, köşe paylaşımlı SiO_4 tetrahedral tabakası ve kenar paylaşımlı AlO_6 oktahedral tabakası tarafından oluşturulan çift katmanlı bir yapıdır. Bu iki yapının herbiri ara tabakadaki su moleküllerinden oluşan tek bir tabaka ile ayrılmıştır [8,39]. Halloysitin kinyasal bileşimi bileşik kil tabakaları veya demir oksitler gibi safsızlıkların varlığı nedeniyle değişime uğrayabilir. Avusturalya, Çin, Guyana, Meksika, Yeni Zelanda, Kuzey Amerika ve Brezilya gibi birçok bölgeden elde edilen halloysitlerin kimyasal analizi kayda değer miktarda (%12,8e kadar) Fe_2O_3'ün varlığını göstermektedir [8]. Halloysit içerisinde genellikle rastlanan az miktarda Ti, anataz gibi oksitlerin varlığına bağlanmaktadır [38]. Halloysit-(10Å) yapısının şematik diyagramı Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1. a) Halloysit-(10 Å)'ün kristalin yapısı, b) Halloysit parçacığının yapısı, c) Halloysitin TEM ve AFM görüntüleri.[38]

Dünya genelinde büyük halloysit yatakları Avusturalya, Birleşik Devletler, Çin, Meksika, Yeni Zelanda, ve Brezilya'da bulunur [8]. Doğal halloysit safsızlık fazlarına sahiptir ve farklı yataklarda morfoloji ve gözenek açısından farklılık gözlenir [10].

Turplu bölgesindeki halloysit açısından zengin yataklar Türkiye'nin kuzeybatısındaki Biga Yarımadası'ndaki Balıkesir'in kuzeybatısında konumlanmıştır. Ve halloysit

burada hem hidrate olmuş hem de dehidrate olmuş şekilde ve tüp morfolojisinde bulunur [40].

Halloysit, halloysit-polimer nanokompozitlerin üretiminde mükemmel mekanik özellikler, tüp şeklindeki mikroyapı, biyouyumluluk, atele dayanıklılık ve eşsiz yüzey kimyası gibi özellikleri bir araya getirdiği için giderek artan bir ilgi toplamaktadır. Bugüne kadar halloysit; termoplastikleri, termosetleri ve elastomerleri de içeren birçok polimer matrise polimer matrisli nanokompozitlerin üretilmebilmesi için takviye edilmiştir. Halloysitin polimerlere takviye edilmesi saf polimer matrisin birçok özelliğinde iyileşmeye neden olmuştur. Kil takviyeli polimer matrisli nanokompozitlerin (KPN) mekanik performans, termal kararlılık ve alev geciktiricilik gibi özellikleri bu polimerlerin saf haldeki özelliklerine kıyasla artırılabilir. Ayrıca halloysit, kil takviyeli polimer matrisli nanokompozitlerin kristalleşmesini de ayarlar [41]. Günümüzde HNT'ün polipropilen (PP) [16,42] ve polivinilalkol (PVA) [43] takviye edilmesinin polimerlerin termal özelliklerini geliştirdiği bildirilmiştir.

Halloysitin yüzeyinde nispeten az oranda bulunan hidroksil grupları halloysit nanotüpleri (HNT) izafi olarak hidrofobik yapar. Bundan dolayı, halloysit nanotüpler (HNT), kutupsal olmayan polimerler içerisine tüp ve polimer gövde arasındaki etkileşimden kaynaklanan kayma etkisi ile rahatlıkla dağıtılabilir [44–47]. Halloysit nanotüplerin (HNT) doğal hidrofobiklikleri kompozit sistemlerdeki ara yüzey yapışması için yeterli değildir. Bu nedenle kompozitlerin ara yüzey etkileşimlerini artırmak için HNTlere ek hidrofobik işlemler uygulanabilir [48].

Karbon nanotüplerle (KNT) kıyaslandıklarında HNTler sadece yüksek sıcaklık dayanımı özellikleri değil aynı zamanda yüzeyde daha düşük oranda hidroksil gruplarına sahip oldukları için polimer matris içerisinde daha iyi dağılım da gösterirler. Ağırlıkça % 2,3 oranında HNT'ün epoksi matris içerisine takviye edilmesi ile darbe direnci, eğme modülü, eğme dayanımı ve termal kararlılık gibi özelliklerden taviz verilmeden 4 kat artırılmıştır [20]. Ancak bununla birlikte, PP/HNT kompozitlerin çekme ve darbe dayanımlarında % 10 halloysit ilavesiyle bile bariz bir değişim görülmemiştir. Bu durum, PP'in sabit kristalinitesine ve değişmeyen küresel boyutuna bağlıdır [18].

HNTler nanokompozitler yakıldığında ısı ve kütle transferine karşı bariyer oluşturmaları nedeniyle polimerlerde halojensiz alev geciktiriciler olarak kullanılabilirler. Ayrıca, HNT içerisinde Fe varlığı da kompozitin alev alabilirliğini azaltır [16].

Halloysit nanotüplerin hidrofobik ve alev geciktiricilik dışında dikkat çeken diğer özellikleri elektrofilik olmaları (bu özellik polimer nanokompozitlerde ara yüzey etkileşimini artırmak için kullanılabilir) [19] , gözenekllilik ve yüzey kusurları [10] [49] ve kolayca bulunabildikleri için düşük maliyete sahip olmalarıdır [50,51].

1.2. Polipropilen (PP)

Polipropilen (PP), iyi dengelenmiş fiziksel ve mekanik özellikleri ve düşük maliyetlerle kolay işlenebilirliği nedeniyle çoğunlukla ev eşyaları ve otomobil parçalarının üretiminde kullanılan önemli bir ticari polimerdir. Polipropilenin (PP) çeşitli sanayi sektörlerinde kullanımı mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ile artırılabilir. Bu nedenle PP, nanodolgu dağılımı sorun oluştursa bile karbon nanotüpler [52-56] , tabakalı silikatlar (montmorillonit vb. killer) [57-59] ve silika, grafit ve kalsiyum karbonat [60-63] parçacıklar gibi her tip nanodolgu ile rahatça kullanılabilen popüler bir matris malzemesidir.

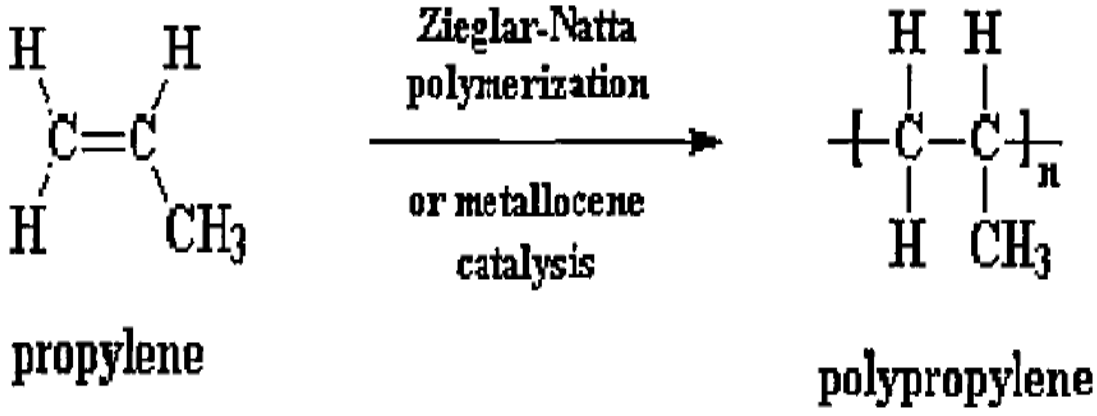
Polipropilen (PP), propilen moleküllerinin (monomer birimlerinin) çok uzun polimer zincirlerine polimerize edilmesiyle üretilmiş çok yönlü termoplastik bir polimerdir. PP, ticari bir polimer olup poliolefinler ailesindendir. Kristalin izotaktik PP 1950'lerin başlarında Avrupa ve Birleşik Devletler'deki iki ayrı bağımsız grup tarafından bulunmuştur [64].

PP özellikle çözelti içerisindeki davranışı ve elektriksel özellikler gibi birçok açılardan polietilene (PE) benzer. İlave olarak bulunan metil grubu kimyasal direnci azaltırken mekanik özellikleri ve termal direnci artırır [65]:19 PP'nin özellikleri molekül ağırlığına, moleküler ağırlığın dağılımına, kristalliğe, izotaktik özelliğe ve eğer mavcutsa komonomerin çeşidine ve oranına bağlıdır [65]. İzotaktik polipropilende örenğin CH_3 grupları karbon omurganın bir tarafında yönlenmiştir. Bu durum daha yüksek derecede kristallik sağlar ve ataktik PP ve PE'e göre sürünmeye dirençli olan daha katı bir malzeme ile sonuçlanır [66]. PP'nin ergimesi bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Yani ergime noktası DSC sonuçlarındaki en yüksek sıcaklığı tespit ederek

belirlenir. Mükemmel izotaktik PP'nin ergime noktası 171 °C (340 °F) iken ticari izotaktik PP'nin ergime noktası 160-166 °C (320 to 331 °F) arasında değişir [15].

Konvansiyonel PP, katılık modülü, tokluk, yanma dayanımı ve termal iletkenlik gibi gereksinimleri karşılamaz. Ancak nanodolgularla desteklenmiş nanokompozitlerin polimerlere oranla belirgin şekilde gelişmiş özellikler sağladığı görülmüştür [15].

PP, propilenin polimerizasyonuyla, petrol rafinesinin yarı mamulü olarak, bir katalizörün desteğiyle dikkatlice kontrol edilen sıcaklık ve basınç altında elde edilir [1, 31]. PP monomerleri çoğunlukla Ziegler-Natta kataliz polimerizasyonu veya metallosen kataliz polimerizasyonu ile uzun PP zincirlerine dönüşürler (Şekil 1.2).[67,68]



Şekil 1.2. Propilenin Polipropilene Polimerizasyonu [67,68]

1.3. Literatür Araştırması

1.3.1. Mekanik Güçlendirme

HNTlerin doğal tüp şeklindeki morfolojileri, nano boyutları, yüksek görünüş oranları ile iç ve dış yüzeyleri arasındaki kimyasal kontrast HNTleri polimer matrisli kompozitlerin güçlendirilebilmesi için avantajlı hale getirir [10] .

Gelişen mekanik özelliklerin, dış yükün polimer matristen HNTlere verimli bir şekilde aktarılmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. Yayınlanan birçok çalışma polimerlerin HNT yardımıyla iyileşen mekanik özelliklerine odaklanmıştır. HNT ile desteklenmiş polimerlerin dayanım ve modülleri nanotüplerin yüklenmesi, dağılımı ve ara yüzey etkileşimleri ile ilgilidir [69].

HNT, KPN yapı içerisinde destekleyici bir eleman olarak yer alır ve mekanik özelliklerini (çekme dayanımı, darbe dayanımı, eğme özellikleri vb.) belirgin şekilde iyileştirir. Du ve arkadaşları ergitme yoluyla elde edilen HNT-PA6 nanokompozitlerin mekanik özellikleri üzerinde HNT içeriğinin etkisini incelemişlerdir [3]. HNT içeriğindeki artışla CPN'nin eğme dayanımı 110 MPa'dan 135,5 MPa'a ve eğme modülü ise 2711 MPa'dan 4557 MPa'a kayda değer bir artış göstermiştir. Çekme dayanımı ve darbe dayanımı ise çok az oranda değişmiştir. Bu sonuçlar, halloysitin PA6 matris içerisinde iyi dağılımına ve PA6'nın acilamino grupları ile halloysitin hidroksil veya silan grupları arasındaki güçlü ara yüzey bağlarına bağlanmıştır. Ye ve arkadaşları ise [20] kütlece % 2,3 oranında halloysiti matris içerisine takviye etmenin darbe dayanımını, eğme dayanımında ve eğme modülünde herhangi bir kayıp olmadan, yaklaşık 4 kat (0,54 kj/m^2'den 2,77 kj/m^2 'ye) artırdığını tespit etmişlerdir. Darbe dayanımındaki bu yüksek artış, nanotüplerin kırılması,ve ana çatlağın önünde mikro çatlaklar ile hasar bölgesinin oluşması esnasında darbe enerjisinin yayılmasına bağlanmıştır. Bu çalışma, HNTlerin bazı gevrek polimerler için etkin bir darbe düzenleyici olduğunu göstermiştir.

Yapılan bir çalışma yüzey işlemi görmüş veya görmemiş HNT kullanarak ergitme ve sıcak presleme yoluyla üretilen Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen (LAYPE) esaslı kompozitlerin özelliklerini %8 oranında takviye elemanına kadar incelemişlerdir. Çekme testi sonuçları özellikle işlem görmüş halloysit (tHNT) için nano parçacıkların düşük takviye elemanı oranlarında LAYPE'yi destekleyebileceğini göstermiştir. Sürünme testleri ise nanodolgu nedeniyle depolama ve kayıp modülü bütün nanokompozitler için iyileşirken sürünme kompliansının kayda değer şekilde azaldığını göstermiştir. Ayrıca LAYPE- tHNT nanokompozitlerin tokluk değerlerinin hem LAYPE matristen hem de LAYPE- uHNT nanokompozitlerden daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, %8 oranında t HNT takviyesi LAYPE matrisin kırılma tokluğunu iyileştirmiştir **[70]** .

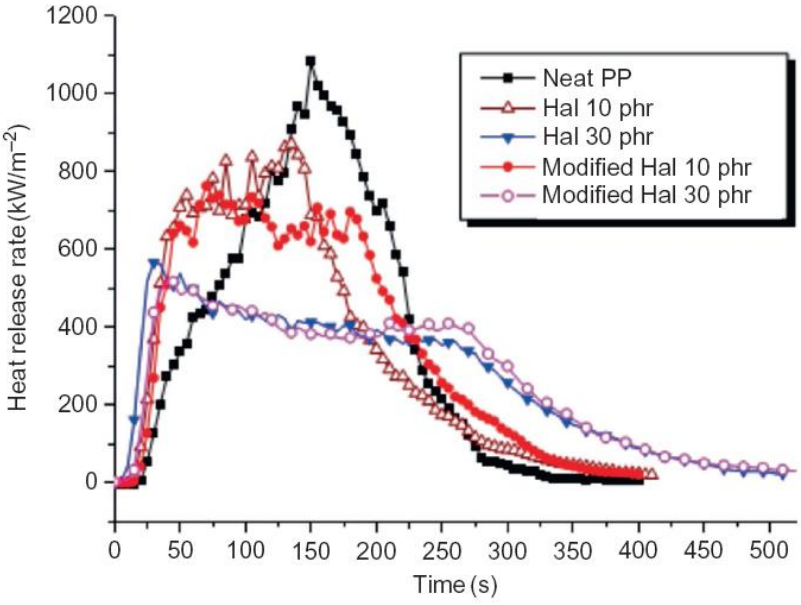
1.3.2. Termal Kararlılık

HNTler polimerlerin termal kararlılığını 3 nedenden dolayı artırabilir. Birinci neden HNT 400 °C'den sonra bozulmaya başladığı için termal kararlılığının polimerlerden çok daha yüksek olmasıdır. Bundan dolayı HNT takviyesi polimerlerin kimyasal

kararlılığını artırır. İkinci neden iyi dağıtılmış halloysitin kütle ve termal taşınım için bir bariyer görevi görmesi nedeniyle termal kararlılığın artmasıdır. Üçüncü neden ise HNT lümenleri arasında giren polimer zincirlerinin ve bozulma ürünlerinin kütle transferini erteleyerek termal kararlılığı artırmasıdır. Ara yüzey uyumluluğunu artırmak polimer-dolgu etkileşimleri, nanokompozitteki kütle ve termal transferi etkilediğinden termal kararlılığı artırır [16] .

