

Halloysit Nanotüp (HNT) Destekli Polipropilen (PP) Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Esen Dağışan Bulucu^{*1}, S. Abdulelah Mashkoor²

^{*1} Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, KAYSERİ
² Irak Cumhuriyeti Yüksek Öğretim Bakanlığı, BAĞDAT

(Alınış / Received: 01.09.2022, Kabul / Accepted: 02.12.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2022)

Anahtar Kelimeler

Halloysit Nanotüp,
Polipropilen,
Nanokompozit,
Polimer Matris Kompozitler

Öz: Bu çalışmada HNT destekli PP matrisli nanokompozitlerin termal ve termomekanik özellikleri araştırılmıştır. Daha iyi bir dağılım elde etmek için HNT'lere iki farklı yüzey modifikasyon yöntemi uygulanmıştır. Daha sonra hem modifiye edilmiş hem de modifiye edilmemiş HNT, PP matris içerisine ekstrüzyon yöntemi ile dahil edilmiştir. Hazırlanan nanokompozitler ağırlıkça % 5, % 10 ve % 20 oranında HNT (modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş) içermektedir. Üretilen nanokompozitler morfolojik çalışmalar için FESEM ve X-RD yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, kompozitlerin termal ve termomekanik karakterizasyonu için termogravimetrik analizler (TGA) ve dinamik mekanik analizler (DMA) de gerçekleştirilmiştir. X-RD analizleri ayrıca yüzey modifikasyonu işlemlerinin HNT'lerin düzlemlerarası mesafe değerleri üzerindeki etkisini tespit edebilmek için de kullanılmıştır. FTIR analizleri ise takviye elemanı ile matris arasındaki olası etkileşimleri incelemek için uygulanmıştır. Sonuç olarak, yüzey modifikasyonu işlemlerinin HNT'ün PP matris içerisinde dağılması üzerinde olumlu etkisinin olduğu gözlenmiştir. Ek olarak, sonuçlardan HNT ilavesinin PP matrisin termal kararlılığını ve depolama modülünü artırdığı açıkça görülmektedir.

Characterization of Halloysite Nanotube (HNT) Reinforced Polypropylene (PP) Nanocomposites

Keywords

Halloysite Nanotube,
Polypropylene,
Nanocomposite,
Polymer Matrix
Composites

Abstract: This paper presents thermal and thermomechanical properties of HNT reinforced PP matrix nanocomposites. For providing a better distribution, two different surface modification processes were conducted on HNTs. Then both modified and unmodified HNTs were incorporated into the PP matrix by extrusion method. Prepared nanocomposites contain 5, 10, 20 wt. percentage of HNT (Modified and Unmodified). Nanocomposites were characterized by FESEM and X-RD for morphological study. Also, Thermogravimetric Analysis (TGA) and Dynamic Mechanical Analysis (DMA) were conducted for thermal and thermomechanical characterization of the composites. X-RD analysis were also used to investigate the effect of surface modification on layer spacing of HNTs. And FTIR analysis were conducted to explore possible interaction between the reinforcement and matrix. Finally, it is observed that surface modification processes have affirmative effect on the dispersion of HNTs in the PP matrix. Additionally, from the results it is clear that HNT addition increased thermal stability and storage modulus of PP matrix.

*İlgili Yazar, email: esendagasan@gmail.com

1. Giriş

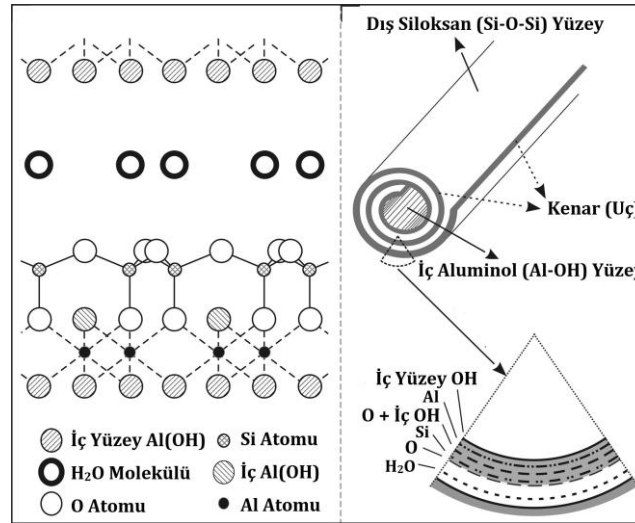
Polipropilen (PP) yarı kristal bir termoplastiktir ve düşük maliyetlerle işlenebilirliği nedeniyle ev eşyaları ve otomotiv parçaları gibi genel uygulamalar için yaygın olarak kullanılır. Polipropilen ayrıca yüksek nem emme direncine ve çözücülere karşı yüksek kimyasal dayanıma sahiptir [1]. Ancak, polipropilenin bir mühendislik

termoplastigi olarak uygulamaları, çekme oranı ve düşük darbe direnci nedeniyle sınırlıdır [2]. Bundan dolayı PP'nin termal, fiziksel, mekanik ve alev geciktiricilik gibi özelliklerini geliştirmek için farklı takviyeler kullanılmıştır. Aynı zamanda, nanoteknolojideki son gelişmeler, polipropilenin özelliklerini ve kullanım alanlarını çeşitli nanodolgu ekleyerek geliştirmeye imkan sağlamıştır [1-10].

PP matrisli nanodolgu takviyeli kompozitler üzerinde gerçekleştirilen önceki çalışmalar CaCO_3 [1, 3], küresel silika [4], boehmit [5] ve karbon nanotüp (CNT) [6, 7], Ti nanoparçacıklar [8], selüloz nanowhiskerlar [9] ve grafen nanotabakalar [10] gibi malzemeler üzerine odaklanmıştır. Bu nanodolguların tip, şekil, boyut, konsantrasyon gibi özellikleri nanokompozitin nihai özelliklerini doğrudan etkiler. Örneğin, mikron boyutlu küresel CaCO_3 'ün darbe mukavemeti üzerinde kayda değer bir etkisi olurken [11], nano boyutlu CaCO_3 'ün polipropilen matris içerisinde bir çekirdeklenme ajanı [12] veya bir darbe düzenleyici [13] olarak hareket edebileceği bildirilmiştir. Ayrıca, literatürde polar olmayan kimyasal yapısı nedeniyle polipropilenin polar dolgu malzemeleri ile zayıf etkileşim içerisinde olduğu da vurgulanmıştır [1].

Çalışılan nano dolgu malzemeleri arasında en öne çıkanları montmorillonit (MMT) ve kaolin gibi tabakalı killer veya karbon nanotüplerdir (CNT). Halloysit, kimyasal olarak kaolin ve montmorillonite benzer [14, 15, 16] ve CNT'e benzer tüp şeklinde bir geometriye sahiptir [15, 17]. MMT eklenmesinin polimer matrisin kırılma ve darbe mukavemeti üzerinde kayda değer bir etkisi olmadığı bildirilmiştir [18]. Bu durum, bir takviye elemanı olarak halloysiti daha avantajlı hale getirmektedir. Ayrıca halloysit doğal madenlerden elde edildiği için maliyeti daha yüksek olan CNT'e uygun maliyetli bir alternatif sağlar. Halloysit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$) mikron altı ölçekte içi boş yapıya sahip iki katmanlı alüminilikattan oluşan doğal bir nanotüptür [19]. Halloysit partiküllerinin boyutu uzunluk olarak 1-15 μm ve iç çap olarak ise 10-150 nm aralığında değişir [19]. Halloysit nanotüpün iç silindirik çekirdeği çoğunlukla Al_2O_3 [20] ile ilişkiliyken, halloysite nanotüplerin (HNTs) dış yüzeyi SiO_2 'ye benzer özelliklere sahiptir (Şekil 1).

Polimer matris nanokompozitler (PMnC) dikkate alındığında, HNT'lerin benzersiz yapısı ve düşük hidroksil yoğunluğu, diğer nanokillere göre polimer matris içinde dağılmasını nispeten kolaylaştırır [21]. Ayrıca, HNT'ler biyoyumludur. Bildirildiği gibi, halloysit nanotüplerde tespit edilen ağır metaller Avrupa Birliği zararlı madde kısıtlama standartlarından çok daha düşüktür [22]. Tüm bu avantajları nedeniyle HNT, poliamid (PA) [17], PP/PA6 [23], LLDPE [24], EPDM [25], Stiren-Butadiene Kauçuk [26], Poliamid-612/Poly(Etilen-CO-Oktene) elastomer karışımları [27], Polilaktit [28], Naylon 6 [29], PA6 [30, 31, 32], PVA [33], Epoksi [34, 35], Poli (laktik) Asit [36], Poliüretan [37] ve PMMA [38] gibi birçok polimer içerisine eklenmiştir.



