

**POLİ(ETİLEN-VİNİL ASETAT)/KİL
NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
POLY(ETHYLENE-VINYL ACETATE)/CLAY
NANOCOMPOSITES**

TAHSİN ÇAĞLAYAN

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2012

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
(Prof. Dr. Teoman TİNÇER)

Üye (Danışman) :.....
(Prof. Dr. Olgun GÜVEN)

Üye :.....
(Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY)

Üye :.....
(Prof. Dr. Murat ŞEN)

Üye :.....
(Doç. Dr. Hatice KAPLAN CAN)

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca/...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

POLİ(ETİLEN-VİNİL ASETAT)/KİL NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Tahsin ÇAĞLAYAN

ÖZ

Polimer/kil nanokompozitleri, düşük kil katkısıyla polimere termal, mekanik, geçirgenlik gibi özelliklerinde iyileşmeler olmasını sağlayan yeni nesil kompozit malzemelerdir. Bu çalışmada polimer/kil karışımları eriyik halde harmanlama yöntemiyle tork reometre cihazı kullanılarak hazırlanmıştır. Karışımlarda polimer olarak kütlece % 18 vinil asetat içeren poli(etilen-vinil asetat) (EVA 18) kopolimeri, modifiye olmamış kil (Na^+ montmorillonit, MMT), ticari modifiye killer I44 P, I31 PS ve yüklü monomer varlığında ışınlanarak modifiye edilen killer ise dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Amaç modifiye edilen killerle hazırlanan kompozit örneklerin kullanılabilirliğini, ticari modifiye killerle hazırlanan örneklere göre incelemektir. İlk olarak modifiye olmamış Na-MMT su varlığında yüklü bir monomer olan [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür ile etkileştirilmiş ve iyon değiştirme reaksiyonu gerçekleştirilerek, monomerin kilin tabakaları arasına girmesi sağlanmıştır. Daha sonra bu karışım 10 kGy, 20 kGy, 30 kGy ışınlanarak polimerizasyon sonrasında kilin modifikasyonu sağlanmıştır. Modifiye edilen bu killerin yapılan (Attenuated Total Reflectance)-(Fourier Transform Infrared)ATR-FTIR spektroskopisi analizinde 30 kGy ışınlanarak elde edilen örnekteki polimere ait olan piklerin şiddetinin 10 kGy ve 20 kGy ışınlanarak hazırlanan modifiye killere göre daha şiddetli olduğu belirlenmiştir. Modifiye edilen bu killerin yapılan X ışını kırınımı (XRD) analizinde tabakalar arasında en fazla açılma 30 kGy ışınlanarak elde edilen kilde olduğu belirlenmiştir. Buna göre 30 kGy ışınlanarak elde edilen modifiye kilin tabakaları arasında daha fazla polimer oluşması sonucunda açılmanın daha fazla olduğu görülmüştür.

Hazırlanan nanokompozitlerin yapıları ATR-FTIR, TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu), XRD (X Işını Kırınımı), PALS (Pozitron Yol Olma Spektroskopisi) ile karakterize edilmiştir.

PALS'de polimerin kristalin ve amorf bölgelerindeki boşlukların kil eklenmesi ile yarıçaplarının azaldığı gözlenmiştir. Bu durum polimerle uyumlu hale getirilen kilin tabakalı yapısının matris içerisinde iyi bir şekilde dağılmasıyla açıklanabilir. XRD yöntemi ile tabakalı yapının polimer matris içerisindeki dağılımı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ticari modifiye killeri I44 P, I31 PS ile hazırlanan örneklerin aralanmış tabakalı (intercalated) yapı, ışınlanarak modifiye edilen örneklerin ise hem aralanmış tabakalı (intercalated) hem de yapraklanmış (exfoliated) yapı oluşturdukları görülmüştür. TEM yöntemi sonucunda elde edilen görüntülerle de örneklerde bu yapıların oluştuğu desteklenmiştir.

Hazırlanan nanokompozitlerin TGA (Termogravimetrik Analiz) ölçümlerinde, modifiye kil katkılı örneklerin daha yüksek sıcaklıklarda bozunduğu görülmüştür. Bu durum iyi dağılmış tabakaların bariyer etkisi oluşturan ve polimer matris içerisinde uçucu bozunma ürünlerinin difüzyonunu engelleyen bir yol oluşturmasıyla ifade edilebilir.

Nanokompozitlerin mekanik testleri yapılarak kil ilavesinin EVA 18'in mekanik değerleri üzerine olan etkisi incelenmiştir. Sonuçlara göre modifiye edilen killeri arasında 30 kGy ışınlanarak elde edilen modifiye kille hazırlanan örneklerin 10 kGy ve 20 kGy ışınlanarak elde edilen modifiye killere göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. 30 kGy ışınlanarak elde edilen modifiye kil ticari modifiye killeriyle karşılaştırıldığı zaman I44 P'ye göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. I31 PS ile karşılaştırıldığında % 1 kil katkısında daha iyi sonuç verirken, % 3 ve % 5 kil katkı miktarında ona yakın değerler verdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Poli(etilen-vinil asetat), montmorillonit, nanokompozit, ışınlama, TEM, XRD

Danışman: Prof. Dr. Olgun GÜVEN, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLY(ETHYLENE-VINYL ACETATE)/CLAY NANOCOMPOSITES

Tahsin ÇAĞLAYAN

ABSTRACT

Polymer/clay nanocomposites are new generation materials that provide improvements in thermal, mechanic and permeation properties by low clay loading. In this study, polymer/clay nanocomposites were prepared by melt intercalation method by using torque reometer. In mixtures, poly(ethylene-vinyl acetate) (EVA 18) including % 18 wt. vinyl acetate were used as polymer, unmodified clay (Na^+ montmorillonite, MMT), commercial modified clays I44 P, I31 PS and modified clays which irradiated in presence of charged monomer were used as the filler. Aim of this study is to examine the availability of composite samples which are prepared by modified clays according to the samples which are prepared by commercial modified clays. Firstly, unmodified clay was interacted with charged monomer [2-(Methacryloxy)ethyl]-trimethyl amonium chloride in presence of water and carried out ion exchange reaction, thus monomer settled between the clay plates. Later, this mixture was irradiated 10 kGy, 20 kGy, 30 kGy and provided modification of clay after polymerization. The intensity of peaks belonging to the polymer, which was obtained from 30 kGy irradiated samples were more intense than 10 kGy and 20 kGy samples, which was checked by ATR-FTIR spectroscopy. The maximum opening between layer was obtained from 30 kGy irradiated clay, which was checked by X-ray diffraction (XRD) analysis. Accordingly, between the layers of 30 kGy irradiated clay has more opening as a result of more polymer formation.

Structures of nanocomposites were characterized by ATR-FTIR, TEM (Transmission Electron Microscopy), XRD (X-Ray Difraction) and PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy).

Crystalline and amorphous regions of the polymer showed decreased radius of pores with the addition of clay in PAL spectroscopy. This situation can be explained good distribution of layered structure of clay in matrix, which is compatible with polymer. The distribution of layered structure in polymer matrix was investigated by XRD method. According to the results, samples which were prepared with commercial modified clays I44 P, I31 PS formed intercalated structure. Samples, which were prepared with irradiated modified clays, formed exfoliated structure and intercalated structure. Formation of these structure were supported with images, which were obtained from TEM.

In TGA measurements of nanocomposites, modified clay added samples are damaged at higher temperatures. This situation can be expressed barrier effect formation of good dispersed layers and formation a way, which prevents the diffusion of volatile degradation products through the polymer matrix.

The effect of the addition of the clay on mechanical properties of EVA 18 was examined by mechanic tests of nanocomposites. According to the results, between the modified clays, samples which was prepared 30 kGy irradiated modified clay are given better results than 10 kGy and 20 kGy irradiated modified clays. When 30 kGy irradiated modified clay compared with commercial modified clay, 30 kGy irradiated modified clay are given beter results than I44 P. When compared with I31 PS, while %1 wt. clay loading gives better results, % 3 wt. and % 5 wt. clay loading gives close results to % 1 clay loading.

Keywords: Poly(ethylene-vinyl acetate), montmorillonite, nanocomposite, irradiation, TEM, XRD.

Supervisor: Prof. Dr. Olgun GÜVEN, Hacettepe University, Department of Chemistry

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın başlangıcından sonuna kadar her aşamasında bilgi ve deneyimlerini; ilgisini ve samimiyetini hiçbir zaman benden esirgemeyen değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Olgun GÜVEN'e;

Deneyimlerini benimle paylaşan Prof. Dr. Murat ŞEN'e;

Çalışmalarım beni her zaman destekleyen, bilgilerinden çok şey öğrendiğim Dr. Murat BARSBAY'a

Çalışmalarım sürecinde beni her zaman destekleyen ve yardımını hiçbir zaman esirgemeyen ve PALS çalışmalarındaki katkılarından dolayı çok sevdiğim ablam Meshude AKBULUT'a;

Cihaz kullanımı hakkındaki bilgi birikimini benimle paylaşan, sabırla ve anlayışla ilgilenen Uzman Feyza GENÇ KIRAÇ'a;

XRD çalışmalarındaki katkılarından dolayı Prof. Dr. Abidin TEMEL ve teknisyen Gülay KILIÇ'a;

TEM çalışmalarındaki katkılarından dolayı teknisyen Mustafa GÜLER'e;

DMA çalışmalarındaki katkılarından dolayı Gökçe ÇELİK'e;

Çalışmalarım süresince manevi olarak destek veren grubumuz üyelerine;

Lisansa başladığım günden itibaren, iyi-kötü günümde yanımda olan, desteğini esirgemeyen arkadaşım Recep ÜZEK'e;

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi çalışma dönemim boyunca desteği ve sabırla yanımda olan sevgili eşim Esmâ ÇAĞLAYAN'a;

Hayatım boyunca yanımda olamasalar da desteklerini esirgemeyen canımdan çok sevdiğim annem ve aileme;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER.....	ix
ÇİZELGELER.....	xii
KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1. Kompozitler	3
2.1.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması	3
2.2. Nanokompozitler	6
2.2.1. Nanokompozitlerin sınıflandırılması	6
2.3. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitler	8
2.4. Polimer Nanokompozitlerin Bileşenleri	8
2.4.1. Polimer.....	9
2.4.2. Nano boyutlu dolgu/katkı maddeleri.....	9
2.4.3. Uyumlaştırıcılar	12
2.5. Killerin Modifikasyonu	12
2.6. Polimer/Kil Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri.....	14

2.6.1. Yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi	14
2.6.2. Çözeltide harmanlama yöntemi	15
2.6.3. Eriyik halde harmanlama yöntemi	16
2.7. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Çeşitleri	17
2.7.1. Mikrokompozit yapısı	17
2.7.2. Aralanmış tabakalı (intercalated) yapı.....	18
2.7.3. Yapraklanmış (exfoliated) yapı	18
2.8. EVA/kil Nanokompozitleri	18
2.9. Nanokompozitlerin Karakterizasyon Yöntemleri	19
2.9.1. X-ışını kırınımı (XRD).....	20
2.9.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	25
2.9.3. Pozitron yok olma ömrü spektroskopisi (PALS)	26
2.9.3.1. Polimerlerin pozitron çalışmaları	29
3. DENEYSEL KISIM	32
3.1. Kullanılan Malzemeler	32
3.2. Montmorillonitin modifikasyonu	33
3.3. Yöntem	34
3.3.1. Polimer/kil ikili karışımlarının hazırlanması	34
3.4. Deneysel Ölçümler	35
3.4.1. Eriyik akış indeksi ölçümleri	35
3.4.2. Spektroskopik ölçümler	36
3.4.3. Çekme-uzama deneyleri	36
3.4.4. Dinamik mekanik analiz (DMA) ölçümleri.....	36
3.4.5. Termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri.....	36
3.4.6. X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri	36
3.4.7. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ölçümleri.....	37
3.4.8. Pozitron yok olma ömrü (PAL) spektroskopisi	37

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	38
4.1. Eriyik Akış İndeksi Ölçümleri	38
4.2. Spektroskopik Ölçümler	39
4.3. Çekme-Uzama Deneyleri	41
4.4. Pozitron Yok Olma Ömrü Spektroskopisi (PALS) Deneyleri	51
4.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri	55
4.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Ölçümleri	58
4.7. X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri	60
4.8. Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM) Ölçümleri	67
5. SONUÇLAR	71
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	79

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 2.1. Kompozitlerin yapıdaki malzemelerin formuna göre sınıflandırılması	4
Şekil 2.2. Nanokompozitlerin inorganik bileşikleri: (a) silika, (b) lifler ve tüpler, (c) silikat tabakalar.	8
Şekil 2.3. Sodyum montmorillonitin yapısı.	12
Şekil 2.4. MMT' de tabakalar arasındaki katyon değişim prosesinin şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.5. Alkil amonyum iyonlarının tabakalar arasında bulunma şekilleri.....	13
Şekil 2.6. Yerinde (in-situ) polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi	14
Şekil 2.7. Çözeltide harmanlama yönteminin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.8. Eriyik halde harmanlama yönteminin şematik gösterimi	16
Şekil 2.9. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerde, kil dağılımına bağlı olarak gözlenen mikro yapı farklılıkları.....	17
Şekil 2.10. Bir X-ışını tüpü.....	22
Şekil 2.11. (a) Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi ve (b) Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi.....	24
Şekil 2.12. TEM' in şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.13. Pozitronyum ve hidrojenin atom modelleri	26
Şekil 2.14. o-Ps un madde ile etkileşmesi	27
Şekil 2.15. ²² Na radyoizotopunun radyoaktif bozunma şeması. % 90.4 pozitron ve elektron nötrino emisyonu ile uyarılmış ²² Ne oluşur. Temel hal oluşumu 3.7 ps sonra 1.274 MeV'luk γ -ışınının salımı ile gerçekleşir. Daha düşük olasılıkla elektron yakalama işlemi ile temel halde Ne oluşumu da gerçekleşebilir.	28
Şekil 2.16. Örnek-kaynak sandviç düzenlemesi.	29
Şekil 2.17. Amorf polimerin sebest hacmi içinde Ps yerleşmesi.	30
Şekil 3.1. [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorürün yapısı.	33
Şekil 3.2. Eriyik akış indeksi akış şeması.	35

Şekil 4.1. EVA 18 kopolimerinin Na-MMT ve farklı modifiye killer kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin Eriyik Akış İndeksi değerlerinin kütlece % 1, % 3 ve % 5 kil katkısı ile değişimi.....	38
Şekil 4.2. Na-MMT'nin FTIR spektrumu.	39
Şekil 4.3. [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorürün polimer halinin FTIR spektrumu.	40
Şekil 4.4. (a) 10 kGy (b) 20 kGy (c) 30 kGy ışınlanarak kil içinde elde edilen polimerin fark spektrumları.	41
Şekil 4.5. EVA 18 ve kütlece % 5 kil katkılı nanokompozitlerin çekme-uzama eğrileri.	42
Şekil 4.6. EVA 18 kopolimerinin Na-MMT ve farklı modifiye killer kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin E-Modülüs değerlerinin kütlece % 1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi.	43
Şekil 4.7. EVA 18 kopolimerinin Na-MMT ve farklı modifiye killer kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin Gerilme Dayanımı değerlerinin kütlece % 1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi.....	44
Şekil 4.8. EVA 18 kopolimerinin Na-MMT ve farklı modifiye killer kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin Kopmadaki Uzama değerlerinin kütlece % 1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi.....	45
Şekil 4.9. EVA 18 kopolimerinin Na-MMT ve farklı modifiye killer kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin Dayanırlılık değerlerinin kütlece % 1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi.	46
Şekil 4.10. EVA 18-% 5 30 kGy nanokompoziti için elde edilen PAL spektrumu .	52
Şekil 4.11. EVA 18, EVA 18-% 5 I44 P, EVA 18-% 5 I31 PS ve EVA 18-% 5 30 kGy kompozit örneklerinin TGA eğrileri ve türevleri.	55
Şekil 4.14. EVA 18, EVA 18-%5 MMT, EVA 18-%5 I44 P, EVA 18-%5 I31 PS ve EVA 18-%5 30 kGy kompozit örneklerinin tan delta sonuçları.	59
Şekil 4.15. Na-MMT ve 10, 20, 30 kGy ışınlanarak hazırlanan modifiye killerin X-ışını kırınım desenleri.....	61
Şekil 4.16. Ticari modifiye killer (a) I44 P ve (b) I31 PS ile hazırlanan kompozit örneklerin XRD difraktogramları.	62
Şekil 4.17. 10 kGy (a), 20 kGy (b) ve 30 kGy (c) ışınlanarak elde edilen killerle hazırlanan kompozit örneklerin XRD difraktogramları.	65
Şekil 4.18. Mikrokompozit, aralanmış tabakalı ve yapraklanmış yapıların XRD desenleri.....	67
Şekil 4.19. EVA 18-% 5 MMT kompozit örneğinin TEM görüntüsü.....	68

Şekil 4.20. EVA 18-% 5 I44 P (a) ve EVA 18-% 5 I31 PS (b) kompozit örneklerinin TEM görüntüleri..... 69

Şekil 4.21. EVA 18-% 5 20 kGy (a) ve EVA 18-% 5 30 kGy (b) kompozit örneklerinin TEM görüntüleri. 70

ÇİZELGELER

Sayfa

Çizelge 2.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması (Yükselen ve Kaya, 2006).....	10
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan maddeler ve kimyasallar.....	32
Çizelge 3.2. Hazırlanan ikili karışımların içeriği.	34
Çizelge 4.1. Kil içerisinde oluşan polimerin miktarları ve kütlece % oranları.	40
Çizelge 4.2. EVA 18 kopolimerinin Na-MMT ve farklı modifiye killer kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin kütlece % 1, %3 ve %5 kil katkısı ile elde edilen mekanik test sonuçları.	47
Çizelge 4.3. EVA 18 kopolimerinin Na-MMT ve farklı modifiye killer kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin kütlece % 1, %3 ve %5 kil katkısı ile elde edilen mekanik test sonuçları.	49
Çizelge 4.4. % 5 kil katkılı kompozit örneklerin E-Modülüs, Kopma Dayanımı, % Uzama değerlerinin EVA 18 Kopolimerine göre % değişimleri ve literatürde yapılan bir çalışmayla karşılaştırılması (Joseph ve Focke, 2011).	50
Çizelge 4.5. Kompozit örneklerin PAL spektrumlarının analizinden elde edilen kristalin ve amorf bölgelerdeki polimerik yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçapları.	53
Çizelge 4.6. EVA 18 kopolimeriyle elde edilen kompozit örneklerin PAL spektrumlarının analizinden elde edilen kristalin ve amorf bölgelerdeki polimerik yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçapları (r_3 , r_4), o-Ps'ların yok olma süreleri (τ_3 , τ_4) ve o-Ps'ların şiddetlerinin (I_3 , I_4) sayısal değerleri.....	54
Çizelge 4.7. Na-MMT ve diğer modifiye killerle farklı kil katkı miktarlarında hazırlanan kompozit örneklerin termogravimetrik analizi sonucunda elde edilen birinci ve ikinci maksimum bozunma sıcaklıkları.....	57
Çizelge 4.8. EVA 18, EVA 18-%5 MMT, EVA 18-%5 I44 P, EVA 18-%5 I31 PS ve EVA 18-%5 30 kGy kompozit örneklerinin Tg değerleri	60
Çizelge 4.9. Na-MMT, ticari modifiye killer I44 P, I31 PS ve 10, 20, 30 kGy ışınlanarak modifiye edilen killer için tabakalar arasındaki mesafenin sayısal değerleri.	61
Çizelge 4.10. Na-MMT, ticari modifiye killer I44 P, I31 PS ve 10, 20, 30 kGy ışınlanarak elde edilen modifiye killerle hazırlanan kompozit örneklerinin tabakalar arası mesafelerinin sayısal değerleri.	66

KISALTMALAR DİZİNİ

EVA	Poli(etilen-vinil asetat)
MMT	Montmorillonit
FTIR	Fourier Transform İnfrared
PALS	Positron Yok Olma Ömrü Spektroskopisi
PAL	Positron Yok Olma Ömrü
XRD	X Işını Kırınımı
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz

1. GİRİŞ

Günümüzde nanokompozitler otomobil bileşenleri, paketlenme, yapı malzemeleri, koruyucu filmler ve elektronik gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. Polimer nanokompozitler konusunda ilk çalışmalardan biri 1987 yılında Toyota Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Bu laboratuvarında geliştirilen Naylon6/kil nanokompozitinin poliamid (PA) ve geleneksel dolgularla hazırlanan PA kompozitlere göre termal ve mekanik açıdan birçok üstünlük gösterdiği saptanmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarından sonra tüm dünyada polimer nanokompozit çalışmaları yaygınlaşmış ve farklı polimerlerin ve dolgu maddelerinin yapı üzerine olan etkileri geniş bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır (Okada vd. 1987).

Saf polimerler mekanik, elektriksel, termal ve geçirgenlik gibi özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla genellikle kil, silika, zeolit gibi inorganik dolgu maddeleri ile kuvvetlendirilirler. Bu maddeler arasında kil küçük tanecik boyutu, iyon değişim kapasitesi, yüzey alanı, işlenebilirlik ve tabakalar arası mesafenin arttırılabilmesi gibi özelliklere sahip olmasından dolayı nanokompozitlerde en çok tercih edilen dolgu maddesidir. Kil ile hazırlanan nanokompozitler polimerlerin özelliklerini iyileştirmesi nedeniyle kullanım sahasını daha da arttırma potansiyeline sahiptir (Wei'an vd. 2003).

Değişik türlerde kil yapıları bulunmaktadır. Bunlardan polimer nanokompozitlerinde en yaygın kullanılanı smektit grubuna ait olan montmorillonittir. Montmorillonit (MMT) doğal olarak hidrofilik bir yapıya sahiptir ve birçok polimer ile uyumsuzluk göstermektedir. Bu sebepten dolayı killer modifiye edilerek polimerlerle olan uyumları arttırılmaktadır. Killer tabakalı yapıya sahiptirler ve tabakalar arasında Na^+ , K^+ gibi değişebilir katyonlar bulunmaktadır. Bunun için alkil amonyum katyonları içeren yüzey aktif maddeleri kullanılarak iyon değişim tepkimeleri gerçekleştirilir ve hidrofilik silikat yüzeyi organofilik hale getirilir. Böylece kilin polimerle olan uyumu arttırılmış olur. Ancak bazı durumlarda kil ile polimer arasındaki uyumu sağlamak için kilin modifikasyonu da yeterli olmamaktadır. Bu durumda hem polimerle hem de kil ile etkileşebilecek bir uyumlaştırıcı kullanılmaktadır (Ray ve Okamoto 2003).

Polimerik nanokompozitler içerisinde yaygın olarak kullanılan poli(etilen-vinil asetat) (EVA), paketleme, kablo kaplama, otomotiv, ayakkabıcılık, yapı yalıtım ve medikal sektörde birbirinden farklı amaçlar için kullanılan ticari bir polimerdir. Yapısı gereği polar gruplar bulunur. Bu sebepten dolayı EVA/kil nanokompozitlerinde polimer ile kil arasındaki uyumu sağlamak için genellikle modifiye killer kullanılmaktadır (Shi vd., 2009).

Bu tez çalışmasında kompozit malzeme teknolojileri alanındaki önemli araştırma konularından biri olan nanokompozitlerin, günlük hayatta yoğun bir kullanıma sahip malzeme türü olan poli(etilen-vinil asetat) (EVA) üzerindeki etkileri incelenmiştir. Polimer nanokompozitlerin, plastik malzemelere ve geleneksel kompozitlere göre daha üstün özelliklere sahip olmasından dolayı plastik endüstrisindeki önemi ve kullanımı giderek artmaktadır. Bu çalışmada, kütlece % 18 vinil asetat içeren poli(etilen-vinil asetat) (EVA 18) kopolimeri, dolgu malzemesi olarak Na-Montmorillonit (Na-MMT) ve modifiye killer kullanılarak farklı bileşimlerde nanokompozitler eriyik halde harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu amaçla, polimer ile kil arasındaki uyumu arttırmak için kil modifiye edilmiştir. Kilin modifikasyonunda alkil amonyum tuzları yerine yüklü bir monomer olan [2-(metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür kullanılmıştır ve ışınlanarak polimerizasyon sonrasında modifikasyonu sağlanmıştır. Ayrıca karşılaştırma amacıyla ticari modifiye killer de kullanılmıştır.

EVA 18/kil nanokompozitlerinin yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla, hazırlanan örneklerle mekanik testler uygulanmış ve meydana gelen değişiklikler incelenmiştir.

