



Nanokil katkılı poliamid 6 / yüksek yoğunluklu polietilen kompozitlerin termal özelliklerinin incelenmesi

Alim Kaştan^{1*}, Yılmaz Yalçın², Hüseyin Ünal³, Şükrü Talaş²

¹Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi, Antalya Organize Sanayi Bölgesi, 07190, Antalya, Türkiye

²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji - Malzeme Mühendisliği, 03200, Afyonkarahisar, Türkiye

³Sakarya Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji - Malzeme Mühendisliği, 54187, Sakarya, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- PA6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/5/5) kompozitinin karakterizasyonu
- Nanokil ve uyulaştırıcının etkileşimi
- HDT ve VST değerlerinin nanokil ile değişimi

Makale Bilgileri

Geliş: 17.12.2015

Kabul: 25.04.2016

DOI:

10.17341/gazimmfd.300599

Anahtar Kelimeler:

Polimerik nanokompozit,
poliamid 6,
yüksek yoğunluklu
polietilen,
uyulaştırıcı,
termal özellikler

ÖZET

Bu çalışmada, matris malzeme olarak poliamid 6 (PA 6)'ya ilave edilen yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), nanokil (modifiye edilmiş Montmorillonite) ve uyulaştırıcının (Maleic Anhidrid Aşlanmış Polietilen, PE-g-MA), üretilen kompozitin termal özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır. Malzemeye ilave edilen nano partiküllerin dağılımının nasıl olduğunu tespit etmek amacıyla Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile inceleme yapılmıştır. Üretilen kompozitlerin termal özelliklerinin tespiti için, vicat yumuşama sıcaklığı (VST), yük altında eğilme sıcaklığı (HDT), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) deneyleri yapılmıştır. Dene sonuçları, ilave edilen nanokil ve uyulaştırıcının miktarlarına bağlı değişen oranlarda, polimerik nanokompozitin VST sıcaklığını değiştirdiğini göstermiştir. Nanokil ve uyulaştırıcının polimerik nanokompozitin ergime ve yumuşama sıcaklıklarını yükselttiği, kütle kayıplarını arttırdığı ve ergime entalpisini değiştirdiği tespit edilmiştir.

Investigation on thermal properties of nanoclay added polyamide 6 / high density polyethylene (HDPE) composites

H I G H L I G H T S

- Characterization of PA6 / YYPE / PE-g-MA / Nanoclay (80/20/5/5) composites
- Interaction of nanoclay and compatibilizer
- Variation of VST and HDT values with nanoclay

Article Info

Received: 17.12.2015

Accepted: 25.04.2016

DOI:

10.17341/gazimmfd.300599

Keywords:

Polymeric nanocomposites,
polyamide 6,
high-density polyethylene,
compatibilizer,
thermal properties

ABSTRACT

In this study, the effects of HDPE (High Density Polyethylene), compatibilizer (Maleic anhydrides grafted polyethylene, PE-g-MA) and nanoclays (modified Montmorillonite) that are added to matrix material of PA6 were investigated for the thermal properties of the prepared polymeric nanocomposites. The effect of HDPE, compatibilizer and nanoclays that are added to matrix material PA6 on the thermal properties of the composites were investigated. TEM investigation has been carried out to determine the agglomeration of the nanoparticles. to determine thermal properties of the produced composites, Vicat softening temperature (VST), Heat Deflection Temperature (HDT), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA) experiments were performed. The results of experiments showed that nanoclay and compatibilizer with varying ratios change the VST temperature of the polymeric nanocomposite. Also, the addition of nanoclay and compatibilizer was found to raise the melting and softening temperature of the polymeric nanocomposite, increase the loss of mass and change the enthalpy of melting.

* Sorumlu Yazar/Corresponding author: kastanalim@gmail.com / Tel: +90 505 259 8347

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüzde polimerik kompozitler hafif olmaları ve kimyasal dayanımları gibi özelliklerinden dolayı otomotiv, yapı, kimya gibi sektörlerde kullanım alanlarını arttırarak metalik malzemelerin yerini almaya başlamışlardır [1, 2]. Doğal kaynakların hızla azalması, bu kaynakların uygun şekilde kullanılmasını zorunlu hale getirmiştir [3]. Bununla beraber, zaman kazanmak için daha hızlı çalışan cihazların üretilmesi, daha uzun süre kullanılması ve bunların yanında daha ucuz üretim gibi etkenlerde çalışmaları hızlandırmıştır. Kompozit yapılar sayesinde daha hafif, daha az enerji tüketen, daha ekonomik ve daha performanslı yapılar oluşturulmaktadır. Bugün için inşaat sektöründen uzay sanayine, spor gereçlerinden müzik aletlerine, denizcilikte kullanılan malzemelerden otomotiv sektörüne ve çeşitli üretim makinelerin yapılarına kadar kompozit malzemeler kullanım alanlarını arttırmaktadır [4]. Matris içerisine boyutları 1-100 nm aralığındaki katkıların ilave edilmesi ile elde edilen malzemelere nanokompozitler denilmektedir. Nanokompozitler, kompozit malzemelerin yeni bir sınıfı olarak ortaya çıkmıştır [5]. Nano katkı malzemeler üzerinde yapılan son araştırmalarda, nano katkının malzemelerin teknik özellikleri üzerinde olumlu etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. Bu olumlu etki, nano yapıların yüzey alanlarının enine göre çok büyük olması ve bu durumun matris ile nano katkı arasındaki yapışmayı arttırmaktan kaynaklanmaktadır. Nanokatıların bir diğer olumlu özelliği de polimer matris içerisinde kolayca dağıtılabilmesidir [6]. Polimerik nanokompozitler genelde %1-3 oranında nanopartikül içeren, tek bileşen ve tek faz gibi davranan, düşük yoğunluk, yanıcılığı azaltma, düşük geçirgenlik, mekanik özelliklerinin gelişimi gibi özellikler içeren materyallerdir [7]. Silikat tabakalarından oluşan montmorillonit (MMT) polimerik nanokompozitlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [8]. Montmorillonitin silikat tabakaları üst üste paketlenmiş şekilde ve kalınlığı 1nm civarındadır. Doğal montmorillonit bir hidrofildir. Kuvaterner amonyum tuzları ile iyon iyon değişimi sonunda organofilik hale getirilir. Bu şekilde modifiye edilince organokil olarak adlandırılır. Organokilin polimer içerisindeki uyumluluğu daha iyidir [9, 10]. Poliamid 6 molekül ağırlığı 80000-100000 arasında değişen, yüksek kristallığe sahip, nem aktivitesi düşük, döküm yöntemi ile de imal edilebilen sentetik bir termoplastik olup, naylon türlerinin içinde mekanik ve fiziksel özellikleri açısından en iyi olanıdır. Bundan dolayı darbe dayanımı yüksek, nem aktivitesi düşük ve işlenebilme kolaylığı gereken uygulamalarda tercih edilir. YYPE yüksek kristallenmeye sahip bir termoplastiktir. -80°C ile 80°C arası sıcaklıklarda kullanılabilir. YYPE'nin mikroyapısında amorf ve kristal olmak üzere iki faz bulunur. Oda sıcaklığında kauçuk gibi olan amorf faz, herhangi bir ayrılma olmaksızın kristal fazın belli miktarlarda hareket etmesine ve değişmesine müsaade eder. Büyük miktarda toparlanabilir olan bu davranış moleküler zincirde herhangi bir kopma meydana gelmeden oluşur. Bu özellik yarı kristal polimerlerin yüksek tokluğa sahip olmasını sağlar [11].