Du ve arkadaşları [16] PP'nin %5 kütle kaybındaki sıcaklığın 10 phr HNT eklenmesiyle 7 °C, silanla yüzeyi modifiye edilmiş HNT ilavesiyle ise 23 °C arttığını göstermiştir. Şekil 1.3'te saf PP ve halloysit PP nanokompozitlerinin Isıl Gevşeme Hızları karşılaştırılmıştır. Qiu and Netravali tarafından gerçekleştirilen çalışmada [71,72] ise kitosan içerisine HNT eklenerek iyileştirilmiş termal kararlılık elde edilmiştir. Ismail ve arkadaşları ise EPDM'e (Etilen propilen dien monomer) HNT ekleyerek termal kararlılığını artırmıştır [46] .

Burada belirtilmesi gereken önemli bir nokta da halloysitin yapısındaki alüminosilikat ve halloysit ile matris arasındaki etkileşim gibi etkenler nedeniyle termal genleşme katsayısının azaldığıdır. Bu etkenler, özellikle yüksek sıcaklıklarda inorganik polimer içerisindeki polimer zincirlerinin gevşeme hareketliliğini sınırlayabilir.[73]



Şekil 1.3. Saf PP ve HNT-PP nanokompozitlerin Isıl Gevşeme Hızları [16]

Du ve arkadaşları [16] , HNT-PP nanokompozitlerin termal kararlılığını araştırmıştır. Ve 10 phr HNT ilavesinin azot ortamındaki % 5 kütle kaybı sıcaklığını 60 °C ve hava oramındaki maksimum kütle kaybı sıcaklığını ise 74 °C artırdığını, aynı miktarda silika ilavesinin ise bu sıcaklığı yalnızca 34 °C artırabildiğini belirtmişlerdir. HNT ayrıca PVA [71] , PLA, VER [13] , kitosan [74] , EPDM [46] , nişasta [75] ve elma pektini [76] gibi matrislerin de bozunma sıcaklığını yükseltmiştir. Bununla birlikte, HNT-hidroksipropil selüloz (HPC) ve HNT-PEG nanokompozitleri için termal bozunma sıcaklığının HNT İlavesine bağlı olduğu belirtilmiştir [77,78] . Daha yüksek miktarda HNT varlığı polimerlerde termal bozunmayı artırırken küçük miktarlarda HNT varlığı polimerlerde termal kararlılığa neden olmaktadır [79]. Nanokompozitlerde maksimum bozunma sıcaklığı değeri yaklaşık olarak ağırlıkça % 20 HNT içeriğinde ortaya çıkar.

İsmail ve arkadaşları [46], EPDM matris içerisine eklenen HNTlerin homojen ve 3 boyutlu olduğunu doğrulamışlardır. Ayrıca nanokompozitlerin daha yüksek termal kararlılıklarının EPDM bozunma ürünlerinin halloysit tüplerinin lümenleri içerisinde hapsedilmesi ile sağlandığı bulunmuştur.

Bir başka çalışmada [70] ergitme kalıplama ve sıcak presleme yoluyla üretilen LAYPE esaslı kompozitler ağırlıkça % 8 oranına kadar işlem görmüş ve işlem görmemiş HNTlerle takviyelendirilmiştir. TGA sonuçları nanodolgu desteğiyle termal kararlılıkta kayda değer artış olduğunu göstermiştir.

Yapılan bir diğer çalışma HNT takviyesinin poliolefinin termal kararlılığını ve alev geciktiricilik özelliğini artırdığını göstermiştir [80]. Çalışma HNT-Poliolefin naokompozitlerin termal karalılık ve alev geciktiricilik özelliklerinin; HNTlerin modifikasyonu ve nanokompozit üretim yöntemi gibi faktörlerden etkilendiğini ortaya koymuştur. Ayrıca en kritik parametrenin HNTlerin poliolefin matris içerisinde homojen dağılımı olduğu belirtilmiştir [80] .

1.3.3. Kristalleşme Davranışı

İnorganik parçacıkların polimerler içerisine takviye edilmesi KPN'in kristalizasyon prosesini etkiler. Çünkü parçacıklar heterojen çekirdeklenme elemanı olarak davranabilir. Beklendiği gibi halloysitin PP, PA6, PVA, PLA, PVDF ve polikaprolaktan

(PCL) gibi polimerlerin kristallenmesi üzerinde heterojen çekirdeklenme elemanı olarak kayda değer bir etkisi vardır [81] .

Heterojen çekirdeklenme, çekirdeklenme ve kristalleşme hızını artırır. Bu yüzden çok yüksek kristalleşme sıcaklıkları, daha küçük küresel yapı ve kristalizasyon için daha düşük aktivasyon enerjisi gözlenir. Bir polimerin kristalizasyon davranışında HNT takviyesi ile meydana gelen değişiklikler halloysitin yapısal karakteristikleriyle ve nanokompozitteki ara yüzey etkileşimleriyle ilgilidir [43,82].

HNTler PVA [43,83], PLA [84, 85], PP [86], PVDF [87] ve PCL [88] gibi polimerler için de heterojen çekirdeklenme elemanı olarak görev yapar. Döküm yoluyla üretilen HNT-PVA nanokompozit filmlerin kristalizasyon sıcaklığı halloysit takviyesiyle artmaktadır. Bununla birlikte HNT ile aşırı derecede yükleme kristalizasyon sıcaklığındaki gelişimi azaltma eğilimindedir [43]. Fazla HNT, PVA içerisinde aggregalar halinde toplanır ve küçük özgül yüzey alanına bağlı olarak çekirdeklenme kabiliyetini azaltır. Çözelti karıştırma yöntemi ile hazırlanan bir PP-HNT nanokompoziti için hem kristalizasyon başlangıç sıcaklığının hem de kristalizasyon pik sıcaklığının artan HNT içeriği ile arttığı belirtilmiştir [86]. Diğer taraftan PP-HNT nanokompozitlerin kristalitleri saf PP'nin kristalitlerinden daha fazladır. PLA için soğuk kristalleşme piki HNT ile takviye edilmesinden sonra daha düşük bir sıcaklığa değişmiştir [84]. Ek olarak, PLA-HNT nanokompozitlerin kristalitleri de saf PLA kristalitlerinden daha fazladır. Benzer şekilde PCL-HNT nanokompozitleri de saf PCL'ye göre daha yüksek kristalleşme sıcaklıkları gösterir ve kristalleşme sıcaklığı artan HNT içeriği ile artar [88].Bununla birlikte, PCL kristalitleri saf PCL ile kıyaslandığında azalmıştır. Bu azalmanın PCL zincirlerinin azalan hareketlilğine bağlı olduğu düşünülmüştür. Çözelti karıştırma yöntemi ile hazırlanan PP-HNT kompozitlerinde, hem kristalizasyon başlama sıcaklığının hem de hem de kristalizasyon pik sıcaklığı artan HNT içeriği ile artmıştır [86].

Halloysit benzer şekilde HNT-PA6 nanokompozitinin kristallenmesi üzerinde de büyük bir etkiye sahiptir. Heterojen çekirdeklenme elemanı olarak davranmasına ve PA6'nın çekirdeklenmesini hızlandırmasına ek olarak halloysit PA6'nın izotermal olmayan kristallenmesi esnasında α fazının oluşmasına neden olur. α faz PA6'nın oranı KPN yapı içerisinde HNT oranının artması ile artar [89].

LAYPE esaslı kompozitler üzerinde gerçekleştirilen ve daha önce bahsedilen çalışmada da HNT nanotüplerin zayıf çekirdeklenme elemanı olarak görev alarak kristalizasyon pik sıcaklığında artışa neden olduğu belirtilmiştir [70] .

1.3.4. Alev Geciktiricilik

Birçok inorganik parçacığa benzer şekilde HNTler hedef malzemenin yüzeyinde terma açıdan kararlı bir yüzey oluşturarak etkin bir alev geciktirici olarak kullanılabilirler. Tüp şeklindeki yapılarına bağlı olarakm HNTler 3 boyutlu bir ağ oluşturarak termal bozunma ürünlerinin alev ve oksijen içerisinden difüzyonuna engel olurlar. HNTler böylece kütle transferine engel olur ve yanma direncini kayda değer şekilde artırır. Diğer organik maddelere benzer olarak HNTler yüzey asitlikleri sayesinde polimerlerin yüzeyinde kömüre benzer koruyucu bir tabaka oluşumunu katalize eder ve ısıl gevşeme hızını azaltır [90,91]. Bugüne kadar HNTlerin alev direnci araştırılırken matris malzemesi olarak LAYPE [45], PP [16], ABS [92], PES [93], NBR [94] ve soya proteini [72] seçilmiştir. Elde edilen kalorimetrik verilere göre halloysit, söz konusu polimerlerin alev almasını kayda değer şekilde azaltmıştır. Nanokompozitlerin ısıl gevşeme hızı, özgül sönme alanı kütle kayıp hızı değerlerinin hepsi saf polimerlerinkinden daha düşüktür.

Bazı araştırmacılar alev direncindeki bu artışı halloysitin polimer bozunma ürünlerini lümenler içerisine hapsetmesi nedeniyle kütle ve ısı transferine karşı bir bariyer oluşturmasına bağlamışlardır. [93,95]. Termal kararlılık ve alev direnci özelliklerinde HNT katkısı ile elde edilen bu iyileşme ayrıca PA6 [96], epoksi [20], doğal kauçuk [97], PE [45,98], SBR [99] gibi polimerler için de elde edilmiştir. HNT ilavesinin polimerlerin mekanik özellikleri kadar termal kararlılık ve alev direncini de artırdığı bu çalışmalarda belirtilmiştir.

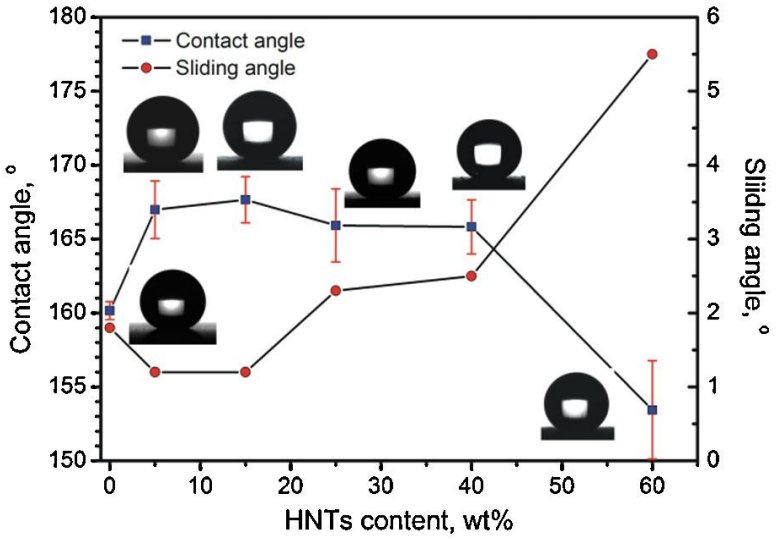
1.3.5. Diğer Özellikler

1.3.5.1. Islanabilme Özellikleri

Islanabilme katı yüzeylerin birçok uygulamada önemli rol oynayan temel bir özelliğidir [100,101]. Islanabilirlik genellikle temas açısı yöntemiyle tespit edilir ve yüzey pürüzlülüğü ve kimyasal bileşimle ilgilidir. HNTler hidrofobik özelliğe sahip olup 10 °

temas açısı gösterirler. İlginç bir şekilde polimerlere HNT takviye edilmesi yüzeyin ıslanabilirliğinde tamamen farklı değişimlere neden olur [86] .

HNTler çözelti-döküm nanokompozitlerin ıslanabilirlğini geliştirmek için PP içerisine takviye edilir [86]. HNT takviyesi olmadan PP, yaklaşık 160 °lik temas açısı ile pürüzlü bir yüzey oluşturabilir. Kompozit yapıda ağırlıkça %60'tan daha az oranda halloysit mevcutsa temas açısı artar (Şekil 1.6). HNT-PP kompozitler için maksimum temas açısı ağırlıkça % 15 HNT için HNT'ün çekirdeklenme etkisi nedeniyle nanokompozitlerin mikroyapısındaki değişimlere bağlı olarak 170 °'ye yakındır. Bununla birlikte, HNT-pektin ve HNT-PCL nanokompozitleri için su temas açısı HNT ilavesiyle artan hidrofobiklik nedeniyle azalmıştır [77,102]. HNT-HPC nanokompozit filmleri için su temas açısının ağırlıkça % 15 HNT oranı için ara yüzey etkileşimi nedeniyle arttığı gözlenmiştir [77].



Şekil 1.4. PP ve PP/HNT kompozit yüzeylerintemas ve kayma açıları [86].

Bir başka çalışmada polibütilen süksinat/nişasta/HNT nanokompozitleri deiyonize su kullanılarak çözelti döküm yöntemi ile üretilmiştir [119]. HNT ilavesinin kompozitlerin su emme davranışı üzerine etkisi çalışılmıştır ve bu davranışın artan HNT oranı ile azaldığı bildirilmiştir [103].

1.4. Halloysit Nano Tüp – Polipropilen Nanokompozitleri (HNT-PP) Üzerine Çalışmalar

Bu çalışmada PP/geri dönüştürülmüş kauçuk eldiven/HNT (PP/rNRg/HNTs) kompozitleri bir karıştırıcı kullanarak hazırlanmıştır [15]. Kullanılan PP, 6331'dir. Sonuç olarak elde edilen kompozitlerin çekme dayanımının arttığı belirtilmiştir. HNT ilavesi ayrıca nanokompozitlerin termal kararlılığını da artırmıştır [104] .

Yapılan çalışmada [6] PP nanokompozitler, polipropilen kopolimer yardımıyla çift vidalı ekstrüder kullanılarak HNT ile karıştırılmıştır. Termoplastik matris ile kil arasındaki adhezyonu artırmak için PP-g-MA ve iyonik olmayan surfaktanlar gibi çeşitli çeşitli katkı elemanları da kullanılmıştır. Sonuç olarak darbe direnci ve termal özelliklerden kayıp vermeden Young Modülünün 3 phr HNT içeriği ile % 28,5 arrtığı görülmüştür. Ayrıca kullanılan HNTün, PP'nin kristalleşmesi üzerinde çekirdeklenme etkisi gösterdiği, termal kararlılığını ise artırdığı görülmüştür [105] .

Yapılan bir başka çalışmada [61], içi boş nanotüp şeklindeki yapılar İzotaktik polipropilen (i-PP) için yeni tip bir dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Nanokompozitler ergitme kalıplama yöntemiyle üretilmiştir. Sonuç olarak halloysitin basit bir modifikasyon işlemi ile PP matris içerisinde nano ölçekte bile oldukça iyi dağılım sergilediği gözlenmiştir. Nanokompozitlerin termal kararlılığı HNT katkısıyla gözle görülür şekilde artmıştır. Diğer çalışmalara benzer şekilde bu artışta termal bozunma ürünlerinin hapsedilme mekanizmasının etken olduğu belirtilmiştir. Kompozitlerin alev almasında da bir düşüş olduğu ayrıca gözlenmiştir. Isı ve kütle transferi için yapıdaki bariyerler, HNT içeirisnde Fe varlığı gibi etkenlerin hepsi termal kararlılığın gelişmesinde ve alev almadaki azalmadan sorumludur [16] .