Sonuç olarak, yüklü monomer kullanılarak modifiye edilen killerle hazırlanan örneklerden alınan sonuçlarla, ticari modifiye killerle hazırlanan örneklerden alınan sonuçların karşılaştırılması yapılmıştır. Buna göre modifiye edilen kilin kullanılabilirliği incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Kompozitler

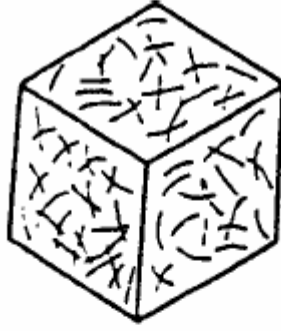
Kompozitler makroskobik olarak birbirinden ayrı iki ya da daha fazla malzemenin bir araya getirilmesi ile ortaya çıkan malzeme türüdür. Her kompozitte genellikle iki tip madde bulunur; matriks ve takviye malzemesi. Birbirlerinden farklı fiziksel özelliklere sahip olan bu malzemelerin bir araya getirilmeleri ile oluşan kompozit malzeme her ikisinden de farklı özellikler taşır. Genel olarak takviye malzemesi taşıyıcı görev üstlenirken, etrafında bulunan matriks faz ise onu bir arada tutmaya ve desteklemeye yarar. Kompozit malzemelerin elde edilmesiyle aşağıdaki özelliklerin geliştirilmesi amaçlanır (Chen vd. 2007);

1. Yüksek mekanik özellikler,
2. Yüksek kimyasal direnç,
3. Yüksek ısı dayanımı,
4. Elektriksel özellikler,
5. Hafiflik,
6. Sertlik (Rijitlik) ve boyut kararsızlığı,
7. Maliyet,
8. İmalat kolaylığı,
9. Estetik görünüm,
10. Düşük gaz geçirgenliği.

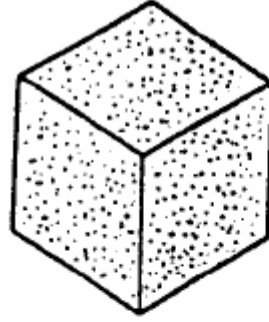
2.1.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Yapılarında çok sayıda farklı malzeme kullanılabilen kompozitlerin gruplandırılmasında kesin sınırlar çizmek mümkün olmamakla birlikte, yapıdaki malzemelerin formuna göre bir sınıflandırma yapmak mümkündür. Bu sınıflandırma şekli aşağıda verilmektedir (Şekil 2.1);

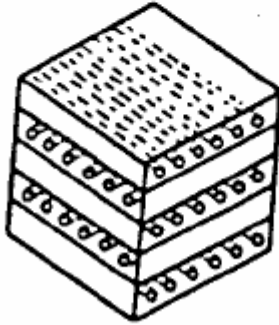
- a) Elyafli kompozitler,
- b) Parçacıklı kompozitler,
- c) Tabakalı kompozitler,
- d) Karma kompozitler.



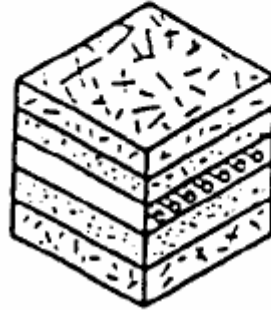
Elyafli Kompozitler



Parçacıklı Kompozitler



Tabakalı Kompozitler



Karma Kompozitler

Şekil 2.1. Kompozitlerin yapıdaki malzemelerin formuna göre sınıflandırılması

a) Elyafli kompozitler: Bu kompozit tipi ince elyafların matriks yapıda yer almasıyla meydana gelmiştir. Elyafların matriks içindeki yerleşimi kompozit yapının mukavemetini etkileyen önemli bir unsurdur. Uzun elyafların matriks içinde birbirlerine paralel şekilde yerleştirilmeleri ile elyaflar doğrultusunda yüksek mukavemet sağlanırken, elyaflara dik doğrultuda oldukça düşük mukavemet elde edilir. İki boyutlu yerleştirilmiş elyaf takviyelerle her iki yönde de eşit mukavemet sağlanırken, matriks yapısında homojen dağılmış kısa elyafların kullanımı ile izotrop bir yapı oluşturmak mümkündür. Elyafların mukavemeti kompozit yapının mukavemeti açısından çok önemlidir. Ayrıca, elyafların uzunluk/çap oranı arttıkça matriks tarafından elyaflara iletilen yük miktarı artmaktadır. Elyaf yapının hatasız olması da mukavemet açısından oldukça önemlidir.

Kompozit yapının mukavemetinde önemli olan diğ er bir unsur ise elyaf matriks arasındaki bağı n yapısıdır. Matriks yapıda boşluklar söz konusu ise elyaf larla temas azalacaktır. Nem tutma özelliğ i de elyaf ile matriks arasındaki bağı bozan olumsuz etkenlerden biridir.

b) Parçacıklı kompozitler: Bir matriks malzeme içinde baş ka bir malzemenin parçacıklar halinde bulunması ile elde edilirler. İzotrop yapılardır. Yapının mukavemeti parçacıkların sertliğine bağı ldır. En yaygın tip plastik matriks içinde yer alan metal parçacıklardır. Metal parçacıklar ısıl ve elektriksel iletkenlik sağı lar. Metal matriks içinde seramik parçacıklar içeren yapıların, sertlikleri ve yüksek sıcaklık dayanımları yüksektir. Uçak motor parçalarının üretiminde tercih edilmektedirler.

c) Tabakalı kompozitler: Tabakalı kompozit yapı, en eski ve en yaygın kullanım alanına sahip olan tiptir. Farklı elyaf yönl enmelerine sahip tabakaların bileşimi ile çok yüksek mukavemet değ erleri elde edilir. Isıya ve neme dayanıklı yapılardır. Metaller e göre hafif ve aynı zamanda mukavemetli olmaları nedeniyle tercih edilen malzemelerdir. Sürekli elyaf takviyeli tabakalı kompozitler uçak yapılarında, kanat ve kuyruk grubunda yüzey kaplama malzemesi olarak oldukça yaygın bir kullanıma sahiptirler.

Ayrıca, uçak yapılarında yaygın bir kullanım alanı olan sandviç yapılar da tabakalı kompozit malzeme örnekleridir. Sandviç yapılar, yük taşı mayarak sadece yalıtım özelliğ ine sahip olan düşük yoğunluklu bir çekirdek malzemenin alt ve üst yüzeylerine mukavemetli levhaların yapıştırılması ile elde edilirler.

d) Karma (Hibrid) kompozitler: Aynı kompozit yapıda iki ya da daha fazla elyaf çeş idinin bulunması olasıdır. Bu tip kompozitlere hibrid kompozitler denir. Bu alan yeni tip kompozitlerin geliştirilmesine uygun bir alandır. Örneğ in, keklar ucuz ve tok bir elyafdır ancak basma mukavemeti düşüktür. Grafit ise düşük tokluğ a sahip, pahalı ancak iyi basma mukavemeti olan bir elyafdır. Bu iki elyafın kompozit yapısında hibrid kompozitin tokluğ u grafit kompozitten iyi,

maliyeti düşük ve basma mukavemeti de kevlar elyafli kompozitten daha yüksek olmaktadır.

Farklı tiplerdeki hibrid kompozitler aşağıdaki gibi gruplandırılabilir (Aran ve Afacan, 1988);

1. Matriks içinde iki ya da daha fazla tabaka içerirler. Her tabaka belirli bir yöndeki takviyeleri içerir ve her bir tabakada belirli bir tip elyaf kullanılmıştır. Tabakalar amaca göre istenilen şekilde yerleştirilirler.
2. İki ya da daha fazla elyaf karışım halinde aynı tabakada yer alır ve tabakalar istenilen şekilde birleştirilerek hibrid kompozit elde edilir.
3. Reçine matriksli tabakalar ve metal matriksli tabakalar gibi farklı kompozit yapıları içeren süper hibridler elde edilebilir. Süper hibridlerde tabakalar bir yapışkan malzeme ile birleştirilirler.

2.2. Nanokompozitler

Kompozit malzemelerin yeni bir sınıfı olan nanokompozitler seramik, metal, plastik gibi genel malzeme grupları için, moleküler seviyede yapısı düzenlenmiş kompozit malzemelerin isimlendirilmesinde kullanılmakta ve en az biri nanometre (10^{-9} m) seviyesinde boyutlara sahip, farklı yapıdaki iki veya daha fazla fazın bileşimi olarak tanımlanmaktadır (Ishida vd. 2000).

Polimer nanokompozit olarak adlandırılan malzeme grubu ise; polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik ya da anorganik, doğal ya da sentetik ikinci bir faz veya katkı/dolgu (tanecik, elyaf, tabaka vs.) maddesi gibi yapılar içeren plastik kompozitleri tanımlamakta ve ayrıca nano dolgulu polimer kompozitler ya da anorganik-organik hibrit malzemeler olarak da adlandırılmaktadır (Le Baron vd.1999).

2.2.1. Nanokompozitlerin sınıflandırılması

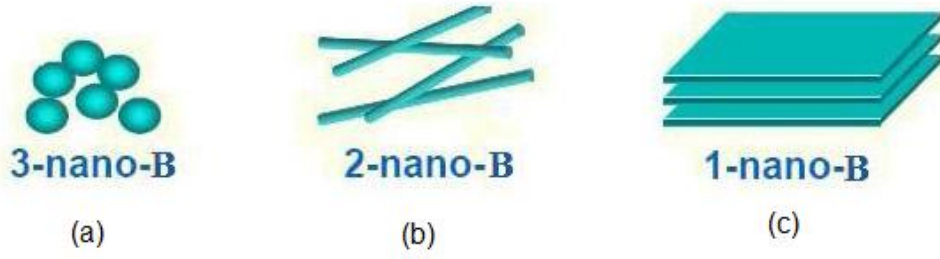
Nanokompozitler, kullanılan dolgu maddelerinin boyutsal özelliklerine göre 3 sınıfa ayrılabilir (Alexandre ve Dubois, 2000).

Nanokompozitlerin inorganik bileşenleri; zeolitler gibi üç boyutlu; kil, metal oksitler, metal fosfatlar gibi iki boyutlu ve tabakalı materyal zincirleri gibi tek boyutlu malzemelerdir (Şekil 2.2.).

a) Küresel (üç boyutlu) dolgu maddeleri ile hazırlanan nanokompozitler: Küresel veya kısmen küre şeklindeki nano boyutlu tanecikler üç boyutlu yapıya sahiptir. Bu taneciklerin bir polimer matrisi içerisinde dağıtılmasıyla birbirinden farklı yöntemlerin kullanıldığı sayısız deneme yapılmıştır. Bu sınıfta en çok kullanılanlar karbon siyahı, çöktürülmüş kalsiyum karbonat ve silikattır.

b) Lif ve tüp şeklinde olan (iki boyutlu) dolgu maddeleri ile hazırlanan nanokompozitler: Nanotüp ve nanolifler iki boyutlu bir yapıya sahiptirler. Bu malzemenin ileri seviyede mekanik ve elektriksel özellikleri vardır. Teorik ve deneysel araştırmalar karbon nano tüplerin esnek olduğunu ispatlamıştır. Karbon nano tüpler, karbon atomlarına bağlı olarak çok düzgün bir yapıya sahiptirler.

c) Silikat tabakalı (bir boyutlu) dolgu maddeleri ile hazırlanan nanokompozitler: Bu tür nanokompozitte dolgu maddesi birkaç nm kalınlığında yüzlerce ya da binlerce tabakadan oluşur. Bu nanokompozitler polimer-tabakalı nanokompozitler adı altında toplanabilir. Bu malzemeler yalnızca kristalin tabakaları arasında polimerlerin (ya da daha sonra polimerleşecek olan monomerin) interkalasyonu ile elde edilir. Polimerin özel şartlar altında interkalasyonu için geniş çeşitliliği olan hem sentetik hem de doğal kristalin dolgu maddeleri vardır. Bunlar içinde doğal kil ve tabakalı silikatlara dayananlar, kolay bulunabilmeleri ve bunların interkalasyon kimyasının uzun zamandır çalışılan bir konu olması nedeniyle yaygın olarak incelenmektedir. Bentonit, hektorit ve saponit en çok kullanılan silikat tabakalarıdır (Alexandre ve Dubois, 2000).



Şekil 2.2. Nanokompozitlerin inorganik bileşikleri: (a) silika, (b) lifler ve tüpler, (c) silikat tabakalar (Alexandre ve Dubois, 2000).

2.3. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitler

Polimer nanokompozitler, nano boyutlu kil, silika veya bazı metal oksit katkı maddeleri ile polimerlerin sentezinden elde edilirler. Polimer nanokompozitler yapılarında bulunan organik ve inorganik bileşenlerin özelliklerinden farklı özellikler gösterirler. Yüksek mekanik ve termal dayanım, gaz ve sıvı geçirgenliği, elektriksel özellikler, düşük maliyet, termal iletkenlik ve sertlik açısından çoğunlukla hazırlandıkları malzemelerden daha üstün özellikler göstermektedirler. Yapıları gereği organik yapıda polimer kısım ve inorganik yapıda katkı maddeleri içerdiği için, en genel sınıfları organik-inorganik hibrid nanokompozitlerdir. Bu nanokompozitler arasında polimer/tabakalı kil nanokompozitler kilin küçük tanecik boyutu, iyon değişim kapasitesi, yüzey alanı, işlenebilirlik ve tabakalar arası mesafenin arttırılabilmesi gibi özelliklere sahip olmasından dolayı oldukça önemli yer tutmaktadır (Özkarakaş vd., 2007).

2.4. Polimer Nanokompozitlerin Bileşenleri

Termoplastik ya da termoset polimerlerin nano boyutlu dolgu maddeleri ile harmanlanarak hazırlanan nanokompozitler başlıca üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; asıl malzeme matriksini oluşturan polimer, nano boyutlu dolgu/katkı maddesi ve bazı durumlarda polimer fazı ile dolgu maddesi arasındaki ara yüzey etkileşimleri sağlamak ya da bu etkileşimleri artırmak amacıyla kullanılan uyumlaştırıcılar.

2.4.1. Polimer

Polimer nanokompozitlerin üretiminde termoplastik ve termoset sınıfı polimerlerden birçoğunun kullanımı mümkündür. Bu alanda yapılan çalışmalarda birçok polimer kullanılmış olup, bunların çeşitli nano dolgular kullanılarak nanokompozitleri hazırlanmış ve özellikleri incelenmiştir.

Özellikle ana ya da yan zincirler üzerinde polar gruplar taşıyan polimerlerin çeşitli tipteki killer ile harmanlanarak nanokompozitlerinin hazırlanması ve bu malzemelerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan polimerler; poliamidler (PA) (Fornes vd., 2001), polistiren (PS) (Li ve Ishida, 2005), poli(metil metakrilat) (PMMA) (Li vd., 2003), epoksi reçineleri (Miyagawa vd., 2004), poli(etilen tereftalat) (PET) (Solis vd., 2003), poli(etilen oksit) (PEO) (Loyens vd., 2005), ve poli(laktik asit) (PLA) (Chang vd., 2003) gibi biyo-bozunur polimerler, poli(vinil klorür) (PVC) (Gong vd., 2004), poli(vinil alkol) (PVA) (Yua vd., 2003), etilen-vinil asetat kopolimerleri (EVA) (Zanetti vd., 2001), etilen-vinil alkol kopolimerleri (EVOH) (Cabeda vd., 2004), çeşitli tipte kauçuklar (Ahmadi vd., 2005), polianilin (De Azevedo vd., 2004) gibi polimer ve kopolimerlerdir.

Poliolenfinler gibi zincir üzerinde polar gruplar içermeyen polimerlerin kil dolgulu nanokompozitlerinin hazırlanması konusunda ise yukarıdaki polimerlerin nanokompozitleri konusundaki çalışmalara göre çok daha sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Poliolefinlerin nanokompozitlerinin hazırlanmasındaki zorluklara rağmen, poliolefinlerin toplam plastik tüketimi içindeki oranı (yaklaşık % 45-50) ve üstün fiziksel özelliklere sahip yeni poliolefin kompozit malzemelere duyulan ihtiyaç, bu polimerlerin nanokompozitlerinin geliştirilmesi yönündeki itici gücü oluşturmaktadır. Polipropilen (PP)'in otomotiv plastiği olarak kullanımı nedeniyle, poliolefin nanokompozitlerin hazırlanması alanındaki çalışmaların önemli bir kısmı üstün fiziksel özelliklere sahip polipropilen/kil nanokompozitlerinin üretimi konusunda yoğunlaşmaktadır (Garces vd., 2000).

2.4.2. Nano boyutlu dolgu/katkı maddeleri

Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan nano boyutlu dolgu maddeleri farklı türde, yapıda ve geometride olabilmektedir. Bunlardan en çok

kullanılanlar; doğal ve sentetik killer, karbon malzemeler (nano boyutlu karbon siyahı, karbon nanotüpler, grafit tabakaları vs.), nano boyutlu çeşitli metaller, metal tuzları ve metal oksitler, amorf silika, polihedral silisyum bileşikleri ve selüloz lifleri olarak sıralanabilir (Alexandre ve Dubois, 2000).

Nano boyutlu dolgu maddelerinin en karakteristik özelliği, yüksek yüzey alanları nedeniyle (örneğin; kil için 750-800 m²/g) (Chen ve Evans, 2004) kompozit malzemedeki polimer ile dolgu arasındaki ara yüzey etkileşimlerini arttırmalarıdır. Böylece nanokompozit malzemelerde, fazla miktarda geleneksel dolgu maddesi (ağırlıkça % 20-40) kullanılarak elde edilemeyen üstün fiziksel özellikler çok daha az miktarda (ağırlıkça % 3-5) nano dolgu maddesi ile sağlanmış olur.

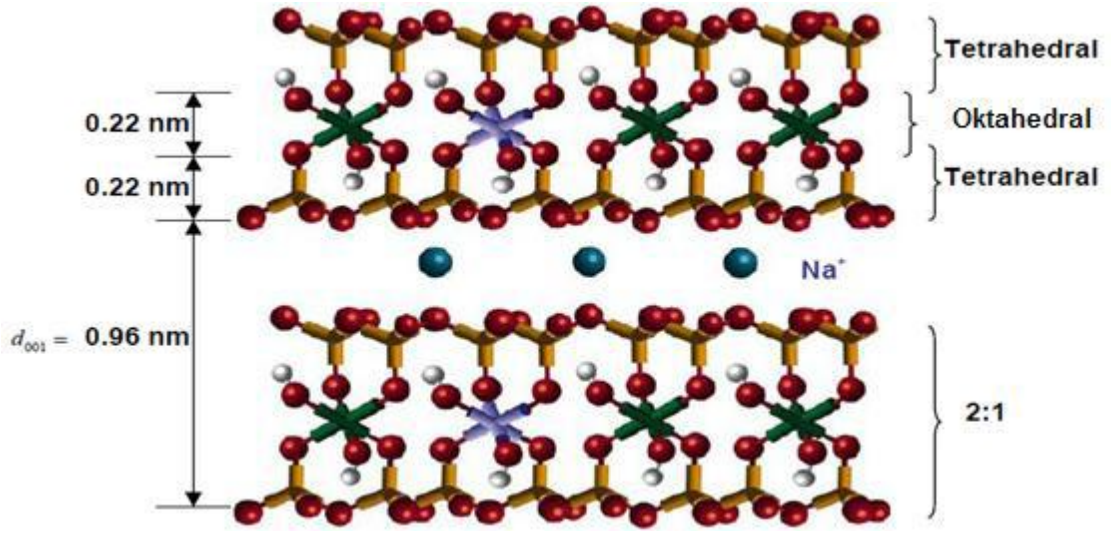
Çizelge 2.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması (Yükselen ve Kaya, 2006)

Tabaka	Grup	Çeşit
1:1 Tabakalı olanlar	Kaolinit grubu	Kaolinit
	Eş boyutlu olanlar	Dikit
	Bir yönde uzamış olanlar	Halloysit
2:1 Tabakalı olanlar	Smektit grubu	Montmorillonit (MMT)
	İllit grubu	Bediellit, İllit
	Vermikülit grubu	Vermikülit
2:1:1 Tabakalı olanlar	Klorit grubu	Klorit

Çizelge 2.1’de görüldüğü gibi tabakalı silikatlar tabaka yapılarına göre 1:1 (iki tabakalı), 2:1 (üç tabakalı), 2:1:1 (karışık) olarak sınıflandırılabilir. İki tabakalı kil minerallerinde birim hücre, bir oktahedral ve bir tetrahedral katmandan oluşurken, üç tabakalı kil minerallerinde ise iki tetrahedral ve bir oktahedral katmandan oluşur. Karışık tipte olanlarda ise oktahedral ve tetrahedral katman sayısı farklı

olabilir. İki tabakalı kil mineralinde tabakalar arasındaki elektriksel çekim kuvveti sebebiyle tabakalar arasının açılması mümkün değildir (Biqiong vd., 2007).

Özellikle smektit grubu tabakalı killer, nano boyutlu tabaka yapısı ve bazı fiziksel özelliklerinin uygunluğu nedeniyle polimer nanokompozit üretiminde en yoğun kullanıma sahip malzeme grubudur. Bu gruba ait olan montmorillonit, doğal killer arasında nanokompozit amaçlı kullanımı en yaygın olanıdır. Bunun nedenleri ise yüksek tutma (adsorpsiyon) ve plastiklik kabiliyetine sahip olmaları, taneciklerin elektrik yüklü olması, gelişmiş sıvı emme yetenekleri, koloidal yapı göstermeleri, boyutlarının küçük yüzey alanlarının büyük olması ve suda oldukça iyi şişebilmeleridir (Güngör, 1981). 2:1 yapıları killer olarak sınıflandırılan smektit grubu killerden olan montmorillonitin tabaka yapısı iki tetrahedral silika katmanı arasında bir oktahedral alümina katmanından oluşmaktadır. Şekil 2.3' de montmorillonitin atomik yapısı görülmektedir. Kilin jeolojik oluşum/kristallenme süreçlerinde oktahedral tabakadaki bazı Al^{3+} iyonlarının Mg^{2+} iyonları ile yer değiştirmesi sonucu tabaka yüzeyleri negatif yük yoğunluğuna sahiptir ve bu yükler tabakalar arasında bulunan ve kolaylıkla iyon değişimi yapabilen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} vb. serbest hidrate katyonlar ile dengelenmiştir (Biqiong vd., 2007). Her bir kilin, 1 gr ya da 100 gr kil için mek (miliekivalen) iyon olarak ifade edilen özgül bir iyon değiştirme kapasitesi bulunmaktadır. Bu değer montmorillonit için genelde; 80-120 mek/100 g arasındadır. Doğal halde, 1 nm kalınlığa sahip kil tabakaları arasında yaklaşık 0.9-1.0 nm'lik mesafe bulunmaktadır ve tabakalar arası bu boşluklar Van der Waals boşlukları ya da galerileri olarak da isimlendirilir.



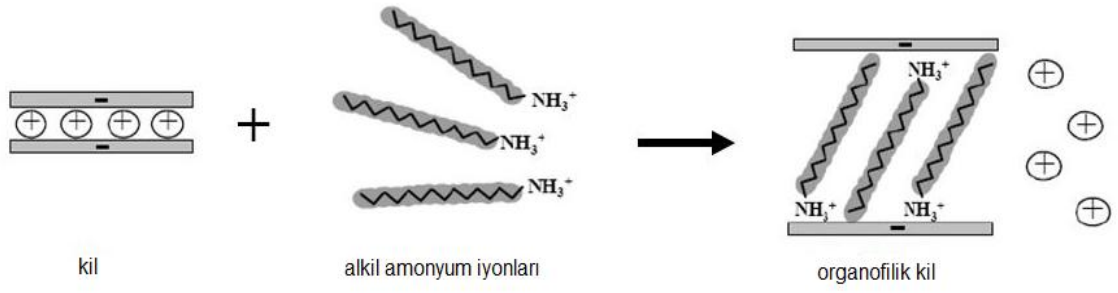
Şekil 2.3. Sodyum montmorillonitin yapısı (Cui, 2009).

2.4.3. Uyumlaştırıcılar

Polimer nanokompozitlerin üretiminde, hidrofilik kil tabakaları ile hidrofobik polimer zincirleri arasındaki uyumsuzluğu giderebilmek ve dolgu (kil)-polimer ara yüzey etkileşimlerini arttırmak amacıyla katkıların kullanımı gerekebilmektedir. Özellikle poliolefinler gibi polar olmayan ve ana zincir üzerinde herhangi bir reaktif grup içermeyen polimerlerin nanokompozitlerinin üretiminde, ana matriksin yapısına benzeyen ve uyumlaştırıcı olarak tanımlanan bu polar/reaktif polimer ya da bileşiklerin kullanımı zorunludur. Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında uyumlaştırıcı olarak kullanılan bileşiklerin kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri ve nanokompozit bileşimindeki oranları kil dağılımı ve elde edilen nanokompozitlerin fiziksel özellikleri üzerinde de doğrudan etkilidir.