Daha önce yapılan çalışmalarda Dayma vd. [12], (PA-6/LDPE-g-MA; (80:20) kompozisyonundaki malzemeye %0-6'ya kadar nanokil (Cloisite 30B) ilave etmişlerdir. Yaptıkları termal testlerde nanokil ilavesi ile malzemenin camsı geçiş sıcaklığının (Tg) yükseldiği tespit etmişlerdir. Bu durumu polimer zincirlerinin hareketinin nanokil tarafından engellenmesi şeklinde açıklamışlardır. Scaffaro vd. [13] yaptıkları çalışmada malzeme içerisine ilave edilen nanopartikül ile kompozitin kristallik oranının değiştiğini, nanokillerin tabaka aralıklarının üretim sırasında oksidasyona uğramasından dolayı termal özelliklerin değiştiğini belirtmişlerdir. Bikiaris [14] yaptığı çalışmada nano parçacıkların yapı içerisindeki dağılımının kompozitin termal özelliklerini etkilediğini söylemiştir. Ergime sırasında nanokompozit yerine mikrokompozit oluşmasının termal stabilizeyi azaldığını belirtmiştir. Bu çalışmada, nanokil ilave edilmiş PA6 malzemesi ile yapılan kompozitlerin ısı analizi HDT, DSC ve mikroskop altında görüntüleri ise Geçirimli Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHOD)

Bu çalışmada matris malzemesi olarak PA 6 (DSM AKULON F 223 D) kullanılmıştır. Nanokil (NC) olarak nodifiye edilmiş (organokil) montmorillonit (Nanocor I30) %1, %3 ve %5 oranlarında, Yüksek yoğunluklu polietilen (PETKİM) %20 oranında, uyumlaştırıcı olarak Maleik anhidrit aşılansız polietilen (POLYBOND HKMA 04) ise %5 ve %10 oranlarında kullanılmıştır. Malzemeler karıştırılmadan önce, granüller 80°C de 12 h kurutulmuştur. Polimerik nanokompozitler, vida çapı =25 mm, L/D Oranı=48 olan Werner&Pfleider GmbH. ZSK 25 model aynı dönüşlü çift vidalı ekstrüder ile ağırlıkça % polimer, % nanokil ve % uyumlaştırıcı karıştırılarak bir karışım elde edilmiştir. Hazırlanan karışımlar, çift vidalı ekstrüderde 230-240-250°C silindir sıcaklıklarında, 500 rpm vida hızında karıştırılarak nanokompozitler hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan malzemeler 220-240°C sıcaklıkta, L/D: 24, vida çapı 65 mm ve 100 bar enjeksiyon basıncında, Yonca marka enjeksiyon makinasında hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılmak üzere üretilen kompozitlerin detayları Tablo 1'de görülmektedir.

TEM numuneleri, CryoLeica EM UC7 marka Ultramicrotome cihazı ile oda sıcaklığında 80 nm kalınlığında kesilip, nanokilin dağılımının nasıl olduğunun belirlenmesi için ZEISS LEO 906 cihaz ile 80kV da çalıştırılan TEM ile analizleri yapılmıştır. VST Deneyleri, ISO 306 standardına göre Marmara Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarında, 10x10x4 ölçülerindeki numuneler 50°C/h hızla ısıtılarak, Gotech hv 2000 marka deney cihazında 1 Kg yük kullanılarak yapılmıştır. Vicat iğnesinin 1mm battığı sıcaklık yumuşama sıcaklığı olarak tespit edilmiştir. HDT Deneyleri ise ISO 75 standardına göre, Gotech Hv 2000 marka cihaz kullanılarak, 80x10x4 mm ölçülerinde hazırlanan numunelerle yapılmıştır. Destek açıklığı 64 mm olarak

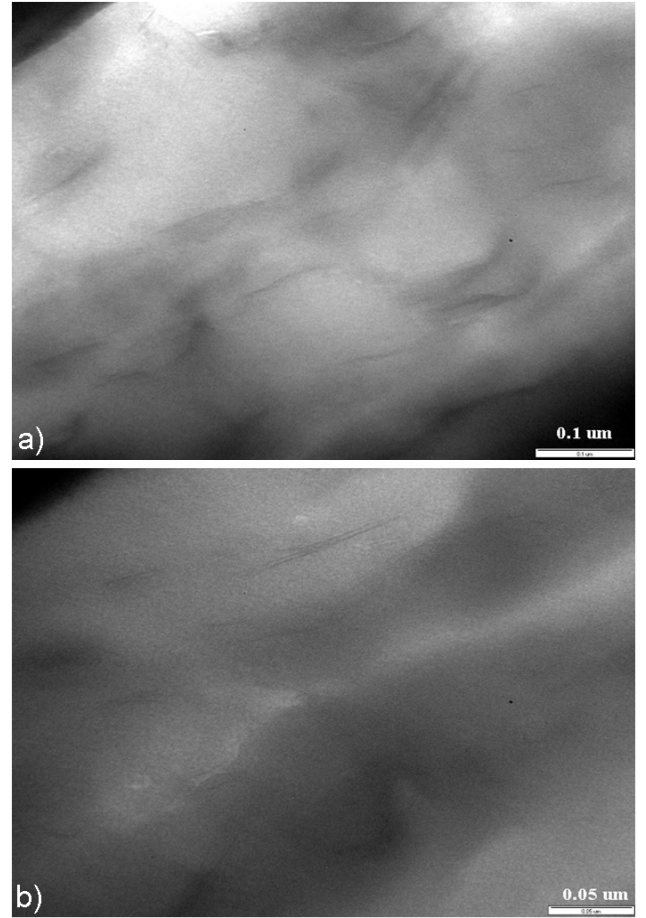
Tablo 1. Çalışmada kullanılan malzemeler (Materials used in the study)

Numune Adı	PA 6	% wt		
		YYPE	PE-g-MA	Nanokil
PA 6	100	-	-	-
YYPE	100	-	-	-
PA 6/YYPE	80	20	-	-
PA6/YYPE/PE-g-MA	80	20	5	-
PA6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil	80	20	5	1
PA6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil	80	20	5	3
PA6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil	80	20	5	5
PA6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil	80	20	10	1
PA6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil	80	20	10	3
PA6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil	80	20	10	5