Bir başka çalışma, montmorillonit ve kaolinit gibi silikatlarla HNTleri kıyaslamıştır [10]. Halloysit, basit ergitme kalıplama yöntemiyle PP matris nanokompozit üretmek için kullanılmıştır. Kullanılan PP izotaktik olup F401 ticari ismine sahiptir. Sonuç olarak HNT içeren nanokompozitlerin, çekme ve eğme dayanımında, eğme modülünde ve darbe tokluğunda artış gözlenmiştir. HNTlere uygulanan yüzey modifikasyonunun naokompozitlere daha yüksek mukavemet ve daha düşük tokluk sağladığı da ayrıca belirtilmiştir. Mekanik özelliklerdeki bu artış yüksek görünüş oranına sahip HNTlerin PP içerisinde iyi dağılmasına ve yönlenmesine bağlıdır. Yapılan morfolojik analizler ise

düşük oranlarda halloysit yapıda uniform şekilde dağılırken halloysit miktarının artırılmasının bir miktar topaklanmaya neden olduğunu göstermiştir. Halloysite uygulanan yüzey modifikasyonu topaklanmayı azaltabilmektedir. Ayrıca nano kompozitlerin depolama modüllerinin de artan HNT oranı ile arttığı ve belirtilmiştir. Yüzey modifikasyonu depolama modülündeki artış için de etkili olduğu ayrıca belirtilmiştir. Diğer silikatlara benzer şekilde HNT de heterojen çekirdeklenmeye bağlı olarak PP'in kristalizasyonunu kolaylaştırmıştır [106] .

Poliolefin kompozitlerde kullanılan inorganik yüzey modifikasyonları için etkin bir yöntem öneren bir diğer çalışmada [21], PP zincirleri halloysit yüzeyine tabakalandırılmıştır (g-HNT). Daha sonra elde edilen g-HNT polipropilen matris içerisine takviyelenmiş ve g-HNT'ün işlem görmemiş HNT'e göre çok daha düşük kutuplaşma göstermiştir. Mikro boyuttaki kümeler halinde PP matris içerisinde dağılmış olan g-HNT, PP yapı ile güçlü ara yüzey bağlarına sahiptir. PP/g-HNT kompozitleri saf PP ve PP/HNT kompozitleri ile kıyaslandığında gelişmiş mekanik özellikler kazanmıştır. PP/g-HNT nanokompozitin daha düşük kristalliğe sahip olduğu düşünüldüğünde mekanik özelliklerdeki iyileşmenin daha iyi ara yüzey bağından kaynaklandığı düşünülmüştür [42] .

Bir başka çalışmada katı hal i-pp ve i-PP 0,8 nanokompozitlerinin üretim koşullarının etkisini incelemiştir. HNTlerin PP içerisine takviye edilmesi PP elyafların üretiminden kaynaklanan hataları azaltır ve elyafın çekme dayanımını, ısıl çarpılma sıcaklığını ve depolama modülünü artırır [106] .

PP/HNT nanokompozitleri üzerine gerçekleştirilen bir başka çalışmada [22], işlem görmüş veya görmemiş HNT içeren nanokompozitlerin saf PP'ne kıyasla daha iyi gaz bariyerleme özelliği gösterdiği belirtilmiştir. Numunelerin büyük bir çoğunluğu için Young modülü gibi çekme özelliklerinin iyileştirildiği de ayrıca belirtilmiştir [107].

Bir başka çalışma su soğutmalı enjeksiyon kalıplama ve sıkıştırma kalıplama yöntemleri ile üretilen PP nanokompozitlerin kristalizasyonu ve termal kararlılığı üzerinde HNT yönlenmesinin ve dağılımının etkisini incelenmiştir [3]. Matris olarak ticari F401 tipi PP kullanılmıştır. Çalışmada halloysitin yönlenmesinin çekirdeklenme üzerinde çok az etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte HNTlerin yüksek soğutma hızlarında alfa-formunda kristaller, düşük soğutma hızlaında ise beta çekirdeklenme aktivitesi

gösterdikleri görülmüştür. Termal analizler, HNT katkısının termal bozunmayı, % 5 ve % 8 oranlarında buharlaşma aşamasında hızlandırırken, öncelikle başlangıç aşamalarında ertelediğini ortaya koymuştur [108] .

Kaplanmış amonyum polifosfat (IFR) nedeniyle kabaran (şişen) bir PP sisteminde halloysitin sinerjik bir eleman olarak etkisini inceleyen bir diğer çalışmada [60], HH420FB ticari polimer kullanılmıştır. Nanokompozitler ergitme kalıplama yöntemiyle üretilmiştir. IFR, inorganik PP'nin yanma davranışında dolgunun olası herhangi bir potansiyel sinerjik etkisinin altını çizmek için HNT ile kısmen yerdeğiştirilmiştir. IFR'ın HNT ile uygun şekilde yerdeğiştirmesinin (% 1,5 < % ağ. < %3) ısıl gevşeme sıcaklığında küçük bir değişim ile polipropilenin alev geciktirme özelliğini iyileştirdiğini doğrulamıştır. Ayrıca mekanik özelliklerde de iyileşme gözlenmiştir [109].

Gerçekleştirilen bir başka çalışmada [4], ergitme yoluyla üretilen PP/HNT nanokompozitler incelenmiştir. Çalışma basit bir yüzey modifikasyonu ile nano ölçekli HNTlerin PP matris içerisinde dağıldığını göstermiştir. Kalorimetrik veriler kompozitlerin alev almasındaki azalmayı doğrulamıştır. Termal kararlılıktaki artış önceki çalışmalara benzer şekilde bozunma ürünlerinin hapsedilmesiyle açıklanmıştır. Artan termal kararlılık ve azalan alev alma davranışları hem kütle ve ısı transferindeki bariyerlerle hem de HNT yapısındaki demirin varlığı ile açıklanmıştır [110].

2. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Kullanılan Malzemeler

Yapılan deneysel çalışmalarda polimer matris nanokompozitler üretilirken matris malzemesi olarak polipropilen ve takviye elemanı olarak halloysitnanotüp kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan HNT, SigmaAldrich(685445) firmasından temin edilmiş olup 30-70 nm × 1-3 μm boyutlarındadır.

Tablo 2.1.Polipropilen homopolimer Özellikleri(Reliance Industries limits):

Property	**Test Method**	**Unit**	**Typical Value***
Eriyik akış hızı (230°C/2.16 kg)	ASTM D1238	g/10 min	3.4
Verimde Gerilme Derenci (50 mm/min)	ASTM D638	MPa	36
Verimde Gerilme Uzaması (50mm/min)	ASTM D638	%	12
Eğilme Modülü (1% secant)	ASTM D790A	MPa	1350
Çentikli İzod Darbe Mukavemeti (23°C)	ASTM D256	J/m	40
Sıcaklık Sapma Sıcaklığı (455 kPa)	ASTM D648	°C	104

Halloysitnanotüplerin (HNT), PP matris içerisinde rahat bir şekilde dağıtılabilmesi için iki farklı yüzey modifikasyon işlemi uygulanmıştır. Yüzey modifikasyonu için kullanılan çeşitli kimyasalların özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.2.Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemelerin Özellikleri

Malzeme	**Ürün Kodu**	**Saflık**	**Özellikler**
PEI Çözeltisi	Sigma Aldrich-181978		Suda ağırlıkça % 50 konsantrasyonda, Mn=60,000 Mw-750,000
NaOH	Sigma Aldrich-06203	% 98-100.5	Pellet formunda
Ethanol	Sigma Aldrich-32221	≥99.8%	
(3-Aminopropyl) trimethoxysilane	Sigma Aldrich-281778	97 %	
Asetik Asit	Sigma Aldrich-27225	% 99.8-100,5	

Yüzey modifikasyonuna tabi tutulan HNTler % 5, % 10 ve % 20 gibi üç farklı oranda PP matris içerisine eklenmiştir.

2.2. Halloysit Nanotüplerin (HNT) Yüzey Modifikasyonları

Halloysitnanotüplerin yüzey modifikasyonu için 2 yöntem uygulanmıştır. Bunlardan birincisi SM-1 olarak kodlanmış ve PEI çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İkinci yöntemde ise HNTler silan yardımıyla yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuştur. Bu gruptaki numuneler için SM-2 kodu kullanılmıştır.

2.2.1. Halloysit Nanotüplerin PEI ile Yüzey Modifikasyonu

Başlangıçta 15 gr HNT ile 600 ml saf su 60°C'de 30 dk süreyle karıştırılmıştır **[111].** Daha sonra çözeltinin pH'ı 8-9 olana kadar NaOH eklenmiştir. Karışıma 0.18g PEI çözeltisi eklendikten sonra karışım, sabit karıştırma hızında ve 60°C sabit sıcaklıkta 24 saat boyunca karıştırılmıştır. 24 saat sonunda elde edilen karışım 4000 d/d hızla 20 dakika boyunca santrifüje tabi tutulmuştur. Elde edilen çökelti vakum altında 80 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Elde edilen tozlar havan yardımıyla ufalanarak PP-% 5 HNT nanokompoziti içerisinde kullanıma hazır hale getirilmiştir. Uygulanan bu yüzey

modifikasyonu aşamaları % 10 ve % 20 oranında HNT içerecek numuneler için de tekrarlanmıştır. Bu aşamalardan geçen numuneler SM-1 olarak kodlanmıştır. Şekil 2.1'de yüzey modifikasyonu işleminin aşamaları gösterilmiştir.

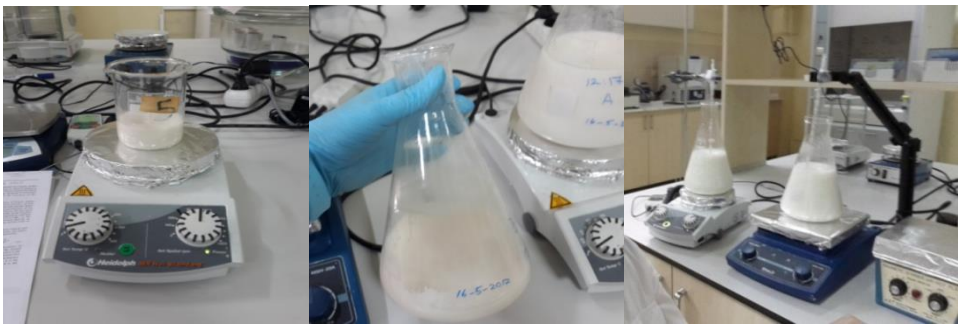


Şekil 2.1.PEI Yüzey modifikasyonu (SM-1) işlem basamakları

2.2.2. Halloysit Nanotüplerin 3-Aminopropyltrimethoxysilane ile Yüzey Modifikasyonu

Yüzey modifikasyonu için ilk olarak 75 mL etanole pH'ı 5.0 olana kadar asetik asit eklenmiştir. Daha sonra sabit karıştırma hızında çözeltiye 0.36ml silan eklenmiştir. Elde edilen karışıma 15 g HNT eklenerek 15-20 dakika karıştırılmıştır. Son çözelti, çözücünün çoğu doğal yollarla buharlaşana kadar ağzı açık şekilde açık havada bekletildikten sonra 70 °C'de 6 saat boyunca vakum altında kurutulmuştur**[112]**. Bu

yüzey modifikasyonu aşamalarından geçen numuneler SM-2 olarak kodlanmıştır. Şekil 2.2'de yüzey modifikasyonu işleminin aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 2.2.Silan Yüzey modifikasyonu (SM-2) işlem basamakları

2.3. PP/HNT Nanokompozitlerin Hazırlanması

PP/HNT nanokompozitlerin hazırlanması için ERNAM'da bulunan çift burgulu ekstrüderdan faydalanılmıştır (Şekil 2.3). İşlemler sırasında ekstrüderın sıcaklık profile besleme hunisinden kalıba kadar (200/200/210/220/230/240) °C ve vida hızı 60 rpm olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak elde edilen film şeklindeki numunelerin kalınlığı (1.7-2.5)mm arasında değişmektedir. Yüzey modifikasyon işlemlerinin etkisini tespit edebilmek için ayrıca işlem görmemiş HNT içeren PP matrisli nanokompozitler de hazırlanmıştır. Tablo 2.2, Tablo 2.3 ve Tablo 2.4'te sırasıyla işlem görmemiş, SM-1 ve SM-2 halloysitnanotüp içeren kompoztiler için HNT ve PP için ağırlık değerleri verilmiştir.



Şekil 2.3. PP/HNT Nanokompozitlerin Hazırlanmasında Kullanılan Çift Burgulu Ekstrüder.

Tablo 2.3.PP/İşlem Görmemiş HNT Nanokompozitinde Bileşenlerin Ağırlıkları

HNT % Ağ. Oranı	HNT (gr)	PP (gr)	ToplamAğırlık(gr)
%5	15	285	300
%10	30	270	300
%20	60	240	300

Tablo 2.4.PP/SM-1HNT Nanokompozitinde Bileşenlerin Ağırlıkları

HNT % Ağ. Oranı	HNT (gr)	PP (gr)	ToplamAğırlık(gr)
%5	13.3	252.7	266
%10	30.1	270	300
%20	58.3	233	291.5

Tablo 2.5. PP/SM-2 HNT Nanokompozitinde Bileşenlerin Ağırlıkları

HNT % Ağ. Oranı	HNT (gr)	PP (gr)	ToplamAğırlık(gr)
%5	17.2	326.8	344
%10	32.5	292.5	325
%20	65.6	262.4	328

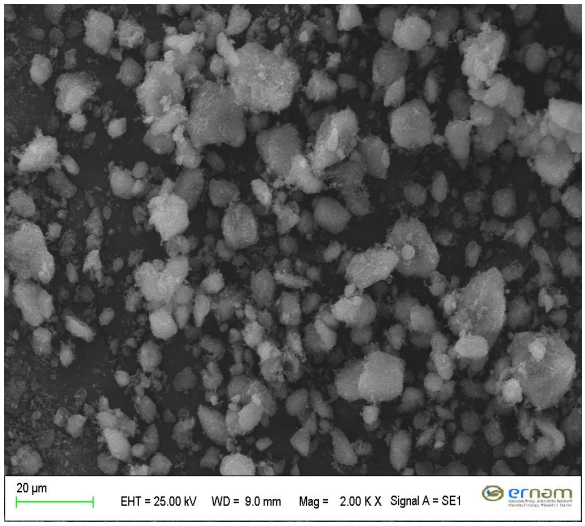
2.4. PP/HNT Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

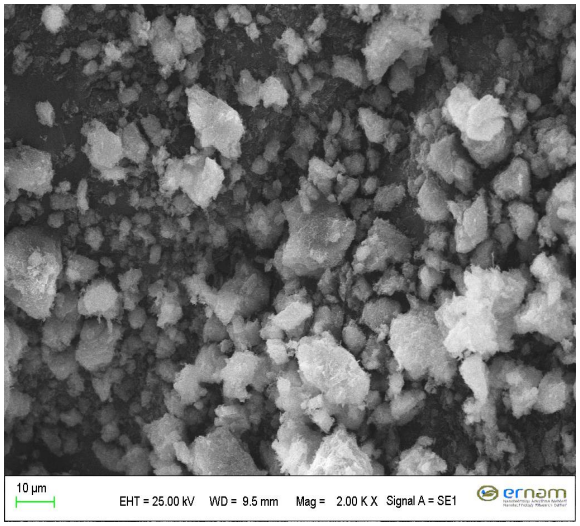
2.4.1.XRD Analizleri

Yapılan yüzey modifikasyonu işlemlerin HNT yapısı üzerinde meydana getirdiği morfolojik değişiklikleri tespit edebilmek için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler için TAUM bünyesinde bulunan Bruker AXS D8 Advance model cihaz ile yapılmıştır. Ölçümler, Cu Kα radyasyon kaynağı (λ=0,15406 nm) kullanılarak 40 mA ve 40 kV altında yapılmıştır. Kırınım açısı (2θ) değerleri 10-90° aralığındadır.