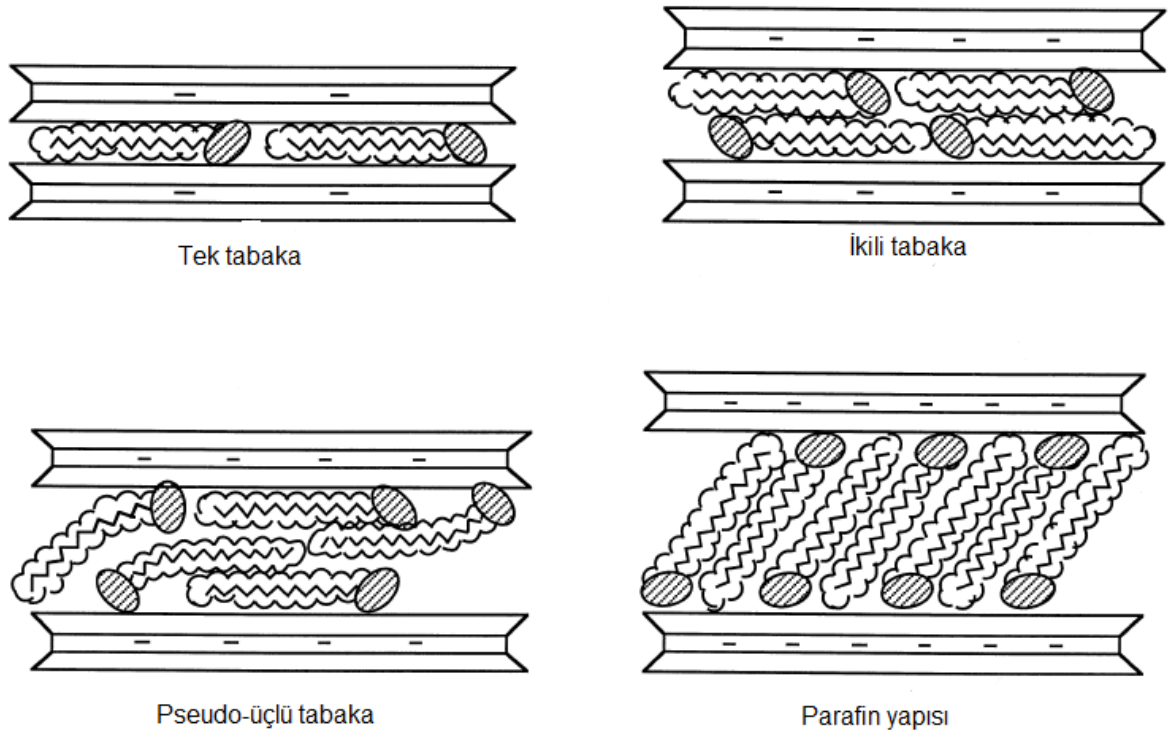
2.5. Killerin Modifikasyonu

Kil tabakaları hidrofilik ve birçok polimer hidrofobiktir. Polimer ve kilin etkileşimini arttırmak için kil yapısında bulunan değişebilir katyonların iyon değişimi ile organofilik olana kadar modifiye edilir. Bu işlem için uzun zincirlerin sonunda bulunan amonyum iyonları ya da karbon zincirleri takılmış fosfonyum katyonları kullanılır.



Şekil 2.4. MMT' de tabakalar arasındaki katyon değişim prosesinin şematik gösterimi (Le Baron vd., 1999).

Şekil 2.4.'de iyon değişimi ile silikat tabakaları arasındaki amonyum iyonlarının etkileşimi görülmektedir. Bu modifikasyon sonucunda alkil amonyum iyonları silikat tabakaları arasındaki elektrostatik etkileşimi indirgeyerek galeriler arasına polimer difüzyonunu kolaylaştırır, tabakalar arası mesafe artar, yüzey enerjisi düşer ve hidrofobik yüzey özelliği kazanır. Bu işlem sonucunda oluşan kil organo kil olarak adlandırılır (Yoon vd., 2007).



Şekil 2.5. Alkil amonyum iyonlarının tabakalar arasında bulunma şekilleri (Vaia vd., 1994).

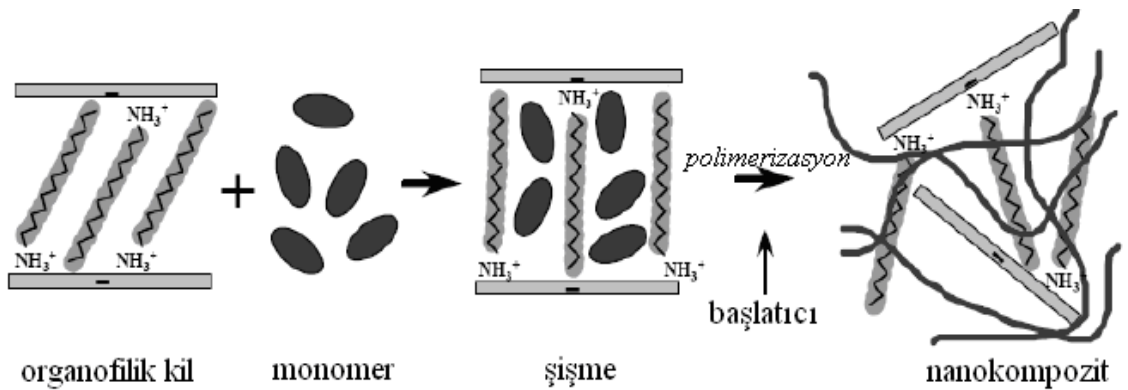
Şekil 2.5.'de alkil amonyum iyonlarının tabakalı killerde farklı tabakalardaki yönlenmeleri görülmektedir. Kil katmanları arasına giren alkil amonyum, dialkil amonyum ya da kuaterner amonyum katyonlarının yönlenme şekilleri ve açılma/genişleme miktarı alkil zincir uzunluğuna ve mineralin yük yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Yük yoğunluğu, mineralin tabaka yüzeyindeki değişebilen katyonlara eşdeğer eksi yük fazlalığı olarak tanımlanır. Bu katyonlar tabakalar arasına tek katlı, iki katlı, yalancı (pseudo) üç katlı ya da parafin yapısı halinde dizilebilmektedir (Jones ve Boyd, 1991).

2.6. Polimer/Kil Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri

Polimer/kil nanokompozitleri hazırlama yöntemleri başlangıç maddesine ve işleme yöntemlerine göre üçe ayrılır. Bunlar; yerinde (in-situ) polimerizasyon, çözeltide harmanlama ve eriyik halde harmanlama yöntemleridir.

2.6.1. Yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi

Yerinde polimerizasyon yöntemi ilk defa Toyota grubu tarafından ϵ -kaprolaktam monomeri ile kilden Naylon-6 nanokompoziti üretilirken kullanılmıştır. Bu teknik termoset polimer matriksinde nanokompozit oluşturulmasında en etkili yöntem olarak belirlenmiştir (Usuki vd., 1993).



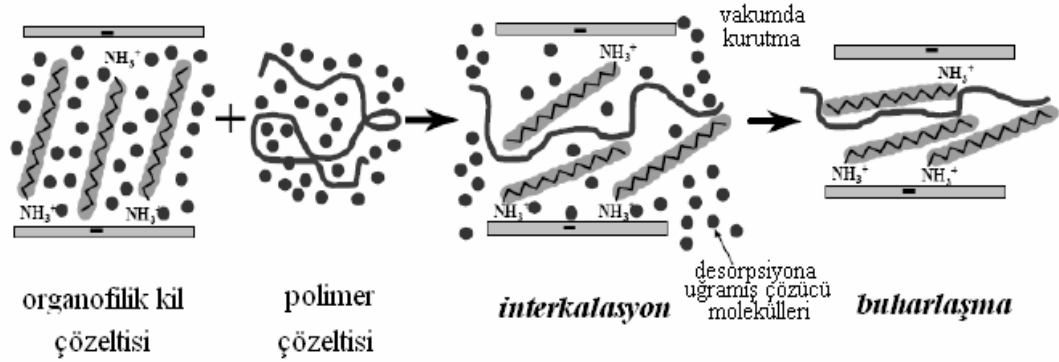
Şekil 2.6. Yerinde (in-situ) polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi (Kornmann, 2000).

Şekil 2.6.'da görüldüğü gibi bu yöntemde öncelikle monomerin uygun ortamda ve şartlarda kil tabakaları arasına difüzyonu sağlanır. Daha sonra tabakalar arasındaki monomerlerin uygun bir başlatıcıyla polimerizasyon tepkimeleri

gerçekleştirilir. Kil tabakalarının polimer matrisi içinde dağılması elde edilen polimerin zincir büyüme reaksiyonları sırasında kil tabakalarını zorlayarak açması ile gerçekleşir (Okada ve Usiki, 2006).

2.6.2. Çözeltide harmanlama yöntemi

Polimerin çözünür ve silikatın şişebilir olduğu çözücü sisteminin temel alındığı bir yöntemdir. Öncelikle tabakalı silikat toluen, kloroform veya su gibi çözücülerde şişirilir. Ardından silikat çözeltisi polimer çözeltisi ile karıştırılarak, polimerin silikat tabakaları arasındaki çözücü ile yer değiştirmesi sağlanır. Çözücü buharlaştırıldığında polimer silikat nanokompozit yapısı elde edilmiş olur (Alexandre ve Dubois, 2000).



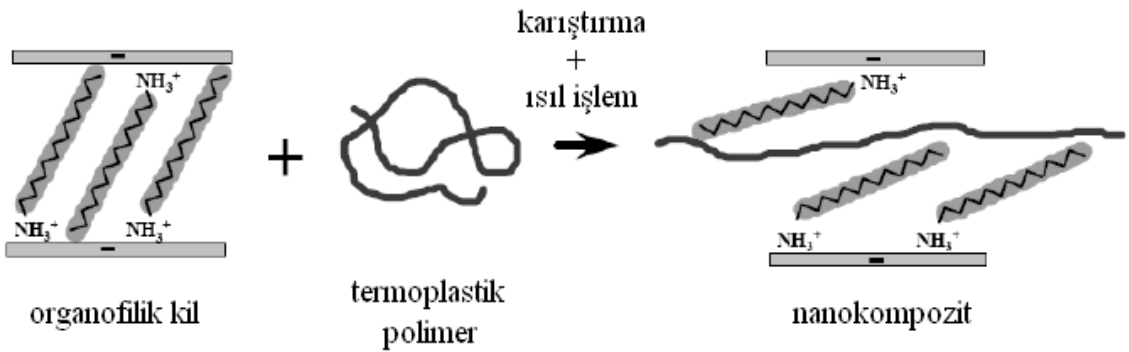
Şekil 2.7. Çözeltide harmanlama yönteminin şematik gösterimi (Kornmann, 2000).

Şekil 2.7.'de görüldüğü üzere tabaka yığını bir arada tutan zayıf kuvvetlere sahip olduğu bilinen tabakalı silikatlar uygun bir çözücüde kolayca dağılırlar. Dağılmış tabakalar üzerine polimerler tutunur. Daha sonra çözücünün buharlaştırılması ile tabakalar tekrar düzenlenir. Böylece polimer zincirlerinin tabakalar arasında sıkışması ile çoklu tabakalı yapı oluşumu gerçekleşir.

Bu yöntem genelde poli(vinil alkol) (PVA) ve poli(vinil piroidon) (PVP) gibi suda çözünebilir polimerler için kullanılır. Ayrıca toluen, kloroform, asetonitril, dimetil asetat ve tetrahidrofur gibi organik çözücülerin fazla miktarda kullanılmasını gerektirdiğinden ticari nanokompozit elde edilmesinde uygun bir yol değildir (Aranda ve Ruiz-Hitzky, 1992).

2.6.3. Eriyik halde harmanlama yöntemi

Bu yöntem, polimerin erime sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta (eriyik halde), organik silikat ve diğer bileşenlerle çift vidalı ekstruderde veya diğer durağan karıştırıcılarda (static mixers) işleme tabi tutularak gerçekleştirilir. Son yıllarda polimer/silikat nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan eriyik fazda karıştırma yöntemi bir standart haline gelmiştir. Çözelti içinde gerçekleştirilen yöntemlerde, silikat molekülleri çok miktarda çözücü adsorplamak zorunda kalmaktadır. Eriyik faz yönteminde hiç çözücü kullanılmıyor olması, yöntemin endüstriyel uygulamalarını hem daha çevreci hem de daha ekonomik hale getirmektedir. Bu yöntem polimer tabakalı silikat nanokompozit üretimi için basit, ekonomik ve çevresel açıdan zararsız olması nedeniyle daha uygundur (Durmuş, 2006).

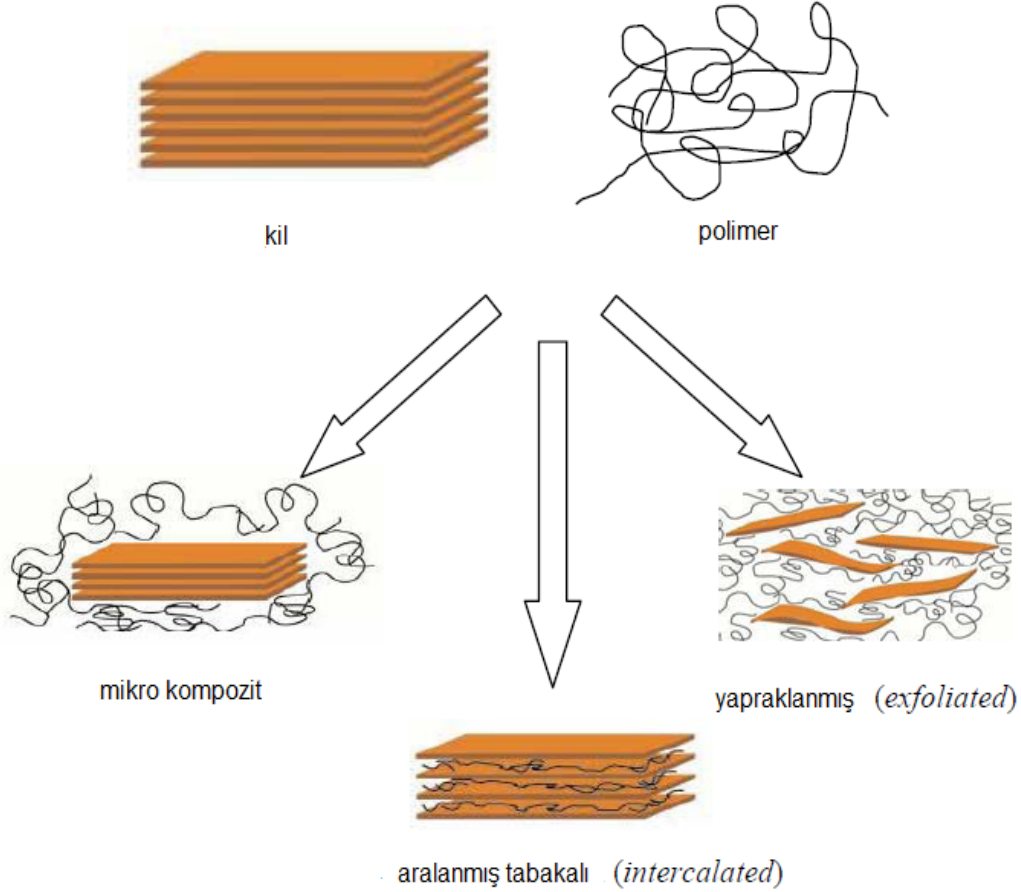


Şekil 2.8. Eriyik halde harmanlama yönteminin şematik gösterimi (Kornmann, 2000).

Eriyikte harmanlama yönteminin pratik ve ekonomik olmasına karşın ekstrüzyon gibi sürekli çalışan ticari plastik şekillendirme işlemlerinde genellikle malzemenin ekstruderde kalma zamanının kısa oluşu ve bu durumun etkin ve homojen bir kil-polimer karışımı oluşumu ve kil tabakalarının polimer yapı içinde tamamen dağılımını sınırlaması gibi sorunlar da mevcuttur (Durmuş, 2006).

2.7. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Çeşitleri

Polimer/tabakalı silikat nanokompozitler mikro yapılarına bağlı olarak üç gruba ayrılırlar. Bunlar; mikrokompzit yapılar, aralanmış tabakalı (intercalated) yapılar ve yapraklanmış (exfoliated) yapılarıdır (Ray ve Okamoto, 2003).



Şekil 2.9. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerde, kil dağılımına bağlı olarak gözlenen mikro yapı farklılıkları.

2.7.1. Mikrokompzit yapısı

Bu tip mikro yapı oluşumu, polimer ve kil arasındaki yüzey etkileşimlerinin en zayıf olduğu ve kil tabakalarının polimer içinde dağılımının en düşük oranda gerçekleştiği kompozit tipi için kullanılır. Bu malzemelerden gerçek bir nanokompzit olarak bahsetmek mümkün değildir (Qian ve Lan, 2003).

2.7.2. Aralanmış tabakalı (intercalated) yapı

Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı nanokompozitlerde gözlenen morfolojik yapı aralanmış tabaka yapısına sahip nanokompozittir. Bu tür nanokompozitlerin X-ışını kırınımı (XRD), küçük açılı X-ışını saçılması (SAXS), geniş açılı X-ışını saçılması (WAXS) gibi cihazlarda gerçekleştirilen yapısal analizlerinde düşük açılarda kil tabakalarının varlığını gösteren pikler gözlenmekte ve kil tabakaları arasındaki mesafe 2.0-4.0 nm olarak belirlenmektedir (Rodlert ve Plummer, 2003).

2.7.3. Yapraklanmış (exfoliated) yapı

Dağılmış tabakalı nanokompozit yapı, polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer faz içinde, düzenli yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdikleri durumdur. Aynı oranda kil içeren polimer/kil nanokompozit bileşimleri için, yapraklanmış polimer/kil nanokompozitlerin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler tabakalar arası nanokompozit yapıları olanlara göre daha fazladır. Bu sebeple yapraklanmış yapıları nanokompozitlerin elde edilmesi genellikle çoğu polimer/kil nanokompoziti için hedeflenen bir durumdur. XRD analiz yöntemlerinde kil tabakalarının düzenli yapısını belirten herhangi bir pik gözlenmez (Gu vd., 2004).

2.8. EVA/kil Nanokompozitleri

Polimerlerin çeşitli tipteki killer ile harmanlanarak nanokompozitlerinin hazırlanması ve bu malzemelerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Bu alanda yapılan çalışmalarda birçok polimer kullanılmıştır. Poli(etilen-vinil asetat) (EVA) kopolimeriyle yapılan çalışmalar da bunların başında gelmektedir.

Yapılan bir çalışmada farklı parçacık boyutlarına sahip iki farklı Na-MMT ve modifiye edici ajan kullanılarak eriyik harmanlama metoduyla EVA/kil nanokompozitleri hazırlanmıştır. Nanokompozitlerin yapıları XRD ve TEM ile analiz edilmiştir. Modifiye ajan ve Na-MMT'nin birlikte kullanılarak hazırlandığı örneklerden aralanmış tabakalı (intercalated) yapı elde edilirken, sadece Na-MMT'nin kullanılarak hazırlandığı örneklerden tabakalı yapıda fazla bir açılma

meydana gelmediği için mikrokompzit yapı elde edilmiştir. Bu örneklerin yapılan termal analizinde aralanmış tabakalı (intercalated) yapılarda daha fazla iyileşme elde edilirken, mikrokompzit yapılarda polimere yakın bir davranış sergilemişlerdir (Tang vd., 2002).

Bir başka çalışmada, farklı organokiller kullanılarak eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan EVA/organokil nanokompzitlerinin mekanik, termal ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığında XRD ve TEM analizlerine göre organokillerle hazırlanan örnekler aralanmış tabakalı (intercalated) ve yapraklanmış (exfoliated) yapı oluşturmuştur. Farklı modifiye killer kullanılması mekanik özellikler üzerinde belirgin bir iyileşme gösterirken, termal bozunmada meydana gelen gecikmede belirgin bir iyileşme göstermemiştir. Mekanik özelliklerdeki iyileşme kili modifiye etmede kullanılan modifiye edici ajandan kaynaklanırken, termal bozunmadaki gecikmenin kilin yapısından kaynaklandığı ifade edilmiştir (Peetterbrock vd., 2005).

Diğer bir çalışmada ise, kütlece farklı miktarda kil yüklemelerinde hazırlanan EVA/kil nanokompzitlerinin yapılan XRD ve TEM analizlerinde daha düşük miktarda kil yüklemelerinde tabakalı yapıda iyi açılmanın meydana geldiği ve yapraklanmış bir yapı olduğu gözlenmiştir. Kil yükleme miktarı arttıkça tabakalı yapının polimer matriks içerisinde iyi dağılmadığı ve bir araya yığılmaların meydana geldiği gözlenmiştir. Bu durum yapılan PALS (Positron Yok Olma Ömrü Spektroskopisi) çalışmalarıyla da kanıtlanmıştır. Yapıdaki boşlukların yarıçapları düşük miktarda kil yüklemelerinde azalırken, yüksek miktarda kil yüklemelerinde bir araya yığılmadan dolayı artmaktadır. Yapılan TGA ölçümlerinde tabakaların yapı içerisinde iyi dağıldığı nanokompzit örneklerinde polimerin daha geç bozunduğu gözlenmiştir (Muralidharan vd., 2008)

2.9. Nanokompzitlerin Karakterizasyon Yöntemleri

Nanokompzit oluşumunu ve tabakaların birbirinden tamamen ayrılıp ayrılmadığını analiz etmek için belirli karakterizasyon yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemlerden XRD (X-Işını Kırınımı) ve TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) en çok kullanılanlardır.

XRD ile silikat tabakalarının dağılımından gelen yansımaların yoğunluklarına göre tabakaların aralandığı ya da birbirinden tamamen ayrıldığı nanokompozitler belirlenebilir. Böylece nanokompozitin hangi tipte olduğu belirlenebilir (Ray ve Okamoto, 2003). Örneğin, tabakalanmış nanokompozitte tabaka genişlemesi sınırlıdır ve yeni bir temel mesafe söz konusudur. Yapraklanmış nanokompozitte ise killer polimer matriks içinde çok iyi dağıldıklarından killerin karakteristik pikleri kaybolur. Bu eksikliği tamamlamak için tabaka dağılımını, örneklerin TEM görüntüsü ile birlikte değerlendirmek gerekir. TEM ile nitel olarak yapısal karakterizasyon mümkündür (Nyugen ve Baird, 2006).

Morgan ve Gilman kil-polimer nanokompozitlerini hem XRD hem de TEM ile karakterize etmiş, bu iki yöntem birlikte kullanıldığında kompozitin tam olarak çeşidinin belirlenebildiğini göstermişlerdir. Kompozitin tabakalanmış ya da yapraklanmış olmasının dışında tabakalanma biçimi ya da düzenli veya düzensiz yapraklanmış olmasının belirlenebildiğini ancak XRD' nin tek başına kompoziti karakterize edemeyeceğini saptamışlardır (Morgan ve Gilman, 2003).

Ayrıca pozitron yok olma ömrü spektroskopisi (PALS) ile ağ yapı içindeki boşlukların büyüklükleri ve dağılımlarının incelenmesi mümkündür. Nanokompozitlerde eklenen kilin serbest hacimli boşlukların boyutu ve dağılımı üzerindeki etkisinin incelenmesi PALS' nin polimerlerdeki önemli uygulamalarından biridir (Misheva, 2008).

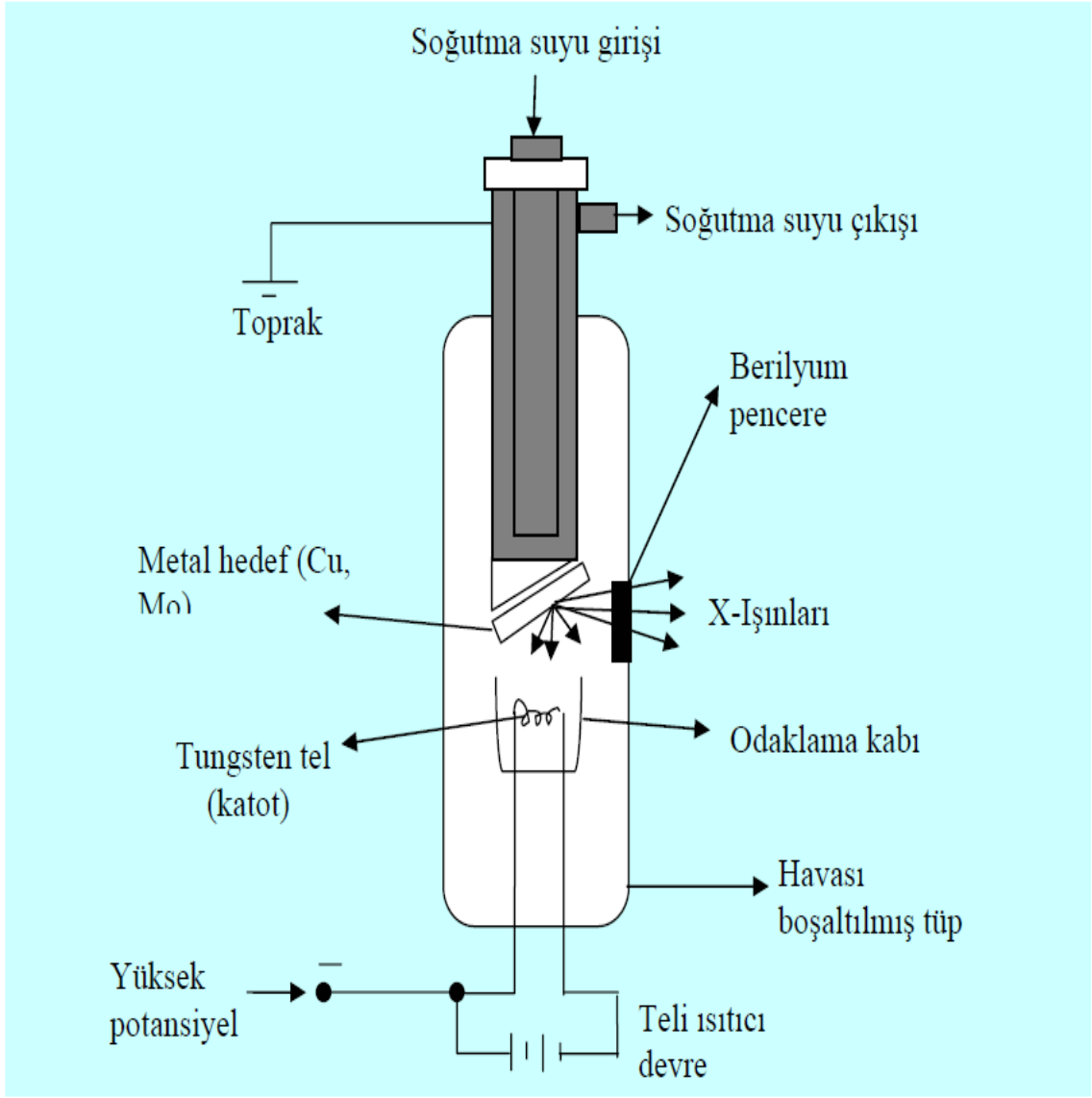
2.9.1. X-ışını kırınımı (XRD)

Kristallerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi bu yöntemle elde edilmektedir. Bundan dolayı x-ışınları kırınımı (XRD) kristalin bileşiklerin nitel olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışını kırınımı, aşırı miktarlardaki x-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir. XRD tekniği, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir. X-ışınının içinden geçtiği madde elektronları arasındaki etkileşme neticesinde saçılma oluşur. Eğer x-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılırsa, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık

x-ışınının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar olumlu ya da olumsuz girişim yaparlar. Bu durumda kırınım meydana gelir.