seçilmiş ve numunenin eğilmesi için 1,8 MPa (180 g) yük kullanılmıştır. Numuneler 50°C/h hızla ısıtılırken, numunelerin 0,25 mm eğildiği sıcaklık HDT değeri olarak kaydedilmiştir. DSC/TG analizleri, NETZSCH marka termal analiz cihazı ile 10 derece/dakika ısıtma hızında ve argon gazı kullanılarak inert atmosferde gerçekleştirilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Kompozit malzemelerin özelliklerini sadece katkı malzemelerinin oranı ve şekli belirlemez. Bunun yanında malzeme içerisine ilave edilen katkıların kompozit içerisindeki dağılımına da bağlıdır. Özellikle nano katkı malzemelerde partiküllerin matris içerisindeki dağılımı ve bu dağılımın ne şekilde olduğu da önemlidir. Matris içerisindeki nanokilin dağılımının belirlenmesi amacı ile TEM incelemesi yapılmıştır. Şekil 1 incelendiğinde, nanokilin matris içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Bu dağılımın genellikle aralanmış (intercalated) ve kısmen de dağılmış tabakalı (exfoliated) nanokompozit yapı oluşturduğu söylenebilir. Üretim sırasında nano partiküllerin belirli bir şekilde yönlendiği görülmektedir. Buradan hareketle, nanokilin PA 6 matris içerisinde homojen bir şekilde dağılımının sağlandığı söylenebilir. Tablo 2’de, çalışmada kullanılan malzemelerin vicat yumuşama sıcaklığı değerleri görülmektedir. En yüksek değer 210,7°C ile katkısız PA 6’dır. YYPE’nin vicat değeri 131,1°C dir. PA 6’ya %20 YYPE ilavesi ile bu değer 208,6°C olarak ölçülmüştür. Yapıya %5 uyumlaştırıcı ilavesi ile elde edilen PA 6/YYPE/PE-g-MA (80/20/5) kompozitin vicat değerinin 206,4°C olduğu bulunmuştur. Yani uyumlaştırıcının eklenmesi ile vicat değeri 2,2°C azalmıştır. Bunun sebebi yapıdaki mevcut YYPE miktarının artmasıdır. Yapıya ilave edilen nanokilin vicat değeri üzerindeki etkisi incelendiğinde, % 1nanokil ilavesi ile vicat değerinin 204,7°C, %3 nanokil de 203,6°C ve %5 nanokil eklenmesi ile değerinin 206,1°C olduğu görülmektedir. En iyi sonuç %5 nanokil ile elde edilmiştir. Malzeme içerisindeki uyumlaştırıcı oranı %10 olarak üretilen malzemelerde en yüksek vicat değeri 204,8°C ile PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/10/1) kompozitinin olduğu bulunmuştur. Bu malzemenin içerisindeki nanokil oranının artması ile vicat değeri düşmüştür. Bu etki, malzeme içerisine ilave edilen nanokilin yapıdaki kristaliniteyi azaltması, üretim sırasında oksidasyondan

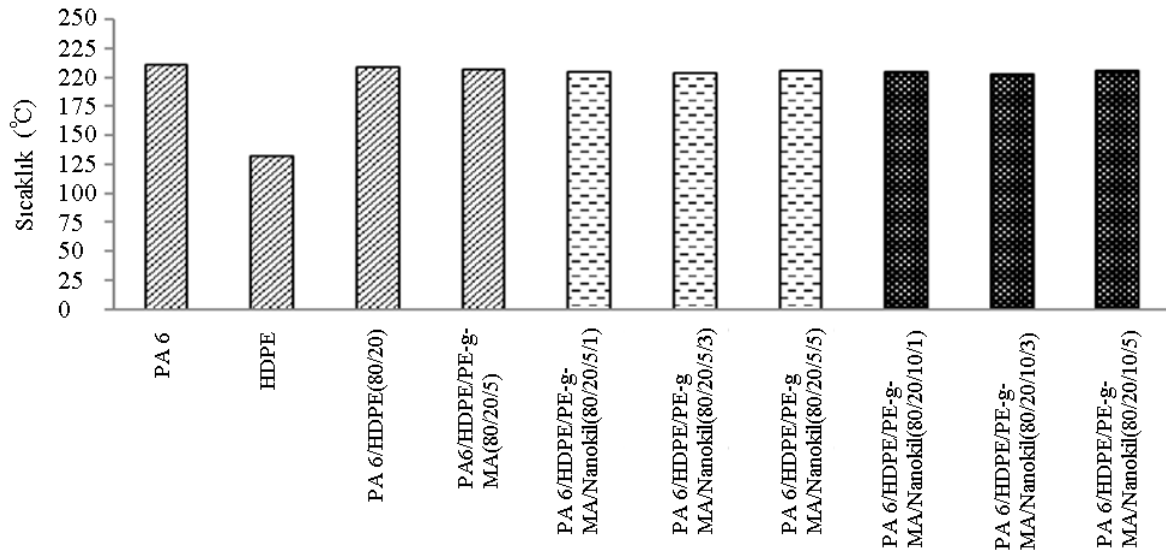


Şekil 1. PA 6(%80) /YYPE (%20) / PE-g-M (%10) /NC (%5) kompozitin a) 100000X b) 167000X büyütmedeki TEM görüntüsü
(TEM images of PA 6(%80) /YYPE (%20) / PE-g-M (%10) /NC (%5) composite at magnifications of a) 100KX b) 167KX)

Malzeme içerisindeki uyumlaştırıcı oranı %10’a çıkarılarak üretilen malzemelerde, en yüksek vicat değeri 204,8°C ile PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/10/1) kompozitinde olduğu bulunmuştur. Bu malzemenin içerisindeki nanokil oranının artması ile vicat değeri düşmüştür. Bu etki, malzeme içerisine ilave edilen nanokilin yapıdaki kristaliniteyi azaltması, üretim sırasında oksidasyondan

Tablo 2. VST deneyi verileri (VST test data)

Numune No	Malzeme Adı	Deney 1	Deney 2	Deney 3	Ortalama (°C)
1	PA 6	211,4	211,4	209,4	210,7 ±2
2	YYPE	130	134,9	131	131,9 ± 3
3	PA 6/YYPE (80/20)	208,9	208,6	208,3	208,6 ± 0,5
4	PA 6/YYPE/PE-g-MA (80/20/5)	208,3	207	204	206,4 ± 2
5	PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/5/1)	205,5	205,4	203,2	204,7 ± 1
6	PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/5/3)	203,8	203,2	204	203,6 ± 0,4
7	PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/5/5)	204,3	206,8	207,3	206,1 ± 1,5
8	PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/10/1)	204,5	205,2	204,9	204,8 ± 0,5
9	PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/10/3)	203	202,2	202,4	202,5 ± 0,5
10	PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/10/5)	202,9	197,9	196,9	199,2 ± 3

**Şekil 2.** VST Deneyi grafiği (VST test images)

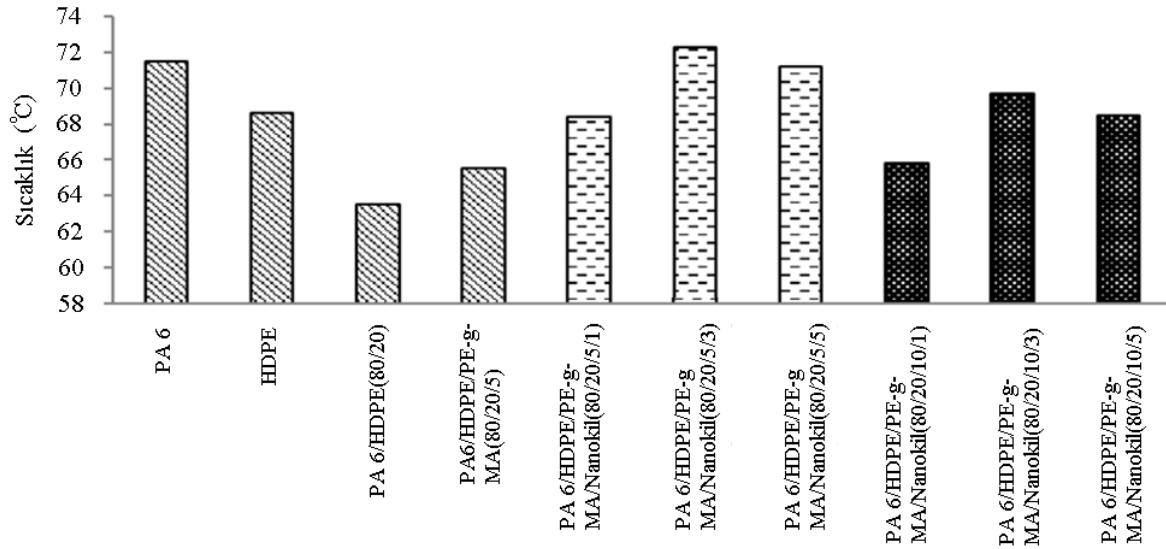
dolayı kil tabakaları arasındaki mesafenin oksijenin olumsuz etkisi sonucu artması ve oluşacak yeni karbon bağlarının azalması şeklinde açıklanabilir. Scaffaro vd. [13] benzer yaklaşımda bulunarak bu durumu açıklamışlardır. Bikiaris [14] ergime sırasında, nanokompozit yerine mikrokompozit olduğundan termal stabilizinin azaldığını belirtmiştir. Sonuç olarak, Şekil 2'den de anlaşılacağı gibi malzeme içerisine katılan uyumlaştırıcı ve nanokil ile vicat değerlerinde düşme olduğu söylenebilir. Üretilen malzemelerin yük altında eğilme sıcaklıklarına ilave edilen uyumlaştırıcı, nanokil ve bu katkı maddelerinin oranlarının etkisi de araştırılmıştır.