Şekil 1. (a) Halloysitin kristal yapısının (10 Å), (b) Halloysit nanotüpünün yapısal şematik diyagramı [20]

HNT takviyeli nanokompozitler üzerinde yapılan çalışmalar, diğer polimer kompozitlere kıyasla, HNT takviyeli polimer nanokompozitlerin düşük takviye elemanı oranlarında bile üstün termomekanik ve fiziksel özellikler sergilediklerini bildirmektedir [14]. Bu bulgulara dayanarak, bu çalışma esas olarak ağırlıkça daha yüksek oranlarda modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş HNT partikülleri içeren HNT/PP nanokompozitlerin özelliklerine odaklanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışma için polipropilen (PP) matris halloysite nanotüp (HNT) takviyeli nanokompozitler ekstrüzyon yöntemi ile üretilmiştir. HNT parçacıkları, PP matris içerisinde daha iyi bir dağılım sağlayabilmek için, iki farklı yöntem ile

yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuştur. Yüzey modifikasyon işlemlerinin etkisini araştırmak için, modifiye edilmemiş HNT'ler de PP matrisine dahil edilmiş ve bu numuneler UM-HNT olarak kodlanmıştır.

2.1. Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalar sırasında, polipropilen (PP) matris olarak, halloysite nanotüpler (HNT) ise takviye malzemesi olarak kullanılmıştır. HNT'ler Sigma Aldrich (685445) ürün kodu ile 30-70 nm×1-3 µm boyutlarında temin edilmiştir. Kullanılan HNT'lerin yüzey alanı ve yoğunluk değerleri sırasıyla 64 m²/g ve 2,53 g/cm³'tür. Granüler PP homopolimer ise Reliance Industries Limited'den temin edilmiştir. Kullanılan PP matrisinin özellikleri Tablo 1'de verilmiştir [39].

Tablo 1. PP Homopolimerin Özellikleri [39].

Özellik	ASTM Test Methodu	Değer
Eriyik Akış İndeksi (230°C / 2.16kg)	D 1238	2.6 g/10 d
Akmada Çekme Dayanımı (50 mm/d)	D 638	34 MPa
Akmada Uzama (50 mm/d)	D 638	10 %
Eğilme Modülü (1% secant)	D 79 A	1700 MPa
Çentik İzod Darbe Direnci (23°C)	D 256	40 J/m
Isıl Bozunma Sıcaklığı (455 kPa)	D 648	104 °C
Ergime Sıcaklığı (DSC İkinci Isıtma)	D 3418	166 °C

Tablo 2 ise yüzey modifikasyonu işlemlerinde kullanılan kimyasalların özelliklerini vermektedir.

Tablo 2. Yüzey Modifikasyon İşlemleri için Kullanılan Kimyasalların Özellikleri.

Malzeme	Ürün Kodu	Safılık/Özellikler
PEI (Polietilenimin)	Sigma Aldrich-181978	Ağırlıkça % 50 sulu çözelti Mn=60,000 Mw=750,000
NaOH (Sodyum Hidroksit)	Sigma Aldrich-06203	% 98-100,5/Pellet Formunda
Etanol	Sigma Aldrich-32221	≥ % 99.8
(3-Aminopropil) trimetoksilan	Sigma Aldrich-281778	% 97
Asetik Asit	Sigma Aldrich-27225	% 99.8-100,5

2.2. Yüzey Modifikasyon Prosedürleri

Polimer matristeki dolgu maddelerinin ara yüzey etkileşimleri ve dağılım derecesinin nanokompozitin nihai özellikleri üzerinde önemli bir etkisi olduğu belirtilmektedir [40]. Bu nedenle bu çalışmada temin edilen HNT parçacıklarına iki farklı yüzey modifikasyon prosedürü uygulanmıştır.

Yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen HNT parçacıklar PP matris içerisine ekstrüzyon yöntemi ile ağırlıkça % 5, % 10 ve % 20 oranlarında eklenmiştir. Ekstrüzyon işlemi sırasında HNT parçacıklarının PP matris içerisinde daha homojen şekilde dağılımını sağlamak için ekstrüderın haznesine her defasında 300 gr HNT/PP karışımı beslenmesi gerekmektedir. Bu sebeple, nanokompozitlerin bileşen miktarlarının bütün hesaplamaları 300 g HNT/PP karışımı için yapılmıştır.

Nanokompozitlerin HNT ve PP bileşenlerinin miktarları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. HNT/PP Nanokompozit Bileşenlerinin Miktarları.

Ağ. % HNT	Toplam karışım ağırlığı (g)	PP Ağırlığı (g)	HNT Ağırlığı (g)
% 5	300	285	15
% 10	300	270	30
% 20	300	240	60

2.2.1. PEI (Polietilenimin) ile Yüzey Modifikasyonu

HNTler dış yüzeylerinde Van der Waals kuvvetlerine sahip oldukları için bu durum polimerler içerisinde dağılımlarını zorlaştıran agglomerasyona neden olabilmektedir [41]. Bu durumun üstesinden gelebilmek için HNTlere PEI gibi kimyasallarla yüzey modifikasyonu uygulanmaktadır [42]. HNT'ün PEI ile yüzey modifikasyonu esnasında pH değeri 8-9 arasında olmalıdır [42]. Çözelti pH'ını kontrol edebilmek için ise NaOH çözeltisi kullanılmıştır. HNTe PEI (Polietilenimin) ile uygulanan bu yüzey modifikasyon prosedürü literatürde açıklanan prosedürden adapte edilmiştir [43]. Bunun için öncelikle 15 gr HNT ve 600 ml saf su 60 °C'de 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltinin pH'ı NaOH (sodyum hidroksit) çözeltisi eklenerek 8,6'ya ayarlanmıştır. 0,18 gr PEI çözeltisi ekledikten sonra çözelti 60 °C'de ve sabit hızda 24 saat karıştırılmıştır. 24 saat karıştırılan çözelti daha sonra 20 dakika boyunca 4000 d/d hızla santrifüj edilmiştir. Elde edilen çökelti daha sonra 80 °C'de 24 saat boyunca vakumla kurutulmuştur. Özdeş modifikasyon adımları daha sonra kimyasal içeriği orantılı olarak artırılarak ağırlıkça % 10 ve % 20 oranında HNT içeren numuneleri üretmek için 30 ve 60 gr HNT için tekrarlanmıştır. PEI ile modifiye edilen numuneler SM-1 olarak kodlanmıştır.

2.2.2. Silan ile Yüzey Modifikasyonu

Bu modifikasyon yöntemi genellikle organosilasyon olarak adlandırılır ve organo kil yüzeylerinde bir modifikasyon yapmak için kullanılır. Temel olarak özellikle amin gibi organosilan yapıları kullanarak kil yüzeyleri işlevsel hale getirmektir. Organosilan yapısındaki organik fonksiyonel gruplar kil yüzeyindeki hidroksil grupları ile yüzey kimyasını değiştirirler [43]. Bu yüzey modifikasyon yöntemi için, etanole pH=5,0 olarak ayarlanana kadar yavaş yavaş asetik asit eklenmiştir. Daha sonra karışıma (3-Aminopropil) trimetoksilan yavaşça karıştırılarak eklenmiştir. Bu işlemden sonra 15 g HNT çözeltiye eklenmiş ve 20 dakika boyunca karıştırılmıştır. Son çözelti, çözücünün çoğu buharlaşana kadar havada tutulmuştur. Geriye kalan çözelti vakum altında, 70 °C'de 6 saat kurutulmuştur. Modifikasyon işlemi daha sonra kimyasallar orantılı olarak artırılarak 30 ve 60 g HNT için tekrarlanmıştır. Silan ile modifiye edilen numuneler SM-2 olarak kodlanmıştır.

2.3. HNT/PP Nanokompozitlerin Üretimi

PP/HNT nanokompozitlerinin hazırlanmasında ERNAM bünyesinde bulunan çift vidalı ekstruderden (GULNAR, L/D=42) faydalanılmıştır. Ekstruderin sıcaklık profili -hazneden kalıba kadar- 200/200/210/220/230/240 °C ve vida hızı ise 60 d/d'dir. Ekstruder tarafından üretilen PP/HNT nanokompozitler 2,5 mm kalınlığında levha şeklindedir. Yüzey modifikasyon süreçlerinin etkisini araştırmak için HNT içermeyen PP numuneleri de ekstrüzyon ile hazırlanmıştır.

2.4. X-RD (X-Işınları Kırınımı) Analizleri

Yüzey modifikasyon süreçlerinin morfolojik yapı üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş HNT partiküllerine X-RD analizleri yapılmıştır. X-RD testleri 40 kV voltaj ve 40 mA akım kullanılarak Cu K α radyasyonlu ($\lambda=0,15406$ nm) BRUKER AXS D8 Advance tip analizör ile yapılmıştır. X-RD desenleri 0.02 ° adım ile 10-90° 2 θ aralığında kaydedilmiştir. X-RD analizleri ayrıca mikroyapısal değişimi gözlemlemek amacıyla PP/HNT nanokompozitler üzerinde de uygulanmıştır.

2.5. FESEM (Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu) ile Görüntüleme

Morfolojik çalışmalar için her iki yöntemle modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş HNT parçacıklarının ve PP/HNT kompozitlerinin FESEM görüntüleri ZEISS Gemini 500 tipi taramalı elektron mikroskobu ile 500X-10 KX olmak üzere farklı büyütme oranlarında alınmıştır.

2.6. TGA (Termogravimetrik) Analiz

HNT/PP nanokompozitlerin ısı kararlılık özelliklerinin karakterizasyonu için TGA, STA7300 tipi HITACHI TG analizörü tarafından yapılmıştır. TGA testleri oda sıcaklığından (25 °C) 600 °C'ye kadar, 10 °C/dk sabit ısıtma hızı ile yapılmıştır.