XRD çalışmalarında, dalga boyu sabit x-ışınları kullanılır. X-ışınları kaynağı olarak x-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalga boyu sabit x-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir tungsten filamandan ısı tahriki ile yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır (Şekil 2.10.).

Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anota (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anotun elektron kabuklarına girerler (Skoog, 1998). Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji, karakteristik x-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji, $E = hc/\lambda$ bağıntısıyla belirlenir. Burada; h: Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s), c: ışık hızı (3×10^8 m/s), λ ise x-ışınının dalga boyudur.



Şekil 2.10. Bir X-ışını tüpü.

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen x-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir. X-ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen x-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansması olayıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminde yansması olayından çok farklıdır. Kırınım olayında, gelen x-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen x-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini

söndürürler. Bunun sonucu olarak herhangi bir kırınım (difraksiyon) piki gözlenmez.

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınıma uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni oluşur. Difraksiyon deseni elde edebilmek için; x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen x-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir x-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, x-ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir. Kırınımın meydana gelişi şekil 2.11.(a)'da gösterilmektedir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de şekil 2.11.(b)'deki MBN yol farkının λ dalga boyuna veya λ' nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar şekil 2.11.(b)'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark;

$$MBN = MB + BN \quad 2.1$$

olarak yazılabilir. AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

$$\sin\theta = MB/d = BN/d \quad 2.2$$

$$MB = BN = d \sin\theta \quad 2.3$$

şeklinde yazılır.

Buradan, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

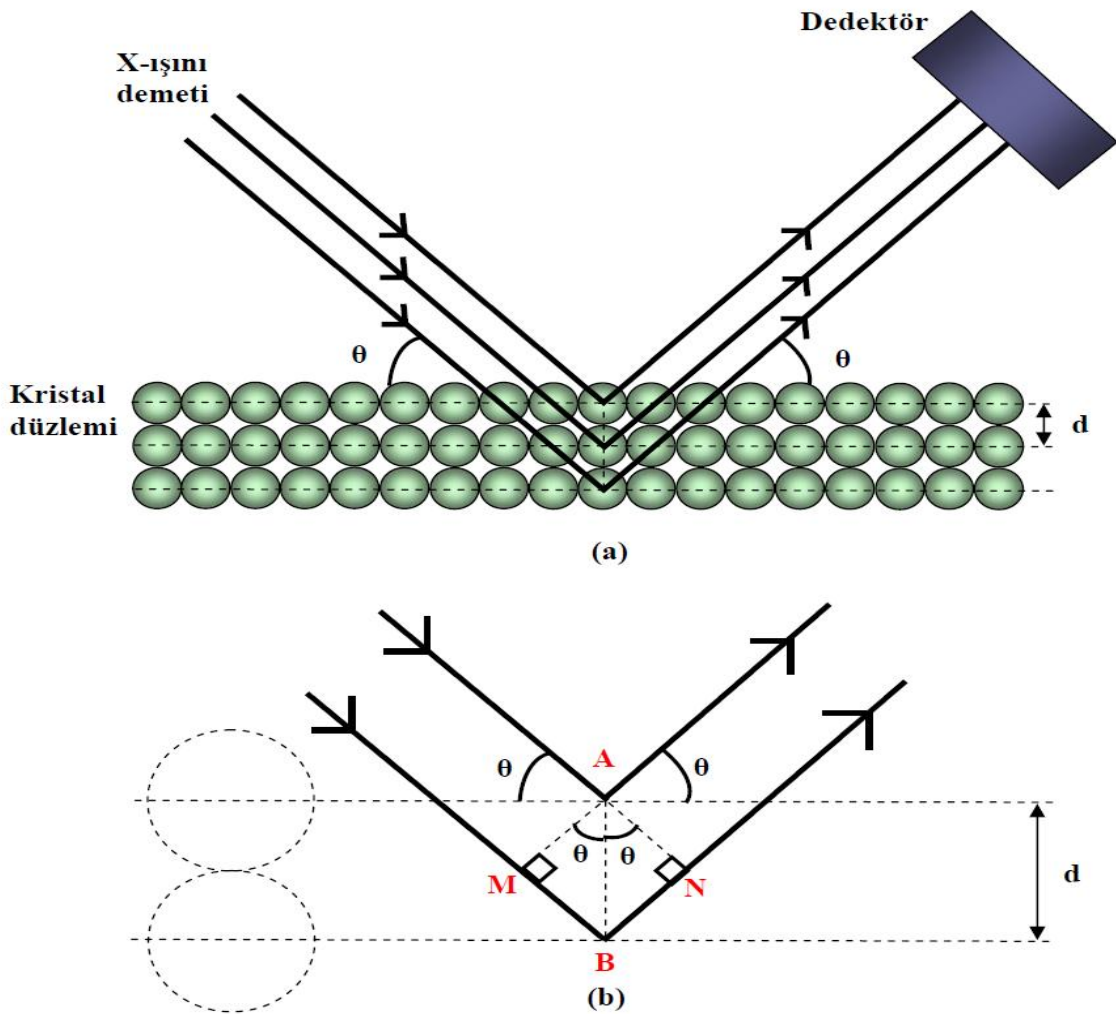
$$MB + BN = 2d \sin\theta \quad 2.4$$

olarak bulunur. Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının λ veya λ' nın tam katlarına eşit olması gerekir. Bu nedenle;

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

2.5

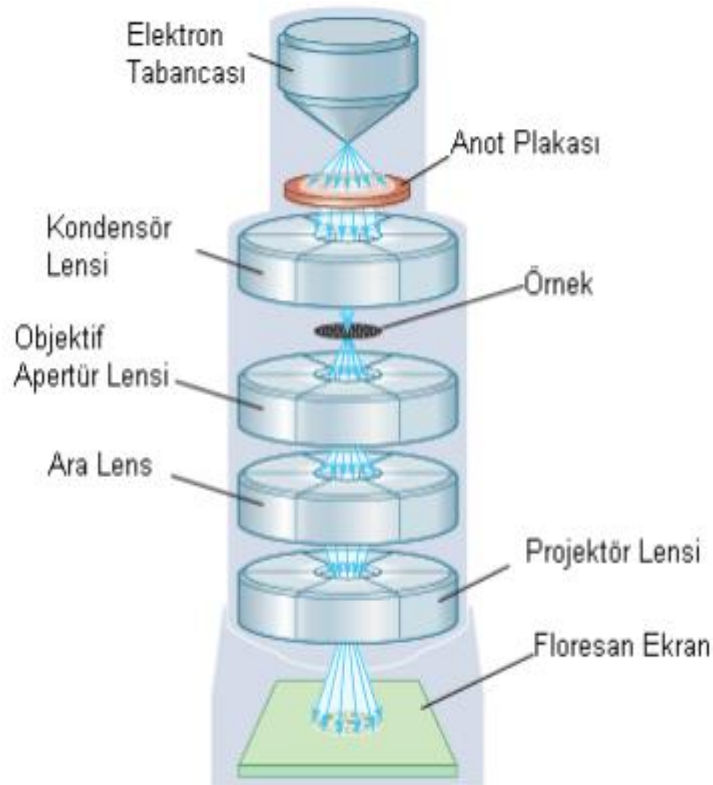
bağıntısı elde edilir. Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan x-ışınının dalga boyu) bilirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı x-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder.



Şekil 2.11. (a) Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi ve (b) Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi.

2.9.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

TEM üç bölümde incelenir. Birincisi vakum yapan bölümdür. Burada elektron ışınlarının elde edilebilmesi için 10^{-4} ile 10^{-5} torr arasında bulunan vakum elde edilmesi gerekmektedir. Bu bölüm hava emen döndürücü pompalardan oluşan rotasyon pompası ve serbest difüzyon olayından istifade ederek hazırlanmış olan difüzyon pompalarından oluşur. İkincisi ise optik silindir bölümüdür. Burada elektron ışınları ile görüntü elde edilir ancak bu bölüm vakum elde edildikten sonra çalıştırılabilir. Optik silindir bölümünde elektron ışını kaynağı, ışınları odaklama alanları, ışıklandırma ayar sistemi, diyafragmanlar sistemi, kesit taşıyıcısı manyetik bobin devreleri ve floresan görüntü ekranı bulunur. Üçüncü bölüm ise fotoğraf çekme bölümüdür. TEM' de floresan ekran üzerine net şekilde düşürülen görüntü floresan ekranın kaldırılmasıyla altta bulunan 7×7 cm' lik özel filmler üzerine düşer.



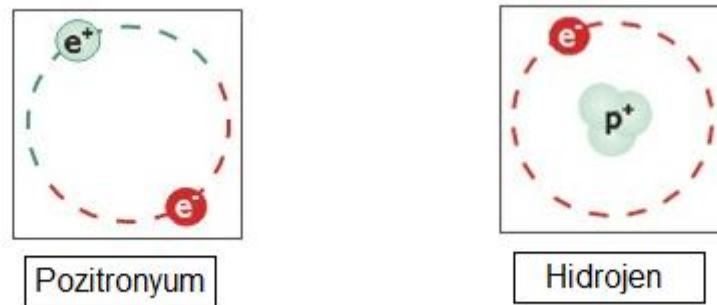
Şekil 2.12. TEM' in şematik gösterimi.

Bir optik sistemin ayırma gücü ne kadar fazla ise iki nokta arasında görülebilen uzaklık o kadar küçüktür. Bu da kullanılan ışığın dalga boyu uzunluğu (λ) ile doğru, objektif nümerik açıklığı ile ters orantılıdır. Objektifi nümerik açıklığı bir taraftan

apertür açısına, diğer taraftan kırılma indisine (n) bağlıdır. Daha küçük cisimlerin görülebilmesi için daha küçük dalga boyuna sahip ışınların kullanılması gerekmektedir. 1924'de Louis de Broglie hareket halindeki her cisme bir dalganın eşlik ettiğini teorik olarak ortaya koymuştur. Hızlandırılmış elektronlarla yapılan difraksiyon denemeleri, de Broglie' ye Nobel Ödülü kazandırarak bu teorinin doğruluğunu teyit etmiştir. TEM'in çalışması ışığın cam merceklerdeki sapma davranışının benzeri olan, elektron demetinin elektromanyetik alanlarda sapma ilkesine dayanır. Elektronlar vakum ortamında metalik bir filamanın (katot) yüksek derecede ısınmasıyla elde edilir. Bu elektronlar salıverildikten sonra katot ile anot arasında 60-100 kV ya da daha fazla potansiyel farkına sokulur. Anot merkezinde ufak bir delik olan metalik bir plakadır. Elektronlar katottan anoda doğru ivme kazanarak hızlanır. Bu hızlanmayla da 0,04 -0,05 Å dalga boyunda elektron ışınları elde edilir. Bu ışın demeti elektromanyetik mercekler tarafından saptırılır. Böylece kondansör mercek elektron demetini nesne düzlemine odaklar ve objektif mercek incelenen nesnenin bir görüntüsünü oluşturur. Bu görüntü yansıtıcı merceklerle daha da büyütülür ve son olarak floresan ekranda bir görüntü oluşturulur. İstenirse bu görüntü fotoğraf plakları üzerine aktarılır (Croft, 2006).

2.9.3. Pozitron yok olma ömrü spektroskopisi (PALS)

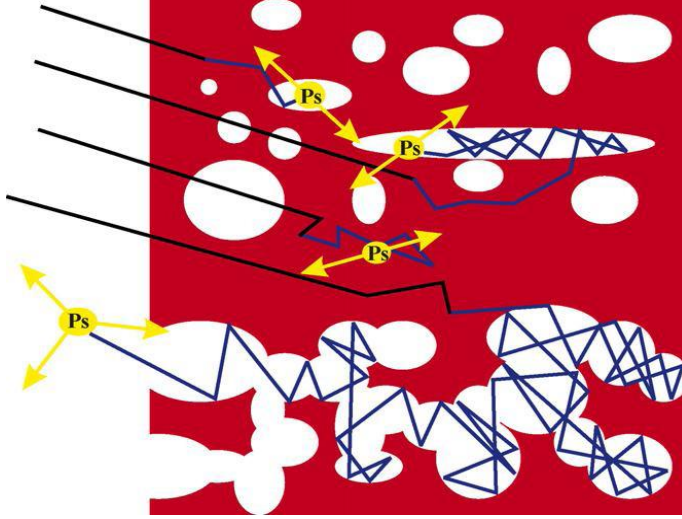
Pozitron elektronun anti parçacığı olan pozitif yüklü bir parçacıktır. Pozitronyum (Ps) bir pozitron ve bir elektronun bağlı halidir ve hidrojen atomu gibi düşünülebilir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Pozitronyum ve hidrojenin atom modelleri

Pozitronyum temel olarak paralel spinli orto-pozitronyum (o-Ps) (triplet hal) ve anti paralel spinli para-pozitronyum (singlet hal) olmak üzere iki halde oluşur (Akhiezer

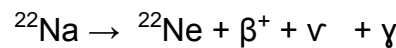
ve Berestetskii, 1965). Bunlardan orto-pozitronyum, madde ile etkileşir (Şekil 2.14). Orto-pozitronyum içindeki pozitron etkileştiği örnekteki atom ya da molekülün elektronu ile yok olabilir. Yok olma süresinin değişimine bakılarak madde içindeki boşlukların miktarı ve ortalama büyüklüğü hakkında bilgi edinilebilmektedir (Jean, 1995).



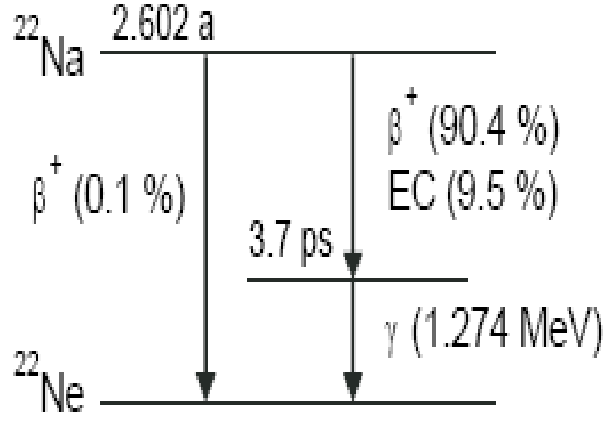
Şekil 2.14. o-Ps un madde ile etkileşmesi

o-Ps'un yaşam süresi ve şiddeti pozitronun yakın çevresindeki elektron yoğunluğuna oldukça duyarlı olduğundan yerleştiği serbest hacim boşluklarının ve bu boşlukların çeşitliliğinin tanımlanması için kullanılır. Polimerlerde 0.1 nm-10 µm arası boşluklar bu mantıktan yola çıkılarak incelenebilir (Jean, 1995).

Pozitronlar radyoaktif izotopların β^+ bozunmasıyla oluşur. Pozitron oluşumunda bazı avantajlara sahip olduğu için, ^{22}Na en çok kullanılan radyoizotoptur. Yarı ömrü 2.6 yıl olan izotopun makul fiyatı en önemli avantajlarından biridir. Biyolojik ömrü birkaç gün olduğu için olası bir kaza durumunda oluşabilecek zarar diğer izotoplara göre çok daha azdır. Diğer avantajı da % 90.4 gibi yüksek bir verimle pozitron oluşumu sağlamasıdır (Şekil 2.15.). Na izotopunun bozunma reaksiyonu aşağıdaki gibidir.

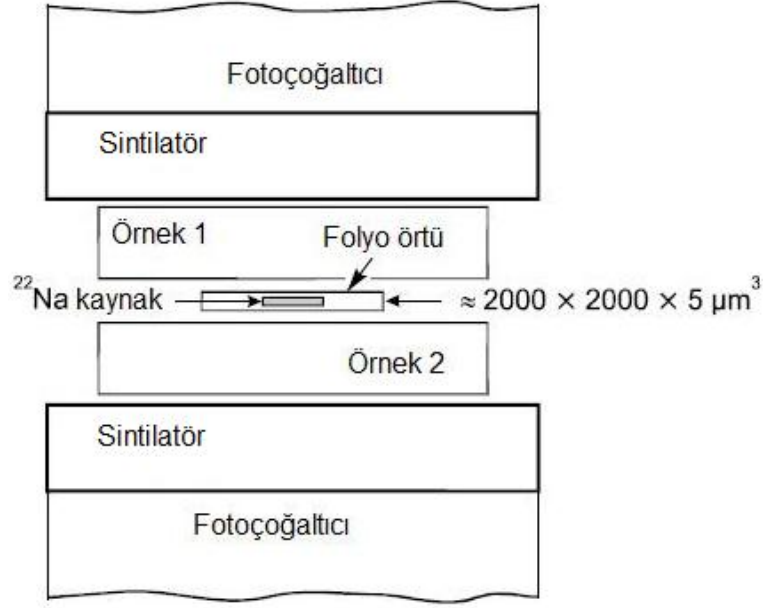


^{22}Na izotopuna ek olarak çok sık olmasa da ^{64}Cu , ^{58}Co gibi radyoizotopları da kullanılır. Yüksek enerjili fotonlardan elektron-pozitron çifti oluşturularak pozitronyum oluşumu için alternatif bir yöntemdir.



Şekil 2.15. ^{22}Na radyoizotopunun radyoaktif bozunma şeması. % 90.4 pozitron ve elektron nötrino emisyonu ile uyarılmış ^{22}Ne oluşur. Temel hal oluşumu 3.7 ps sonra 1.274 MeV'luk γ -ışınının salımı ile gerçekleşir. Daha düşük olasılıkla elektron yakalama işlemi ile temel halde Ne oluşumu da gerçekleşebilir.

Pozitronyum kaynakları genellikle bir sodyum tuzunun çözeltisinin bir metal ya da polimer folyo üzerinden buharlaştırılması ile hazırlanır. Genellikle folyo olarak kullanılan maddeler Al, Ni, milor ya da kaptondur. Pozitronların örnek hacim içinde tamamen sönümünü sağlamak için, kaynak iki eş örnek arasına yerleştirilir (Şekil 2.16.). Örnek çiftinde gerekli pozitron kesrinin sönümü için minimum kalınlıkta örnek kullanılır. Sintilatörler mümkün olduğunca örneğe yakın yerleştirilir. Pozitronların % 2 ya da % 15 oranındaki küçük bir kısmı kaynakta sönümlenir. Veri değerlendirilmesinde kaynakta sönümlenen pozitron miktarı dikkatlice hesaplanıp, çıkartılmalıdır.



Şekil 2.16. Örnek-kaynak sandviç düzenlemesi.

2.9.3.1. Polimerlerin pozitron çalışmaları

Pozitron çalışmaları, serbest hacimli boşlukların ölçümlerinde kullanılabildiği için amorf ve yarı-kristalin polimerlerin incelenmesinde kullanılan oldukça ilginç bir yöntemdir (Buttafava, 2005; Djourellov, 2007). Pozitron yok olma ömrü spektroskopisi yapı içindeki ya da yüzeyindeki nanometre boyutundaki boşlukların boyutu ve boyut dağılımı hakkında bilgi verir. Ayrıca sonuçlar makroskopik hacim değerleriyle birleştirildiğinde serbest hacim kesri ve boşluk yoğunluğu sayısı elde edilebilir.

Moleküler katılar ve sıvılarda radyoaktif kaynaklardan alınan pozitronların bir kesri pozitronyuma dönüşür. Bu pozitronyumlar 1:3 oranda oluşum olasılığı ile para-Ps ve orto-Ps halden sönmülenirler. Amorf polimerlerin pozitron yaşam ömrü spektrumlarının p-Ps'lerin ($\tau_1 = 125 - 180$ ps), serbest pozitronların ($\tau_2 = 300 - 400$ ps) ve o-Ps'lerin ($\tau_3 = 1 - 10$ ns) sönmüne karşılık gelen üç tane üstel bileşeni vardır.

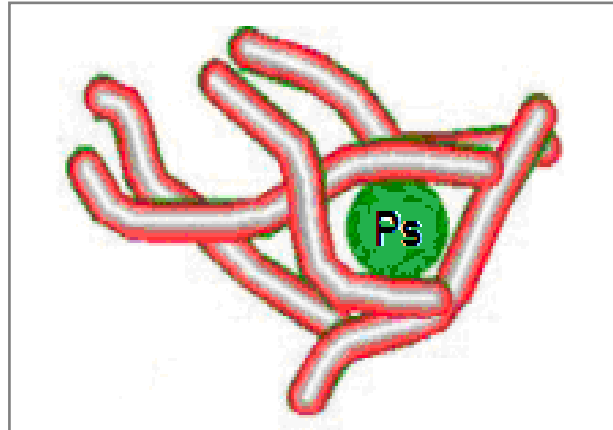
Pozitronyum, amorf polimerlerin serbest hacimlerinde oluşturulur. Eğer bu boşluklar dışında başka bir yerde oluşursa ortalama ~ 1 nm kadar difüzlendikten sonra yine bu tarz boşluklarda hapsedilir (Şekil 2.17.). o-Ps'un bir elektronla çarpışması sonucunda yaşam ömrü τ_3 , vakumdaki değeri olan 142 ns'den

(kendiliğinden sönüm) daha düşük ns' ye aralığına düşer (kopma sönümü). Daha küçük boşluklarda daha yüksek çarpışma frekansları ve daha kısa o-Ps ömrü görülür.

o-Ps'un yaşam süresi, τ_{o-Ps} yapı içindeki serbest hacimli boşlukların boyutu ile orantılıyken o-Ps'un yaşam süresinin şiddeti I_{o-Ps} , serbest hacim yoğunluğu hakkında bilgi içerir (Jean, 1990). Serbest hacimli boşlukların ortalama yarıçapı (R), Tao (1972) ve Eldrup (1981) tarafından kuantum mekanik teorisi ile geliştirilen Eşitlik 2.6. ile hesaplanabilir.

$$\tau_{o-Ps} = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) \right]^{-1} \quad 2.6$$

Bu eşitlikte τ_{o-Ps} , o-Ps'un yaşam süresi (ns); R, serbest hacimli boşlukların ortalama yarıçapı (nm); ΔR , Ps dalga fonksiyonunun girdiği çevresel derinliğini gösteren bir sabittir ($\Delta R=0,1656$ nm). MELT ve LT gibi programlar kullanılarak pozitron sönüm eğrisinin bileşenlerine ayrılmasıyla p-Ps'un, serbest pozitronların ve o-Ps'un yaşam ömürleri belirlenir. o-Ps yaşam ömrü τ_{o-Ps} , ağ yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçaplarının hesaplanmasında kullanılır.



Şekil 2.17. Amorf polimerin serbest hacmi içinde Ps yerleşmesi.

o-Ps yaşam ömrünün hesaplanması ile polimerlerin fonksiyonel grupları, camsı geçiş sıcaklığı ve camsı katılarda gaz geçirgenliği gibi özelliklerin belirlenmesini de

mümkün kılar (Brandt, 1960; Tao, 1972; Eldrup, 1981; Dlubek, 2002; Cangialosi, 2004; Akiyama, 2007; Pintye-Ho' di, 2007).

Durulma süreci ağ yapı içindeki açık hacimli boşlukların büyüklüklerini ve yoğunluklarını etkileyen moleküler hareketler olarak düşünülebilir. PALS deneylerinin yapısal değişiklikten kaynaklanan bu tarz boşlukların belirlenmesinde son derece duyarlı oldukları kanıtlanmıştır (Uedono, 1997; He, 2002; Suzuki, 2003). Bu tür çalışmalarda polimerik yapının farklı dış etkilere karşı durulma ve geçiş sıcaklıklarının takip edilmesi amaçlanmıştır.

Hidrokarbon polimerlerinin bozunması genellikle oksidasyonla birlikte gerçekleşir. Oluşan karbonil gruplarının yoğunlukları PALS yöntemleri ile belirlenebilir (Djourelou, 2004).