Tablo 3'te görüldüğü gibi katkısız PA 6'nın HDT sıcaklığı 71,5°C, katkısız YYPE'nin ise 68,6°C dir. Bu iki malzeme PA 6/YYPE (80/20) oranında karıştırılarak elde edilen yeni malzemenin HDT sıcaklığı 63,5°C dir. Malzeme içerisine %5 uyumlaştırıcı ilavesi ile elde edilen PA 6/YYPE (80/20) karışımdaki malzemenin HDT değeri 65,5°C'ye yükselmiştir. Yani %5 uyumlaştırıcı ilavesi HDT sıcaklığını 2°C yükseltmiştir. Bir diğer araştırma konusu ise, nanokil

ilavesi ile HDT sıcaklığındaki değişimin nasıl olacağıdır. PA 6/YYPE/PE-g-MA (80/20/5) karışımdaki malzemeye %1 nanokil ilavesi ile elde edilen PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/5/1) karışımının HDT sıcaklığı 68,4°C olarak ölçülmüştür. %1 nanokil HDT sıcaklığını 2,9°C yükseltmiştir. Şekil 3'te görüldüğü gibi, kompozit malzemeye %3 nanokil ilavesi ile en yüksek HDT değeri elde edilmiştir. PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/5/3) karışımdaki malzemenin HDT değeri 72,3°C dir. Karışım içerisindeki nanokil oranı %5'e çıkarıldığında HDT sıcaklığı 71,2 °C'ye düşmüştür. PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/5/1) karışımının içerisindeki uyumlaştırıcı %10'a çıkarılınca HDT sıcaklığı 65,8°C'ye gerilemiştir. Kompozit içerisindeki nanokil oranı %3'e çıkarılınca HDT sıcaklığı 69,7°C, %5'e çıkarılınca da 68,5°C olarak tespit edilmiştir. Buradan hareketle HDT değeri en yüksek PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/5/3), en düşük PA 6/YYPE (80/20) oranında karıştırılarak üretilen malzemelerdir. Yapıya katılan nanokilin %3'ten sonra HDT sıcaklığını düşürdüğü aynı şekilde yapıya ilave edilen uyumlaştırıcının miktarının artması ile de HDT sıcaklığının düştüğü tespit edilmiştir.

Tablo 3. HDT deneyi verileri (HDT test data)

Numune No	Malzeme Adı	Deney 1	Deney 2	Deney 3	Ortalama (°C)
1	PA 6	72,5	71,6	70,6	71,5 ± 2,0
2	YYPE	68,3	66,9	70,8	68,6 ± 2,0
3	PA 6/YYPE (80/20)	63,4	63,5	63,8	63,5 ± 0,3
4	PA 6/YYPE/PE-g-MA (80/20/5)	67,7	64,1	64,9	65,5 ± 2,0
5	PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/5/1)	67,8	71,2	66,3	68,4 ± 2,0
6	PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/5/3)	73,7	71,4	72,0	72,3 ± 1,0
7	PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/5/5)	73,2	68,2	72,2	71,2 ± 2,5
8	PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/10/1)	64,5	65,3	67,8	65,8 ± 1,5
9	PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/10/3)	70,0	67,7	68,0	69,7 ± 1,5
10	PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/10/5)	71,1	66,6	71,4	68,5 ± 3,0

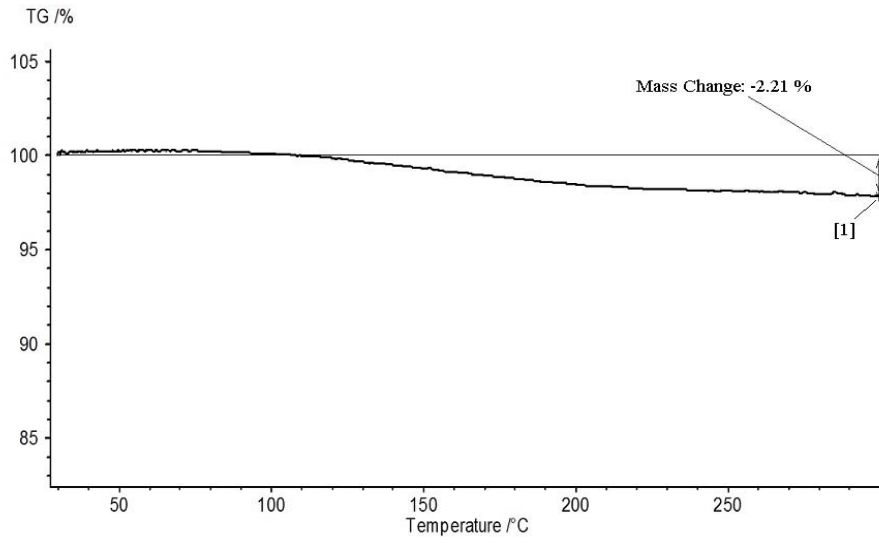
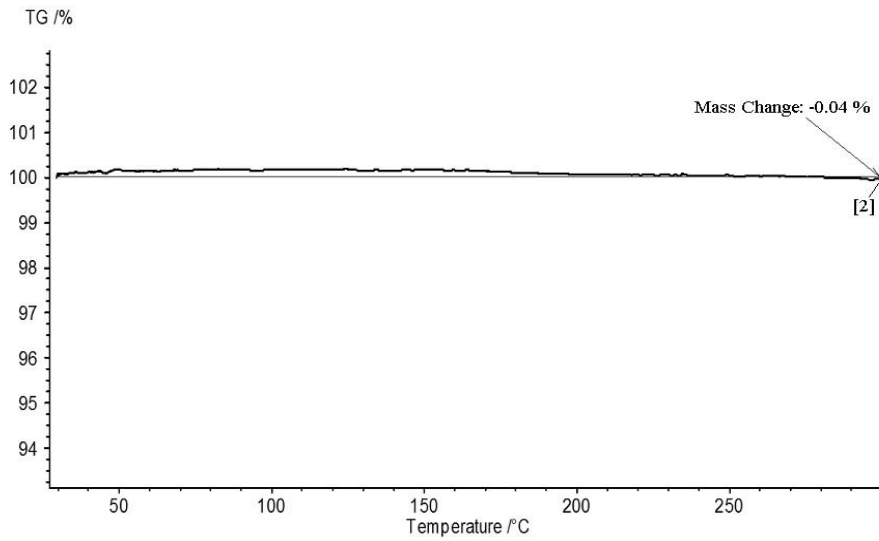
**Şekil 3.** HDT verileri grafiği (HDT test images)