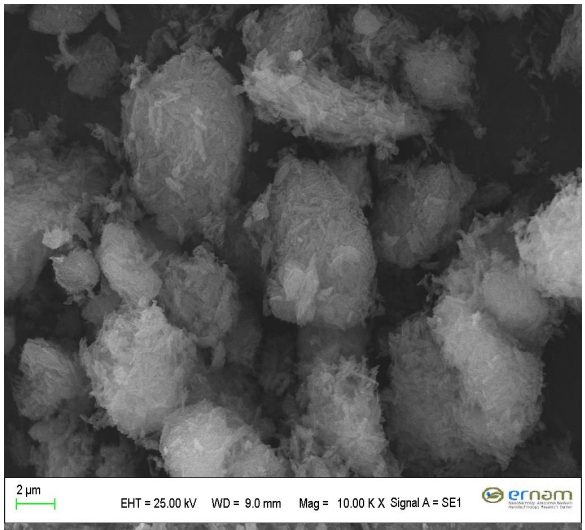
2.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

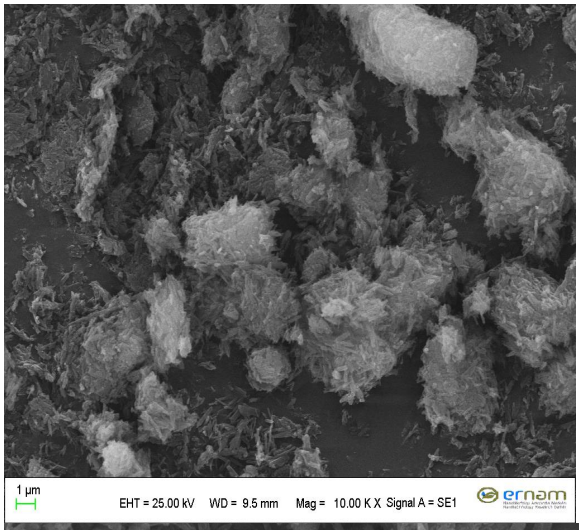
Elde edilen nanokompozitlerin yüzey morfolojilerinin analizlerinde ERNAM bünyesinde bulunan JEOL SEM (JSM-5900 LV) taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Şekil 2.4, Şekil 2.5 ve Şekil 2.6 sırasıyla işlem görmemiş, SM-1 ve SM-2 halloysitnanotüplerin farklı büyütmelerdeki SEM görüntülerini vermektedir.

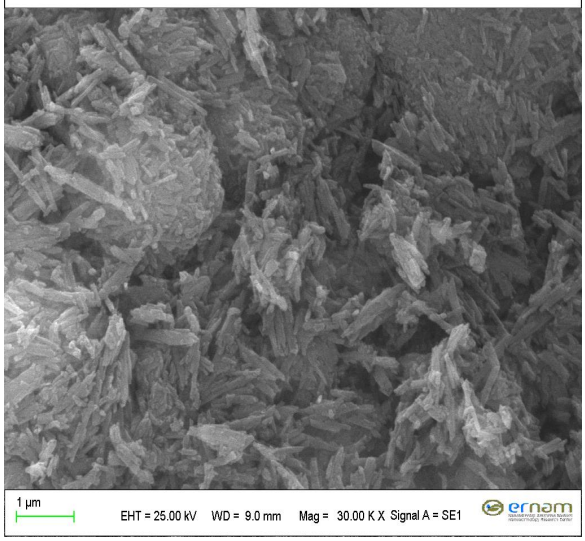


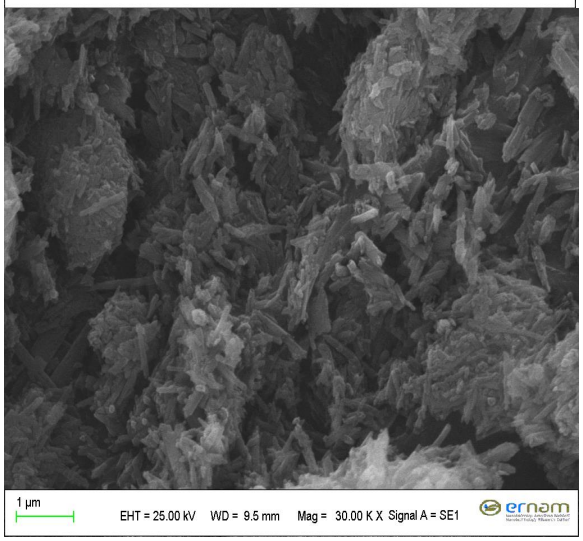


Şekil 2.4.İşlem Görmemiş HNTlerin SEM Görüntüleri

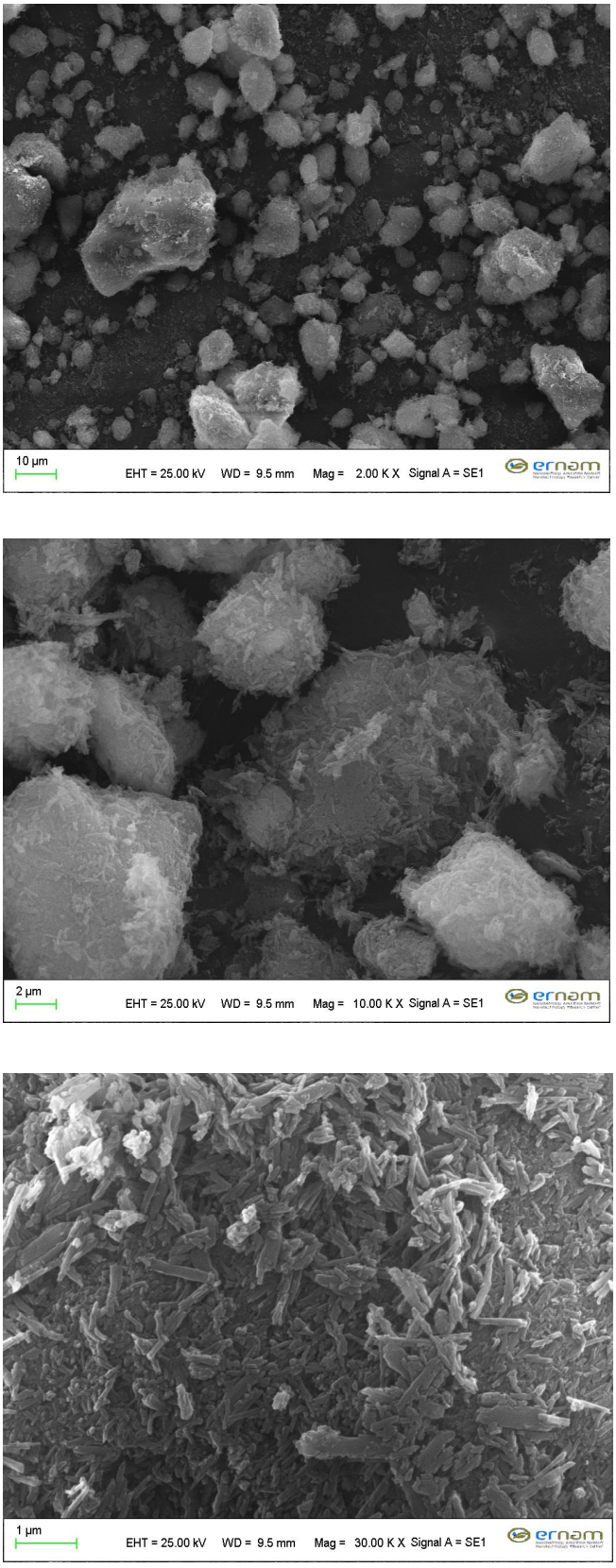








Şekil 2.5.SM-1 HNTlerin SEM Görüntüleri



Şekil 2.6. SM-1 HNTlerin SEM Görüntüleri

2.4.3. Termogravimetrik Analizler (TGA)

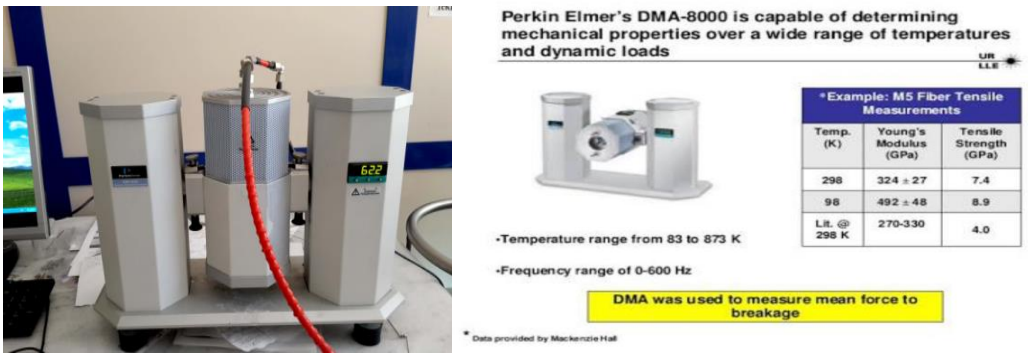
TGA analizleri TAUM bünyesinde bulunan HITACHI marka TGA STA7300 model cihazla gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.7). Farklı yüzey işlemlerinden geçmiş halloysitnanotüplerden alınan toz numunler azot atmosferi altında 30 °C'den 600 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.7. TGA Analizleri

2.4.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Termomekanik analizler yine TAUM bünyesinde bulunan Perkin ElmerDMA 8000 cihazla, film şeklindeki nanokompozitlerden kesilen 25x5x0.5 mm boyutlarındaki numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.8). Testler, 5 Hzlik sabit bir frekans değerindeki sabit çekme altında, 0,02 gerinim şiddetinde gerçekleştirilmiştir. Numuneler 50 °C'den 120 °C'ye kadar 5 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılmışlardır.



Şekil 2.8. DMA Analizleri

2.4.5. Çekme Testleri

Film şeklindeki nanokompozitlerin çekme testleri TAUM bünyesinde bulunan SHIMADZU marka üniversal test cihazı ile ASTM D638 standardına göre gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.9). Elde edilen filmlerden 40x300x(1.7-2.5)mm boyutlarında kesilen numuneler oda sıcaklığında 4 mm/dk çekme hızında deneye tabi tutulmuşlardır.