2.7. DMA (Dinamik Mekanik) Analiz

Dinamik mekanik analizler PP/HNT levhalarından alınan 25x5x2.5 mm³ boyutlu numuneler üzerinde yapılmıştır. Numuneler -50 °C'den 120 °C'ye kadar 5 °C/dk sabit ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Bu amaçla DMA 8000 tipi Perkin Elmer dinamik mekanik analizörü kullanılmıştır.

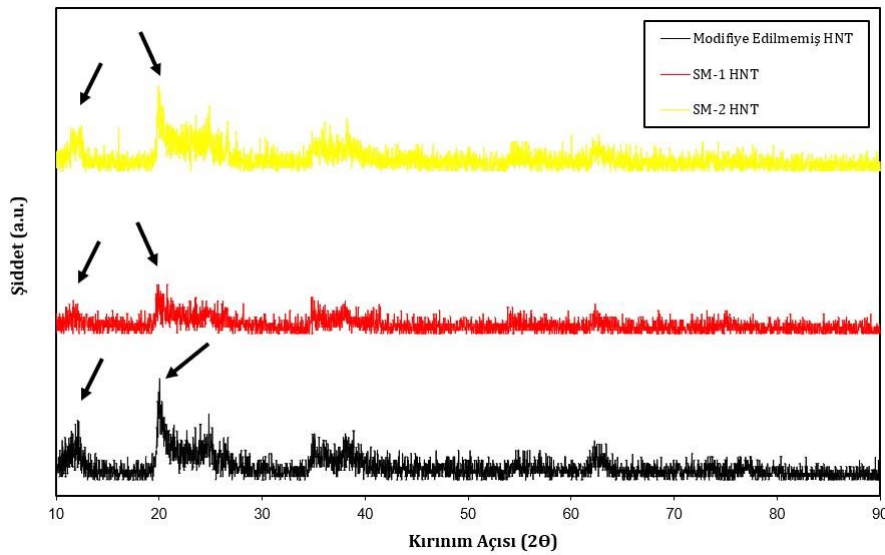
2.8. FT-IR (Fourier Transform Kızılötesi Spektrofotometre) Analizi

FT-IR analizleri, HNT'ler ve PP matrisleri arasındaki olası etkileşimi araştırmak için PERKIN ELMER 400 FT-IR/FT-IR spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Spektra 450 cm⁻¹'den 4000 cm⁻¹'e kadar alınmıştır.

3. Bulgular

3.1. X-RD (X-Işınlı Kırınımı) Sonuçları

Yüzey modifikasyon işlemlerinden sonra, HNT'lerin düzlemlerarası mesafe değerlerini belirlemek için X-RD analizleri uygulanmıştır. Şekil 2, Modifiye edilmiş ve değiştirilmemiş HNT parçacıklarının X-RD desenlerini toplu olarak vermektedir.



Şekil 2. Modifiye Edilmiş ve Modifiye Edilmemiş HNTlerin X-RD Desenleri

Bu X-RD sonuçları Bragg yasasına göre değerlendirilerek (Eşitlik 1), yüzeyleri modifiye edilmiş ve edilmemiş HNT'lerin düzlemlerarası mesafe değerleri karşılaştırılmıştır. Düzlemlerarası mesafenin hesaplanması için en yüksek şiddete sahip pik (modifiye edilmemiş HNT'ler için $2\theta=20,06^\circ$) ve modifiye edilmemiş HNT için $2\theta=12,10^\circ$ 'de gözlemlenen en yüksek şiddetteki ikinci pik olmak üzere iki farklı pik dikkate alınmıştır.

$$\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (1)$$

λ : Kullanılan Işığın Dalga Boyu (nm)

d : Düzlemler arası mesafe (nm)

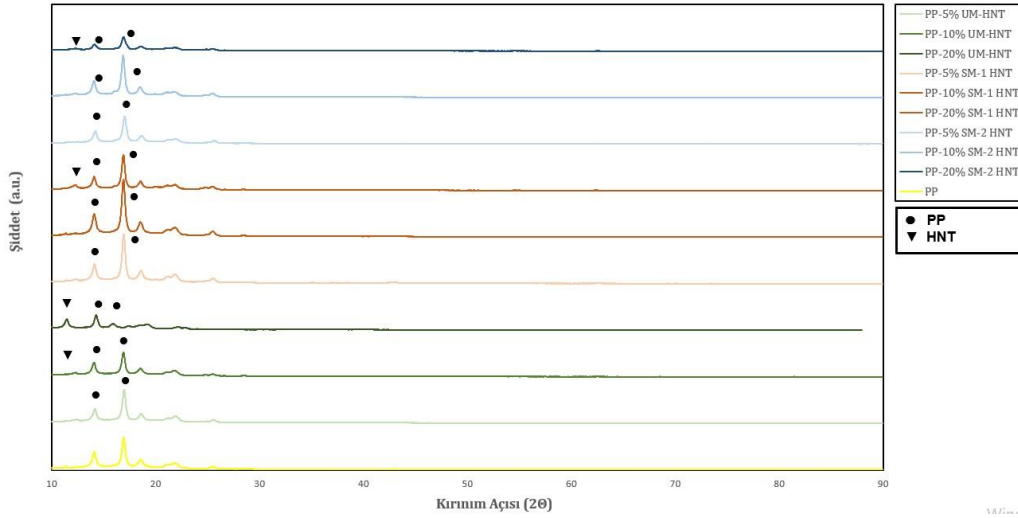
θ : Gelen X-ışını ile Kristal Düzlemi Arasındaki Açık (Kırınım Açısı) ($^\circ$)

İlgili piklerden ilki SM-1 ve SM-2 HNT için sırasıyla $2\theta=19,82^\circ$ ve $2\theta=29,92^\circ$ değerlerinde gözlemlenmiştir. Tablo 4, yüzey modifikasyon işlemleri nedeniyle bu piklerin şiddetlerinde ve düzlemlerarası mesafelerinde meydana gelen değişimi göstermektedir.

Tablo 4. Numunelerin Bragg Kanunu ile Hesaplanan Düzlemlerarası Mesafe Değerleri.

Numune Tipi	Kırınım Açısı (2θ)	Şiddet (a.u.)	λ (nm)	d (nm)
UM HNT	20,06	31	0,15406	0,442
SM-1 HNT	19,82	15	0,15406	0,447
SM-2 HNT	19,92	26	0,15406	0,445
Numune Tipi	Kırınım Açısı (2θ)	Şiddet (a.u.)	λ (nm)	d (nm)
UM HNT	12,10	18	0,15406	0,73
SM-1 HNT	11,66	10	0,15406	0,75
SM-2 HNT	12,40	13	0,15406	0,73

Sonuçlara göre, özellikle PEI adımlarında yüzey modifikasyonunun HNT'lerin d, düzlemlerarası mesafe değerlerinde küçük bir değişikliğe neden olduğu söylenebilir. Ayrıca, SM-1 işleminden sonra ilgili piklerin yoğunluğu önemli ölçüde azalmıştır. Ek olarak, farklı tip ve miktarlarda HNT içeren PP/HNT kompozitlerin de X-RD testleri yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 3'te grafiksel olarak özetlenmiştir.

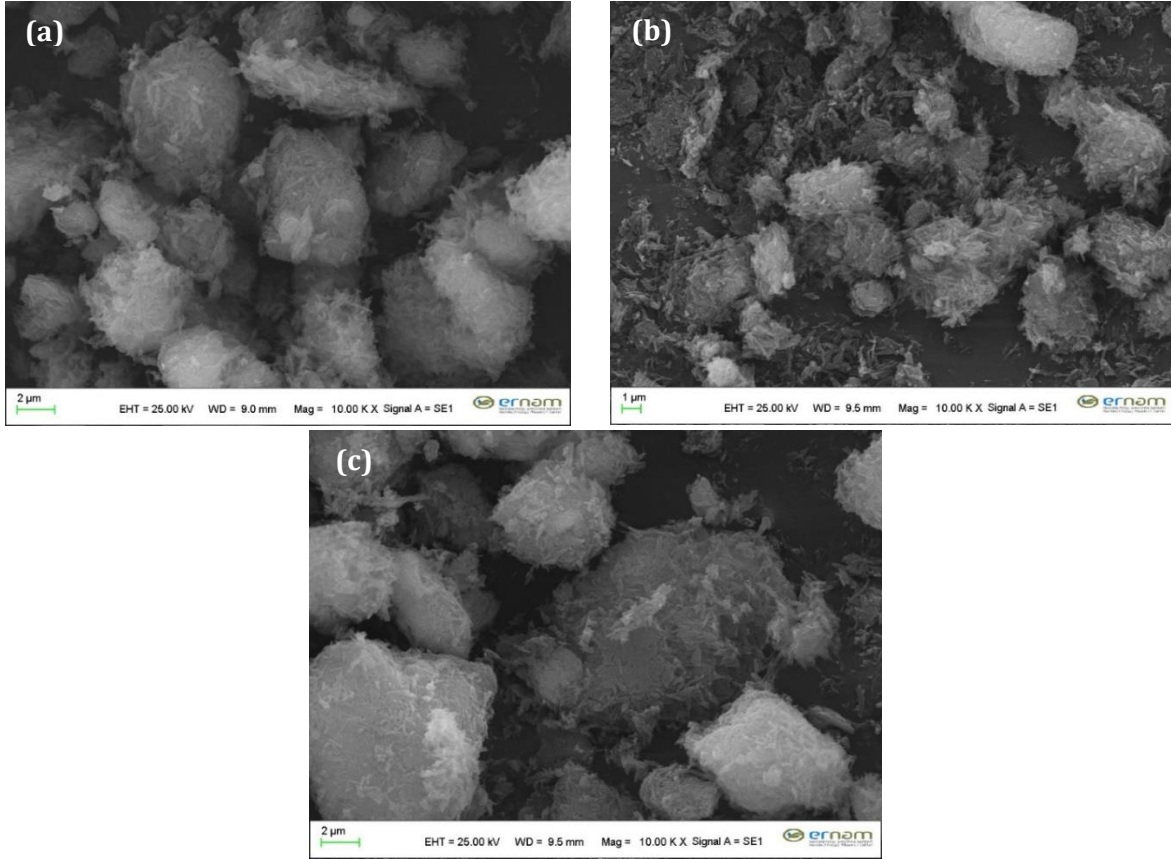
**Şekil 3.** PP/HNT Nanokompozitlerin X-RD Sonuçları