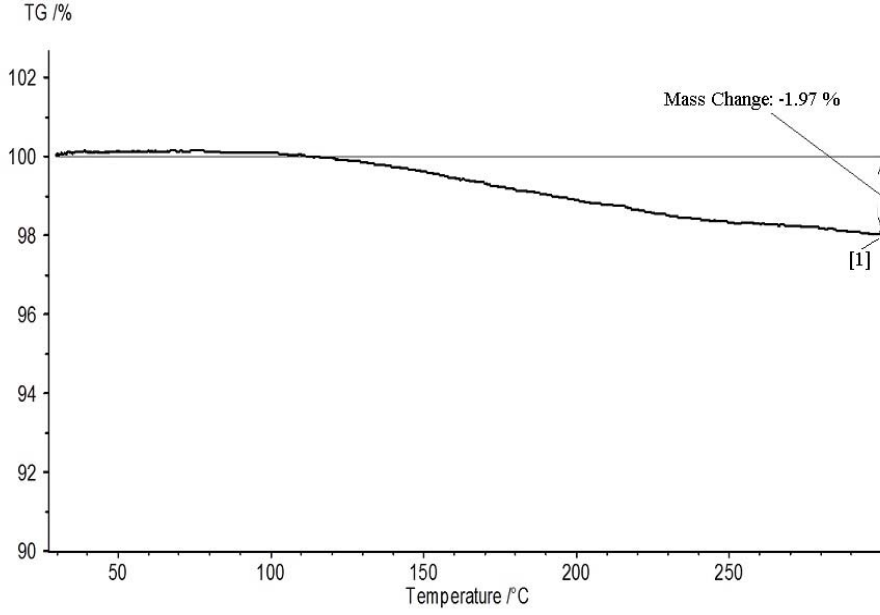
Malzemeye nanokil ilavesi ile HDT sıcaklığının yükselmesine sebep olan mekanizmanın, nanokil yüzeyi ile polimer matris arasında oluşan hidrojen bağı olduğu düşünülmektedir. Ancak, yapıdaki uyumlaştırıcının %10'a çıkması ile malzemelerin HDT sıcaklığında düşüş görülmüştür. Bu sonucun, uyumlaştırıcının elastomerik yapısından kaynaklandığı sanılmaktadır. Kusmono vd. [15] yaptıkları çalışmada da benzer sonuçlar bulmuşlardır. Aynı zamanda nanokil miktarının %3'ten fazla olması ile HDT değerinin düşmesi kil tabakaları arasındaki hidrojen bağlarının azalması, yapıya ilave edilen nanokilin dağılımından ve boyutlarından kaynaklandığı sanılmaktadır. Daha önce yapılan çalışmada Bikirais [14] de HDT değerinde azalma tespit etmiştir. Sonawane vd. [16] benzer sonuçlar bulmuşlardır. PA 6 ve YYPE'nin TGA diyagramlarında (Şekil 4 ve Şekil 5) ağırlık kaybı değişimleri katkısız PA 6 da çok keskin olarak görülmesine rağmen, YYPE de rastlanılmamaktadır. Ancak, PA6/YYPE (80/20) karışımının performansı tek başına PA6'dan daha iyi olduğu (Şekil 6) ve ağırlık kaybı başlangıç noktasını PA 6

değerinde sabit tuttuğu görülmektedir. İlave edilen YYPE miktarının nem emme kapasitesi yüksek olan PA 6'nın kütle olarak miktarını azalttığı için ağırlık kaybında azalmaya sebep olmuştur. Şekil 7'de görüldüğü gibi bu numunede (Şekil 8'de soldan 4.) ise yapıya ilave edilen uyumlaştırıcı ciddi bir ağırlık kaybına sebep olmuştur. Bu kayıp miktarı yaklaşık iki katına çıkmıştır. Uyumlaştırıcının PA 6 ve YYPE yüzeyleri arasında amorflaşmayı arttırarak, bu artış fazladan dallanma yoluyla hacim genişmesi olmakta, bundan dolayı da nem emme kapasitesinde artış olduğu düşünülmektedir. Bu kayıp nem alma dışında farklı sebeplerle de ortaya çıkabilmektedir. Ağırlık kazanımı olmayan numunelerde ağırlık kaybı başlangıç sıcaklığı 80°C civarında sabitlenmiştir. Şekil 8 için verilen mekanizmadan ayrı olarak kil ilave edilmiş ve uyumlaştırıcı oranı değiştirilmiş numunelerde PE-g-MA'nın artması ile ağırlık kaybı artmıştır. Şekil 8'deki 5, 6 ve 7 nolu numunelerin ortalama ağırlık kayıplarındaki değişim %2,20 iken; 8, 9 ve 10 nolu numunelerin ortalama ağırlık kayıpları %2,27 olarak ölçülmüştür (Tablo 4).

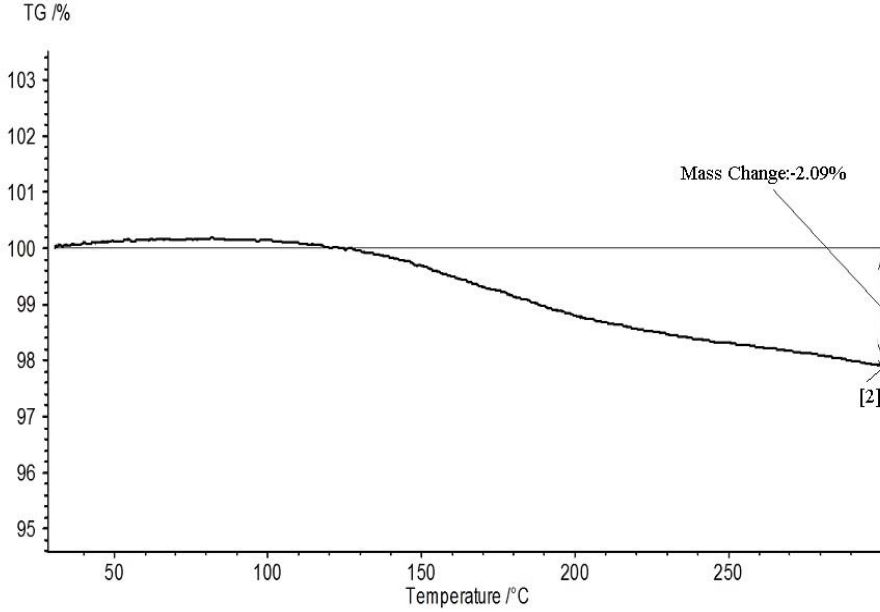
Tablo 4. DSC ve TGA Analiz Sonuçları (DSC and DTA analysis results)

M. No	Malzeme Adı	Tg (°C)	Tm (°C)	Kütledeki Değişim (%)	Kristal Oranı (%)	Ergime Entalpisi (Kj/g)
1	PA 6	124,1	224,5	-2,21	100	-0,680
2	YYPE	--	144	-0,04	-	-1,090
3	PA 6/YYPE (80/20)	134,8	223,7	-1,76	80	-0,555
4	PA 6/YYPE/PE-g-MA (80/20/5)	138,6	225	-1,97	83,8	-0,569
5	PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/5/1)	138,3	225,9	-2,09	66	-0,456
6	PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/5/3)	138,6	224,5	-2,37	76	-0,524
7	PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/5/5)	137	224,1	-2,15	66	-0,454
8	PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/10/1)	138,2	224,6	-2,19	63	-0,432
9	PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/10/3)	137,7	225,1	-2,49	65	-0,464
10	PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/10/5)	138,3	225,5	-2,15	51	-0,357