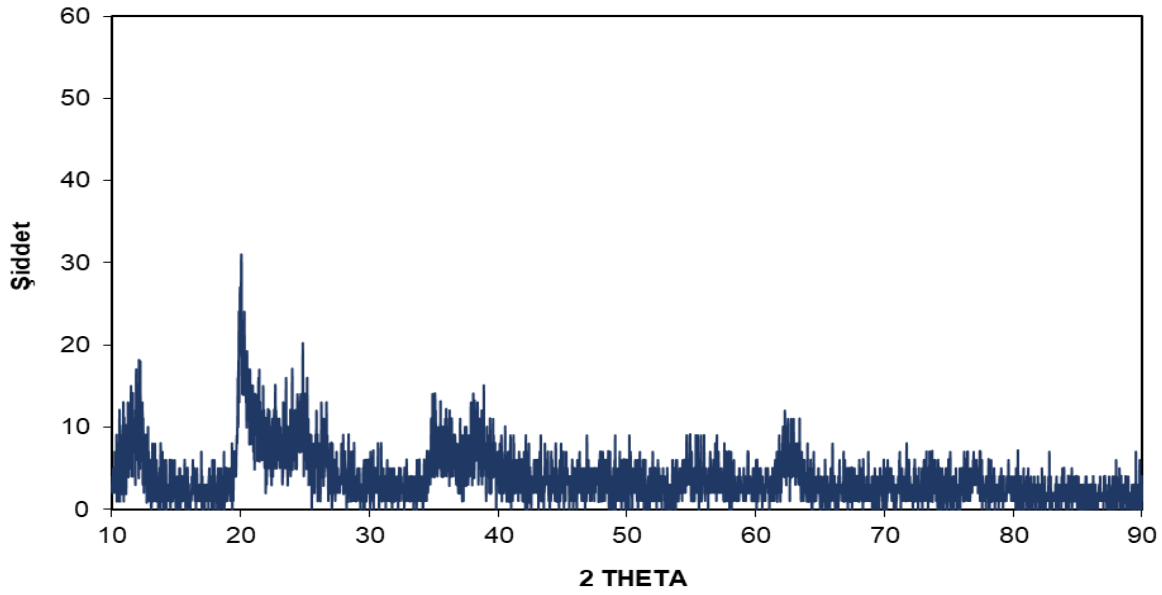
Şekil 2.9.Çekme Testleri Cihazı

3. BÖLÜM

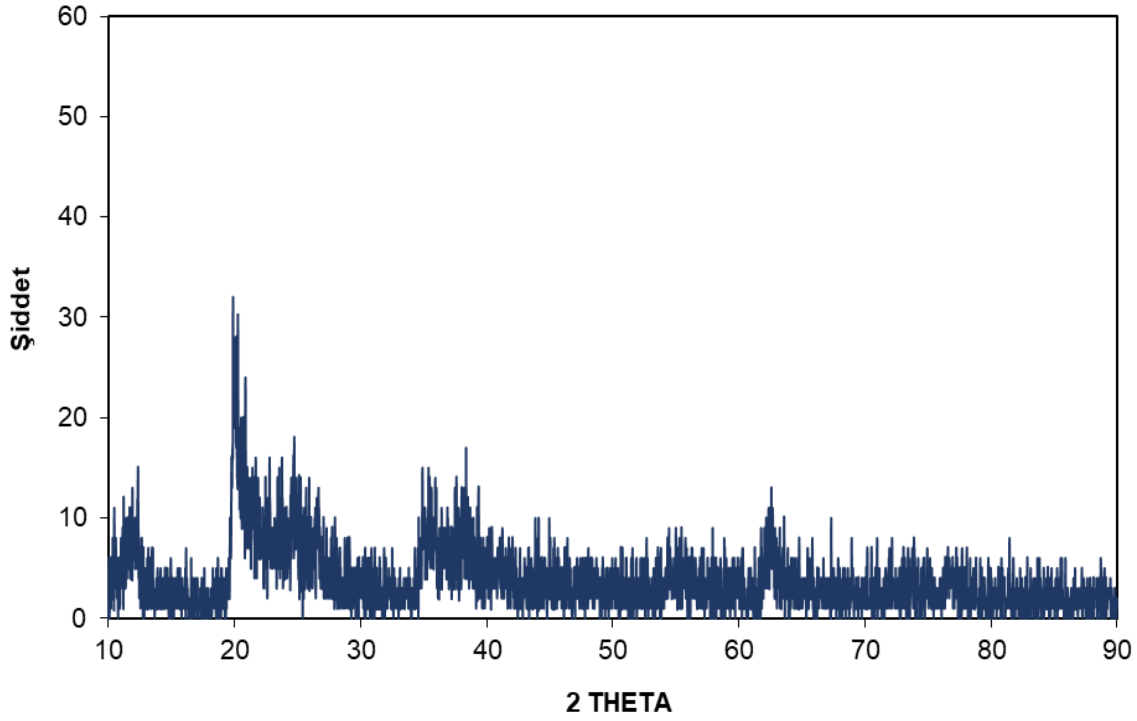
BULGULAR

3.1. XRD Analizleri

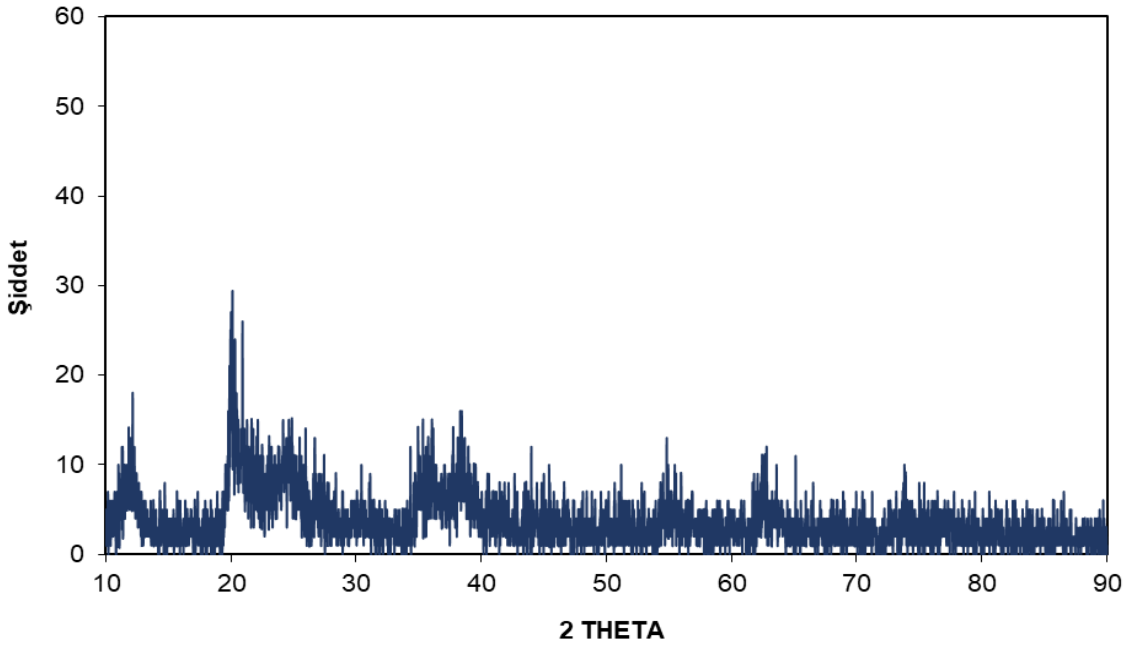
Yüzey işlemlerinden sonra elde edilen HNTlere tabaka açıklığındaki değişimleri tespit etmek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 3.1, Şekil 3.2. ve Şekil 3.3'de işlem görmemiş, PEI ile yüzey modifikasyonu yapılmış (SM-1) ve silan ile yüzey modifikasyonu (SM-2) yapılmış numunelerin XRD toz desenleri sırasıyla verilmiştir.



Şekil 3.1.İşlem Görmemiş HNT'ün XRD Sonuçları



Şekil 3.2.PEI ile Yüzey Modifikasyonu Yapılmış HNT'ün (SM-1 HNT) XRD Sonuçları



Şekil 3.3. Silan ile Yüzey Modifikasyonu Yapılmış HNT'ün (SM-2 HNT) XRD Sonuçları

Elde edilen XRD toz desenleri üzerinde yapılan çalışmalarda Eşitlik 3.1'de verilen Bragg Denklemi kullanılarak tabakalar arası açıklık hesaplanmıştır.

$$\lambda=2dSin(\theta) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3.1$$

Burada;

d: Kafes aralığı

λ: Kullanılan X-Işını dalga boyu

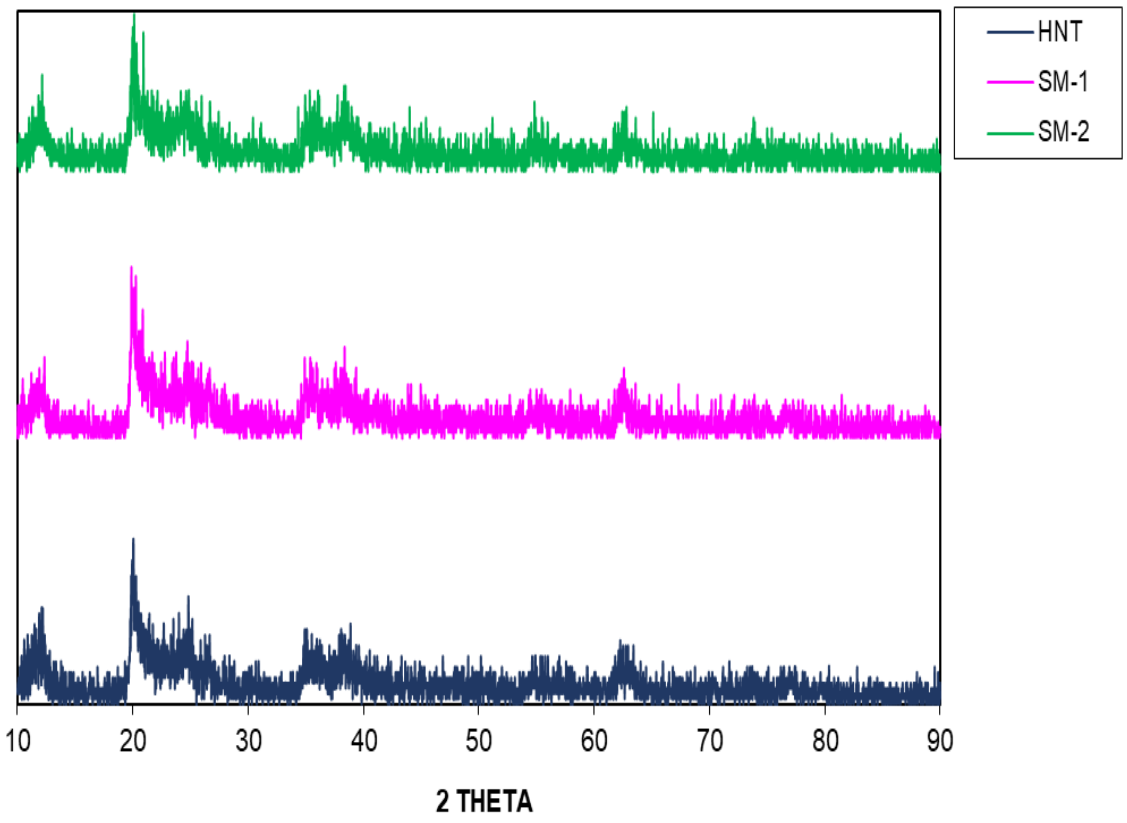
Θ: Bragg (Kırınım) açısıdır.

Bu hesaplamalar için işlem görmemiş HNT numunelerin XRD analizinde 2θ=20,04 ° değerinde karşılaşılan en yüksek şiddete sahip pik esas alınmıştır. Bu pikin şiddetindeki değişim ve Bragg kanunu ile hesaplanan tabakalar arası mesafe (d) değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1.HNT numuneler için Bragg Kanunu ile hesaplanan d değerleri

	2θ	**Pik Şiddeti**	**λ (nm)**	**d (nm)**
PURE HNT	20,02	31	0,15406	0,44298
HNT SM-1	19,88	32	0,15406	0,44607
HNT SM-2	19,94	22	0,15406	0,44474

Elde edilen bu sonuçlara göre HNTlere uygulanan yüzey modifikasyonu işlemleri tabakalar arası mesafeyi az da olsa artırmıştır. Ayrıca söz konusu en belirgin pikin şiddeti, silan ile yüzey modifikasyonu sonrasında belirgin şekilde düşüş göstermiştir. Şekil 3.4'te HNTlere ait XRD desenleri kıyaslamalı olarak verilmiştir.

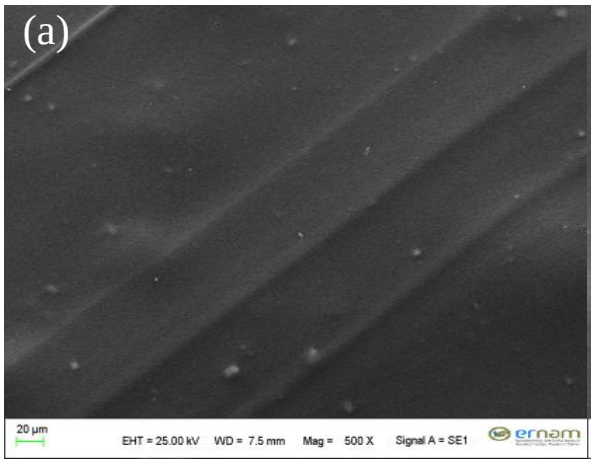


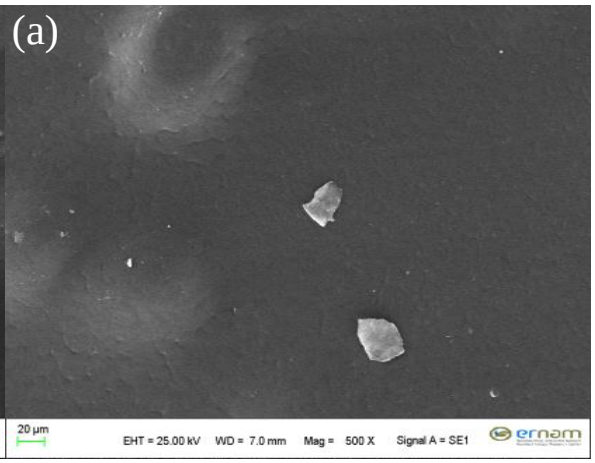
Şekil 3.4.İşlem Görmemiş, SM-1 ve SM-2 HNTlerin XRD Sonuçları

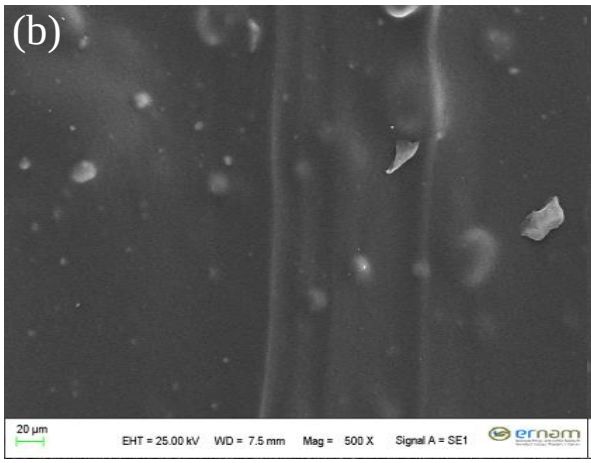
3.2. HNT Morfolojisi ve PP Matris İçerisinde Dağılımı (SEM)

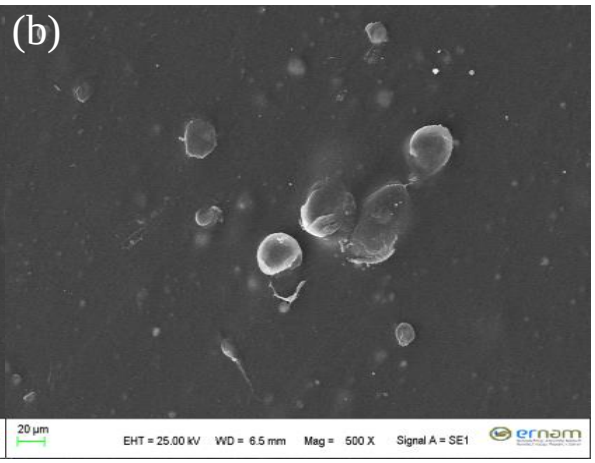
Şekil 3.5, Şekil 3.6. ve Şekil 3.7, sırasıyla işlem görmemiş, PEI ile modifiye edilmiş (SM-1) ve silan ile modifiye edilmiş (SM-2) HNTlerin SEM mikrograflarını göstermektedir. Görüntülerde farklı oranlarda HNT içeren numunelerin SEM görüntüleri de verilmiştir.

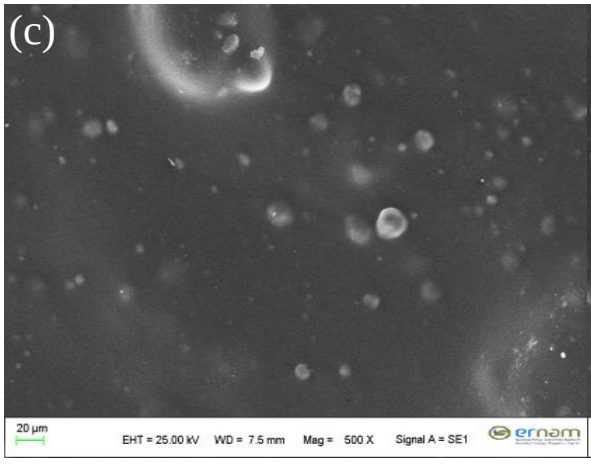
Bilindiği üzere HNTlerin PP matris içerisinde düzgün dağılımı nanokompozitlerin özelliklerinin iyileştirilebilmesi için anahtar bir görev görmektedir. Görüntülerde yüzey modifikasyonunun olumlu etkisi görülmektedir. Ayrıca özellikle yüksek HNT oranlarında bazı büyük parçacıklar da gözlenmektedir.