Nanokompozitlerin X-RD sonuçları baskın faz olarak PP piklerini vurgulamaktadır. Özellikle 16,93° kırınım açısıyla görülen ve en yüksek şiddete sahip olan ana PP piki bütün nanokompozitlerde görülmektedir. İlgili pikin şiddeti kompozit içerisinde artan HNT oranı ile azalmaktadır. Temel piklere ait kırınım açıları çok az değişmekle birlikte pik şiddetlerinin azaldığı bariz şekilde görülmektedir. Bunun nedeni katman ve tabakalar arasında bulunan kuvvetli hidrojen bağlarıdır. Bu bağlar nedeniyle halloysitin en üst katmanında yüzeyel modifikasyon gerçekleşmesidir. Elde edilen bu sonuçlar literatürle de uyum içerisindedir [43].

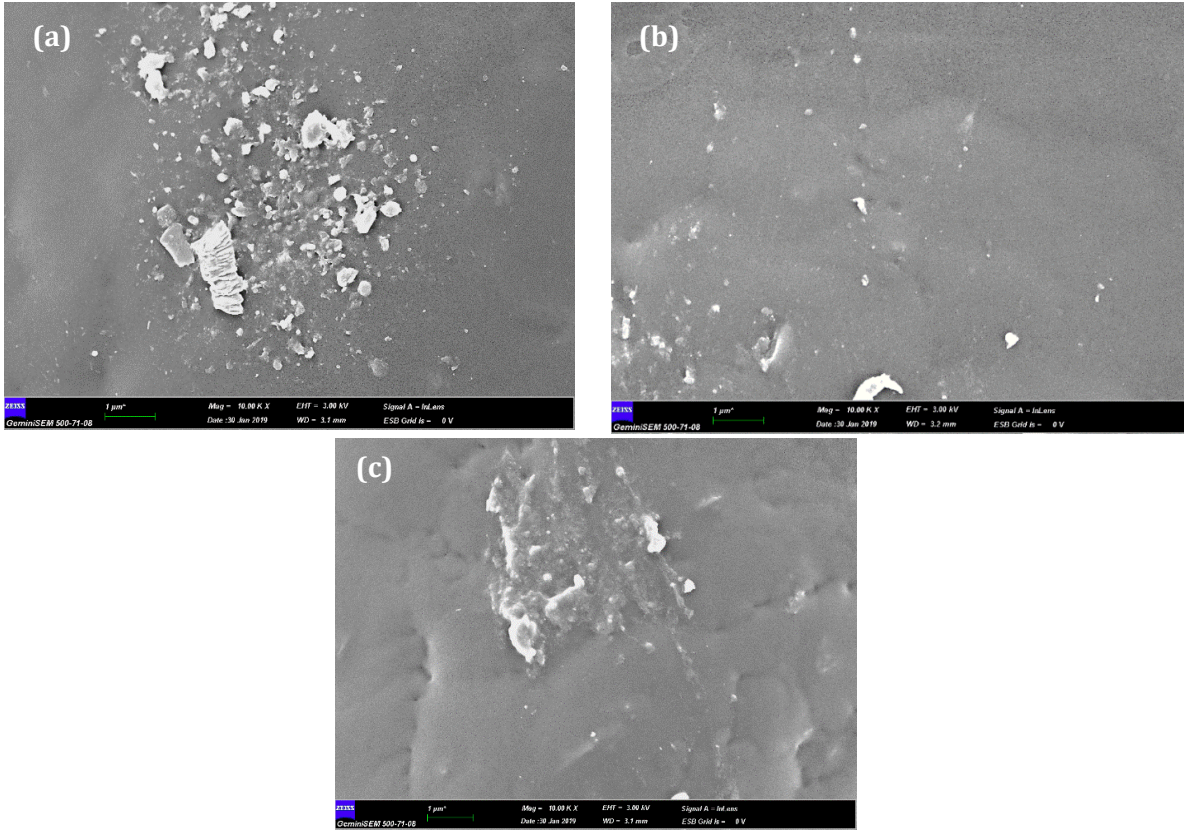
HNT'e ait temel pikler, artan HNT miktarına bağlı olarak ağırlıkça % 20 oranında HNT içeren kompozitlerin X-RD desenlerinde görülmeye başlamıştır. Hem PP hem de HNT ana pikleri, Silan ile modifiye edilen (SM-2 tipi numuneler) HNT içeren nanokompozitlerde en düşük değerleri almışlardır. Sonuçlardan ayrıca 21,79 ° kırınım açısında bir PP piki ile kırınım açısı 20,06 ° olan bir halloysite ait pikin çakıştığı görülmüştür. Bu çakışma daha düşük ağırlık yüzdelerinde HNT içeren nanokompozitler için daha belirgindir. Modifiye edilmemiş ve PEI ile modifiye edilmiş (SM-1) HNT içeren nanokompozitler için, maksimum PP pikinin kırınım açısı ($2\theta=16,93^\circ$ 'de görünen) artan HNT içeriği ile azalır.

3.2. FESEM (Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu) Sonuçları

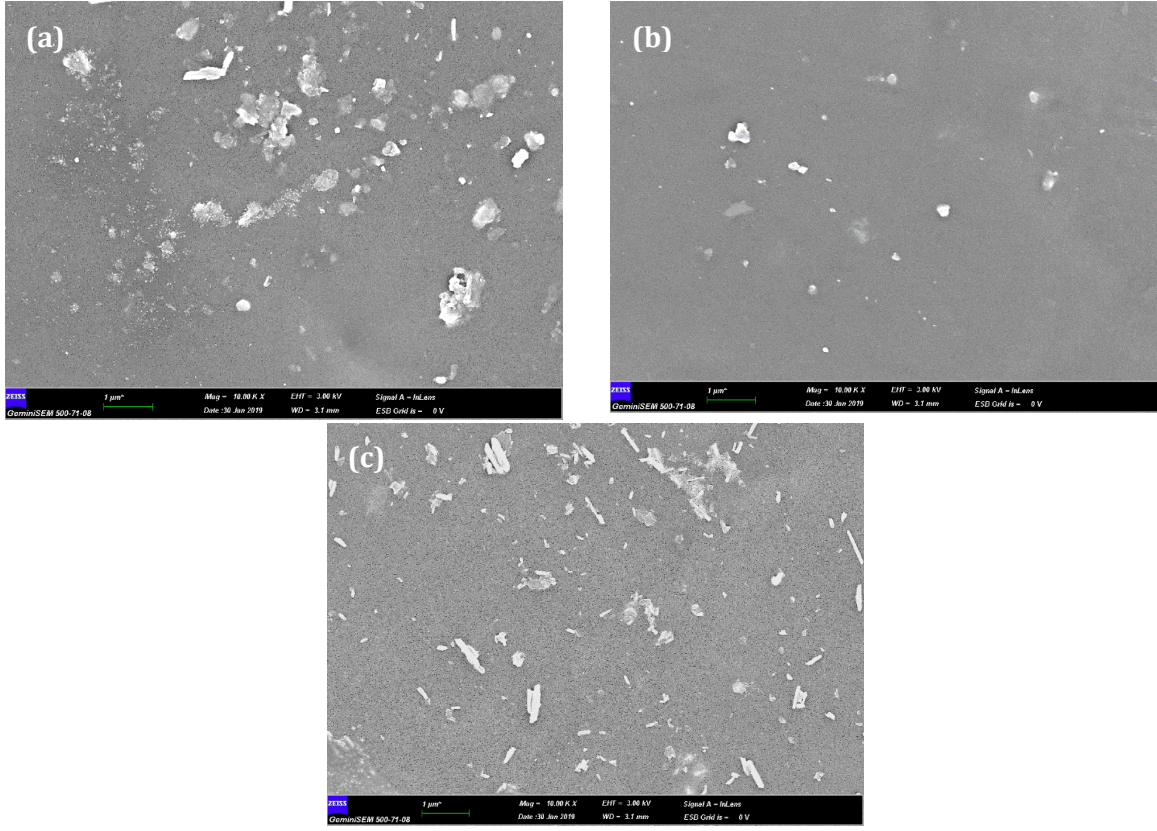
Şekil 4'te modifiye edilmemiş ve yüzeyi modifiye edilmiş HNT tozlarının FESEM mikrogramları verilmiştir. 10KX'te alınan mikrogramlara göre HNT'lerin görünümünde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Buna rağmen PEI (SM-1 ile kodlanmış örnekler) ile modifiye edilmiş HNT'lerin daha küçük parçacık boyutu ve daha lifli (bir tür dendritik) yapı sergiledikleri söylenebilir. PP matris içerisinde iyi dağılım gösteren HNT'lerin HNT/PP kompozitlere daha iyi özellikler kazandırdığı bilinmektedir. Bu nedenle morfolojik çalışmalar için nanokompozitlerin ekstrüzyon prosesinden sonra alınan FESEM görüntüleri de ayrıca Şekil 5-Şekil 7'de verilmiştir.