**Şekil 4.** Katkısız PA 6 numunenin TGA Ölçümleri Ölçümleri (TGA measurements of unreinforced PA6 specimens)**Şekil 5.** YYPE numunenin TGA ölçümleri (TGS measurements of HDPE specimens)



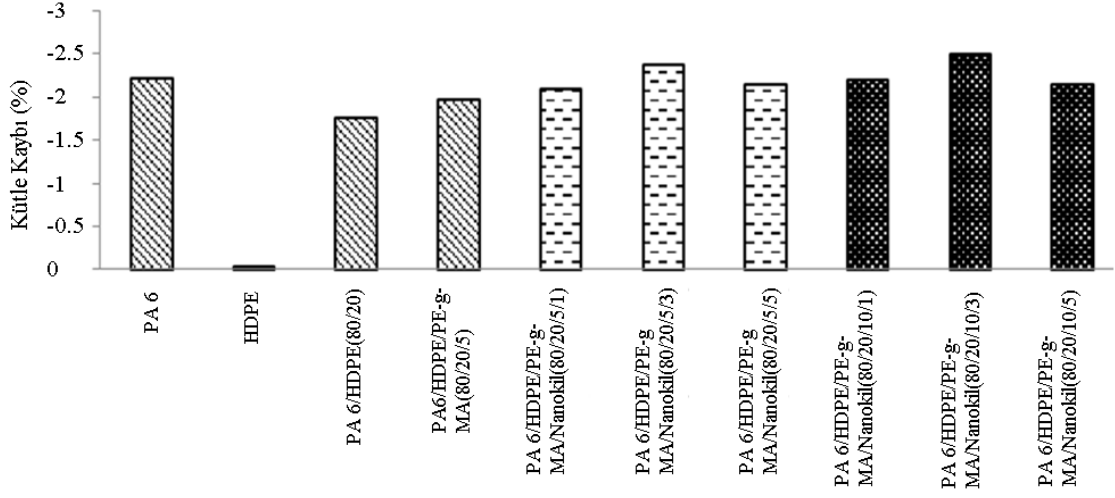
Şekil 6. PA 6(%80) /YYPE (%20) /PE-g-MA (%5) numuneninin TGA Ölçümleri
(TGA measurements of PA 6(%80) /YYPE (%20) /PE-g-MA (%5) specimens)



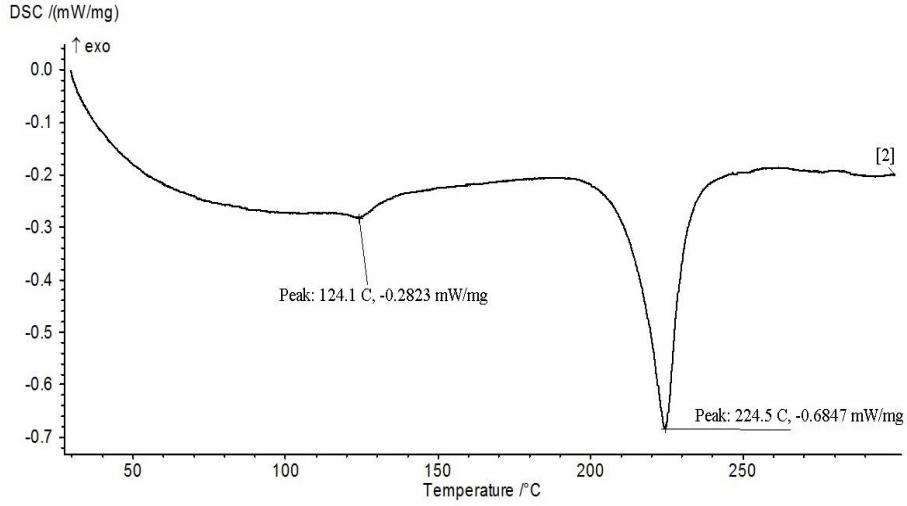
Şekil 7. PA 6 (%80) /YYPE (%20) /PE-g-MA (%5) /nanokil (%1) numuneninin TGA Ölçümleri
(TGA measurements of PA 6(%80) /YYPE (%20) /PE-g-MA (%5) /nanoclay (%1))

Bu durumda yapıya ilave edilen nanokil ve uyumlaştırıcı oranının artması ile ağırlık kaybının arttığı söylenebilir. Kısacası uyumlaştırıcı ile nanokil arasında bir ilişki olduğu düşünülmektedir. Bu etkileşim nem kaybı dışında ilave bir ağırlık kaybına sebep olmaktadır. Karimzadeh vd. [17], Aydoğan ve Usta [18] belirttiği gibi artan nanokil ilavesi ile yatay plakaların artışı hem ısı geçişini hem de gaz çıkışını engelleyeceği ve ağırlık kaybını azaltabileceği

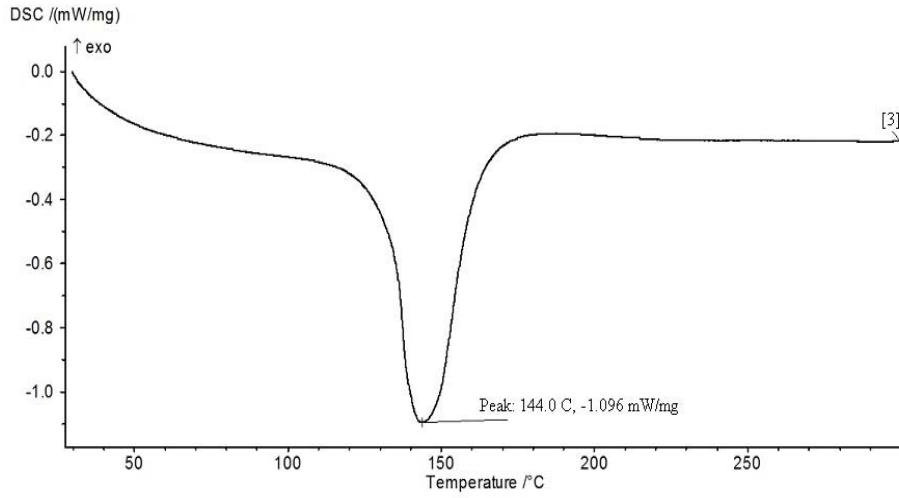
sanılmaktadır. 5, 6 ve 7 nolu numunelerde bu etki düşünülürken 8, 9 ve 10 nolu numunelerde bu durumun görülmemesi, uyumlaştırıcı oranının artmasından kaynaklanabilir. PE-g-MA oranı arttıkça nem kaçışında uyumlaştırıcının oluşturduğu ara yüzeydeki ilave hacim etkisi düşünülebilir. Ayrıca, uyumlaştırıcı artan sıcaklıkla beraber buharlaşan polimerin ortaya çıkmasına sebep olabilir.