Bunlara ek olarak PALS deneyleri çeşitli harmanlanmış polimerlerin (blend) yüksek enerjili parçacıklarla ışınlanmasından sonra bileşimlerinin ve bozunma türünün tayininde kullanılmaktadır (Misheva ve Kresteva, 2000).

Killerle hazırlanan polimer/kil nanokompozitleri, kil polimer yapı içinde homojen olarak dağılırsa homopolimerlere göre daha iyi mekanik ve boyutsal özellikler gösterir. Polimerlerde mekanik ve termal özellikler ile serbest hacimli boşluklar arasında doğrudan bir ilişki vardır (Jean, 1995). Nanokompozitlerde eklenen kilin serbest hacimli boşlukların boyutu ve dağılımı üzerindeki etkisi PALS deneyleri ile tayin edilmesi PALS'nin polimerlerdeki önemli uygulamalarından biridir (Misheva, 2008).

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Polimer matriks olarak kütlece %18 vinil asetat içeren poli(etilen-vinil asetat) (EVA 18) (Innospec Active Chemical) kopolimerinin kullanıldığı nanokompozitlerde takviye malzemesi olarak Na-montmorillonit (Aldrich) kullanılmıştır. Bu kili modifiye etmek için [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür (Aldrich) kullanılmıştır. Bu kile ek olarak karşılaştırma amacı ile modifiye kil olarak dimetil dialkil (C14-C18) amin ile modifiye edilmiş I44 P nanokil (Aldrich) ve 3-aminopropiltrietoksisilan ve oktadesilamin ile modifiye edilmiş I31 PS nanokil (Aldrich) kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan maddeler ve kimyasallar Çizelge 3.1 de verilmiştir.

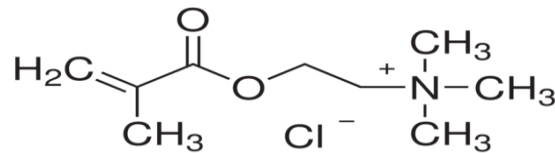
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan maddeler ve kimyasallar.

Bileşimin Adı	Bileşimin içeriği	Eriyik Akış İndeksi (g/10 dak.)
EVA 18 (Innospec Active Chemical)	Kütlece %18 vinil asetat Yoğunluk: 0,939 g/cm ³	(2,16 kg/190°C) 12,215± 0,045
[2-(Metakriolioksi)etil]- trimetil amonyum klorür	Formülü: C ₉ H ₁₈ ClNO ₂ Molekül ağırlığı: 207,70 g/mol Yoğunluk: 1,105 g/cm ³ Konsantrasyon: ağırlıkça %80	
Montmorillonit/Nanomer PGV (Aldrich)	Formülü: H ₂ Al ₂ O ₆ Si Molekül ağırlığı: 180,1 g/mol pH: 6,0-9,0 Yoğunluk: 2,400 g/cm ³	
Montmorillonit/Nanomer I31 PS (Aldrich)	Ağırlıkça %0,5-5 3-aminopropiltrietoksisilan, % 15-35 Oktadesilamin	
Montmorillonit/Nanomer I44 P (Aldrich)	Ağırlıkça %35-45 dimetil dialkil (C14-C18) amin	

3.2. Montmorillonitin modifikasyonu

Yapılan çalışmalara bakıldığında kil ile polimer arasındaki uyum ne kadar iyi olursa mekanik ve termal özelliklerdeki iyileşmenin de o kadar iyi olduğu görülmektedir. Bu sebepten dolayı killer modifiye edilerek polimerlerle olan uyumları arttırılmaktadır. Killer tabakalı yapıya sahiptirler ve tabakalar arasında Na⁺, K⁺ gibi değişebilir katyonlar bulunmaktadır. Bunun için alkil amonyum katyonları içeren yüzey aktif maddeleri kullanılarak iyon değişim tepkimeleri gerçekleştirilir ve hidrofilik silikat yüzeyi organofilik hale getirilir. Böylece kilin polimerle olan uyumu artmaktadır (Ray ve Okamoto, 2003).

Bu çalışmada ise saf montmorillonitin (MMT) modifikasyon işleminde alkil amonyum tuzları yerine Şekil 3.1'de gösterildiği gibi yüklü bir monomer olan [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür kullanılmıştır. Yüklü monomer su varlığında kil ile etkileştirilerek iyon değiştirme tepkimesinin gerçekleşmesi için 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım ⁶⁰Co-γ kaynağı ile 10, 20 ve 30 kGy ışınlanarak polimerizasyon sonrasında kilin modifikasyonu sağlanmıştır. Kil içerisinde oluşan polimerin tamamı tabakalar arasında oluşmadığından tabaka dışında kalan polimerleri uzaklaştırmak için modifiye edilen kil örnekleri bir süre çözücüde bekletilmiştir. Böylece tabakalar dışında kalan polimerler mümkün olduğunca uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Daha sonra süzme işlemi gerçekleştirilmiş ve örnekler kurutulduktan sonra öğütülmüştür. Bu işlemlerin sonucunda polimerleşmenin gerçekleştiğini gözlemek için FTIR-ATR ölçümleri alınmıştır (Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR Spectrometer). Bunun yanı sıra tabakalar arasında açılma olup olmadığını anlamak için XRD analizleri yapılmıştır (Rigaku D/Max-2200/PC XRD Cihazı).



Şekil 3.1. [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorürün yapısı.

3.3. Yöntem

3.3.1. Polimer/kil ikili karışımlarının hazırlanması

Poli(etilen-vinil asetat) (EVA 18) granülleri kullanarak polimer/kil ikili karışımları tork reometre cihazı kullanılarak kütlece farklı oranlarda (%1, 3, 5) kil ile karıştırılmıştır (Thermo Scientific Measuring Mixer and Extruder System, Haake PolyLab OS). Her örnek 140 °C sıcaklıkta, 100 rpm hızında, 20 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımların listesi Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Hazırlanan ikili karışımların içeriği.

EVA 18 (%)	Montmorillonit (%)	I31 PS (%)	I44 P (%)	10 kGy (%)	20 kGy (%)	30 kGy (%)
100						
99	1					
97	3					
95	5					
99		1				
97		3				
95		5				
99			1			
97			3			
95			5			
99				1		
97				3		
95				5		
99					1	
97					3	
95					5	
99						1
97						3
95						5

Hazırlanan karışımlardan çekme-uzama test ölçümleri yapmak amacıyla filmler oluşturulmuştur. Örnekler Brabender marka, polystat 200 T model ısıtıcı tablanın iki plakası arasında 3 dakika süre ile 150°C de 100 bar basınç uygulanarak film haline getirilmiştir.

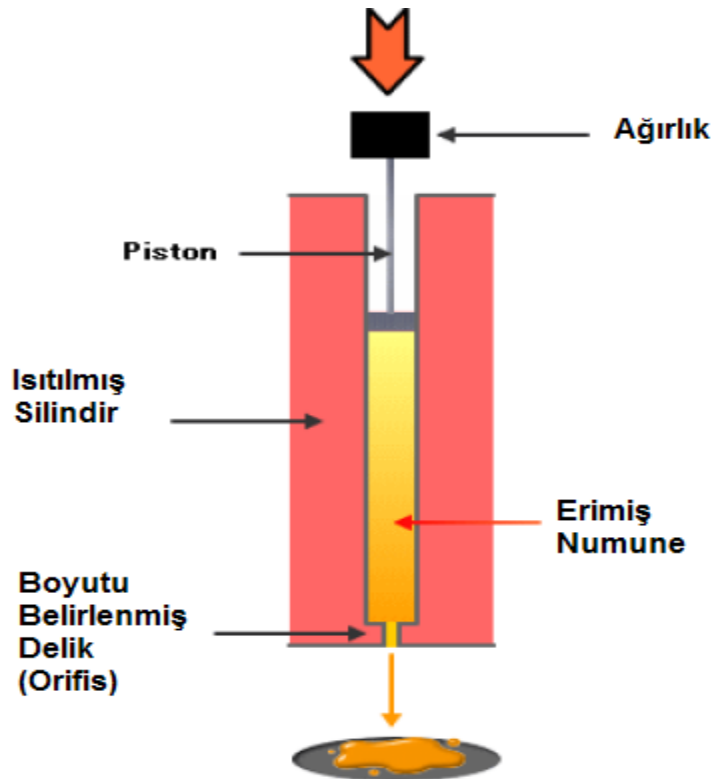
Film haline getirilen örnekler ASTM D638 standardına göre uygun olarak kemik şeklinde kesilerek çekme-uzama testleri için kullanılmıştır.

3.4. Deneysel Ölçümler

3.4.1. Eriyik akış indeksi ölçümleri

Eriyik akış indeksinde, belirtilen sıcaklık altında belli bir ağırlıkla basınç uygulanarak özel çap ve uzunlukta kapiler bir tüp boyunca 10 dakikada geçirilen polimerin ağırlığı ölçülür. Karakterizasyon esnasında, eriyik akış indeksi aletinin sıcaklığı, polimerin akmasını sağlayacak bir değere ayarlanır. Polimer numunesi, numune haznesi içerisinde ısıtılır ve sonra pistonda belli ağırlıkta bir yük kullanılarak standart bir kalıp boyunca ekstrude edilir (Şekil 3.2). Cihaz tarafından 30 mm boyunca, her saniye veri alınmış ve her 3 mm de bir bu verilerin ortalaması alınarak toplam 10 verinin ortalaması g polimer/10 dak. birimi ile sonuç olarak verilmiştir (Ceast Modular Melt Flow, İtalya).

Eriyik akış indeksi bulunurken farklı ağırlıklar kullanılmaktadır. Bunlar; 2.16 kg, 5 kg, 21.6 kg'dır. Bu çalışmada kullanılan ağırlık ise 2.16 kg'dır. Örneklerin 190 °C'de 2.16 kg ağırlık altında eriyik akış indeksleri bulunmuştur.



Şekil 3.2. Eriyik akış indeksi akış şeması.

3.4.2. Spektroskopik ölçümler

Işınlanma sonucu tabakalar arasında polimerleşme olup olmadığını anlamak için Thermo Electron Nicolet iS10 Diamond ATR spektroskopisi kullanılmıştır. Her bir spektrum $4000-650 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, 4 cm^{-1} ayırıcılıkta, 32 sayım yapılarak elde edilmiştir.

3.4.3. Çekme-uzama deneyleri

Karışımlardan elde edilen filmler kemik şeklinde kesilerek (Cutting Press ZCP020, Zwick) çekme-uzama deneylerinde (Zwick Z010 Universal) kullanılmıştır. Çekme deneylerinde örnekler ASTM D638 standardı gereği 18 mm uzunluğunda, 2 mm eninde, yaklaşık olarak 0,6 mm kalınlığında hazırlanarak iki ucundan tutturularak 50 mm/dak. hız ile çekilmişlerdir.

Farklı bileşimlerdeki her bir kompozitten 5 örnek test edilerek, ortalama değerler ve sapma aralıklarına göre sonuçlar alınmıştır. Mekanik test sonuçlarına göre değişik özellikteki karışımların mekanik özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir.

3.4.4. Dinamik mekanik analiz (DMA) ölçümleri

Hazırlanan polimer/kil nanokompozit örneklerinin DMA (TA Instruments Q800 DMA) ölçümleri Uluslararası Nanoteknoloji Merkezi'nde (UNAM) yapılmıştır. Örnekler $12 \times 3,80 \times 0,55$ mm boyutlarında kesilmiş, 1 Hz frekansta, sıvı azot varlığında $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dak.}$ hız ile ısıtılarak farklı modifiye kil katkılarının polimerin camsı geçiş sıcaklığına olan etkisi incelenmiştir.

3.4.5. Termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri

Hazırlanan polimer/kil nanokompozit örneklerinin TGA (Perkin Elmer Pyris1 TGA) analizleri yapılmıştır. Örnekler yaklaşık 10 mg ağırlığında tartılmış olup azot gazı atmosferinde $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye $10^\circ\text{C}/\text{dak.}$ hız ile ısıtılarak polimere değişik oranlardaki kil katkısının polimerin bozunma sıcaklıklarını nasıl etkilediği incelenmiştir.

3.4.6. X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri

Toz halindeki kil örnekleri ve film halindeki nanokompozit örneklerinin XRD ölçümleri Hacettepe Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği'nde, XRD laboratuvarında

yapılmıştır. Cihaz; Rigaku D/Max-2200/PC XRD Cihazı, tarama aralığı $2 < 2\theta < 40$, 200 VAC, 3 phase, 50/60 Hz güç kapasitesine sahip Cu kaynaklı (40kV, 40 mA) X ışını tüpü ve ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna (Thermo NESLAB, M 100) sahiptir. X-ışını kırınımı cihazı ile dalga boyu $\lambda = 0,15406$ nm olan $\text{CuK}\alpha$ ışınlarının birinci mertebeden ($n=1$) kırınım açıları ölçülerek XRD desenleri belirlenerek her pike karşılık gelen düzlemler arası $d_{\text{aralık}}$, XRD desenlerindeki piklerden θ açıları alınarak Bragg tarafından türetilen $2d \sin\theta = n \lambda$ şeklindeki bağıntı kullanılarak hesaplanmıştır.

3.4.7. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ölçümleri

Nanokompozit örneklerinin morfolojileri ve kil dağılımı, Tecnai G2 F30 model Geçirimli Elektron Mikroskobu (çalışma voltajı 300 kV) ile Uluslararası Nanoteknoloji Merkezi'nde (UNAM) analiz edilmiştir. Örnekler elmas bıçaklı bir mikrotom (Leica Microsystems, Model EMUC6 + EMFC6) ile sıvı azot içinde çok ince kesitler (<200 nm) halinde kesilerek, mikroskop altında görüntülenmiştir.

3.4.8. Pozitron yok olma ömrü (PAL) spektroskopisi

Pozitron yaşam ömrü deneyleri (Ortec) için, 0.3-0.5 MBq aktiviteye sahip $^{22}\text{NaCl}$ çözeltisi kapton üzerine emdirilip, kurutulduktan sonra aynı boyutlarda kapton ile üzeri kapatılmıştır. Kapton epoksi reçine ile kenarlarından yapıştırılmıştır. PAL deneyleri sırasında örnek analizi için sandviç düzenlemesi (örnek-kaynak-örnek) kullanılmıştır. PAL deneyleri, 312 ps zaman ayırıcılığına sahip alışılmış hızlı-hızlı eş zamanlı oluşum (fast-fast coincidence) sistemi kullanılarak yapılmıştır.

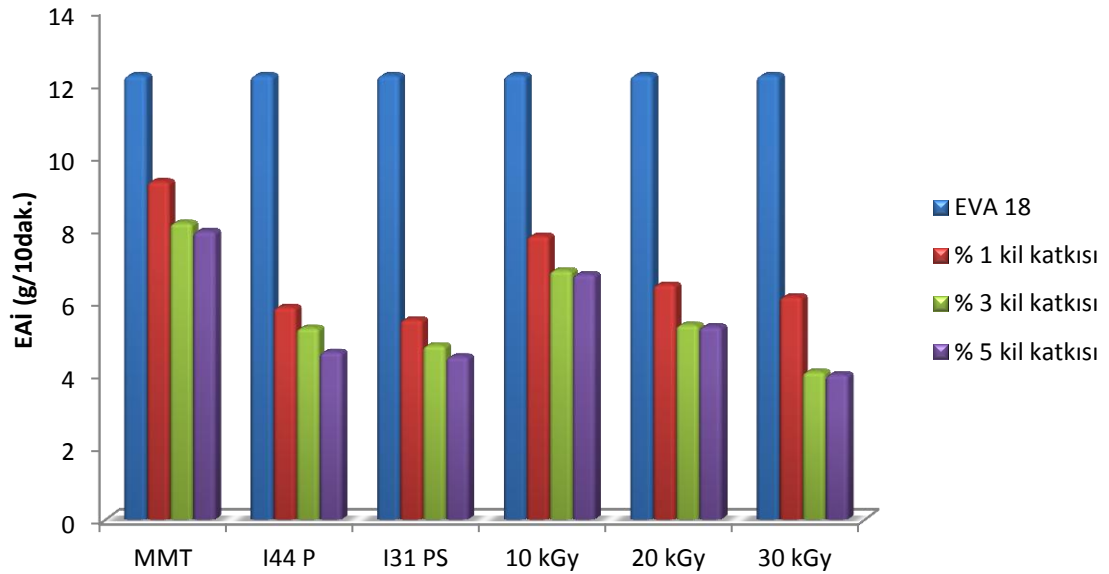
PAL deneyleri için Şekil 2.16'da görülen sandviç düzenlemesi hazırlanarak PAL spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen deneysel spektrumlar LT9 programı ile çözümlenmiştir.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1. Eriyik Akış İndeksi Ölçümleri

Polimere kil yüklemesi yapılarak hazırlanan polimer/kil karışımlarının eriyik akış indekslerinin, polimerin eriyik akış indeksine göre azaldığı görülmektedir. Eriyik akış indeksindeki azalma, vizkositenin artması anlamına gelmektedir. Şekil 4.1.'de farklı killerle hazırlanan kütlece % 1, 3, 5 kil katkılı karışımların eriyik akış indeksleri görülmektedir. Yapıya eklenen kil, polimer zincirlerinin hareketliliğini kısıtladığı için karışımların eriyik akış indekslerinde azalmaya neden olmaktadır (Kacı, 2012). Polimere eklenen kil katkılarının miktarını arttırdığımız zaman karışımların eriyik akış indeksi değerlerindeki azalmanın devam ettiği görülmektedir. Yüklenen kil miktarı arttıkça polimerin zincir hareketliliği ve buna bağlı olarak da eriyik akış indeksi azalmaktadır.

Şekil 4.1. incelendiğinde modifiye killer ile hazırlanan kompozit örneklerin eriyik akış indeksi değerlerinin, Na-MMT ile hazırlanan kompozit örneklerinin eriyik akış indeksi değerlerine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Modifiye killerle hazırlanan kompozit örneklerin polimerle olan etkileşimi daha fazladır. Bu durumda polimerin zincir hareketliliği daha fazla kısıtlandığı için eriyik akış indekslerinde daha fazla azalmaya neden olmaktadır.

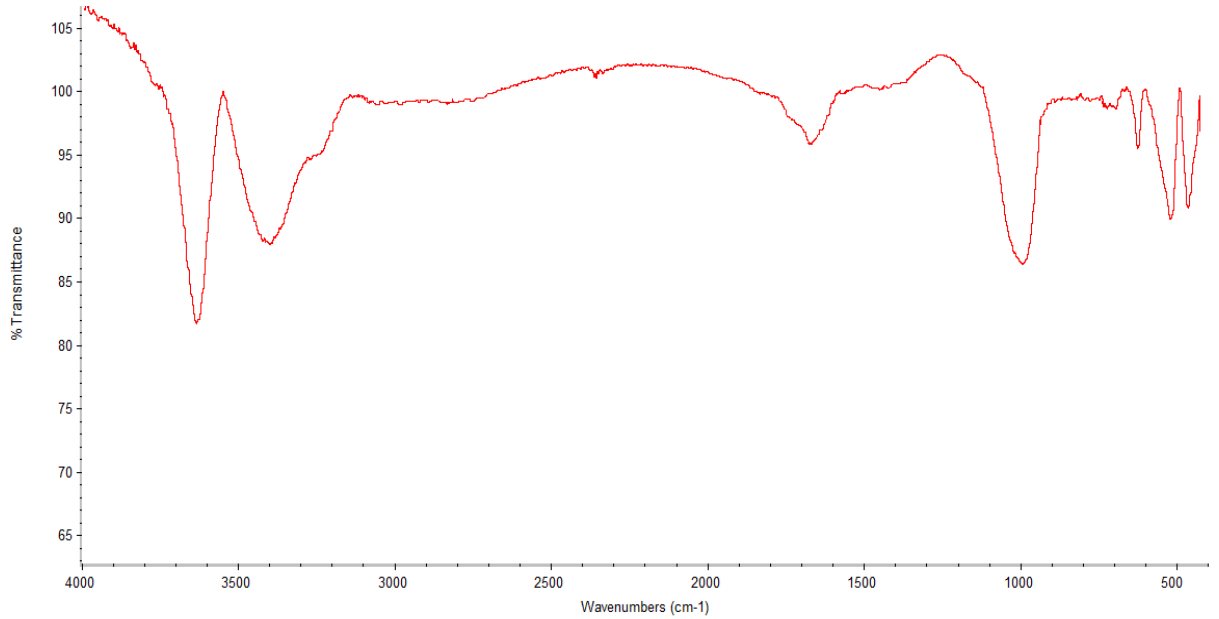


Şekil 4.1. EVA 18 kopolimerinin Na-MMT ve farklı modifiye killer kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin Eriyik Akış İndeksi değerlerinin kütlece % 1, % 3 ve % 5 kil katkısı ile değişimi.

4.2. Spektroskopik Ölçümler

Na-MMT ve hazırlanan nanokompozit örneklerinin yapı analizi ve ışınlama sonucu tabakalar arasında polimer olup olmadığını anlamak için ATR-FTIR kullanılmıştır.

Şekil 4.2.'deki Na-MMT'nin FTIR spektrumunda gözlenen titreşim bantları incelenecek olursa; 3627 cm^{-1} 'de gözlenen pik Na-MMT'nin kristal örgüsündeki –OH grubunun gerilme titreşimini göstermektedir. Bu pik smektitler grubuna dahil killer için oktahedral tabakadaki Al'un tipik Al-Al-OH gerilme titreşimini gösterir (Hahn ve Hillmyer, 2003). 3458 cm^{-1} 'de gözlenen daha yayvan bant ise kilde adsorplanmış suyun H–OH gerilme titreşim bandıdır. 1649 cm^{-1} 'deki pik ise H-OH eğilme titreşim bandına karşılık gelmektedir. 1045 cm^{-1} , 527 cm^{-1} ve 469 cm^{-1} 'de gözlenen pikler killerin karakteristik pikleri olup sırası ile Si-O gerilme, Si-O-Al eğilme ve Si-O-Si eğilme titreşim bantlarına karşılık gelmektedir (Tunç ve Duman, 2008).



Şekil 4.2. Na-MMT'nin FTIR spektrumu.

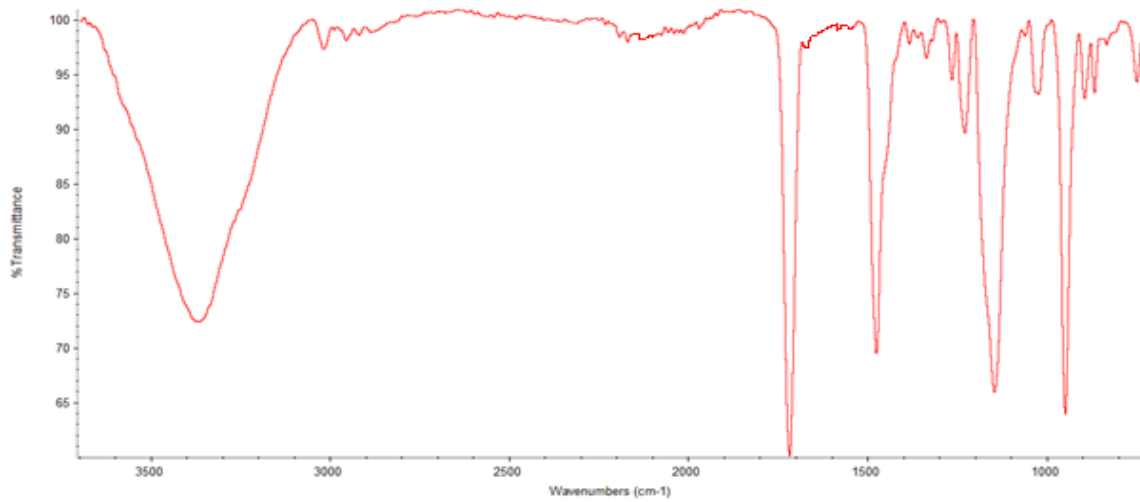
Şekil 4.4.'deki spektrumlar kil ile yüklü monomerin birlikte ışınlanarak elde edilen polimerlerden Na-MMT'ye ait olan spektrumun çıkarılmasıyla elde edilen fark spektrumlarıdır. Bu spektrumlara bakılacak olursa pik şiddetlerinin doz miktarı arttıkça arttığı görülmektedir. Pik şiddetlerinin artması tabakalar arasında oluşan polimer miktarının arttığını göstermektedir. Ayrıca bu durum gravimetrik olarak da incelenmiştir. Yapılan tartım işlemleri sonucunda 10, 20, 30 kGy ışınlama

sonrasında 30 g kil içinde sırasıyla 7,2 g, 7,7 g ve 8,1 g polimer oluşmuştur. Çizelge 4.1. incelendiğinde kil içerisinde oluşan polimer miktarları ve kütlece % bulunma oranları görülmektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde doz miktarı arttıkça polimer miktarının arttığı görülmektedir. FTIR spektrumlarında 3100-3600 cm^{-1} de gözlenen pik yapıdaki adsorplanmış nemden kaynaklanan -OH gerilme titreşim bandıdır. 2800-3000 cm^{-1} 'de gözlenen pikler yapıdaki -CH₂ gruplarının simetrik ve asimetric gerilme titreşim bantlarına karşılık gelmektedir. 1720 cm^{-1} 'de gözlenen pik yapıdaki -C=O grubundan kaynaklı gerilme titreşim bandıdır. 1478 cm^{-1} 'de gözlenen pik -CH₂ bükülme, 900-1300 cm^{-1} arasında gözlenen pikler ise yapıdaki -CO simetrik ve asimetric gerilme titreşim bantlarına karşılık gelmektedir.