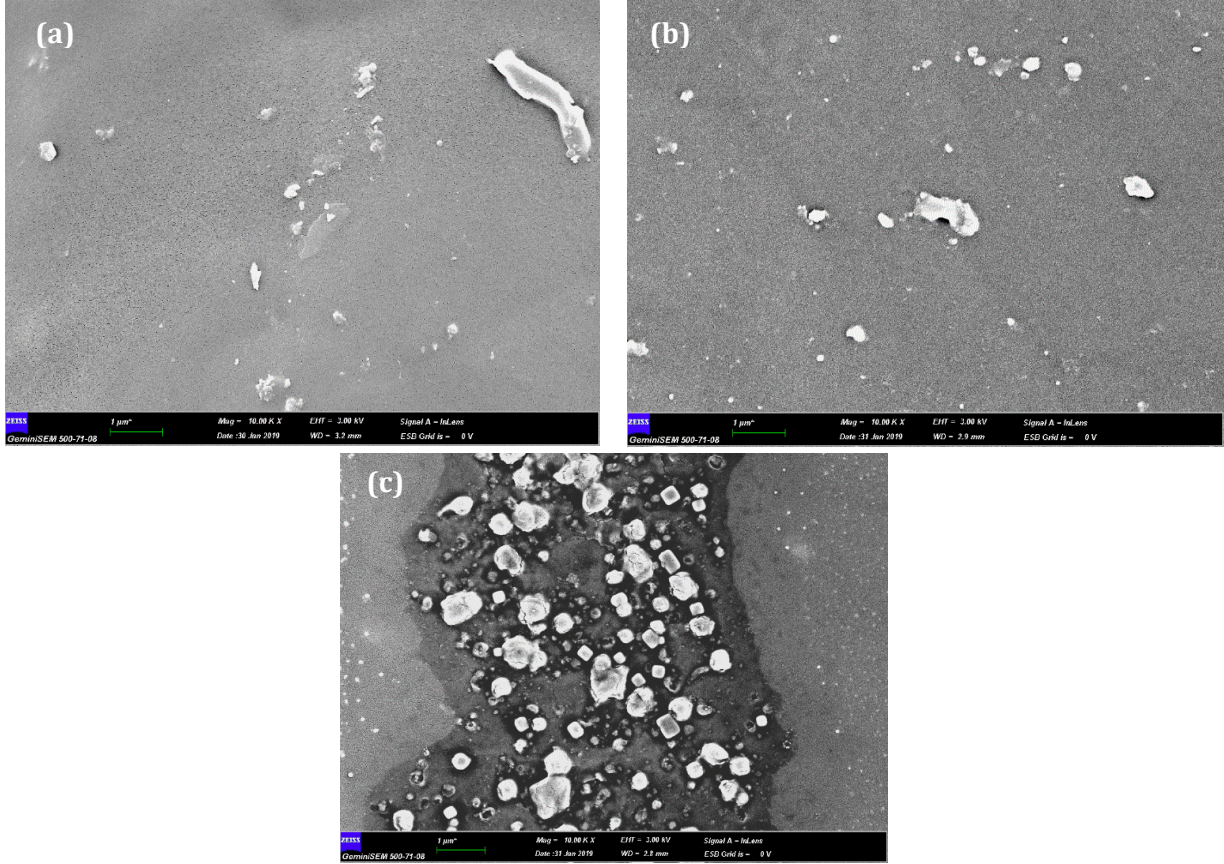
Şekil 4. (a) Modifiye Edilmemiş (b) SM-1 Yöntemiyle Modifiye Edilmiş (c) SM-2 Yöntemiyle Modifiye Edilmiş HNTlerin FESEM Görüntüleri



Şekil 5. Ağ. a) % 5, b) %10 ve c) % 20 Oranında UM-HNT İçeren HNT/PP Nanokompozitlerin FESEM Görüntüleri



Şekil 6. Ağ. a) % 5, b) %10 ve c) % 20 Oranında SM-1 HNT İçeren HNT/PP Nanokompozitlerin FESEM Görüntüleri



Şekil 7. Ağ. a) % 5, b) % 10 ve c) % 20 Oranında SM-2 HNT İçeren HNT/PP Nanokompozitlerin FESEM Görüntüleri

Nanokompozitlerin FESEM mikrogramları yüzey modifikasyon süreçlerinin PP matris içerisinde HNT dağılımı üzerinde olumlu etkisi olduğunu göstermektedir. Özellikle PEI ile yüzey modifikasyonu (X-RD sonuçları tarafından

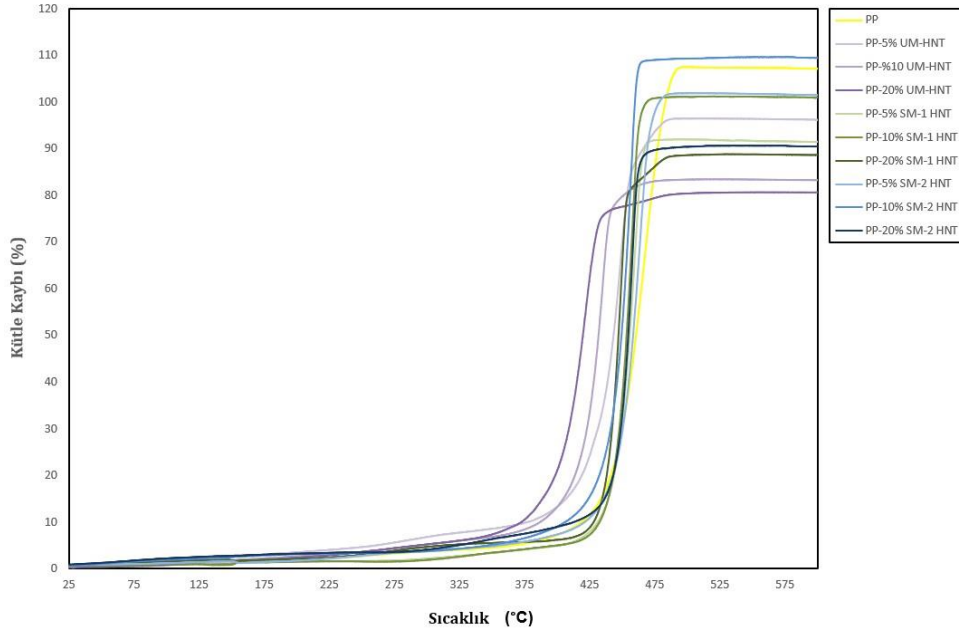
desteklendiği gibi) daha iyi bir dağılıma yol açmıştır. Ancak buna ek olarak, her türdeki HNT için HNT ağırlık yüzdesi arttıkça PP matris içerisinde homojen bir dağılım elde etmenin daha zor hale geldiği açıktır.

3.3. TGA (Termogravimetrik Analiz) Sonuçları

Nanokompozitlerin yüzde kütle kaybı değerleri TGA sonuçlarından belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 8'de sıcaklık ve yüzde kütle kaybı şeklinde özetlenmiştir. Sonuçlara göre tüm numunelerde önemli kütle kaybının 375-450 °C aralığında başladığı rahatlıkla söylenebilir. Ayrıca, % 20 oranında modifiye edilmemiş HNT içeren nanokompozit ilk önce bozulmaya başlarken, % 10 oranında PEI ile modifiye edilmiş HNT içeren nanokompozitin son olarak bozulmaya başladığı açıktır.

Modifiye edilmemiş HNT (UM-HNT) ile güçlendirilmiş nanokompozitler kütle kaybetmeye takviyesiz PP'den önce başlamıştır. Diğer taraftan yüzey modifikasyon süreçleri nanokompozitlerin termal dayanıklılığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Özellikle PEI (SM-1 kodlu numuneler) ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyon işlemleri daha iyi ısı dayanım göstermektedir. Bu sonuç, SM-1 adımlarından sonra d aralığı değerlerinde bir artış olduğunu gösteren X-RD sonuçları tarafından da desteklenmektedir.