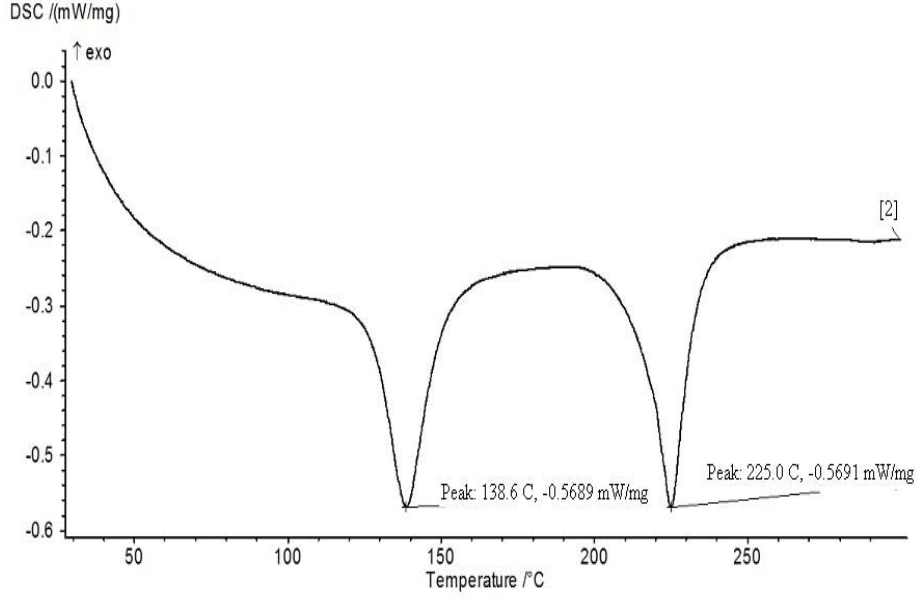
Şekil 8. Deneylerde kullanılan malzemelerin ağırlık kaybı grafiği grafiği (Weight loss graphics of specimens used in this study)



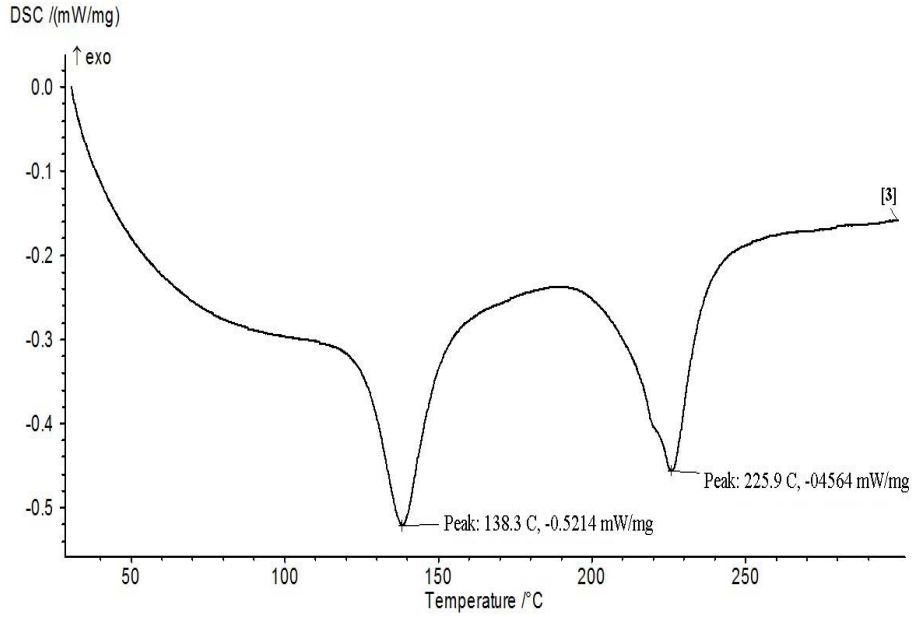
Şekil 9. Katkısız PA 6 numunenin DSC Ölçümleri (DSC measurements of unreinforced PA 6 specimens)



Şekil 10. Katkısız YYPE numunenin DSCölçümleri ölçümleri (DSC measurements of unreinforced YYPE specimens)



Şekil 11. PA 6(%80) /YYPE (%20) /PE-g-MA (%5) numunenin DSC Ölçümleri
(DSC measurements of PA 6(%80) /YYPE (%20) /PE-g-MA (%5) specimens)



Şekil 12. PA 6(%80) /YYPE (%20) / PE-g-MA (%5) /nanokil (%1) numunenin DSC Ölçümleri
(DSC measurements of PA 6(%80) /YYPE (%20) / PE-g-MA (%5) /nanokil (%1) specimens)

Ehrenstein vd. [19] PA 6 için kristallik oranını %45 olarak belirtilmiştir. Ancak, bu çalışmada katkısız PA 6 için kristallik oranı %100 olduğu varsayılmıştır. Kristallik oranı $f_{kr} = \Delta H_M / \Delta H_M^0$ 100 formülü ile hesaplanmıştır. Burada ΔH_M katkılı numunelerde ölçülen ergime entalpisini, ΔH_M^0 ise saf numunenin ergime entalpisini ifade eder. Yapılan DSC ölçümlerinde (Şekil 9, Şekil 10, Şekil 11 ve Şekil 12), katkısız PA 6 ergime entalpisinin 0,68 kJ/g olduğu yani

%100 kristalliğe karşılık geldiği varsayılmıştır. Tablo 4'te görüldüğü gibi yapıya %20 ilave edilen YYPE entalpi değerini %20 düşürmüştür. Ancak, yapıya ilave edilen uyumlaştırıcı ile bu oran %16 ya düşmüştür. %4 lük bu farkın uyumlaştırıcının ara yüzeylerde oluşturmuş olduğu kristal polimer miktarına karşılık geldiği düşünülmektedir. Yani, PE-g-MA kristal miktarını arttırmıştır. Nanokil ilave edilen numunelerde, literatürde de belirtildiği gibi kristallik

oranları düşmüştür. Entezam vd. [20], Naguib vd. [21], Paszkiewicz vd. [22] yapmış oldukları çalışmada, matris içerisine nanokil ilavesinin % kristal oranını azalttığını bulmuşlardır. Diğer yandan, 6 ve 9 no'lu numunelerde (%3 nanokil ilaveli) kristallik oranlarında artış görülmesi kayda değerdir. Uyumlaştırıcı oranının artması ile birlikte 4 nolu numunede görülen etkinin tersine, kristallik oranında artış meydana gelmiştir. Bu, nanokillerin, katkısız PA 6 üzerindeki amorflaşma etkisinin daha baskın olduğunu düşündürmektedir. Tablo 4'te görüldüğü gibi, PA 6'nın kristal geçiş sıcaklıkları (T_g , T_m) yapıya ilave edilen YYPE ile değişmektedir. Yapıya ilave edilen nanokilin T_g ve T_m sıcaklıkları üzerinde sınırlı etki göstermiştir. Tham vd. [23] yapmış oldukları çalışmada benzer sonuçlar bulmuşlardır. Uyumlaştırıcı kristalleşme sıcaklığında 4°C'lik bir değişime sebep olmuşken, ergime sıcaklığında değişime neden olmamıştır. Bu durumun uyumlaştırıcının bağ sayısını arttırdığı düşünülürse, bu bağları koparmak için daha fazla enerji gerektiği ortaya çıkmaktadır.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada ortaya çıkan bulgular aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