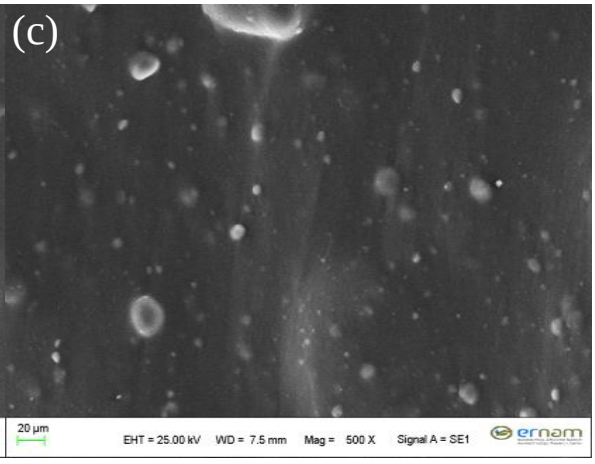






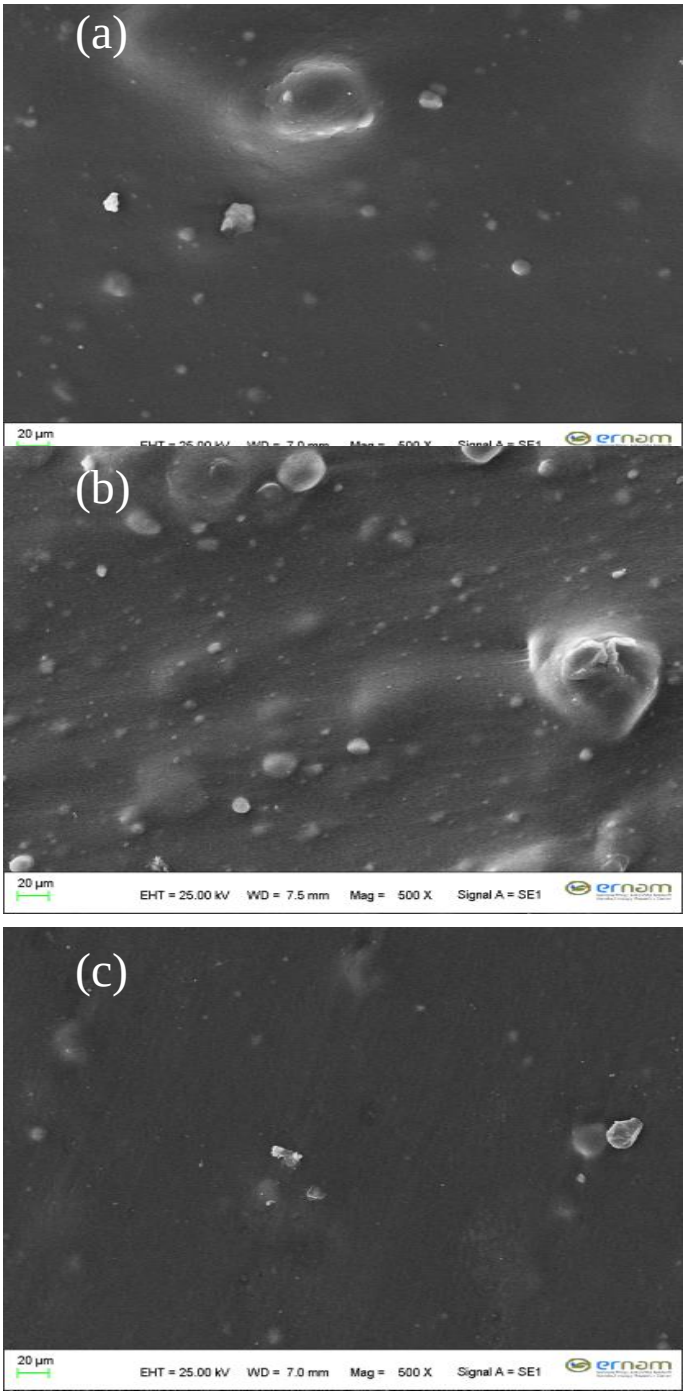






Şekil 3.5. PP/İşlem Görmemiş HNT Nanokompoziti a) %5, b) %10, c) %20.

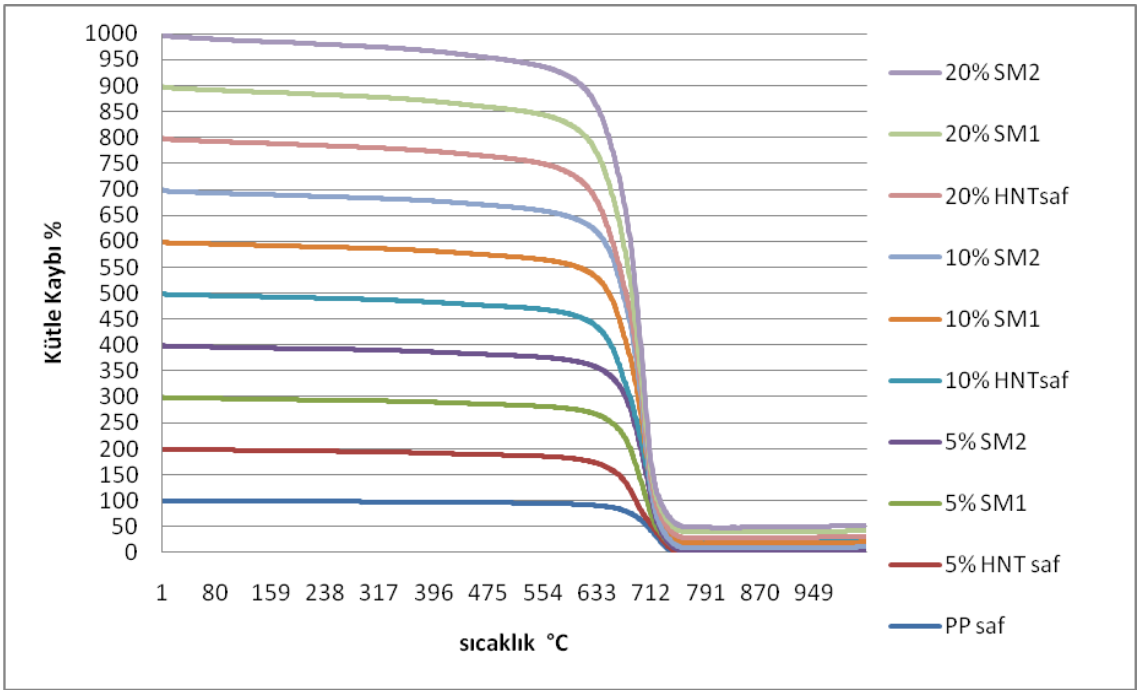
Şekil 3.6.PP/SM-1 HNT Nanokompoziti a) %5 b) %10, c) %20.



Şekil 3.7. PP/SM-2 HNT Nanokompoziti a) %5, b) %10, c) %20

3.3. TGA Analizleri

Şekil 3.8'de farklı ağırlık oranlarında yüzey modifikasyonu yapılmış veya işlem görmemiş HNT ile takviye edilmiş nanokompozitlerin TGA sonuçları verilmiştir. Referans numunesi olarak takviye edilmemiş PP'nin de TGA sonuçları değerlendirilmiştir.



Şekil 3.8. Nanokompozitlerin TGA Sonuçları

Elde edilen veriler PP matris içerisine HNT eklenmesinin ve HNT yüzey modifikasyonunun nanokompozitlerin termal kararlılığı üzerinde kayda değer etkisi olduğunu doğrulamıştır. Grafikten açık şekilde görülebileceği gibi % 20 HNT içeren numunelerin hepsi en yüksek termal kararlılığı göstermiştir.

HNT katkı miktarı arttıkça termal kararlılık da artmaktadır. Ayrıca, her iki yüzey modifikasyonu yöntemi de işlem görmemiş HNTlere göre nanokompozitlerin termal kararlılığını artırmıştır. Uygulanan iki farkı yüzey modifikasyon yöntemi kıyaslandığında silan ile modifiye edilmiş (SM-2) numunelerin termal kararlılığının daha yüksek olduğu da ayrıca gözlenmiştir. Bütün numuneler arasında en düşük termal kararlılık beklenildiği gibi HNT ile takviyelenmemiş PP'e aittir. Nanokompozitlere ait karakteristik kütle kaybı sıcaklıkları Tablo 3.2'de özetlenmiştir.

Tablo 3.2. Nanokompozitlerin TGA Sonuçları

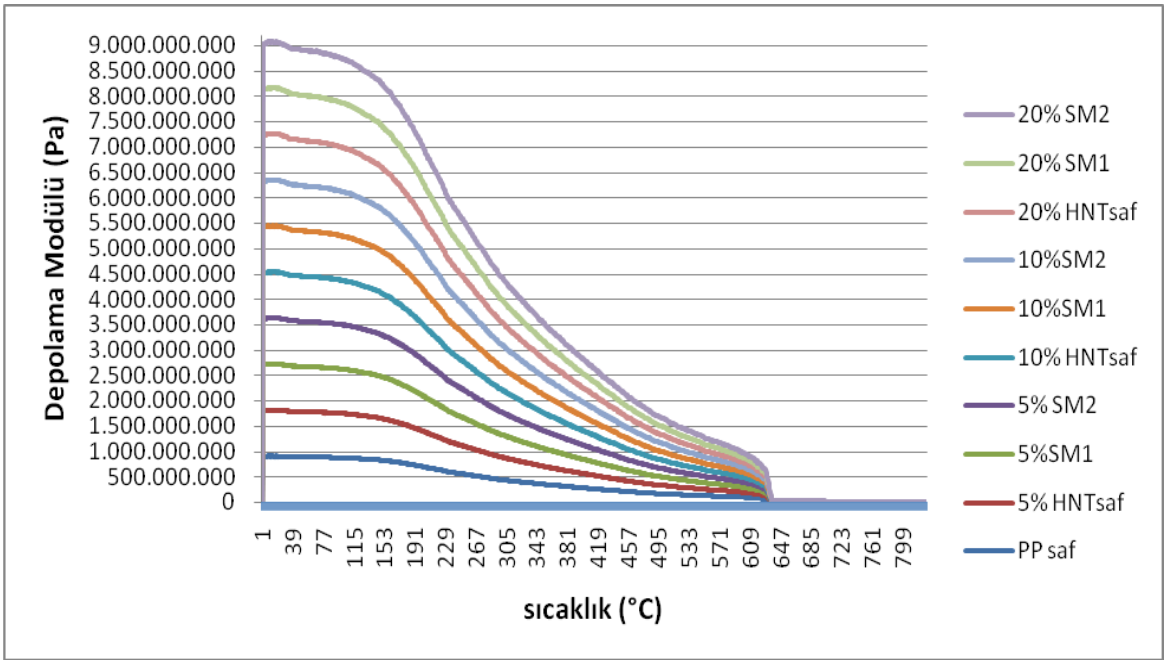
Kompozit Malzeme Kodu	**% Ağ. HNT**	**% 5 Kütle Kaybı Sıcaklığı**	**% 10 Kütle Kaybı Sıcaklığı**	**Maksimum Kütle Kaybı Sıcaklığı**
PP	-	94.9937	89.90596	- 7.07683
PP/%5 HNT	% 5	94.9909609	89.970346	3.83260758
PP/%10 HNT	% 10	94.9976325	89.96327011	16.83203821
PP/% 20HNTsaf	% 20	94.98556271	89.88170397	19.43111275
PP/%5 SM1	% 5	94.97594267	89.88700414	8.750601991
PP/%10 SM1	% 10	94.97890577	89.9456418	- 0.857609194
PP/%20 SM1	% 20	94.98891254	89.99132192	11.43186037
PP/%5 SM2	% 5	94.98599791	89.96956402	- 1.402512697
PP/%10 SM2	% 10	94.98005319	89.9629723	- 9.395921222
PP/% 20SM2	% 20	94.98577353	89.94472174	9.801191165

Elde edilen bu sonuçlar, daha önceki bazı araştırmacılar tarafından belirtilen bazı noktalara dayandırılmıştır. Literatür kısmında da değinildiği gibi PP bozunma ürünlerinin HNT lümenleri içerisinde hapsedilmesi termal kararlılıktaki artışta en önemli etkendir. Bu mekanizma, kütle ve ısı transferi için bariyer oluşturmaktadır.

Ayrıca, kimyasal analizler HNT içerisinde % 0,29 gibi küçük bir miktarda Fe_2O_3 bulunduğunu ortaya çıkarmaktadır [14]. HNT yapı içerisinde demirin varlığının da termal özellikleri de iyileşmeden sorumlu olduğu düşünülmektedir.

3.4. Dinamik Mekanik Analizler (DMA)

Saf PP ve işlem görmemiş, SM-1 ve SM-2 halloysitnanotüpler içeren nankompozitlerine ait DMA sonuçları Şekil 4.9'da verilmiştir. Sonuçlar dinamik depolama modülünün (E`) değişimini göstermektedir. Bu sonuçlardan saf PP'nin en düşük, % 20 oranında SM-2 HNT içeren nanokompozitin ise maksimum depolama modülüne sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.9. Nanokompozitlerin DMA Sonuçları

HNTlerin PP matris içerisindeki dağılımı nanokompozitin fiziksel performanları açısından önemli bir etkendir. Bu nedenle nanokompozitlerin depolama modüllerindeki bu artışın, halloysitnanotüplerin yüzey alanlarındaki değişimin PP matris içerisindeki dağılımı artırması nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir.

Sonuçlar değerlendirildiğinde SM-1 ve SM-2 olarak kodlanan yüzey modifikasyonuna uğramış HNT içeren kompozitlerin en yüksek depolama modülüne sahip olduğu görülmüştür. Modüldeki bu artış, yüzey modifikasyonu görmüş HNTlerin PP içerisinde daha iyi dağıldığını doğrulamaktadır.

Ayrıca, nanokompozitlerin depolama modülünün artan HNT içeriği de arttığı görülmüştür.

3.5. Çekme Testleri

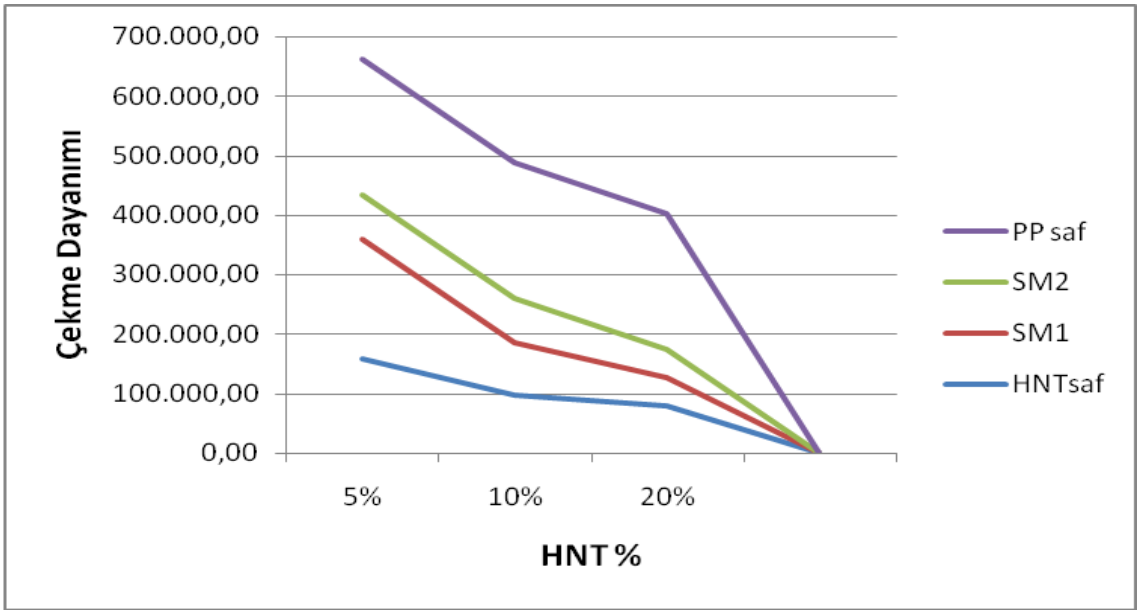
Üretilen nanokompozitlerin çekme testleri 2.Bölüm'de belirtilen koşullarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.3'te özetlenmiştir. Herbir numune üzerinde gerçekleştirilen 3 çekme testi neticesinde elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır.