Ayrıca, tüm yüzey modifikasyon gruplarında, % 20 HNT oranına sahip nanokompozitler en düşük bozulma sıcaklığına sahiptir. Optimum sonuçlar % 10 oranında HNT içeren numunelerde gözlenmiştir. Bu sonuç, FESEM sonuçları tarafından da desteklenen dağıtım sorunlarına katkıda bulunabilir. Nanokompozitlerin % 10 (T_{10%}) ve % 50 (T_{50%}) kütle kaybı sıcaklıkları Tablo 5'te listelenmiştir.



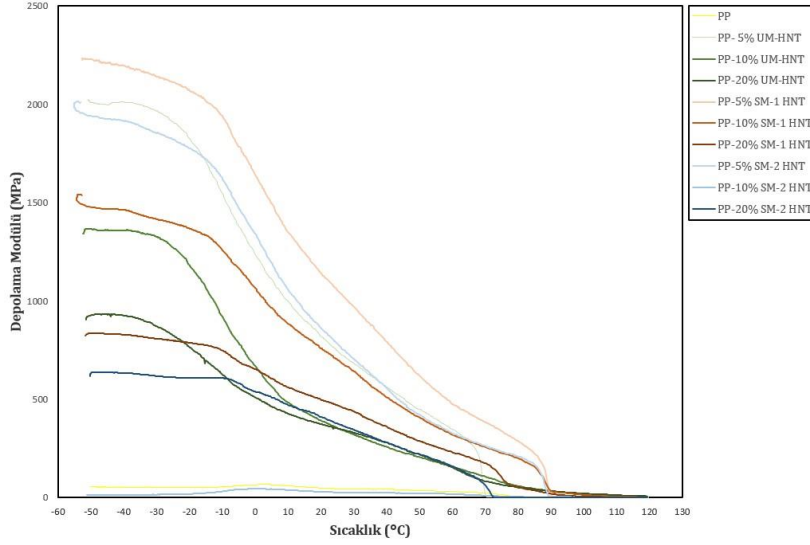
Şekil 8. PP/HNT Nanokompozitlerinin TGA Sonuçlarından Elde Edilen % Kütle Kaybı Değerleri

Tablo 5. Nanokompozitlerin TGA Sonuçları

Numune	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)
Katkısız PP	411	458
Modifiye Edilmemiş HNT	485	-
PP- UM-HNT		
Ağ. % 5 HNT	435	455
Ağ. %10 HNT	424	446
Ağ. % 20 HNT	393	428,5
PP- SM-1 HNT		
Ağ. % 5 HNT	445	461
Ağ. %10 HNT	450	467
Ağ. % 20 HNT	440,5	454
PP- SM-2 HNT		
Ağ. % 5 HNT	428	467
Ağ. %10 HNT	446	465
Ağ. % 20 HNT	434	460

3.4. DMA (Dinamik Mekanik Analiz) Sonuçları

Şekil 9, numunelerin Depolama Modülü (SM)-Sıcaklık grafiklerini vermektedir.

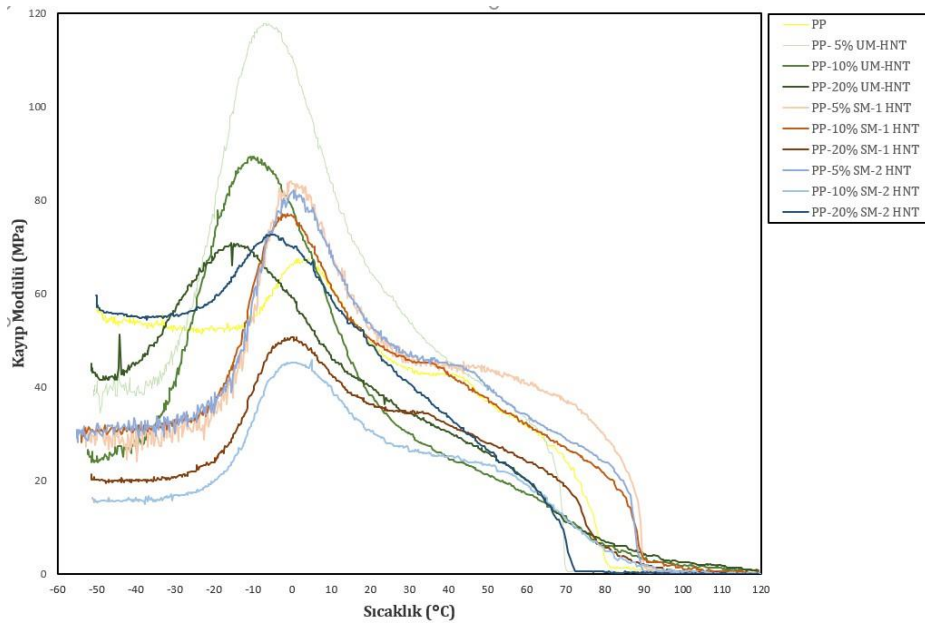


Şekil 9. Nanokompozitlerin Depolama Modülü (SM) – Sıcaklık Grafikleri

Elde edilen DMA verilerine bağlı olarak aşağıdaki sonuçlar vurgulanabilir;

- Numunelerin SM-T eğrileri aynı eğilimi izlese de SM değerleri farklıdır,
- %5 oranında HNT içeren nanokompozitler, desteklenmemiş PP'den daha yüksek depolama modülü değerlerine sahiptir. Bu sonucun dağılımdaki zorluklara bağlı olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca silanla modifiye edilmiş HNT içeren numuneler için alifatik zincirlerin varlığının da elastik özelliklerde azalmaya neden olduğu söylenebilir.
- Nanokompozitlerde HNT'nin ağırlıkça oranı arttıkça, numunelerin depolama modülü azalmaktadır.
- X-RD ve TGA sonuçları ile uyumlu olarak en yüksek depolama modülü değerleri SM-1 numunelerinde gözlenmiştir.

Şekil 10 ise numunelerin Kayıp Modülü (LM)-Sıcaklık eğrilerini göstermektedir.



Şekil 10. Nanokompozitlerin Kayıp Modülü (LM) – Sıcaklık Grafikleri

Tablo 6, DMA ile elde edilen depolama modülü (E'), Kayıp Modülü (E'') ve Tg (Cam Geçiş Sıcaklığı) sonuçlarından oluşmaktadır. Numunelerden tespit edilen Tg (geçiş sıcaklığı) değerleri genellikle ağırlıkça % 10 ve 20'lik oranlarda modifiye edilmemiş HNT ile takviye edilmiş numuneler dışında takviye edilmemiş PP'e yakındır.

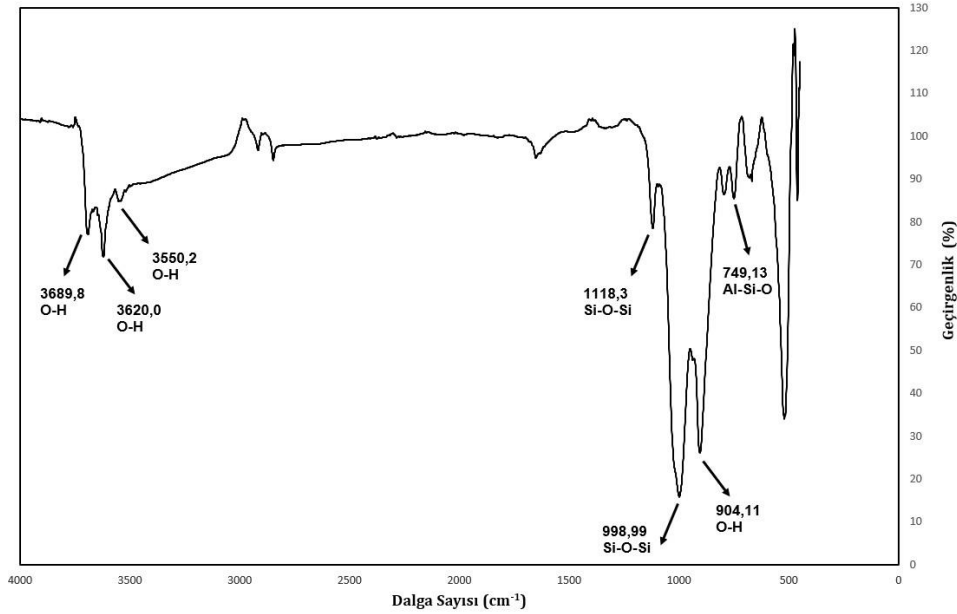
Tablo 6. Nanokompozitlerin Depolama Modülü, Kayıp Modülü ve Tg Değerleri

Numune	Depolama Modülü (E') (MPa)	Kayıp Modülü (E'') (MPa)	Tg* (°C)
Katkısız PP	1242,0	67,6	117,3
PP- UM-HNT	Ağ. %5 HNT	2024,7	117,9
	Ağ. %10 HNT	1369,1	89,4
	Ağ. % 20 HNT	934,6	70,9
PP- SM-1 HNT	Ağ. %5 HNT	2233,9	83,9
	Ağ. %10 HNT	1540,0	76,8
	Ağ. % 20 HNT	836,4	50,7
PP- SM-2 HNT	Ağ. %5 HNT	2014,6	82,2
	Ağ. %10 HNT	818,8	45,9
	Ağ. % 20 HNT	635,9	72,6

*Tan δ 'ya bağlı olarak hesaplanan değerlerdir.