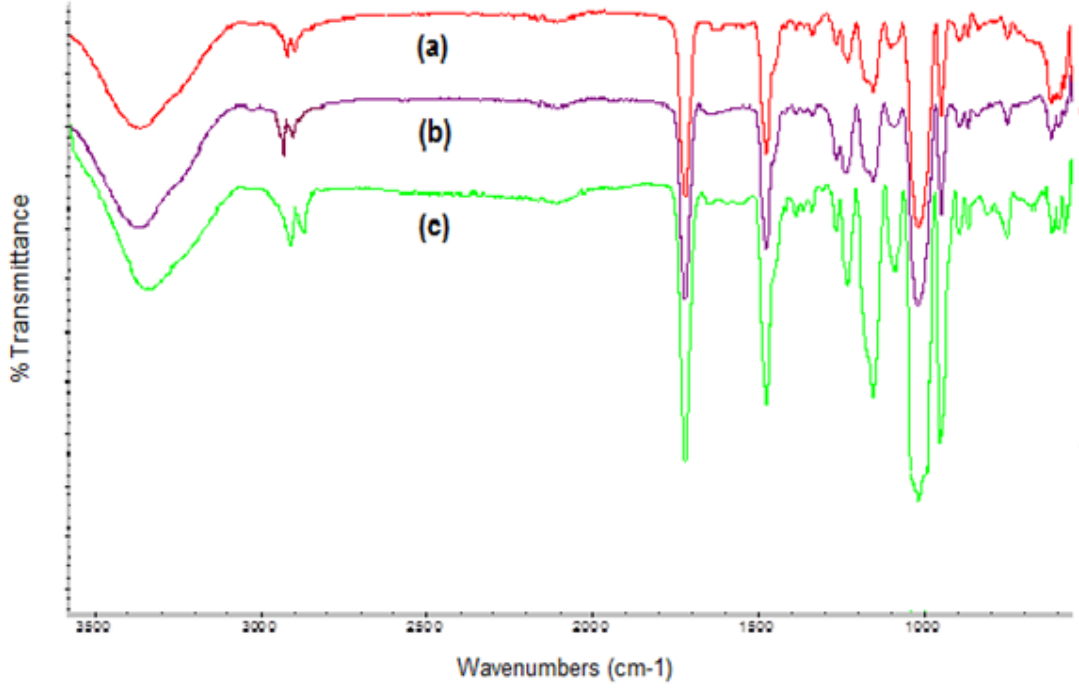
Çizelge 4.1. Kil içerisinde oluşan polimerin miktarları ve kütlece % oranları.

	10 kGy	20 kGy	30 kGy
(g)	7,2	7,7	8,1
(%)	24	26	27

Şekil 4.3. ise sadece polimere ait olan FTIR spektrumudur. Şekil 4.4.'deki spektrumlarla karşılaştırıldığında piklerin örtüştüğü gözlenmektedir. Böylece Şekil 4.4.'deki spektrumlara bakarak elde etmek istediğimiz polimeri tabakalar arasında sentezlediğimizi söyleyebiliriz.



Şekil 4.3. [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorürün polimer halinin FTIR spektrumu.

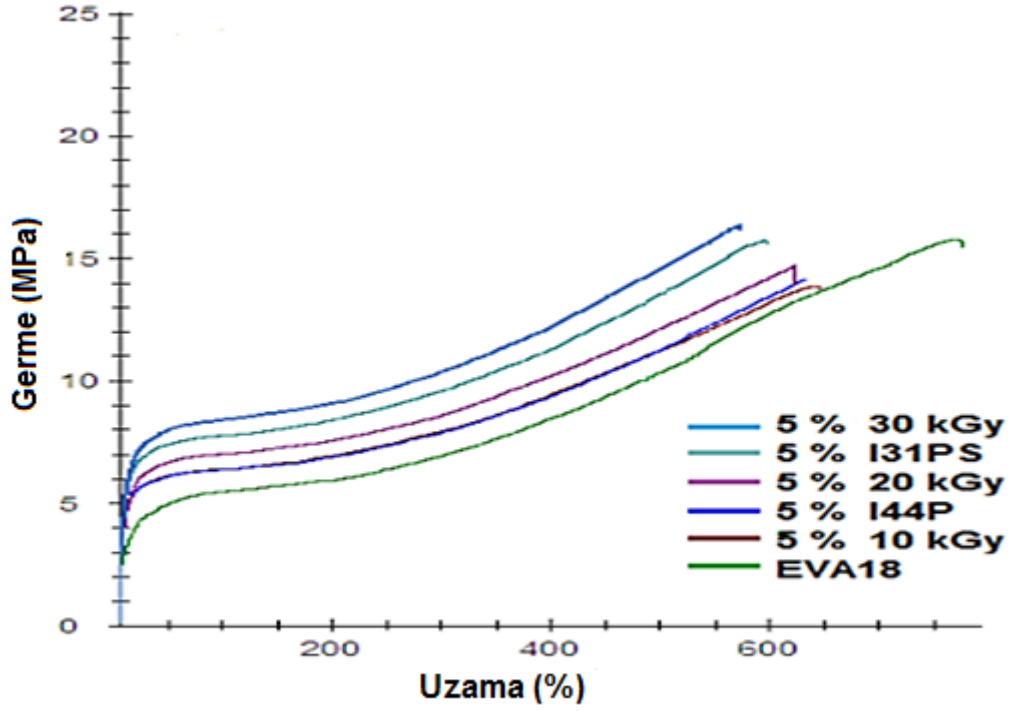


Şekil 4.4. (a) 10 kGy (b) 20 kGy (c) 30 kGy ışınlanarak kil içinde elde edilen polimerin fark spektrumları.

4.3. Çekme-Uzama Deneyleri

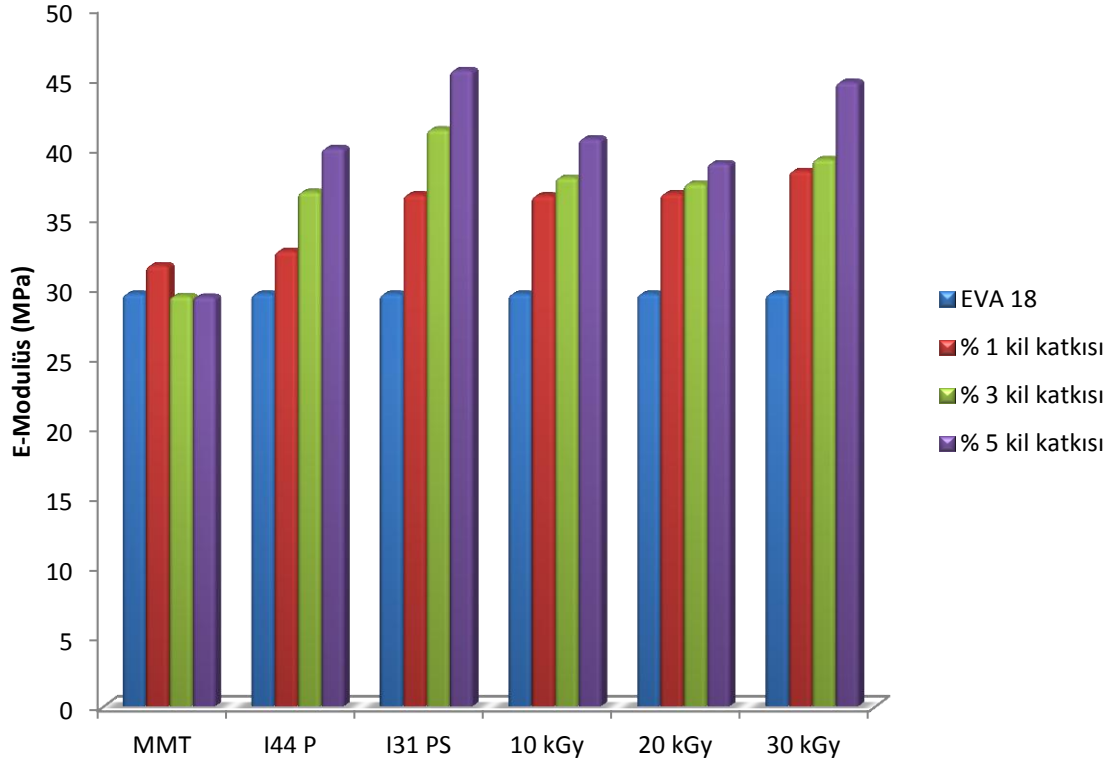
Şekil 4.5.'de görülen germe-uzama eğrilerinin başlangıç bölgelerinin eğimi kullanılarak E-modülüs değerleri hesaplanmıştır. EVA 18'in E-modülüs değeri 29.52 ± 0.12 MPa olarak elde edilirken diğer nanokompozitlerin değerleri ise artan bir eğilim göstermiştir. Farklı killer kullanılarak hazırlanan nanokompozitlerin mekanik özellikleri, örneklerin çekme-uzama testi sonuçlarına dayanılarak değerlendirilmiştir (Çizelge 4.1.), (Çizelge 4.2.).

Şekil 4.6.'ya bakıldığında EVA 18 kopolimerinin saf Na-MMT kili, I44 P ve I31 PS olarak adlandırılan ticari modifiye killer ile yüklü monomer kullanılarak 10, 20 ve 30 kGy ışınlanarak hazırladığımız modifiye killer kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin E-Modülüs değerlerinin kütlece farklı yüzdelerdeki kil katkısı ile değişimi görülmektedir. Kil katkısı kullanılarak hazırlanan bütün kompozitlerin E-Modülüs değerlerinde, sadece EVA 18 kullanılarak hazırlanan karışıma göre bir artış gözlenmektedir.



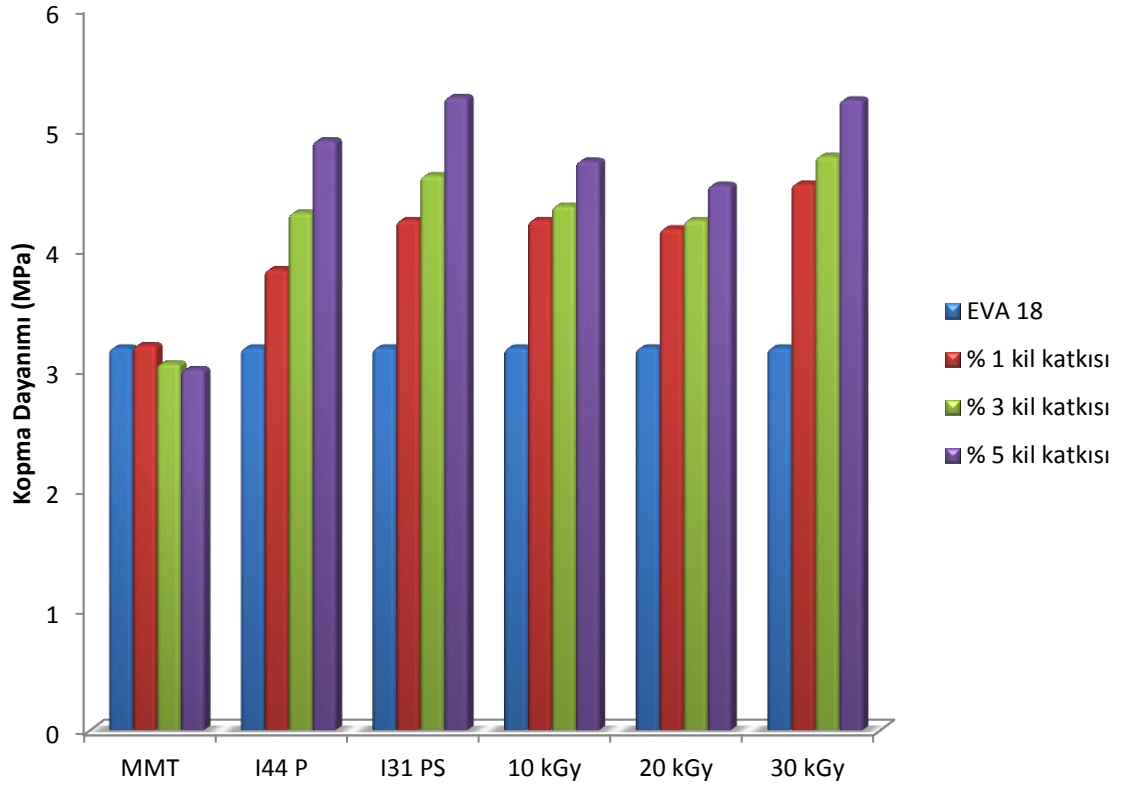
Şekil 4.5. EVA 18 ve kütlece % 5 kil katkılı nanokompozitlerin çekme-uzama eğrileri.

Na-MMT ile hazırlanan kompozitlerin dışındaki diğer modifiye kiler ile hazırlanan kompozitlerin E-Modülüs değerlerinde kil katkı miktarı arttıkça artma gözlenmiştir. % 1 kil katkısı kullanılarak hazırlanan örneklerin E-Modülüs değerlerine bakıldığında 30 kGy ışınlanarak hazırlanan örnekteki artışın ticari olarak kullanılan I44 P ve I31 PS olarak adlandırılan modifiye kiler kullanılarak hazırlanan örneklere oranla daha fazla olduğu görülmektedir. Fakat kil katkı miktarı arttıkça 30 kGy ışınlanarak modifiye edilen kille hazırlanan örnekler için I44 P ile hazırlanan örneklere göre daha iyi modülüs değerleri elde edilirken, I31 PS ile hazırlanan örneklere göre ise birbirine yakın değerlerin elde edildiği görülmektedir.



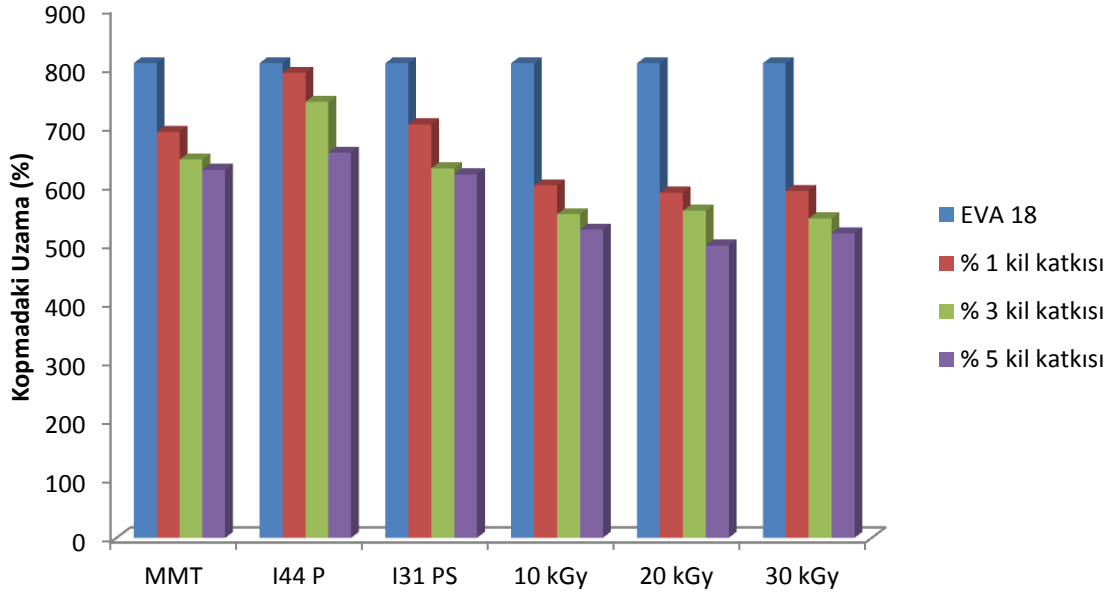
Şekil 4.6. EVA 18 kopolimerinin Na-MMT ve farklı modifiye kiler kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin E-Modülüs değerlerinin kütlece % 1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi.

Şekil 4.7.'ye bakıldığında aynı karışımlardan elde edilen örneklerin gerilme dayanımı değerlerinin grafiğe dökülmüş hali görülmektedir. Na-MMT ile hazırlanan örneklerdeki gerilme dayanımı değerlerinde % kil katkı miktarı arttıkça azalma görülürken diğer modifiye kilerle hazırlanan örneklerin gerilme dayanımı değerlerinde beklenildiği gibi bir artış gözlenmektedir. 30 kGy ışınlanarak hazırlanan modifiye kilin gerilme dayanımı değerindeki artışın ticari modifiye kiler I44 P ve I31 PS kullanılarak hazırlanan örneklere göre %1 ve 3 kil katkısında daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. % 5 kil katkısında ise 30 kGy ışınlanarak elde edilen kille hazırlanan örneğin gerilme dayanımı I44 P ile hazırlanan örnekten daha iyi sonuç verirken I31 PS ile hazırlanan örnekle hemen hemen aynı değeri aldığı görülmektedir.



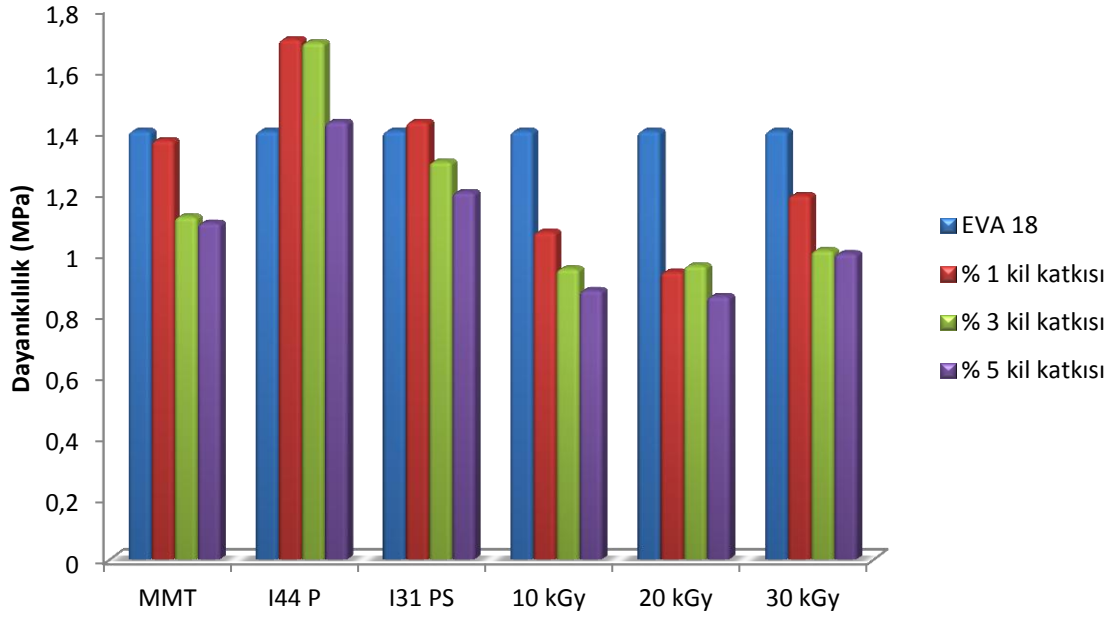
Şekil 4.7. EVA 18 kopolimerinin Na-MMT ve farklı modifiye kiler kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin Gerilme Dayanımı değerlerinin kütlece % 1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi.

Beklenildiği gibi kil ile hazırlanan kompozit örneklerin kopmadaki uzama değerleri EVA 18'in kopmadaki uzama değeriyle karşılaştırıldığında azalma gözlenmektedir (Şekil 4.8.). Na-MMT ve diğer modifiye kilerle hazırlanan tüm kompozit örneklerine bakıldığında kütlece kil katkı miktarı arttıkça kopmadaki uzama değerlerinde azalma görülmektedir. Sonuçlara bakıldığında 10, 20, 30 kGy ışınlanarak modifiye edilen kiler kullanılarak hazırlanan örneklerin kopmadaki uzama değerleri birbirine yakın çıkmıştır ve bu değerlerdeki azalmaya bakıldığında ticari modifiye kiler I44 P ve I31 PS kullanılarak hazırlanan kompozit örneklerine göre daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8. EVA 18 kopolimerinin Na-MMT ve farklı modifiye killeler kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin Kopmadaki Uzama değerlerinin kütlece % 1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi.

Dayanıklılık (toughness) germe-uzama eğrisinin altında kalan alandan hesaplanmaktadır. Kopmadaki uzama değerleri azaldıkça dayanıklılık değerlerinin de azalması beklenmektedir. Beklenildiği gibi kil ile hazırlanan kompozit örneklerin dayanıklılık değerleri EVA 18'in dayanıklılık değeriyle karşılaştırıldığında örneklerin çoğunda azalma gözlenmektedir (Şekil 4.9.). Na-MMT ve diğer modifiye killelerle hazırlanan tüm kompozit örneklere bakıldığında kütlece kil katkı miktarı arttıkça dayanıklılık değerlerinde azalma görülmektedir. Elde edilen verilere göre 10, 20, 30 kGy ışınlanarak modifiye edilen killeler kullanılarak hazırlanan örneklerin dayanıklılık değerlerindeki azalma ticari modifiye killeler I44 P ve I31 PS kullanılarak hazırlanan kompozit örneklere göre daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9. EVA 18 kopolimerinin Na-MMT ve farklı modifiye kiler kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin Dayanıklılık değerlerinin kütlece % 1, %3 ve %5 kil katkısı ile değişimi.

Çizelge 4.2. ve 4.3.'de EVA 18 kopolimerinin Na-MMT ve farklı modifiye kiler kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin kütlece % 1, %3 ve %5 kil katkısı ile elde edilen mekanik test sonuçları hata oranları ile birlikte verilmiştir. Buradaki mekanik test sonuçlarına bakarak 10, 20, 30 kGy ışınlanarak elde ettiğimiz modifiye kilerle hazırlanan örneklerden elde ettiğimiz sonuçları ticari olarak kullanılan I44 P ve I31 PS ile hazırlanan örneklerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırarak modifiye ettiğimiz kilerin kullanılabilirliğini açıklanmaya çalışılmıştır.

Çizelge 4.2.'deki E-Modülüs değerlerindeki artış yüzdelerine bakıldığında %1'lik kil katkı miktarında 30 kGy ışınlanarak modifiye edilen kille hazırlanan örnekte % 29,9'luk bir artış ile diğer modifiye kilerden özellikle ticari olarak kullanılan I44 P ve I31 PS'den daha fazla artış olduğu gözlenmektedir. Ancak sonuçlara bakıldığında en yüksek artış % 54,3 ile EVA 18-% 5 I31 PS kompozit örneği için elde edilmiştir. Aynı oranda kil katkısında EVA 18-% 5 30 kGy kompozit örneğinde ise % 51,4'lük bir iyileşme görülmüştür.

Çizelge 4.2. EVA 18 kopolimerinin Na-MMT ve farklı modifiye kiler kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin kütlece % 1, %3 ve %5 kil katkısı ile elde edilen mekanik test sonuçları.

EVA 18 karışımları	E-Modülüs		Gerilme Dayanımı	
	MPa	EVA 18'e göre % artış	MPa	EVA 18'e göre % artış
EVA 18	29,5±0,1	-	3,2±0,1	-
EVA 18-% 1 MMT	31,6±0,2	6,9	3,2±0,1	0,6
EVA 18-% 3 MMT	29,3±0,3	-0,5	3,1±0,1	-4,1
EVA 18-% 5 MMT	29,3±0,3	-0,5	3,0±0,1	-5,7
EVA 18-%1 I44 P	32,6±0,3	10,4	3,8±0,1	20,4
EVA 18-%3 I44 P	36,8±0,9	24,7	4,3±0,1	35,2
EVA 18-%5 I44 P	39,9±0,6	35,3	4,9±0,1	54,1
EVA 18-%1 I31 PS	36,6±0,3	24,1	4,2±0,2	33,3
EVA 18-%3 I31 PS	41,3±0,9	39,9	4,6±0,2	45,0
EVA 18-%5 I31 PS	45,5±0,8	54,3	5,3±0,2	65,4
EVA 18-%1 10 kGy	36,6±0,5	23,8	4,2±0,1	33,3
EVA 18-%3 10 kGy	37,8±0,4	28,2	4,4±0,1	37,1
EVA 18-%5 10 kGy	40,6±0,4	37,6	4,7±0,2	48,7
EVA 18-%1 20 kGy	36,7±0,3	24,3	4,2±0,1	31,1
EVA 18-%3 20 kGy	37,4±0,3	26,7	4,2±0,3	33,3
EVA 18-%5 20 kGy	38,9±0,2	31,7	4,5±0,1	42,5
EVA 18-%1 30 kGy	38,3±0,2	29,8	4,5±0,1	42,8
EVA 18-%3 30 kGy	39,2±0,1	32,7	4,8±0,1	50,0
EVA 18-%5 30 kGy	44,7±0,1	51,4	5,2±0,1	64,8

Modifiye edilen kilin ticari olarak kullanılan kille hazırlanan örneğe göre çok yakın bir değer aldığı görülmektedir. Aynı kompozit örneklerden elde edilen gerilme dayanımı sonuçlarına bakıldığında E-Modülüs değerlerindeki değişimlere benzer bir değişim görülmektedir. % 1'lik kil katkı miktarı ile hazırlanan EVA 18-% 1 30 kGy kompozit örneğinin % 42,8'lik bir artışla ticari modifiye kilerden daha iyi bir sonuç verdiği görülmektedir. Ancak en yüksek artış % 65,4 ile EVA 18-% 5 I31 PS kompozit örneği için elde edilmiştir. EVA 18-% 5 30 kGy kompozit örneğinde ise % 64,8'lik bir iyileşme gözlenmiştir. E-Modülüs değerindeki değişimde olduğu gibi ticari kil olan I31 PS'ye göre yakın bir sonuç elde edilmiştir.