Tablo 3.3.PP/HNT Nanokompozitlerin Çekme Test Sonuçları

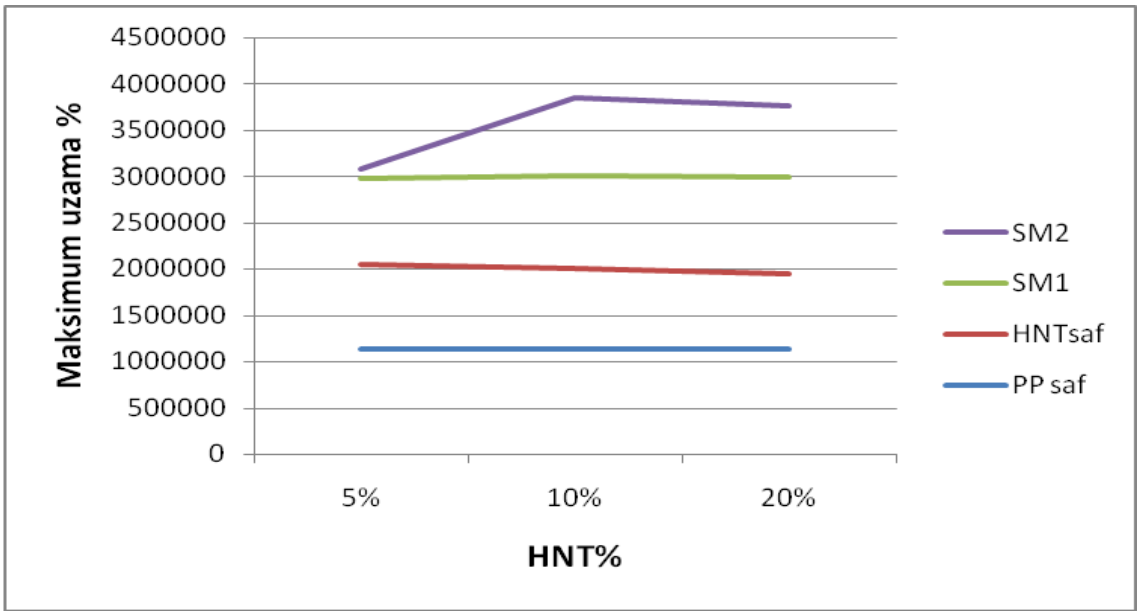
Numune	**% Ağ. HNT (%)**	**Çekme Dayanımı(N/mm^2)**	**Maksimum Uzama (%)**
PP	-	22.8405	10.39208
PP/İşlem Görmemiş HNT	5	15.4058	11.5672
	10	9.6228	8.62487
	20	8.0013	8.10135
PP/SM-1 HNT	5	14.9889	9.31667
	10	8.8006	10.04269
	20	4.5961	10.47291
PP/SM-2HNT	5	7.5065	9.0851
	10	7.6187	8.36003
	20	4.8263	76.0655

Elde edilen bu verilere göre HNT içeriği arttıkça nanokompozitlerin çekme dayanımı ve maksimum uzama oranı azalma göstermiştir. Maksimum değerler saf PP için gözlenmiştir.

Şekil 3.10 ve Şekil 3.11farklı yüzey modifikasyonları için nanokompozitlerin çekme dayanımının ve maksimum uzama miktarının HNT içeriği ile değişimi vermektedir. Buna göre elde edilen çekme dayanımı değerleri artan HNT içeriği ile doğrusal şekilde azalmaktadır.



Şekil 3.10. PP/HNT Nanokompozitlerin Çekme Dayanımının HNT İçeriği İle Değişimi



Şekil 3.11. PP/HNT Nanokompozitlerin Maksimum Uzama Miktarının HNT İçeriği İle Değişimi

Mekanik özelliklerdeki bu kayıp, HNT ile PP matris arasında yeterli bağlanmanın olmaması ve enjeksiyon kalıplama yerine ekstrüzyonla üretilmiş film şeklindeki numunelerin kullanılması nedeniyle yapı içerisinde HNTlerin pürüzlü parçacıklar şeklinde gözlenmesiyle açıklanabilir.

4. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Sonuç

Bu çalışmada, halloysit nanotüpler (HNT) ile takviye edilmiş polipropilen (PP) nanokompozitler ekstrüzyon prosesi ile film şeklinde üretilmişlerdir. Yüzey modifikasyonu işlemlerine tabi tutulmamış, PEI ile modifiye edilmiş (SM-1) ve silan ile modifiye edilmiş (SM-2) farklı ağırlık oranlarında HNT eklenmesinin nanokompozitin özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin karakterizasyonu SEM, DMA ve TGA yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Mekanik özelliklerini test edebilmek için nanokompozitlere ayrıca çekme testleri de uygulanmıştır.

Yüzey modifikasyonu işlemlerinin etkisini tespit edebilmek için HNT numuneler XRD analizleri uygulanarak HNT için düzlemlerarası mesafe hesaplanmıştır. XRD analizleri HNTlerin düzlemler arası mesafesinin yüzey modifikasyonu ile çok az değişime uğradığını göstermektedir. En iyi sonuçlar SM-1 numunelerde gözlenmiştir. SEM görüntüleri ise PP matris içerisinde HNTlerin homojen bir şekilde dağıldığını doğrulamıştır.

TGA analizleri halloysit nanotüp eklenmesinin nanokompozitlerin termal kararlığını artırdığını ve HNT miktarı arttıkça daha yüksek termal kararlılık elde edildiğinin ortaya koymuştur. Yüzey modifikasyonuna uğramamaş HNT ile desteklenmiş nanokompozitler için de artan HNT içeriği nanokompozitlerin termal kararlılığını artırmıştır. SM-1 ve SM-2 yüzey modifikasyonu işlemlerine tabi tutulmuş nanokompozitler kıyaslandığında ise silan ile modifiye edilmiş (SM-2) HNT ile takviye

edilmiş kompozitlerin en yüksek termal kararlılık ve % TG değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Termal kararlılık açısından en düşük değerlere ise saf PP'de rastlanmıştır.

DMA sonuçlarına göre ise HNT katkısının nanokompozitlerin depolama modülünde iyileşme sağladığı görülmüştür. Bu iyileşme, yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuş HNT ile desteklenen nanokompozitlerde daha öenmli düzeydedir. Depolama modülü ayrıca nanokompozitteki HNT miktarı arttıkça da artmaktadır. DMA sonuçları açısından değerlendirildiğinde en iyi sonuçlar silan ile modifiye edilmiş (SM-2) HNT ile takviye edilmiş nanokompozitlerde gözlenmiştir.

Nanokompozitlerin çekme testi sonuçları kıyaslandığında ise saf PP'e oranla bariz bir iyileşme kaydedilememiştir. Bu durum, çekme test numunelerinin enjeksiyon yöntemiyle hazırlanamaması ve film şeklinde olması gibi birçok nedene dayandırılabilir. Çekme test sonuçlarındaki bu düşüş,HNTlerin PP içerisinde yeterince dağılmamasına atfedilmemiştir. Çünkü nanokompozitlerin TGA, DMA ve SEM sonuçları düzgün dağılımı doğrulamaktadır. Khunova ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada da **[152]** çekme testleri için benzer sonuçlar bildirilmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmadan elde edilen veriler, HNT'e yüzey modifikasyonu işlemlerinin uygulanmasının ve HNT ilavesinin PP matrisin birçok özelliğinde iyileşmeye neden olduğunu göstermiştir.

4.2. Öneriler

1. Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan yüzey modifikasyonu yöntemleri XRD analizine tabi tutulduğunda yüzey modifikasyonu proseslerinin HNT tabakaları arasını kayda değer şekilde açamadığı görülmüştür. Devam eden çalışmalarda tabakalar arası açıklığı artırmak için farklı modifikasyon yöntemlerinden faydalanılabilir.

2. Nanokompozitlerden hazırlanan numuneler yalnızca film şeklinde olduğu için uygulanan çekme testlerinde sorunlar yaşanmıştır. Sonraki çalışmalar için numunelerin enjeksiyon kalıplama yöntemi ile hazırlanması çekme testlerinin sağlıklı bir şekilde uygulanabilmesini sağlayacaktır. Çekme düşük film kalınlığından etkilenebilir eksrüzyon nedeniyle film kalınlığı farklı olduğundan çekme deneyi sonuçlarında değişken olmuştur.

Ayrıca, enjeksiyon kalıplama ile numune hazırlanabilmesi durumunda nanokompozitlerin mekanik özelliklerini detaylı inceleyebilmek için çentik darbe testlerinin de gerçekleştirilebilmesi mümkün olacaktır.

3. Ekstrüzyon yöntemiyle çubuk şeklinde standart numune hazırlanamadığı için nanokompozitlerin alev geciktiricilik özellikleri incelenememiştir. Ekstrüzyonla farklı başlıklar geliştirilerek veya enjeksiyon kalıplama yöntemi kullanılarak uygun numune hazırlanması halinde PP/HNT nanokompozitlerin alev geciktiricilik özellikleri de incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. RTO Lecture Series, EN-AVT-129. 2005. RTO-EN-AVT-129 – nanotechnology Aerospace Applications. **Research and Technology Organisation (NATO)**; RTO-EN-AVT-129 AC/323(AVT-129)TP/91.

2. K. Prashantha, J. Soulestin,M.-F. Lacrampe, P. Krawczak. 2009. polymer . **Polymer Composites, 17**(4):205–245.

3. M. Du ,B.Guo, J. Jia. 2010. newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. **Polymer International**, **59**(5):574-582.

4. Luo, J.J. and Daniel, I.M. (2003). characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites, **Composite Science Technology**,**63**(11):1607–1616. (Reproduced in part with permission from Elsevier _ 2006.).

5. Park, C., Park, O., Lim, J. and Kim, H. 2001. the fabrication of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties, **Polymer**, **42**:7465–7475.

6. Moniruzzaman M, Winey KI. 2006, polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. **Macromolecules**, **39**:5194-205.

7. Byrne MT, Gun'ko YK. 2010. recent advances in research on carbon nanotube–polymer composites. **Advanced Materials, 22**:1672-1688.

8. Joussein E, Petit S, Churchman J, Theng B, Righi D, Delvaux B. 2005. halloysite clay minerals -a review. **Clay Minerals**, **40**:383-426.

9. Hendricks SB. 1938, crystal structures of the clay mineral hydrates. **Nature**, **142**:38.

10. Pasbakhsh P, Churchman GJ, Keeling JL. 2013. characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes andmicrofibre fillers. **Applied Clay Science**, **74**:47–57.

11. Anonymous. 2014. halloysite mineral data; http://webmineral.com/data/Halloysite.shtml , accessed January 2014..

12. Handge UA, Hedicke-Hochstotter K, Altstadt V. 2010. composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheologicalproperties. **Polymer,51**:2690–2699.

13. Alhuthali A, Low IM. 2013, water absorption, mechanical, and thermalproperties of halloysite nanotube reinforced vinylester nanocomposites. **Material Science,48**:4260–4273.

14. Price RR, Gaber BP, Lvov Y. 2001. in-vitro release characteristics oftetracycline HCl, khellin and nicotinamide adenine dineculeotidefrom halloysite; a cylindrical mineral. **Microencapsulatio,18**:713–722.

15. Kumar S. K., Krishnamoorti R., 2010. nanocomposites: structure, phase behavior, and properties. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering,1**:37-58.

16. Du ML, Guo BC, Jia DM., 2006. thermal stability and flame retardant effect of halloysite nanotube on poly(propylene). **European Polymer,42**:1362-1369.

17. Liu MX, Guo BC, Du ML, Cai XJ, Jia DM. 2007. properties of halloysite nanotube-epoxy resin hybrids and the interfacial reactions in the systems. **Nanotechnology,18**:455-703.

18. Ning NY, Yin QJ, Luo F, Zhang Q, Du RN, Fu Q. 2007. crystallization behavior and mechanical properties of poly(propylel/halloysite. composites. **Polymer,48**:7374-7384.

19. Liu MX, Guo BC, Zou QL, Du ML, Jia DM. ,2008, interactions between halloysite nanotubes and 2,5-bis(2-benzoxazolyl) thiophene and their effects on reinforcement of polypropylene_halloysite nanocomposites **Nanotechnology,19**:205-709.

20. Ye YP, Chen HB, Wu JS, Ye L. 2007. high strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes. **Polymer,48**:6426-6433.

21. Mu B, Zhao MF, Liu P. J 2008. halloysite nanotubes grafted hyberbranched (co)polymers via surface-initiated self-condensing vinyl (co)polymerization **Nanoparticle Research,10**:831-838.

22. Jin, J., Zhang, Y., Ouyang, J., Yang, H., 2013. halloysite nanotubes as hydrogen storage materials. **Physics and Chemistry Minerals,41**(5): 1–9.

23. Lvov, Y., Abdullayev, E., 2013. functional polymer–clay nanotube composites with sustained release of chemical agents. Prog. **Polymer Science,38** (10−11):1690–1719.

24. Peng, Y., Tan, D., Annabi-Bergaya, F., 2015. properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. **Applied Clay Science,112-113**, 75–93.

25. Tan, D., Yuan, P., Annabi-Bergaya, F., Liu, D., He, H., 2014. high-capacity loading of 5- fluorouracil on the methoxy-modified kaolinite. **Applied Clay Science,100** (4):60–65.

26. Berthie P. analyse de l'halloysite. **Ann Chim Phys,32**:332–335.

27. Macewan DMC.1947. the nomenclature of the halloysite minerals. **Mineralogical Magazine,28**:36–44.

28. Brindley GW, Robinson K, MacEwan DMC. 1946. the clay minerals halloysite and meta-halloysite. **Nature,157**:225–226.

29. Mcdowall IAN, Vose W. 1952. sedimentation of halloysite. **Nature,170**:368.

30. Macewan DMC. 1946. halloysite–organic complexes. **Nature,157**:159–160.

31. Brindley GW, Robinson K, Goodyear J. 1948. x-ray studies of halloysiteand metahalloysite. **Mineralogical Magazine,28**:407–422.

32. Katie S. . Cosmetics and Toiletries Special Delivery: Clay Nanotubes for skin.

33. Y. Zhao, E. Abdullayev, A. Vasiliev, Y. Lvov, J. 2013. halloysite nanotubule for efficient water purification. **Colloid Interface Science,406**:121–129

34. P. Yuan, P. D. Southon, Z. Liu, M. E. R. Green, J. M. Hook, S. J. Antill, C. J. Kepert, J. 2008. functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with Y-aminopropyltriethoxysilane. **Physical ChemistryC,112**:15742–15751.

35. A.-B. Zhang, L. Pan, H.-Y. Zhang, S.-T. Liu, Y. Ye, M.-S. Xia, X.–G. Chen, 2012. Colloids and Surfaces: a physicochemical and engineering aspects. **Elsevier,396**:182-188.

36. G.J. Churchman, T.J. Davy, L. A. G. Aylmore, R.J. Gilkes, P.G. Self P.G. 1995. characteristics of fine pores in some halloysite. **Clay Minerals,30**:89–98.

37. L. Guimaraes, A.N. Enyashin, G. Seifert, H. Duarte, 2010. structural, electronic and mechanical properties of single–walled halloysite nanotube models. **Physical Chemistry C, 114**:11358–11363.

38. P.A. Schroeder, J. Shiflet, 2000. clays. **Clay Mineral, 48**:151-158.

39. O.I. Ece, P.A. Schroeder, 2007. clays. **Clay Minerals,55**:18–35.

40. Işik ece Ö. , Paul A. Schroeder. 2007. clay mineralogy and chemistry of halloysite and alunite deposits in the turplu area , Balıkesir, turkey. **Clay and Clay Minerals,55** NO. 1:18-35

41. J. Huang, Z.H. Tang, X.H. Zhang and B.C. Guo . 2016. developments in clay science, **Elsevier**, Vol. **7**. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00021-2.

42. Du M, Guo B, Liu M, Jia D. 2006. preparation and characterization of polypropylene grafted halloysite and their compatibility effect to polypropylene / halloysitecomposite. **Polymer Journal,38**(11):1198–1204.