3.5. FT-IR (Fourier Transform Kızılötesi Spektrofotometre) Sonuçları

FTIR, farklı Tip HNT'ler ile PP matris arasındaki yüzeyarası etkileşimleri anlamak amacıyla modifiye edilmemiş toz HNT, ekstrüze edilmiş PP ve ekstrüze edilmiş HNT/PP nanokompozitler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 11, modifiye edilmemiş toz HNT'nin FTIR sonuçlarını göstermektedir. Grafiğe göre halloysitin iç yüzeyindeki Al-OH bağlarından kaynaklanan hidroksil gruplarına ait gerilmeler 3689,8 ve 3620,0 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ayrıca, 3550,2 cm^{-1} dalga sayısında bir hidroksil grubunun halloysitin nem emme özelliğini gösteren gerilme piki görülebilir.

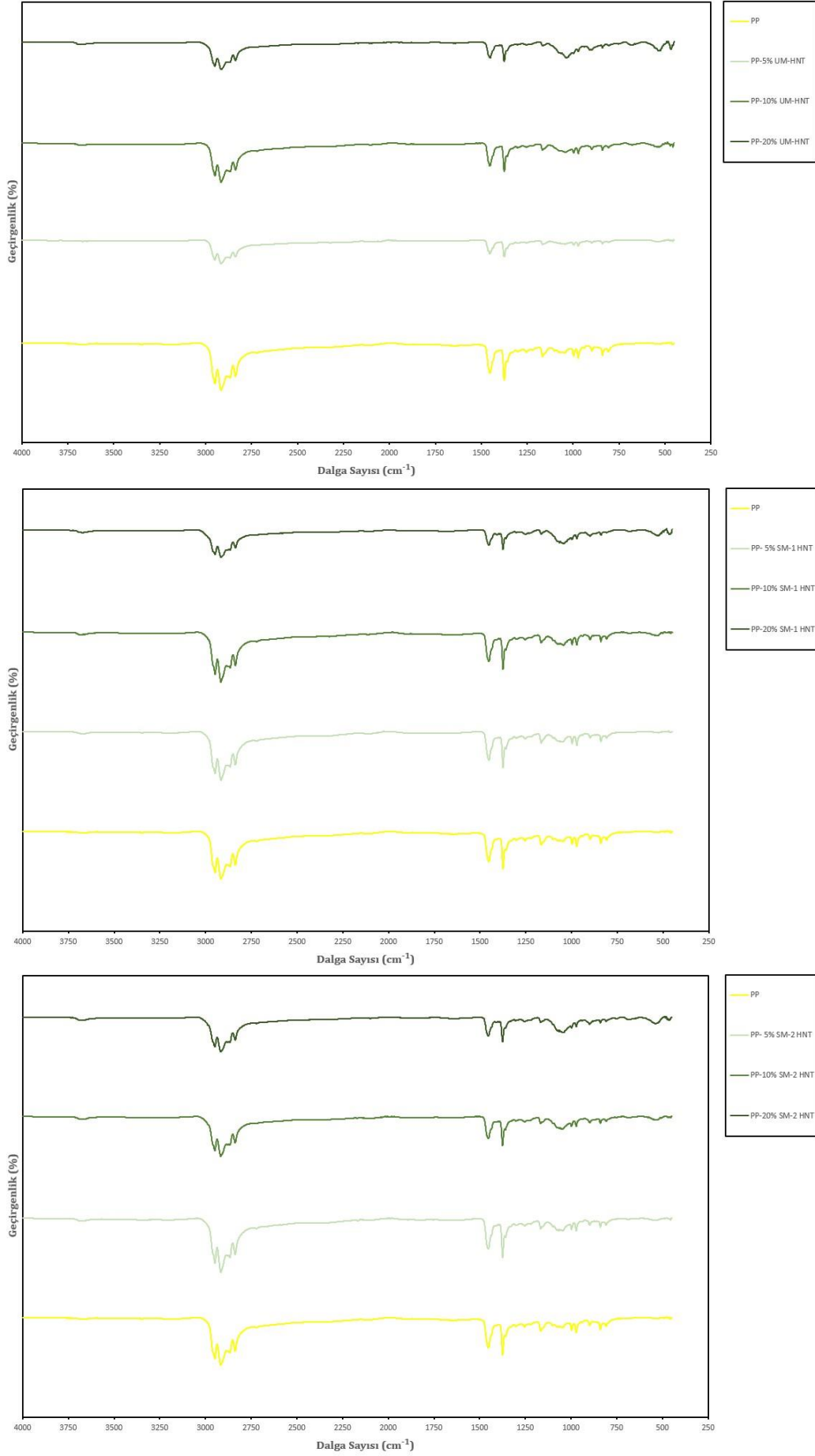


Şekil 11. Modifiye Edilmemiş HNT'ün FTIR Sonuçları

Temin edilmiş haliyle (modifiye edilmemiş) halloysitin silikadan kaynaklanan Si-O-Si gerilmeleri sırasıyla 998,99 ve 1118 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenebilir. Sırasıyla 904 cm^{-1} ve 749 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenen pikler ise halloysitin iç Al-OH gruplarının O-H deformasyon piklerine ve Al-Si-O deformasyon bandına aittir. Tablo 7, halloysit absorpsiyon bantlarını ve bunların açıklamalarını özetlemektedir. Bu temel FTIR pikleri literatürde belirtilen değerlerle uyum içerisindedir [43, 44]. Şekil 12'de ise nanokompozitlere ait FTIR sonuçları görülebilir.

Tablo 7. HNT Absorpsiyon Bantları ve Açıklamaları

HNT Absorpsiyon Bandı (cm^{-1})	Açıklama
749,13	Al-Si-O Deformasyon Piki
904,11	İç Hidroksil Gruplarının O-H Deformasyonu
998,99	İç Yüzeyin Si-O-Si Gerilmesi
1118,3	İç Yüzeyin Si-O-Si Gerilmesi
3550,2	Sudan Kaynaklanan O-H Gerilmesi
3620,0	İç Yüzey Hidroksil Gruplarının O-H Gerilmesi
3689,8	İç Yüzey Hidroksil Gruplarının O-H Gerilmesi



Şekil 12. (a) UM-HNT/PP (b) SM-1 HNT/PP (c) SM-2 HNT/PP Nanokompozitlerin FTIR Sonuçları

Bu grafiklere göre $1451,6 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında beliren katkısız PP'nin ana piklerinden birisi bütün nanokompozitlerin FTIR spektrasında görülmektedir. Bu pik CH_3 'ten kaynaklanan C-H bağlarının simetrik-asimetrik deformasyonuna işaret eder ve HNT'lerin PP matrix içerisinde dağılımını doğrular. Ayrıca, HNT'ün hidroksil gruplarından kaynaklanan pikin şiddeti nanokompozitteki HNT miktarının artmasıyla artış göstermektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada yüzeyleri modifiye edilmiş HNT'ler PP matrix içerisine ekstrüzyon yöntemi ile eklenmiş ve elde edilen şerit halindeki numuneler yapısal olarak karakterize edilmiştir. Öncelikle, morfolojik çalışmalar yüzey modifikasyon süreçlerinin PP matrix içerisinde HNT tozların homojen dağılımına etki ettiğini göstermiştir. FESEM görüntüleri değerlendirildiğinde ağırlıkça % 10 HNT oranının PP matrix içerisinde homojen dağılım için en uygun miktar olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara ek olarak, X-RD analizleri ile PEI kullanılarak yürütülen yüzey modifikasyon işleminin HNT'lerin kafes aralıklarında küçük bir değişikliğe neden olduğu gözlenmiştir. Nanokompozitlerin TGA ve DMA analizleri de bu sonucu doğrulamaktadır.

Nanokompozitlere uygulanan TGA sonuçlarından elde edilen T_{10} değerleri de morfolojik incelemelerle uyum içerisindedir. Kompozit içerisindeki HNT miktarının %10'dan %20 'ye yükseltilmesi PP matrix içerisinde homojen dağılımı daha zor hale getirmektedir.

Bu sonuçlar ışığında, sonraki çalışmalar için d aralığı değerlerini artırarak nanokompozitlerin özelliklerini geliştirecek farklı yüzey modifikasyon süreçlerine odaklanılması, ekstrüzyondan sonra PP/HNT nanokompozitlerin enjeksiyon ile kalıplanması ve nano dolgu ile güçlendirilmiş polipropilen matrix kompozitlerinin alev geciktiricilik, mekanik dayanım gibi farklı özelliklerine odaklanılması tavsiye edilmektedir. Ayrıca PP için takviye elemanı olarak farklı bazı tabakalı killerin (boehmit vb.) kullanılması da tavsiye edilmektedir.

Teşekkür

Bu araştırma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (ERU- BAP) tarafından FYL-2017-7138 proje numarası ile desteklenmiştir. Yazarlar ayrıca Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (TAUM) ve Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'ne (ERNAM) nanokompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu esnasındaki katkılarından dolayı teşekkür eder.