PA 6 matris içerisine ilave edilen %5 uyumlaştırıcı vicat yumuşama sıcaklığı değerini düşürmüştür. Uyumlaştırıcı miktarının %10'a çıkarılması ile bu değer daha da düşmeye devam etmiştir. Nanokil PA 6/YYPE/PE-g-MA/Nanokil (80/20/5/5) kompozitinin VST değerini yükseltmiştir. Ancak diğer numunelerin hepsinde VST sıcaklığı düşmüştür. Ayrıca kompozit içerisindeki nanokil miktarının artması ile vicat yumuşama sıcaklığının düştüğü tespit edilmiştir. Yapıya ilave edilen nanokilin %3'e kadar kompozitlerin HDT sıcaklığını yükselttiği, benzer şekilde uyumlaştırıcının da %5'e kadar HDT sıcaklığını yükselttiği tespit edilmiştir. Bu oranların artırılması ile kompozitlerin HDT sıcaklığında düşüş meydana gelmiştir. Uyumlaştırıcı ve nanokil T_g ve T_m sıcaklıklarını yükseltmiştir. Bu değişim T_g için 3,7°C, T_m için 2,2°C olarak ölçülmüştür. TGA deneyleri sonucunda nanokil ve uyumlaştırıcının kütle kayıplarını arttırdığı görülmüştür. %5 uyumlaştırıcı ve %3 nanaokilin % kristallik oranını arttırdığı görülmüştür. Ancak nanokil ve uyumlaştırıcının artması sonucunda % kristallik oranında düşüş gözlemlenmiştir. DSC sonuçlarına göre %5 uyumlaştırıcı camsı geçiş ve ergime sıcaklıklarını yükseltmiştir. Ancak, oranın artması ile bu sıcaklıklarda düşüş gözlemlenmiştir. %5 uyumlaştırıcı ile üretilen malzemeler için yapıya ilave edilen %1 ve %5 nanokil camsı geçiş sıcaklığını azaltırken, %3 nanokil ise camsı geçiş sıcaklığını değiştirmemiştir. Fakat nanokilin eklenmesi genel olarak ergime sıcaklığını yükseltmiştir. PA 6/YYPE (80/20) kompozitin %5 uyumlaştırıcı ilavesi ergime entalpisini, arttırmıştır. Uyumlaştırıcının miktarının %10'a yükseltilmesi ile ergime entalpi değeri düşmüştür. %1 ve %5 nanokil ergime entalpsi değerini düşürürken, %3 nanokilin ergime entalpsi değerini arttırdığı görülmüştür.

5. SİMGELER (SYMBOLS)

°C	sıcaklık birimi
g	gram
Kj	kilo joule
T_g	camsı geçiş sıcaklığı
T_m	ergime sıcaklığı

Kısaltmalar (Abbreviations)

DSC	diferansiyel taramalı kalorimetri
HDT	yük altında eğilme sıcaklığı
PA 6	poliamid 6
PE-g-MA	maleik anhidrit aşılansız polietilen
TEM	geçirimli elektron mikroskobu
TGA	termogravimetrik analiz
VST	vicat yumuşama sıcaklığı
YYPE	yüksek yoğunluklu polioietilen

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Afyonkocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından AKU. FEN. BİL. 12 No'lu proje kapsamında desteklenmiştir. Desteklerinden ötürü yazarlar Afyonkocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür eder.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Friedrich K., Wear of reinforced polymers by different abrasive counterparts. In: Friedrich K, editor. Friction and wear of polymer composites, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1986.
- Kukureka S.N., Hooke C.J., Rao M., Liao P., Chen Y.K., The effect of fibre reinforcement on the friction and wear of polyamide 66 under dry rolling-sliding contact, Tribol Int, 32:107-16, 1999.
- Chang L., Zhang Z., Zhang H., Schlarb A.K., On the sliding wear of nanoparticle filled polyamide 66 composites, Composites Science and Technology, 66 3188-3198, 2006.
- Doğanay S., Ulçay Y., Farklı oranlarda takviye edilmiş cam lifi polyester kompozitlerin deniz suyu etkisi altında yorulma davranışının incelenmesi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 12 (2) 85-95, 2007.
- Srinath G., Gnanamoorthy R., Sliding wear performance of polyamide 6-clay nanocomposites in water, Elsevier Composites Science and Technology, 67 399-405, 2007.
- Langat J., Bellayer S., Hudrik P., Maupin PH., Gilman J.W., Synthesis of imidazolium salts and their application in epoxy montmorillonite nanocomposites, Polymer, 47, 6698-7009, 2006.
- Saçaklı Y., Değişik partikül boyutlarındaki Mg(OH)₂ katkılı polipropilen (Pp) nanokompozitinin özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Marmara Üniversitesi, 2011.

8. Francisco J., Carrion A., Mari D., Bermudez A.G., Physical and tribological properties of a new polycarbonate-organoclay nanocomposite, *Elsevier European Polymer Journal*, 44, 968-977, 2008.
9. Calcagno C.I.W., Mariani C.M., Teixeira S.R., Mauler R.S., The effect of organic modifier of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites, *Polymer*, 48, 074-966, 2007.
10. Konovalova O., Suchanek J., Significance of Polymer Nanocomposites in Tribo engineering Systems, *Proceedings of the 4th International Conference Nanocon*, ISBN 978-80-87294-35-2, 2012.
11. Shepherd J.E., McDowell D.L., Jacob K.I., Modeling morphology evolution and mechanical behavior during thermo-mechanical processing of semi-crystalline polymers, *Journal of Mechanics and Physics Solids*, 54, 467-489, 2006.
12. Dayma N., Bhabani K.S., Microstructural correlations to micromechanical properties of polyamide-6/low density polyethylene-grafted-maleicanhydride/nanoclay ternary nanocomposites, *Materials and Design*, 33, 510-522, 2012.
13. Scaffaro R., Botta L., Mistretta M.C., La Mantia F.P., Preparation and characterization of polyamide 6/polyethylene blend-clay nanocomposites in the presence of compatibilisers and stabilizing system, *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2547-2554, 2010.
14. Bikiaris D., Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of polycondensation polymers, *Thermochimica Acta*, 523, (1) 1-24, 2011.
15. Kusmono Z.A., Mohd I., Chow W.S., Takeichi T., Rochmadi., Compatibilizing effect of SEBS-g-MA on the mechanical properties of different types of OMMT filled polyamide 6/polypropylene nanocomposites, *Composites: Part A* 39 1802-1814, 2008.
16. Sonawane S.S., Mishra S., Shimpi N.G., Rathod A.P., Wasewar K.L., Comparative study of the mechanical and thermal properties of polyamide-66 filled with commercial and nano-Mg(OH)₂ particles, *Polymer Plastic Technol. Eng.*, 49, 474-480, 2010.
17. Karimzadeh M., Sabet A.R., Beheshty M.H., Effect of Nanoclay Particles on Mold-Filling Performance in Composites Made via Resin Infusion Process, *Polymer Composites*, 33, (5) 745-752, 2012.
18. Aydoğan B., Usta N., Investigation the effects of nanoclay and intumescent flame retardant additions on thermal and fire behaviour of rigid polyurethane foams, *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30 (1), 9-18, 2015.
19. Ehrenstein W., *Polymeric materials: structure, properties, applications*, Hanser Gardner Publications, London, United Kingdom, 2001.
20. Entezam M., Khonakdar H.A., Yousefi A.A., Jafari S.H., Wagenknecht U., Heinrich G., On nanoclay localization in polypropylene/poly (ethylene terephthalate) blends: Correlation with thermal and mechanical properties, *Materials and Design*, 45, 110-117, 2013.
21. Naguib H.F., Abdel Aziz M.S., Saad G.R., Effect of organo-modified montmorillonite on thermal properties of bacterial poly(3-hydroxybutyrate), *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53, 90-96, 2014.
22. Paszkiewicz S., Roslaniec Z., Szymczyk A., Spitalsky Z., Mosnacek J., Morphology and thermal properties of expanded graphite(eg)/poly(ethylene terephthalate) (pet) nanocomposites. *Chemik*, 66, 1, 21-30, 2012.
23. Tham W L., Mohd Ishak Z.A., Chow W.S., Mechanical and thermal properties enhancement of poly (lactic acid) /halloysite nanocomposites by maleic-anhydride functionalized rubber, *Journal of Macromolecular Science^R, Part B: Physics*, 53, 371-382, 2014.