Çizelge 4.3.'deki kopmadaki uzama değerlerindeki değişime baktığımızda beklenildiği gibi bir azalma gerçekleşmektedir. E-Modülüs ve gerilme dayanımındaki paralellik kopmadaki uzamada görülmemektedir. Sonuçlar incelendiğinde kütlece kil katkı miktarları arttıkça kopmadaki uzama değerlerinde azalma olduğu gözlenmektedir. Modifiye edilen kilerle elde edilen kompozit örneklerin % değişimlerine baktığımızda ticari modifiye kilerle hazırlanan kompozit örneklere göre daha fazla bir azalma olduğu görülmektedir. Yüzde azalma değerlerine bakıldığında en yüksek değişim % 38,3'lük bir azalmayla EVA 18-% 5 20 kGy kompozit örneği için edilmiştir.

Dayanıklılık değerlerindeki % değişimlere bakıldığında birkaç örneğin sonuçları dışındaki tüm örneklerin % değişimlerinde bir azalma görülmektedir. Kil ile hazırlanan kompozit örneklerin kopmadaki uzama değerleri azaldığı için, germe-uzama eğrisinin altındaki kalan alandan hesaplanan dayanıklılık değerlerindeki % değişimlerde azalma olması beklenen bir durumdur. Sonuçlara bakıldığında kütlece kil katkı miktarları arttıkça dayanıklılık değerlerinde azalma olduğu gözlenmektedir. Modifiye edilen kilerle elde edilen kompozit örneklerin % değişimlerine bakıldığında ticari modifiye kilerle hazırlanan kompozit örneklere göre daha fazla bir % azalma olduğu görülmektedir. Yüzde değişim değerlerine bakıldığında en yüksek değişim % 38,6'lık bir azalmayla EVA 18-% 5 20 kGy kompozit örneğinde elde edilmiştir.

Çizelge 4.3. EVA 18 kopolimerinin Na-MMT ve farklı modifiye kiler kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin kütlece % 1, %3 ve %5 kil katkısı ile elde edilen mekanik test sonuçları.

EVA 18 karışımları	Kopmadaki Uzama		Dayanıklılık	
	%	EVA 18'e göre % azalış	MPa	EVA 18'e göre % değişim
EVA 18	808±30	-	1,4±0,2	
EVA 18-% 1 MMT	691±27	14,5	1,4±0,2	-2,1
EVA 18-% 3 MMT	644±29	20,3	1,1±0,2	-20,0
EVA 18-% 5 MMT	627±19	22,4	1,1±0,1	-21,4
EVA 18-%1 I44 P	792±24	2,0	1,7±0,2	21,4
EVA 18-%3 I44 P	742±24	8,2	1,7±0,1	20,7
EVA 18-%5 I44 P	656±18	18,8	1,4±0,1	2,1
EVA 18-%1 I31 PS	704±13	12,9	1,4±0,1	2,1
EVA 18-%3 I31 PS	629±20	22,2	1,3±0,1	-7,1
EVA 18-%5 I31 PS	619±17	23,4	1,2±0,1	-14,3
EVA 18-%1 10 kGy	600±34	25,7	1,1±0,1	-23,6
EVA 18-%3 10 kGy	551±31	31,8	1,0±0,1	-32,1
EVA 18-%5 10 kGy	525±35	35,0	0,9±0,1	-37,1
EVA 18-%1 20 kGy	588±23	27,2	0,9±0,1	-32,9
EVA 18-%3 20 kGy	557±29	31,0	1,0±0,1	-31,4
EVA 18-%5 20 kGy	498±25	38,3	0,9±0,1	-38,6
EVA 18-%1 30 kGy	591±28	26,9	1,2±0,1	-15,0
EVA 18-%3 30 kGy	544±29	32,7	1,0±0,1	-27,9
EVA 18-%5 30 kGy	519±25	35,8	1,0±0,1	-28,6

Çizelge 4.4. incelendiğinde hazırladığımız kompozit örneklerin polimere göre mekanik özelliklerindeki % değişimler görülmektedir. E-Modülüs değerlerindeki değişimlere bakıldığında özellikle EVA 18-% 5 I31 PS ve EVA 18-% 5 30 kGy örneklerinin % 54 ve % 51’lik bir artışla en yüksek değişimin elde edildiği ve literatürde yapılan çalışmayla yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. Kopma dayanımı değişimlerine bakıldığında yine aynı örneklerde % 65 ve %64 ile daha fazla artış olurken, yapılan diğer çalışmayla karşılaştırıldığında çok daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. % Uzama sonuçlarındaki değişimler incelendiğinde en fazla azalmanın EVA 18-% 5 30 kGy örneğinde olduğu ve yapılan çalışmadan daha düşük sonuç verdiği görülmektedir.

Çizelge 4.4. % 5 kil katkılı kompozit örneklerin E-Modülüs, Kopma Dayanımı, % Uzama değerlerinin EVA 18 Kopolimerine göre % değişimleri ve literatürde yapılan bir çalışmayla karşılaştırılması (Joseph ve Focke, 2011).

	EVA18-% 5 I44 P	EVA18-% 5 I31 PS	EVA18-% 5 10 kGy	EVA18-% 5 20 kGy	EVA18-% 5 30 kGy	Diğer Çalışma
E- Modülüs	% 34 (+)	% 54 (+)	% 37 (+)	% 31 (+)	% 51 (+)	% 55 (+)
Kopma Dayanımı	% 54 (+)	% 65 (+)	% 48 (+)	% 42 (+)	% 64 (+)	% 18 (+)
% Uzama	% 18 (-)	% 23 (-)	% 35 (-)	% 38 (-)	% 35 (-)	% 14 (-)

Mekanik test sonuçlarında E-Modülüs ve gerilme dayanımına bakıldığında 30 kGy ışınlanarak modifiye edilen kille hazırlanan kompozit örneklerin ticari modifiye kil olan I44 P’ye göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. I31 PS ile karşılaştırıldığında ise %1’lik kil katkı miktarı ile modifiye edilen kille hazırlanan kompozit örnekler daha iyi sonuç verirken, % 3 ve % 5 kil katkı miktarı ile hazırlanan kompozit örneklerin I31 PS’ye çok yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. Kopmadaki uzama değerlerine bakıldığında ise modifiye edilen killele hazırlanan kompozit örneklerin, I44 P ve I31 PS ile hazırlanan kompozit örneklerine göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir.

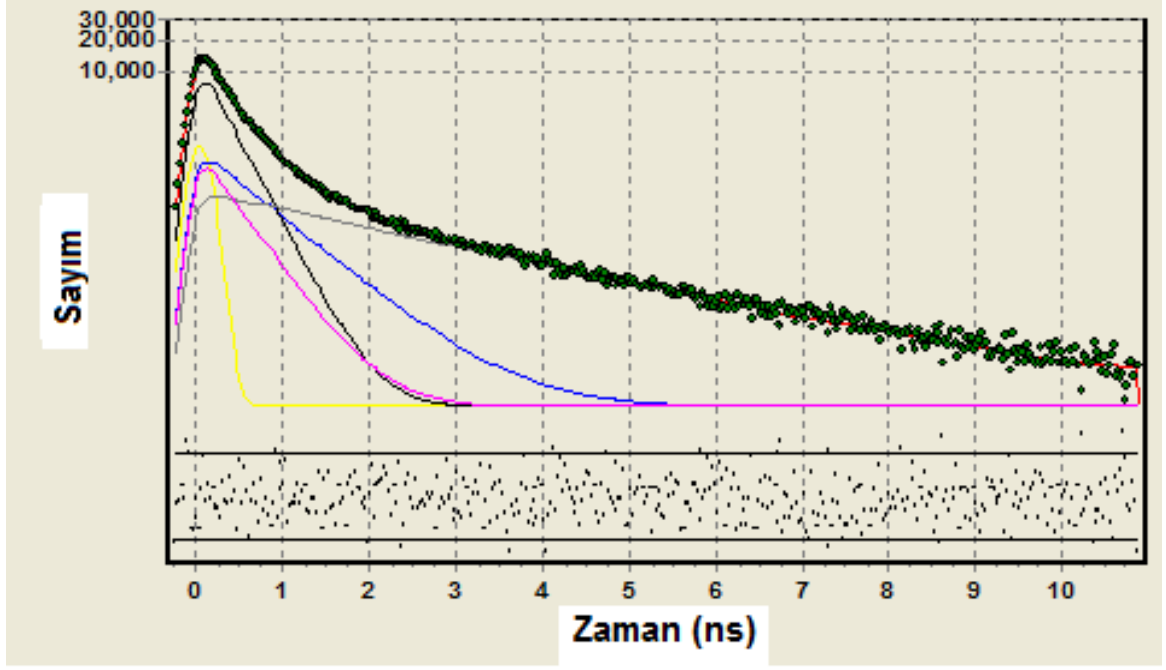
Bu çalışmada hazırlanan EVA 18 esaslı kompozitlerin E-modülüs ve gerilme dayanımı, polimer/kil karışımlarına göre polimer/modifiye kil karışımlarında daha fazla artmıştır. Kilin modifiye edilerek organofilik hale getirilmesi tabakalar

arasındaki mesafenin artmasını sağlayan bir durumdur. Bunun sonucunda kilin polimerle olan uyumunda artış meydana gelir. Modifiye killerin polimerle olan etkileşimi daha iyi olduğu için tabakalarının arasına girmesi daha kolaydır. Modifiye killere hazırlanan karışımların sonucunda aralanmış tabakalı nanokompozitler ve yapraklanmış tabakalı nanokompozitler elde edilir. Shi ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, EVA ve modifiye MMT ile elde edilen aralanmış tabakalı nanokompozit ve yapraklanmış tabakalı nanokompozitlerin mikrokompzit yapılarına göre daha iyi sonuçlar verdikleri ifade edilmiştir (Shi vd., 2009) . Bir başka çalışmada ise Manias ve arkadaşları, EVA/MMT kompozit örneklerinde uyumlaştırıcının uygulanan çekme kuvvetinin yarattığı stresi polimer matriksinden inorganik dolgu maddesine aktarmasıyla modülüs değerinin arttığını dile getirmişlerdir (Manias vd., 2001). Bu nedenle aynı kil miktarına sahip EVA 18/Na-MMT karışımlarına göre EVA 18/modifiye kil karışımları daha yüksek E-Modülüs ve gerilme dayanımı değerlerine sahiptir.

EVA 18'in kopmadaki uzama değeri, tüm örneklerde kil eklenmesi ile azalmaktadır. Kopma normalde polimer üzerinden gerçekleşmektedir ancak yapıda kilin bulunması ve polimer yüzeyi ile etkileşiminden dolayı kopma kil üzerinden parçacıktan parçacığa geçerek olmaktadır, bu durum da kopmadaki uzama değerinin azalmasına neden olmaktadır (Nielsen, 1994).

4.4. Pozitron Yok Olma Ömrü Spektroskopisi (PALS) Deneyleri

Polimer/kil karışımlarından elde edilen örneklerin PAL spektrumları Şekil 4.10'da verilen örnekteki gibidir. PALS yok olma eğrisi bileşenlerine ayrıldığında serbest pozitron, para pozitronyum ve orto pozitronyumların yok olma sürelerine karşılık gelmektedir. Bu spektrumlar değerlendirilerek her bir örnek için p-Ps'un yok olma süresi τ_1 , serbest pozitronun yok olma süresi τ_2 , o-Ps'un kristalin bölgedeki yok olma süresi τ_3 , o-Ps'un amorf bölgedeki yok olma süresi τ_4 ve bu pozitronyumların I_1 , I_2 , I_3 , I_4 şiddetleri hesaplanmıştır. Genel olarak polimerlerin spektrumları üç bileşenli olarak değerlendirilir ancak bu çalışmada dört bileşenli değerlendirme yapılarak hem kristalin bölgedeki hem de amorf bölgedeki boşlukların ortalama yarıçapları elde edilmiştir. Her bir örnek için o-Ps'un yok olma süresi Eşitlik 2.6'da yerine koyularak yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçapları hesaplanmıştır (Çizelge 4.5.).



Şekil 4.10. EVA 18-% 5 30 kGy nanokompoziti için elde edilen PAL spektrumu

— p-Ps, — serbest Ps, — o-Ps (kristalin bölge), — o-Ps (amorf bölge).

Çizelge 4.6.'da EVA 18 kopolimeriyle elde edilen kompozit örneklerin PAL spektrumlarından elde edilen kristalin ve amorf bölgelerdeki polimerik yapı içindeki serbest hacimlerin ortalama yarıçapları (r_3 , r_4), o-Ps'lerin yok olma süreleri (τ_3 , τ_4) ve o-Ps'ların şiddetlerinin (I_3 , I_4) sayısal değerleri bulunmaktadır. Elde edilen verilere göre EVA 18-Na MMT kompozit örneklerinin hem kristalin hem de amorf bölgedeki serbest hacim ortalama yarıçapları EVA 18 kopolimerine göre değişiklik göstermemiştir. Modifiye killerle hazırlanan bazı kompozit örneklerdeki boşlukların yarıçaplarına bakıldığında hem kristalin hem de amorf bölgelerde EVA 18'e göre belirgin bir değişiklik gözlenmezken, bazılarında azalma görülmektedir. Polimere eklenen kil katkı miktarı arttıkça kristalin ve amorf bölgelerdeki yarıçaplardaki azalma daha da artmaktadır. Sonuçlara göre kristalin ve amorf bölgelerdeki en düşük yarıçap EVA 18-% 5 30 kGy kompozit örneği için hesaplanmıştır. Bu sonuca göre radyasyon ile yerinde polimerizasyon yöntemiyle modifiye edilen killerle hazırlanan örneklerin, ticari olarak kullanılan modifiye killerle hazırlanan örneklere göre daha düşük serbest hacim yarıçap değerleri verdiği görülmektedir.

Modifiye killerle hazırlanan kompozit örnekler polimerle daha uyumlu ve yapı içerisinde daha iyi dağılabildikleri için EVA 18'in modifiye killerle olan kompozit örneklerindeki serbest hacim yarıçaplarının azalması beklenen bir durumdur. Muralidharan ve arkadaşları, hazırladıkları EVA 18/modifiye kil kompozit örneklerinden elde ettikleri sonuçlarda polimere ait % serbest hacim değeri % 4,78 iken, kütlece % 3 ve % 5 kil yüklemesinde %1,77 ve % 1,46 olduğu ve serbest hacim değerlerinin azaldığı ve daha kompakt bir yapı olduğu görülmüştür. Ancak % 7 kil yüklemesinde yapıdaki boşlukta bir artma olduğunu ve % serbest hacim değerinin % 4,13 olduğunu ifade etmişlerdir. Bu değişimleri kilin polimer matriks içerisinde iyi bir şekilde dağılmasıyla açıklamışlardır. Ancak yapıya yüklenen kil katkı miktarının belli bir seviyeden sonra yığılmalara neden olduğunu ve yapıdaki boşluklarda artma olduğunu ileri sürmüşlerdir (Muralidharan vd., 2008).

Çizelge 4.5. Kompozit örneklerin PAL spektrumlarının analizinden elde edilen kristalin ve amorf bölgelerdeki polimerik yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçapları.

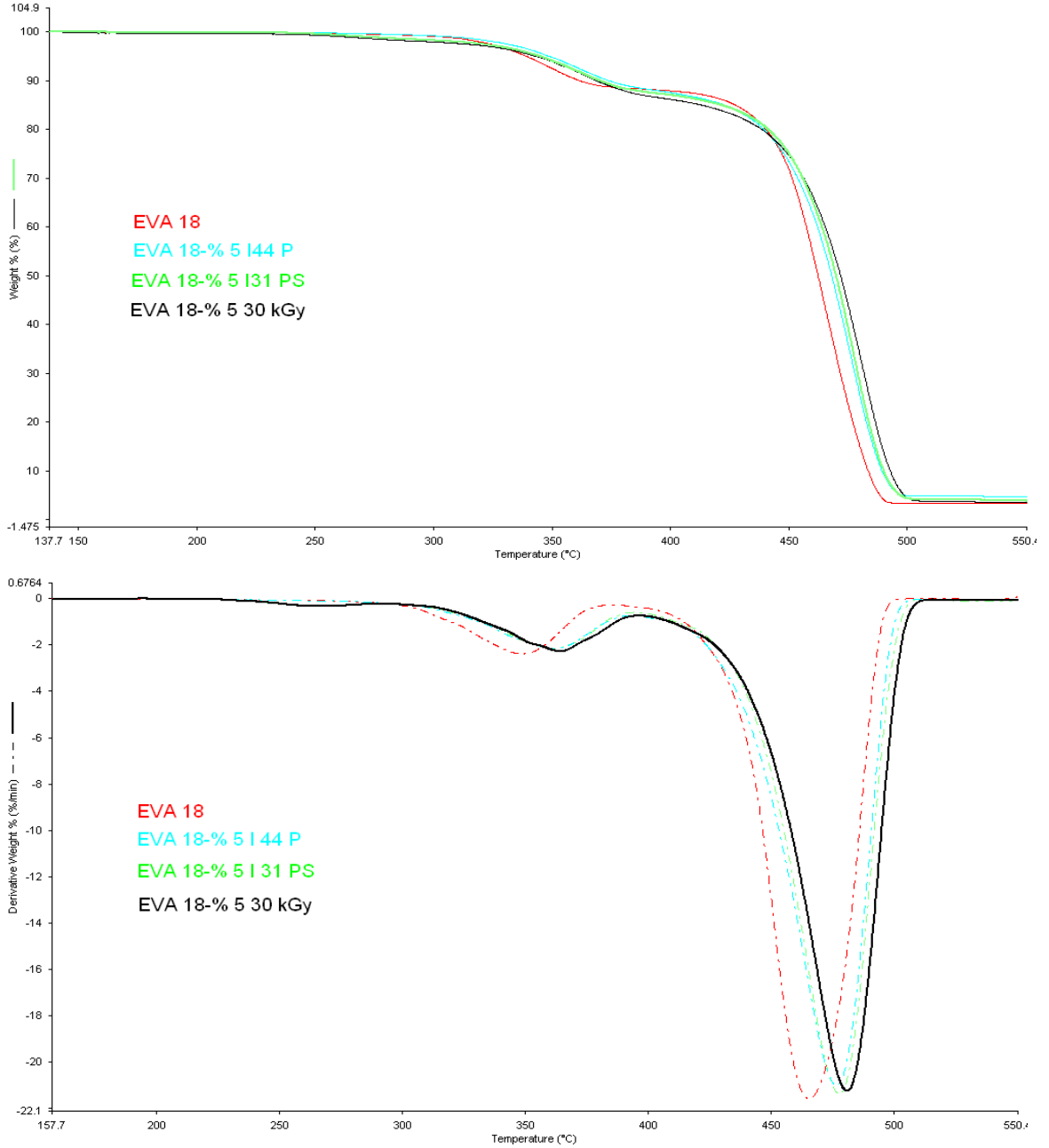
	EVA 18		EVA18-% 5 I44 P		EVA18-% 5 I31 PS		EVA18-% 5 10 kGy		EVA18-% 5 20 kGy		EVA18-% 5 30 kGy	
	r _k (nm)	r _a (nm)	r _k (nm)	r _a (nm)	r _k (nm)	r _a (nm)	r _k (nm)	r _a (nm)	r _k (nm)	r _a (nm)	r _k (nm)	r _a (nm)
	0,185 ±0,003	0,333 ±0,004										
% 1			0,185 ±0,003	0,333 ±0,001	0,186 ±0,002	0,328 ±0,004	0,184 ±0,001	0,332 ±0,002	0,185 ±0,002	0,330 ±0,004	0,183 ±0,003	0,327 ±0,004
% 3			0,185 ±0,005	0,331 ±0,003	0,184 ±0,004	0,325 ±0,002	0,183 ±0,003	0,329 ±0,005	0,182 ±0,001	0,329 ±0,002	0,184 ±0,001	0,323 ±0,002
% 5			0,182 ±0,002	0,327 ±0,003	0,177 ±0,003	0,320 ±0,003	0,181 ±0,004	0,328 ±0,002	0,182 ±0,004	0,324 ±0,001	0,175 ±0,001	0,316 ±0,001

Çizelge 4.6. EVA 18 kopolimeriyle elde edilen kompozit örneklerin PAL spektrumlarının analizinden elde edilen kristalin ve amorf bölgelerdeki polimerik yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçapları (r_3 , r_4), o-Ps'ların yok olma süreleri (τ_3 , τ_4) ve o-Ps'ların şiddetlerinin (I_3 , I_4) sayısal değerleri.

Örnek Türü	Kristalin Bölge			Amorf Bölge		
	I_3 (%)	τ_3 (ns)	r_3 (nm)	I_4 (%)	τ_4 (ns)	r_4 (nm)
EVA 18	8,8 ±0,3	1,23 ±0,15	0,185 ±0,003	27,5 ±1,7	2,59 ±0,10	0,333 ±0,004
EVA 18-% 1 MMT	9,1 ±0,1	1,26 ±0,11	0,187 ±0,003	27,9 ±1,3	2,59 ±0,31	0,335 ±0,002
EVA 18-% 3 MMT	9,0 ±0,2	1,24 ±0,13	0,185 ±0,002	27,9 ±1,4	2,60 0,20	0,336 ±0,001
EVA 18-% 5 MMT	9,2 ±0,2	1,26 ±0,14	0,186 ±0,004	27,8 ±1,1	2,58 ±0,21	0,335 ±0,003
EVA 18-%1 I44 P	9,0 ±0,3	1,22 ±0,11	0,185 ±0,003	27,3 ±0,9	2,62 ±0,40	0,333 ±0,001
EVA 18-%3 I44 P	8,9 ±0,2	1,23 ±0,16	0,185 ±0,005	26,8 ±1,5	2,54 ±0,20	0,331 ±0,003
EVA 18-%5 I44 P	8,8 ±0,3	1,19 ±0,20	0,182 ±0,002	26,0 ±1,6	2,53 ±0,15	0,327 ±0,003
EVA 18-%1 I31 PS	9,5 ±0,4	1,25 ±0,18	0,186 ±0,002	26,4 ±1,3	2,51 ±0,13	0,328 ±0,004
EVA 18-%3 I31 PS	9,0 ±0,2	1,24 ±0,12	0,184 ±0,004	27,2 ±0,8	2,47 ±0,14	0,325 ±0,002
EVA 18-%5 I31 PS	8,5 ±0,14	1,20 ±0,10	0,177 ±0,003	25,7 ±1,1	2,44 ±0,13	0,320 ±0,003
EVA 18-%1 10 kGy	9,4 ±0,2	1,27 ±0,12	0,184 ±0,001	28,0 ±1,5	2,68 ±0,20	0,332 ±0,002
EVA 18-%3 10 kGy	9,1 ±0,3	1,23 ±0,12	0,183 ±0,003	27,5 ±1,2	2,62 ±0,12	0,329 ±0,005
EVA 18-%5 10 kGy	8,7 ±0,2	1,18 ±0,14	0,181 ±0,004	26,3 ±1,4	2,61 ±0,11	0,328 ±0,002
EVA 18-%1 20 kGy	9,3 ±0,2	1,25 ±0,15	0,185 ±0,002	26,8 ±1,5	2,57 ±0,15	0,330 ±0,004
EVA 18-%3 20 kGy	8,6 ±0,21	1,21 ±0,13	0,182 ±0,001	26,4 ±1,7	2,55 ±0,10	0,329 ±0,002
EVA 18-%5 20 kGy	8,4 ±0,19	1,20 ±0,14	0,182 ±0,004	26,0 ±1,1	2,51 ±0,13	0,324 ±0,001
EVA 18-%1 30 kGy	8,4 ±0,2	1,19 ±0,15	0,183 ±0,003	26,9 ±1,2	2,54 ±0,12	0,327 ±0,004
EVA 18-%3 30 kGy	8,7 ±0,18	1,22 ±0,17	0,184 ±0,001	26,3 ±1,3	2,50 ±0,14	0,323 ±0,002
EVA 18-%5 30 kGy	8,1 ±0,22	1,18 ±0,11	0,175 ±0,001	25,8 ±1,0	2,48 ±0,10	0,316 ±0,001

4.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri

Na-MMT ve farklı modifiye killeriyle hazırlanan EVA 18/kil, EVA 18/modifiye kil kompozit örneklerinin ısıl dayanımları ve bozulma davranışlarına farklı miktarlarda kil katkılarının etkisini incelemek için termogravimetrik analiz (TGA) deneyleri yapılmıştır.



Şekil 4.11. EVA 18, EVA 18-% 5 I44 P, EVA 18-% 5 I31 PS ve EVA 18-% 5 30 kGy kompozit örneklerinin TGA eğrileri ve türevleri.