Kaynakça

- [1] Shelesh-Nezhad, K., Orang, H. Motallebi M. 2012. The Effects of Adding Nano-Calcium Carbonate Particles on the Mechanical and Shrinkage Characteristics and Molding Process Consistency of PP/ CaCO_3 Nanocomposites. ss 357-368. Doğan, F., ed. Polypropylene, Intechopen, Croatia, 500 s.
- [2] Dai Lam, T., Hoang, T. V., Quang, D. T., et al. 2009. Effect of Nanosized and Surface-Modified Precipitated Calcium Carbonate on Properties of CaCO_3 /Polypropylene Nanocomposites. Materials Science and Engineering A, 501, 87-93.
- [3] Buasri, A., Chaiyut, N, Borvornchettanuwat, N, et al. 2011. Thermal and Mechanical Properties of Modified CaCO_3 /PP Nanocomposites. International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering, 6, 689-692.
- [4] Bracho, D., Dougnac, V., Palza, H., et al. 2011. Functionalization of Silica Nanoparticles for Polypropylene Nanocomposites Applications. 11 Congresso Brasileiro de Polimeros, 16-20 Ekim, Campos do Jordao, Brezilya, 1477-1482.
- [5] Pedrazzoli, D., Khumalo, V., Karger-Kocsis, J., et al. 2014. Thermal, Viscoelastic and Mechanical Behavior of Polypropylene with Synthetic Boehmite Alumina Nanoparticles. Polymer Testing, 35, 92-100.
- [6] Funck, A., Kaminsky, W. 2007. Polypropylene Carbon Nanotube Composites by In Situ Polymerization. Composite Science and Technology, 67, 906-915.
- [7] Kashiwaga, T., Grulke, E, Hilding, J., et al. 2004. Thermal and Flammability Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites. Polymer, 45, 4227-4239.
- [8] Maharramov, A.M., Ramazanov, M.A., Ahmadova, A.B., et al. 2016. Thermal and Mechanical Properties of Polymer-Based Nanocomposites of Isotactic Polypropylene and Titanium Nanoparticles. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 11,365-372.

- [9] Bahar, E., Ucar, N., Onen, A., et al. 2011. Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Nano Whiskers. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 1-8.
- [10] Marceo, A.M., Gonzalez D., Quijada R., et al. 2013. Polypropylene/Graphene Nanosheet Nanocomposites by in Situ Polymerization: Synthesis, Characterization and Fundamental Properties. *Composite Science and Technology*, 84, 1-7.
- [11] DeBoest, J.F. 1995. Reinforced polypropylenes. ss 190-192. Lampman, S.R. ed 1995. *Engineered Materials Handbook*, ASM International, USA, 1300 s.
- [12] Avella, M., Cosco, S, Di Lorenzo, ML., et al. 2006. Nucleation Activity of Nanosized CaCO₃ on Crystallization of Isotactic Polypropylene in Dependence on Crystal Modification, Particle Shape and Coating. *European Polymer Journal*, 42, 1548–1557.
- [13] Yang, K., Yang Q. 2006. Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites. *Materials Letters*, 60, 805-809.
- [14] Prashanta, K., Soulestin, J., Lacrampe, M.F., Krawczack, P. 2009. Present Status and Key Challenges of Carbon Nanotubes Reinforced Polyolefins: A Review on Nano-Composites Manufacturing and Performance Issues. *Polymers & Polymer Composites*, 17, 205–245.
- [15] Marini, J., Bretas R.E.S. 2013. Halloysite Nanotubes as Reinforcing Fillers in Polymeric Nanocomposites. *Society of Plastic Engineers Plastics Research Online*.
- [16] Rawtani, D., Agrawal, Y.K. 2012. Multifarious Applications of Halloysite Nanotubes: A Review. *Reviews on Advanced Materials Science*, 30, 282-295.
- [17] Bhuvana, S., Prabakaran, M. 2014. Synthesis and Characterisation of Polyamide/Halloysite Nanocomposites Prepared by Solution Intercalation Method. *Nanoscience and Nanotechnology*, 4(3), 44-51.
- [18] Deng, S., Zhang J., Ye L., et al. 2008. Toughening Epoxies with Halloysite Nanotubes. *Polymer*, 49, 5119-5127.
- [19] Prashanta, K., Lacrampe M.F., Krawczack P. 2013. Halloysite Nanotubes-Polymer Nano Composites: A New Class of Multifaceted Materials. *Advanced Materials Manufacturing & Characterization*, 1, 11-14.
- [20] Yuan, P., Southon P.D., Liu Z., et al. 0008. Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with γ -Aminopropyltriethoxysilane. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112, 15742-15751.
- [21] Marney, D.C.O, Russel, D.Y., Wu D.Y. 2008. The Suitability of Halloysite Nanotubes as a Fire Retardant for Nylon 6. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 1971-1978.
- [22] Du, M., Guo B., Jia, D. 2010. Newly Emerging Applications of Halloysite Nanotubes: A Review. *Polymer International*, 59, 574-582.
- [23] Vahabi, H., Sonnier, R., Otazaghine, B., et al. 2013. Nanocomposites of Polypropylene/Polyamide 6 Blends Based on Three Different Nanoclays: Thermal Stability and Flame Retardancy. *Polimery*, 58, 350-360.
- [24] Pedrazolli, D., Pegoretti, A., Thomann, R., et al. 2015. Toughening Linear Low-Density Polyethylene with Halloysite Nanotubes. *Polymer Composites*, 36(5), 869-883.
- [25] Ismail, H., Pakbakhsh, P., Fauzi, M.N.A, et al. 2009. The Effect of Halloysite Nanotubes as a Novel Nanofiller on Curing Behaviour, Mechanical and Microstructural Properties of Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) Nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48, 313-323.
- [26] Uzan, G. 2014. İtakonik asitle modifiye edilmiş stiren - bütadien kauçuk / halloysit nanotüp nanokompozitleri. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 99 s, İstanbul.
- [27] Kumar, S. 2015. Morphological, thermo-mechanical and fracture performance of polyamide octene) elastomer blends and their halloysite nanotube filled ternary nanocomposites. Hindistan Teknoloji Enstitüsü, Doktora Tezi, 199 s, Delhi.
- [28] Kaygusuz, İ. 2014. Halloysit nanotüplerin polilaktitin mekanik, kristallenme ve atmosferik yaşlanma davranışlarına etkileri. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 119 s, Ankara.
- [29] Daly, R.C., Fleischer, C.A., Wagner, A.L., et al. 2008. Halloysite Nanotubes in Polymers. *Technical Proceedings of the 2008 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show*, 1-44.
- [30] Fernandez, A., Muniesa, M., Gonzalez, J. 2013. Characterisation and Processing of Reinforced PA 6 with Halloysite Nanotubes (HNT) for Injection Molding. *Journal of Mechanical Engineering*, 59, 183-192.

- [31] Hedicke-Hochstotter, K., Alstadt, V. 2019. Halloysite Nanocomposites: Natural Occurring Silicate Nanotubes as Reinforcement in Polyamide 6. *Zeitschrift Kunststofftechnik*, 5, 72-86.
- [32] Prashanta, K., Schmitt, H., Lacrampe M.F., et al. 2011. Processing and Mechanical Behaviour of Halloysite Filled Polyamide-6 Nanocomposites. 18. International Conference on Composite Materials, Jeju Island, SOUTH KOREA, 21-26 Ağustos.
- [33] Gaaz, T.S., Sulong, E.B., Akhtar, M.N., et al. 2015. Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites. *Molecules*, 20, 22833-22847.
- [34] Ramamoorthi, R., Sampath, P.S. 2015. Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 74, 685-689.
- [35] Komarov, P., Markina, A., Ivanov, V. 2016. Influence of Surface Modification of Halloysite Nanotubes on Their Dispersion in Epoxy Matrix: Mesoscopic DPD Simulation. *Chemical Physics Letters*, 653,24-29.
- [36] Tham, W.L., Poh, B.T., Ishak, Z.A.M, et al. 2016. Characterisation of Water Absorption of Biodegradable Poly(lactic Acid)/Halloysite Nanotube Nanocomposites at Different Temperatures. *Journal of Engineering Science*, 12, 13-25.
- [37] Gaaz T.S., Sulong E.B., Akhtar, M.N., et al. 2015. Morphology and Tensile Properties of Thermoplastic Polyurethane-Halloysite Nanotube Nanocomposites. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, 12, 2844-2856.
- [38] Eser, N. 2010. Bazı halloysit-polimer nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 92 s, Ankara.
- [39] Reliance Industries Limited. Properties of polypropylene http://www.ril.com/DownloadFiles/Polymers/re_H026SG.pdf (Erişim Tarihi: 10.30.2020).
- [40] Gupta, B., Lacrampe, M., Krawczak, P. 2006. Polyamide-6 Nanocomposites: A Critical Review. *Polymers & Polymer Composites*, 14,13-38.
- [41] Kamble, R., Ghag, M., Gaikawad, S., Panda, B.K., 2012. Halloysite Nanotubes and Applications: A Review, *Journal of Advanced Scientific Research*, 3(2), 25-29.
- [42] Kubada, P.R., Senanayake, R., 2022. Thermo-mechanical Properties of Polyethyleneimine (PEI) Modified HNTs Filled ABS/PVC Composites, *Materials Today: Proceedings*.
- [43] Üner G. 2017. 3-aminopropiltrioksilan (APTS) ile modifiye polimer/halloysit nanotüplerinin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 116 s, Ankara.
- [44] Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvaux, B. 2005. Halloysite Clay Minerals – A Review, *Clay Minerals*, 40(4), 383–426.