43. Liu M, Guo B, Du M, Jia D. 2007. drying induced aggregation of halloysite nanotubes in polyvinyl alcohol/halloysite nanotubes solution and its effect on properties of composite film. **Applied Physics A: Materials Science and Processing,88**(2):391–395.

44. Du M, Guo B, Wan J, Zou Q, Jia D. 2010. effects of halloysite nanotubes on kinetics and activation energy of non-isothermal crystallization of polypropylene. **Polymer Research,17**:109–118.

45. Jia Z, Luo Y, Guo B, Yang B, Du M, Jia D. 2009. reinforcing and flame-retardant effects of halloysite nanotubes on LLDPE. **Polymer Plastic Technology Engineering,48**:607–613.

46. Ismail H, Pasbakhsh P, Fauzi MNA, Abu Bakar A. 2008. morphological,thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled eth-ylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites. **Polymer Testing,27**:841–850.

47. Ismail H, Salleh SZ, Ahmad Z. 2013. properties of halloysite nanotubes-filled natural rubber prepared using different mixing methods. **Material and Design,50**:790–797.

48. Xie XL, Mai YW, Zhou XP. 2005, dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review. **Materials Science and Engineering, Elsevier,49**:89–112.

49. Wang AP, Kang FY, Huang ZH, Guo ZC, Chuan XY. 2008. synthesis of mesoporous carbon nanosheets using tubular halloysite and fur-furyl alcohol by a template-like method. **Microporous Mesoporous Materials, Elsevier,108**:318–324.

50. Wilson IR. 2004. kaolin and halloysite deposits of China. **Clay Minerals,39**:1–15.

51. Patterson SH, Murray HH. kaolin, refractory clay, ball clay, and halloysite in North America, Hawaii, and the Caribbean region**. In:USGS Professional Paper,** 1306.1984. p. 56.

52. Bao S. P., Tjong S. C.: 2007, mechanical behaviors of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites: The effects of loading rate and temperature. **Material Science and Engineering A, 485**:508–516.

53. Prashantha K., Soulestin J., Lacrampe M. F., Krawczak P., Dupin G., Claes M.: (2008-2009). masterbatch-based multiwalled carbon nanotube filled polypropylene nano - composites: Assessment of rheological and mechanical properties. **Composites Science and Technology,69**:1756–1763.

54. Prashantha K., Soulestin J., Lacrampe M. F., Krawczak P., Dupin G., Claes M.: 2009. taguchi analysis of shrinkage and warpage of injection-moulded polypropylene/multiwall carbon nanotubes nanocomposites. **Express Polymer Letters,3**:630–638.

55. Zhang H., Zhang Z.: 2007. impact behaviour of polypropylene filled with multi-walled carbon nanotubes". **European Polymer Journal,43**:3197–3207.

56. López Manchado M. A., Valentini L., Biagiotti J., Kenny J. M. 2005. thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes–polypropylene composites prepared by melt processing. **Carbon,43**:1499–1505.

57. Hári J., Dominkovics Z., Fekete E., Pukánszky B.2009. kinetics of structure formation in PP/layered silicate nanocomposites. **Express Polymer Letters,3**:692–702.

58. Chinellato A. C.,Vidotti S. E.,Hu G-H.,Pessan L.A. ,2010. compatibilizing effect of acrylic acid modified polypropylene on the morphology and permeability properties of polypropylene/organoclay nanocomposites.**Composites Science and Technology,70**:458-465

59. Betega de Paiva L., Morales A. R., Ribeiro Guimarães T. 2007. structural and optical properties of polypropylene–montmorillonite nanocomposites. **Materials Science and Engineering A, 447**:261–265.

60. Papageorgiou G. Z., Achilias D. S., Bikiaris D. N.,2005. Karayannidis G. P.: crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO2 nanocomposites. **Thermochimica Acta,427**:117–128.

61. Mubarak Y. A., Abbadi F. O., Tobgy A. H.: 2010. effect of iron oxide nanoparticles on the morphological properties of isotactic polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science,115**:3423–3433.

62. Causin V., Marega C., Marigo A., Ferrara G., Ferraro A. 2006. morphological and structural characterization of polypropylene/conductive graphite nanocomposites. **European Polymer,42**:3153–3161.

63. Yang K., Yang Q., Li G., Sun Y., Feng D.: 2006. morphology and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. **Materials Letters,60**:805–809.

64. J. Karger-Kocsis., 1995. Polypropylene Structure, blends and composites. Volume 1 Structure and Morphology. **Springer**. 351 sayfa (Chapman and Hall, 1995).

65. Tripathi, D. 2001. practical guide to polypropylene. Shrewsbury: **RAPRA Technology**. ISBN 1859572820.

66. Polypropylene Plastic Materials & Fibers by Porex**. www.porex.com.** Retrieved 2016-11-09.

67. Karian, Harutun G. 1999. Hand book of Polypropylene and Polypropylene Composites. **Marcel Dekker**, New York. 559 sayfa.

68. M. Clive, C. Teresa., 1998. Polypropylene, The definitive lIseer's guide all data book **Plastics design Library**, Newyork, USA, 1998).

69. Mingxian Liu ZhixinJia Demin Jia Changren Zhou. 2014. recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. **Progress in Polymer Science;** http://dx.doi.org/doi: 10.1016/j.progpolymsci

70. Diego P. , Alessandro P., Ralf T, Janos K. , Jozsef K.. 2015. Toughening linear-low density polypropylene with halloysite nanotubes.**Polymer Composies, 22**:869-818.

71. Qiu, K., Netravali, A.N., 2013. Halloysite nanotube reinforced biodegradable nanocomposites using noncrosslinked and malonic acid crosslinked polyvinyl alcohol. **Polymer Composites,34**:799–809.

72. Nakamura, R., Netravali, A.N., Morgan, A.B., Nyden, M.R., Gilman, J.W., 2013. Effect of halloysite nanotubes on mechanical properties and flammability of soy protein based gren composites. **Fire and Materials,37**:75–90.

73. Yano, K., Usuki, A., Okada, A., 1997. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films. **Polymer Science A Polymer Chemistry,35**:2289–2294.

74. Huttunen-Saarivirta E, Vaganov GV, Yudin VE, Vuorinen J. 2013. Characterization and corrosion protection properties of epoxy powdercoatings containing nanoclays. **Progress in Organic Coatings,76**:757–767.

75. Schmitt H, Prashantha K, Soulestin J, Lacrampe MF, KrawczakP. 2012. Preparation and properties of novel melt-blended halloysite nanotubes/wheat starch nanocomposites. **Carbohydrate Polymers,89**:920–927.

76. Cavallaro G, Lazzara G, Milioto S. 2011. Dispersions of nanoclays of differ-ent shapes into aqueous and solid biopolymeric matrices. Extendedphysicochemical study. **Langmuir, 27**:1158–1167.

77. Cavallaro G, Donato DI, Lazzara G, Milioto S. 2011. Films of halloysitenanotubes sandwiched between two layers of biopolymer: fromthe morphology to the dielectric, thermal, transparency, and wett-ability properties. P**hysical Chemistry,115**:20491–20498.

78. Cavallaro G, Lisi R, Lazzara G, Milioto S. 2013. Polyethylene glycol/claynanotubes composites. **Thermal Analysis & Calorimetry,112**:383–389.

79. Mingxian Liua,∗, Zhixin Jiab, Demin Jiab, Changren Zhoua. 2014. recent advance in research on halloysite nanotubes-polymernanocomposite. **Progress in Polymer Science,39** :1498–1525.

80. Katarzyna S, Krystyna C. , Stanislaw K. . 2015. thermal stability and flammability of polyolefin/halloysite nanotubes composites. **Polymery,60**:673-978.

81. J. Huang, Z.H. Tang, X.H. Zhang and B.C. Guo. 2016. Applications of Nanosized Tubular Clay Minerals. Vol.:7 (chapter:21(Halloysite-polymer Nanocomposites)). **Clay science**. 754 sayfa.

82. Zhou WY, Guo B, Liu M, Liao R, Rabie ABM, Jia D. Poly(vinyl alcohol)/halloysite nanotubes bionanocomposite films: properties andin vitro osteoblasts and fibroblasts response. **Biomedical Material Research A ,93**:1574–1587.

83. Tayser G. ,Abu Bakar S. ,Majid A.,Abdul Amir H.,Abu Bakar M.,Al-Amiery A., 2015, Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes andTheir Nanocomposites. **Molecules,*20***(12):22833-22847.

85. Prashantha K, Lecouvet B, Sclavons M, Lacrampe MF, Krawczak P.2013. Poly(lactic acid)/halloysite nanotubes nanocomposites: structure,thermal, and mechanical properties as a function of halloysite treat-ment. **Applied Polymer Science,128**:1895–1903.

86. Liu M, Jia Z, Liu F, Jia D, Guo B. 2010. Tailoring the wettability of polypro-pylene surfaces with halloysite nanotubes. **Colloid and Interface Science,350**:186–193.

87. Tang XG, Hou M, Zou J, Truss R.2013. Poly(vinylidene fluoride)/halloysitenanotubes nanocomposites: the structures, properties, and tensilefracture behaviors**. Applied Polymer Science,128**:869–878.

88. Lee KS, Chang YW.2013. Thermal, mechanical, and rheological proper-ties of poly(_-caprolactone)/halloysite nanotube nanocomposites. **Applied Polymer Science,128**:2807–2816.

89. Guo, B., Zou, Q., Lei, Y., Du, M., Liu, M., Jia, D., 2009. Crystallization behavior of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites. **Thermochimica Acta,484** (1–2):48–56.

90. Qin H, Zhang S, Zhao C, Hu G, Yang M.2005. Flame retardant mechanismof polymer/clay nanocomposites based on polypropylene. **Polymer,46**:8386–8395.

91. Wei P, Tian G, Yu H, Qian Y.2013. Synthesis of a novel organic–inorganichybrid mesoporous silica and its flame retardancy application inPC/ABS. **Polymer Degradation and Stability,98**:1022–1029.

92. Attia NF, Hassan MA, Nour MA, Geckeler KE. 2013. Flame-retardant materials: synergistic effect of halloysite nanotubes on the flammability properties of acrylonitrile–butadiene–styrene composites. **Polymer International,63**:1168–1173.

93. Lecouvet B, Sclavons M, Bourbigot S, Bailly C.2013. Thermal andflammability properties of polyethersulfone/halloysite nanocom-posites prepared by melt compounding. **Polymer Degradation Stability,98**:1993–2004.

94. Rybinski P, Janowska G.2013. Influence synergetic effect of halloysitenanotubes and halogen-free flame-retardants on properties nitrilerubber composites. **Thermochim Acta, 557**:24–30.

95. Liu, M., Jia, Z., Jia, D., Zhou, C., 2014. Recent advance in research on halloysite nanotubes–polymer nanocomposite. **Progress Polymer Science,39** (8):1498–1525.

96. Marney, D.C.O., Russell, L.J., Wu, D.Y., Nguyen, T., Cramm, D., Rigopoulos, N., Wright, N.,Greaves, M., 2008. The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6. **Polymer Degradation Stability,93** (10):1971–1978.

97. Rooj, S., Das, A., Thakur, V.,Mahaling, R.N., Bhowmick, A.K., Heinrich, G., 2010. Preparation and properties of natural nanocomposites based on natural rubber and naturally occurring halloysite nanotubes. **Material and Design,31** (4):2151–2156.

98. Zhao, J., Deng, C.L., Du, S.L., Chen, L., Deng, C., Wang, Y.Z., 2014. Synergistic flame-retardant effect of halloysite nanotubes on intumescent flame retardant in LDPE. **Applied Polymer Science,131** (7):223-228.

99. Guo, B., Liu, X., Zhou, W.Y., Lei, Y., Jia, D., 2010. Adsorption of ionic liquid onto halloysite nanotubes: mechanism and reinforcement of the modified clay to rubber. **J. Macromolecular Science B ,49** (5):1029–1043.

100. Zhang, X., Shi, F., Niu, J., Jiang, Y., Wang, Z., 2008b. superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. **Materials Chemistry,18**:621–633.

101. Liu, K., Yao, X., Jiang, L., 2010a. Recent developments in bio-inspired special wettability. **Chemical Society Reviews,39**:3240–3255.

102. Lee KS, Chang YW. 2013. thermal, mechanical, and rheological properties of poly(ε- caprolactone)/halloysite nanotube nanocomposites.**Applied Polymer Science,128**:2807-2816.

103. Bikash K. D, P.G.R Achary and Nimai C. N. . 2015. water absorption, XRD and FTIR analysis of PBS- Starch blended-Halloysite Composites. **Chemical and Pharmaceutical Review and Research,2**:34-36.

104. H. Ismail, B.K. Tan, Neng Sri Suharty, Salmah Husseinsyah, A.G. Supri. 2015. effects of Halloysite Nanotubes on the Properties of Polypropylene/(Recycled Natural Rubber Gloves)/(Halloysite Nanotubes Composites). **Vinyl & Additives Technology**.**22**(4):487–491.

105. R. Demori, M. S. Oviedo, and R. S. Mauler. 2014. evaluation of surfactants addition as compatibilizers for halloysite nanotubes filled polypropylene nanocomposites. **AIP Publishing**; 1593, 274.

106. Yang Lu1, a, Andre Lee Xiufang Wen, Pihui Pi, Jiang Cheng, Zhuoru Yang. 2013. processing science of isotactic polypropylene fiber reinforced with halloysite nanotubes based on masterbatch dilution technique. **Advanced Materials Research,677**:16-19.

107. Alejandra J. Monsiváis-Barrón, Jaime Bonilla-Rios, Antonio Sánchez-Fernández. 2014. Property Relationship in Organosilanes and Nanotubes Filled Polypropylene Hybrid Composites. **Materials,7**:7073-7092.

108. Bin Wang, Han-Xiong Huang. 2013. effects of halloysite nanotube orientation on crystallization and thermal stability of polypropylene nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability,98**:1601-1608.

109. B. Lecouvet a, M. Sclavons a, C. Bailly a, S. Bourbigot. 2013. a comprehensive study of the synergistic flame retardant mechanisms of halloysite in intumescent polypropylene. **Polymer Degradation and Stability,98**:2268-2281.

110. Deepak R. , Y.K. Agrawal. 2012. multifarious applications of halloysite nanotubes: A review. **Review Advanced Material Science,30**: 282-295.

111. Pal P., Kundu M., Kalra S., Das C., 2012, mechanical and crystallization behavior of polymeric nanocomposites in presence of natural clay. **Applies sciencees,2**: 277-282.

112. Khunova V., kristof J., Kelnar I., Dybal J., 2013, the effect of halloysite modification combined with in situ matix modifications on the structure and properties of polypropylene/halloysite nanocomposites. **eXPRESS polymer letters,7 No.5**:471-479.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: SAMAR MASHKOOR
Uyruğu: IRAK
Doğum Tarihi ve Yeri: 22 Nisan 1980, Irak, Bağdat.
Medeni Durumu:
Tel: +90 5366562354
email: samar.80eng@yahoo.com
Yazışma Adresi: Talas Bahçelievler Mahallesi Atatürk Bulvarı Caddesi (20/11).

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	AL-Mustansiriya Üniversitesi	2003
Lise	17 Temmuz Lisesi, Bağdat	1998

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2007- 2014	Eğitim Bakanlığı, IRAK	Mühendis

YABANCI DİL

Türkçe, İngilizce, Arapça.