Şekil 4.11.'de I44 P, I31 PS ve 30 kGy ışınlanarak elde edilen modifiye killerle % 5 kil katkısı kullanılarak hazırlanan örneklerin termogramları görülmektedir. Termogramlar incelendiğinde bozunmanın iki basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İlk bozunma EVA 18'deki vinil asetat gruplarının asetik asit şeklinde uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. İkinci basamaktaki bozunma ise polimerin ana zincir yapısının bozunmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.11.'deki TGA eğrilerine ve türevlerine bakıldığında % 5'lik modifiye kil katkısında hem birinci bozunmanın hem de ikinci bozunmanın EVA 18'e göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir.

Çizelge 4.7.'de Na-MMT, ticari modifiye killer I44 P, I31 PS ve 10, 20, 30 kGy ışınlanarak modifiye edilen killerle hazırlanan kompozit örneklerin termogravimetrik analizi sonucunda elde edilen birinci ve ikinci maksimum bozunma sıcaklıkları verilmektedir.

Polimerik yapıya kil katkısı yapıldığında birinci ve ikinci maksimum bozunma sıcaklıklarında EVA 18'e göre bir artış olduğu görülmektedir. Na-MMT ile hazırlanan kompozit örneklerde EVA 18'e göre birinci ve ikinci bozunma sıcaklıklarında belirgin bir artış olmamasına rağmen ticari modifiye killer I44 P, I31 PS ve modifiye edilen killerle hazırlanan kompozit örneklerin birinci ve ikinci maksimum bozunma sıcaklıklarında daha belirgin bir artış gözlenmektedir. Bunun sebebi Na-MMT ile hazırlanan örneklerde kilin polimerik yapı içerisinde iyi bir şekilde dağılmaması olarak açıklanabilir. Sonuçlara bakıldığında birincil ve ikincil maksimum bozunmadaki en fazla sıcaklık artışı 14 °C ile EVA 18-% 5 30 kGy örneğinde elde edilmiştir. 30 kGy ışınlanarak modifiye edilen kilin, ticari modifiye killerle hazırlanan kompozit örneklerden daha iyi sonuç verdiği görülmektedir.

Pandey ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada organokilin yalıtkan özelliği ve bariyer etkisinden dolayı polimerik yapıya termal kararlılık kazandırdığı; ayrıca yapı içerisinde iyi dağılmış tabakaların bariyer etkisi oluşturan ve polimer matriks içerisinde uçucu bozunma ürünlerinin difüzyonunu engelleyen bir yol oluşturduğu ifade edilmiştir (Pandey vd., 2005).

Çizelge 4.7. Na-MMT ve diğer modifiye killerle farklı kil katkı miktarlarında hazırlanan kompozit örneklerin termogravimetrik analizi sonucunda elde edilen birinci ve ikinci maksimum bozunma sıcaklıkları.

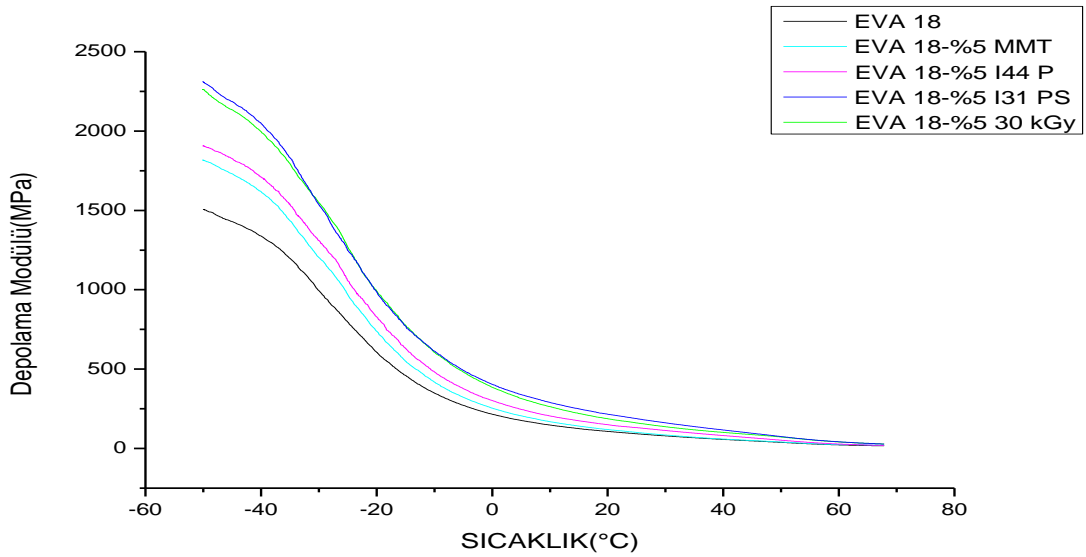
	Birinci Bozunma (°C)	İkinci Bozunma (°C)
EVA 18	348	466
EVA 18-% 1 MMT	347	470
EVA 18-% 3 MMT	347	469
EVA 18-% 5 MMT	322	471
EVA 18-%1 I44 P	358	476
EVA 18-%3 I44 P	361	478
EVA 18-%5 I44 P	360	476
EVA 18-%1 I31 PS	353	478
EVA 18-%3 I31 PS	349	477
EVA 18-%5 I31 PS	360	478
EVA 18-%1 10 kGy	358	476
EVA 18-%3 10 kGy	360	475
EVA 18-%5 10 kGy	360	477
EVA 18-%1 20 kGy	361	477
EVA 18-%3 20 kGy	360	480
EVA 18-%5 20 kGy	359	478
EVA 18-%1 30 kGy	360	477
EVA 18-%3 30 kGy	355	478
EVA 18-%5 30 kGy	362	480

Yapı içinde dağılmış organokiller polimerik zincir hareketlerini sınırlayarak uçucu bozunma ürünlerinin difüzyonu için gerekli serbest hacmin düşmesine neden olur (Szeb vd., 2006). Ayrıca yapı yakıldığı zaman nanokompozitin yüzeyi üzerinde atık gibi kömürleşmiş yoğun bir yapı oluşur. Bu yoğunlaşmış yapı yanmaz ve nanokompozitin içine ısı transferini engelleyen yalıtkan bir yapı gibi davranır. Bu nedenle organokillerle hazırlanan ve termal olarak daha kararlı olan nanokompozitlerin bozunma sıcaklıkları daha yüksektir (Valera-Zaragoza vd., 2006).

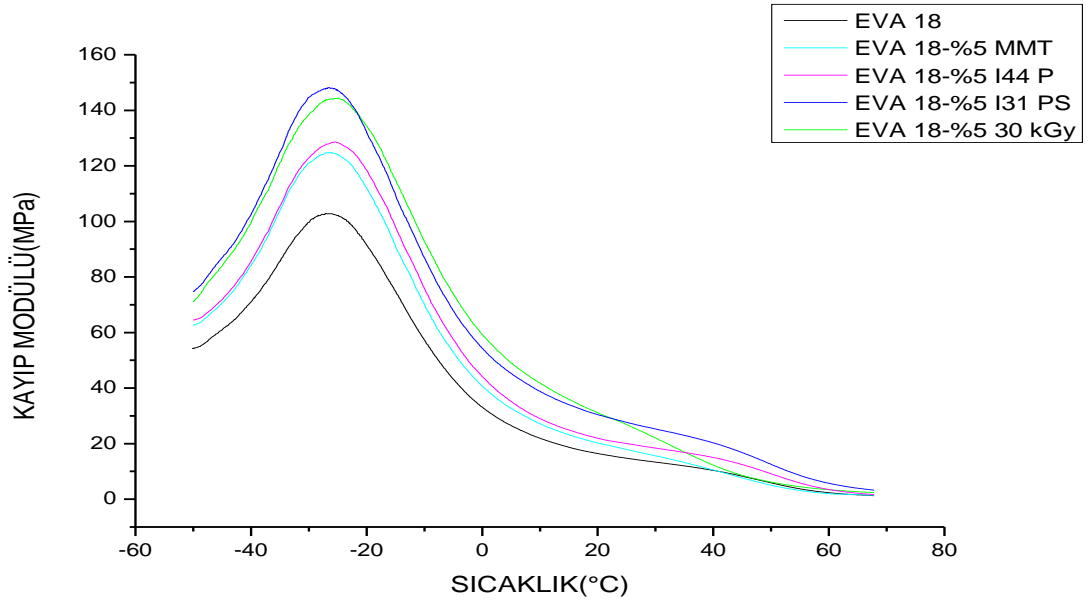
4.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Ölçümleri

Dinamik Mekanik Analizi (DMA) polimer materyallerin ve nanokompozitlerin termal mekanik ve esneklik özelliklerini incelemek için kullanılan önemli analiz yöntemlerinden birisidir. Bu yöntem, polimerlerin izo-termal koşullarda termal ve mekanik davranışlarının incelenmesi, özellikle kompozit malzemelerde (1) nano yapıların oluşumunun tespit edilmesinde, (2) prosesin nano seviyede mekanizmasının incelenmesinde ve (3) organik/inorganik fazlar arası iletimle ısısal geçişlerin (T_g) etkilenmesinde önemli rol oynamaktadır ve ayrıca, yeni tür nano-materyallerin geliştirilmesine imkan sağlamaktadır. Camsı geçiş sıcaklığını (T_g) gösteren en hassas yöntemlerden biri DMA'dır. DMA analizinde ölçülen depolama modülünde görülen hızlı azalış ve aynı zamanda tan delta eğrisinde görülen tepe noktası T_g 'yi gösterir. (Carlier vd., 2001).

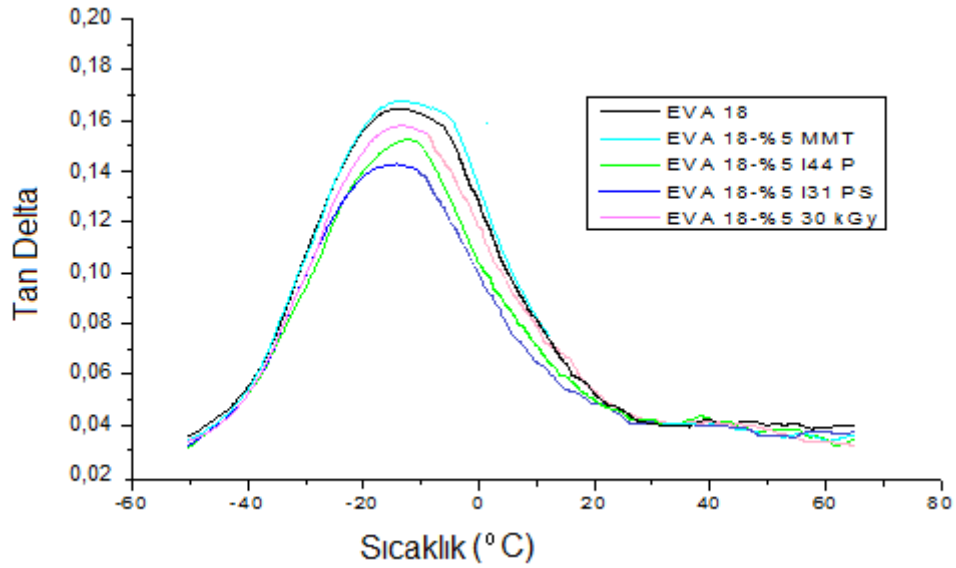
Dinamik termal analiz (DMA) yöntemi, depolama (storage) modülü (E'), kayıp (loss) modülü (E''), sönüm modülü (tan delta) (E''/E'), dinamik viskozite, esneklik modülü gibi önemli parametrelerin belirlenen sıcaklıklarda polimerlerin kimyasal ve fiziksel yapılarına bağlı olan ilişkilerinin incelenmesi için ideal bir metottür. Depolama modülü numunenin elastik davranışını gösterirken, kayıp modülü ise malzemenin viskoz davranışını belirtir. Kayıp modülün depolama modülüne oranı ise sönümü yani tan deltayı verir.



Şekil 4.12. EVA 18, EVA 18-%5 MMT, EVA 18-%5 I44 P, EVA 18-%5 I31 PS ve EVA 18-%5 30 kGy kompozit örneklerinin depolama modülü sonuçları.



Şekil 4.13. EVA 18, EVA 18-%5 MMT, EVA 18-%5 I44 P, EVA 18-%5 I31 PS ve EVA 18-%5 30 kGy kompozit örneklerinin kayıp modülü sonuçları.



Şekil 4.14. EVA 18, EVA 18-%5 MMT, EVA 18-%5 I44 P, EVA 18-%5 I31 PS ve EVA 18-%5 30 kGy kompozit örneklerinin tan delta sonuçları.

Şekil 4.12. incelendiğinde Na-MMT, I44 P, I31 PS ve 30 kGy ışınlanarak elde edilen modifiye killerle % 5 kil katkısı kullanılarak hazırlanan örneklerin depolama modülü sonuçları görülmektedir. Sonuçlara bakıldığında polimere kil eklendiğinde

depolama modülünde bir artış gözlenmektedir. Bu artış ticari modifiye killeri I44 P, I31 PS ve 30 kGy ışınlanarak modifiye edilen kil katkısında daha fazladır. Buna göre modifiye kil katkılı kompozit örneklerin elastik davranışlarının polimere göre daha iyi olduğu görülmüştür(Şekil 4.12.). Kayıp modülü sonuçları incelendiğinde depolama modülündekilere benzer bir durum görülmektedir. Polimere kil katkısı yapıldığında kayıp modülünde artma meydana gelmektedir. Bu artış modifiye kil katkılarında daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre modifiye kil eklenerek hazırlanan kompozit örneklerin polimere göre daha viskoz olduğu görülmüştür(Şekil 4.13.). Tan delta sonuçları incelendiğinde tepe noktaları bize Tg yi vermektedir. Şekil 4.14. ve Çizelge 4.8. incelendiğinde kompozit örneklerin Tg'lerinde belirgin bir değişim görülmemektedir.

Çizelge 4.8. EVA 18, EVA 18-%5 MMT, EVA 18-%5 I44 P, EVA 18-%5 I31 PS ve EVA 18-%5 30 kGy kompozit örneklerinin Tg değerleri

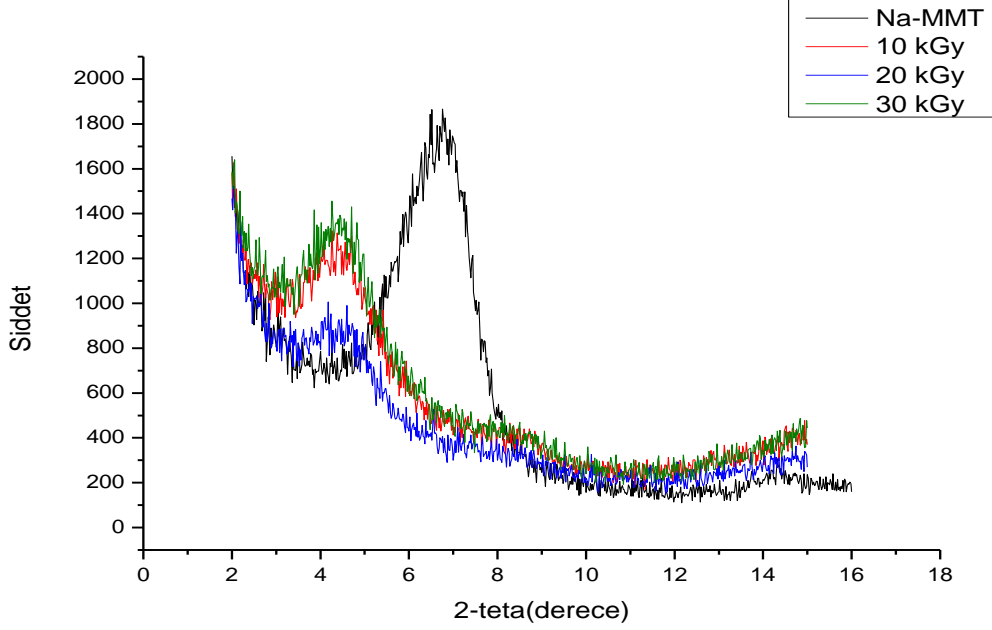
	EVA 18	EVA 18-%5 MMT	EVA 18-%5 I44 P	EVA 18-%5 I31 PS	EVA 18-%5 30 kGy
Tg (°C)	-16 °C	-15 °C	-17 °C	-16 °C	-17 °C

4.7. X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri

Hazırlanan modifiye killerin tabakalarının birbirinden tamamen ayrılıp ayrılmadığını analiz etmek ve bu killere ek olarak ticari modifiye killeri ile hazırlanan EVA 18/modifiye kil kompozit örneklerinin yapısal karakterizasyonlarını yapmak için XRD analizleri yapılmıştır. Kilin tabakalar arası mesafesi, Bragg tarafından türetilen $n\lambda = 2d \sin \theta$ bağıntısında 2θ değeri yerine koyularak bulunmaktadır. XRD difraktogramı örneğin kristallik derecesi hakkında bilgi verir. Elde edilen geniş bantlar amorf yapıların, keskin pikler ise kristal yapıların göstergesidir.

Şekil 4.15.'e bakılacak olursa Na-MMT ve ışınlanarak modifiye edilen killeri XRD spektrumları görülmektedir. Bragg eşitliğinde Na-MMT'ye ait $2\theta = 7^\circ$ değeri yerine koyularak tabakalar arası mesafe 1,27 nm olarak bulunmuştur. Yüklü bir monomer olan [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür ile etkileştirerek iyon değiştirme reaksiyonu gerçekleştirilen ve daha sonra 10, 20, 30 kGy ışınlanarak polimerizasyon sonucu modifiye edilen killeri tabakalar arası mesafesi sırasıyla 2,01 nm, 2,11 nm ve 2,29 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre tabakalar

arasında polimer oluştuğunu ifade edebiliriz. Na-MMT'ye ait olan karakteristik pikin sola doğru daha küçük kırılma açılarına kayarak tabakalar arasındaki mesafenin arttığı görülmektedir.



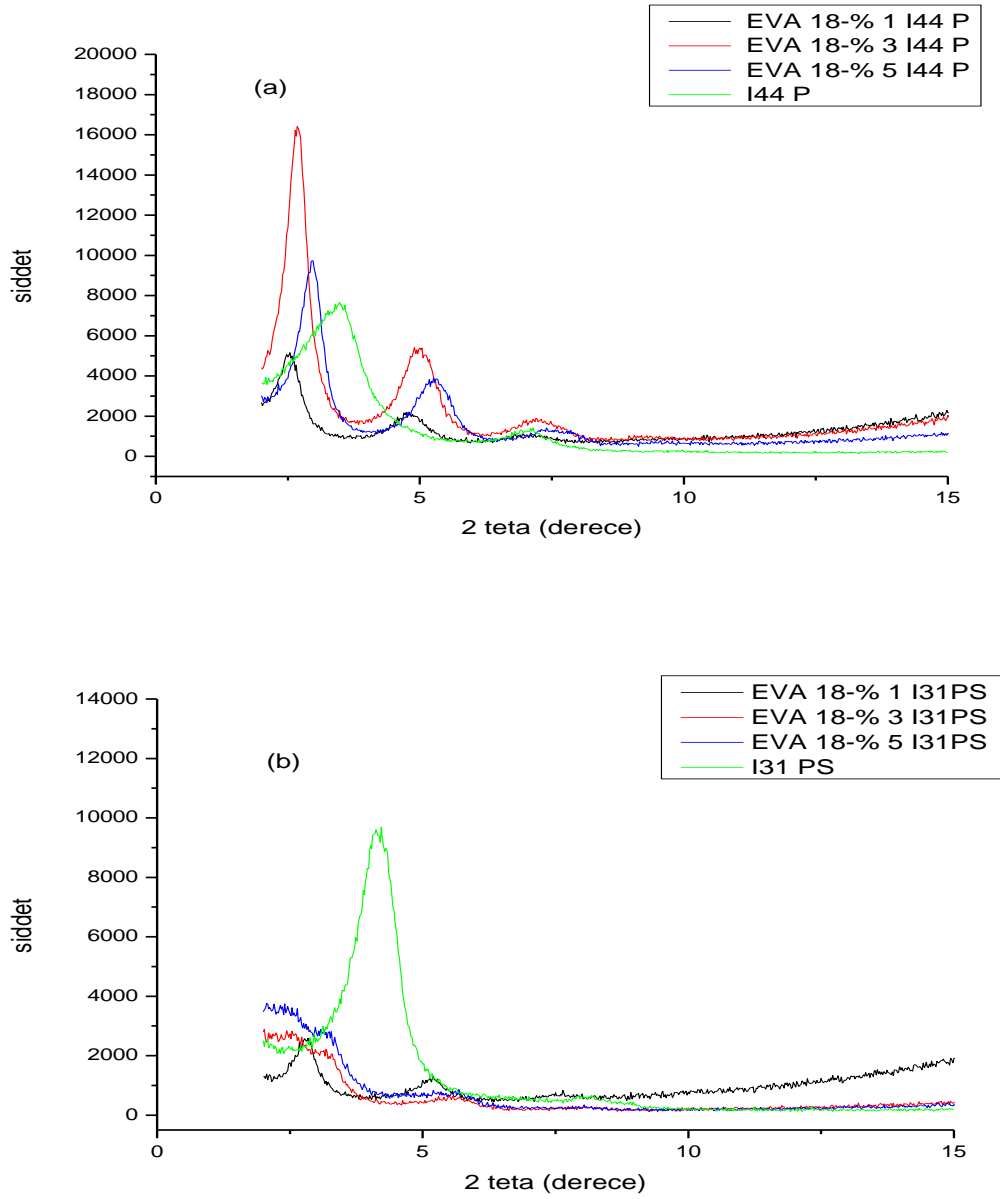
Şekil 4.15. Na-MMT ve 10, 20, 30 kGy ışınlanarak hazırlanan modifiye killerin X-ışını kırınım desenleri.

Çizelge 4.9.'a bakıldığında Na-MMT, ticari modifiye killeri I44 P, I31 PS ve 10, 20, 30 kGy ışınlanarak modifiye ettiğimiz killerin tabakalar arasındaki mesafenin sayısal değerleri görülmektedir. 30 kGy ışınlanarak hazırlanan modifiye kilin I31 PS'e göre tabakalarının daha fazla açıldığı görülmektedir. Ancak I44 P'ye göre ise tabakalarının daha az açıldığı görülmektedir.

Çizelge 4.9. Na-MMT, ticari modifiye killeri I44 P, I31 PS ve 10, 20, 30 kGy ışınlanarak modifiye edilen killeri için tabakalar arasındaki mesafenin sayısal değerleri.

	MMT	I44 P	I31 PS	10 kGy	20 kGy	30 kGy
d_{aralık}	1,27 nm	2,54 nm	2,10 nm	2,01 nm	2,11 nm	2,29 nm

Şekil 4.16. (a) ve (b)'de ticari modifiye killeri I44 P ve I31 PS ile hazırlanan kompozit örneklerin XRD spektrumları görülmektedir. Hazırlanan kompozit örneklerin tabakalarının arasına polimer zincirleri yerleştiği için tabakalar arası mesafenin, I44 P ve I31 PS killeri göre daha fazla açıldığı görülmektedir. Spektrumlara bakıldığında kilin karakteristik pik bölgesinde ($2-10^\circ$, 2θ arası) piklerin kaybolmadığı görülmektedir (Rodlert ve Plummer, 2003). Buna göre hazırlanan örneklerin aralanmış tabakalı (intercalated) nanokompozit olduğunu söylemek mümkündür.

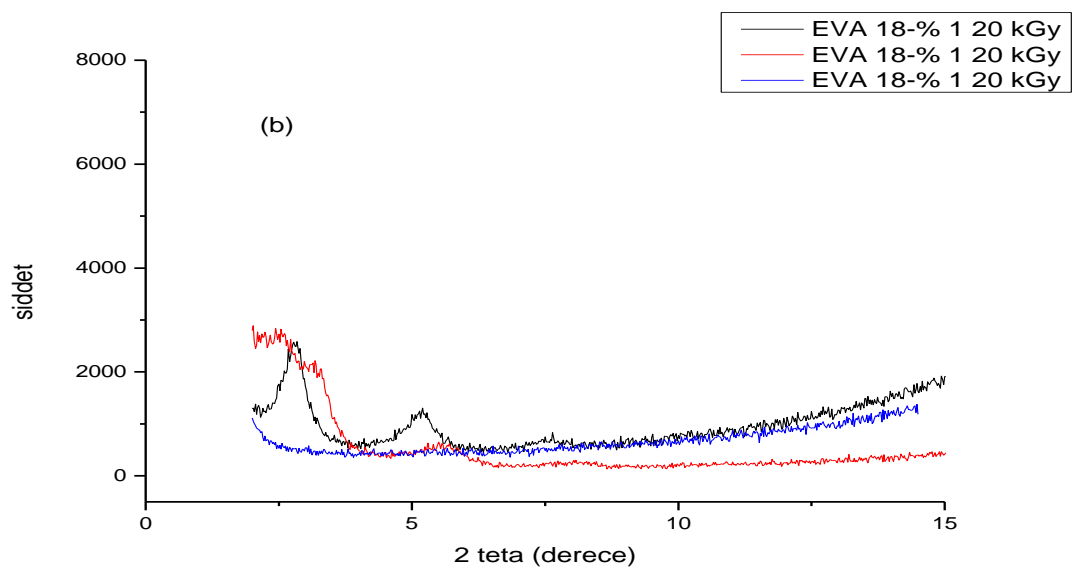
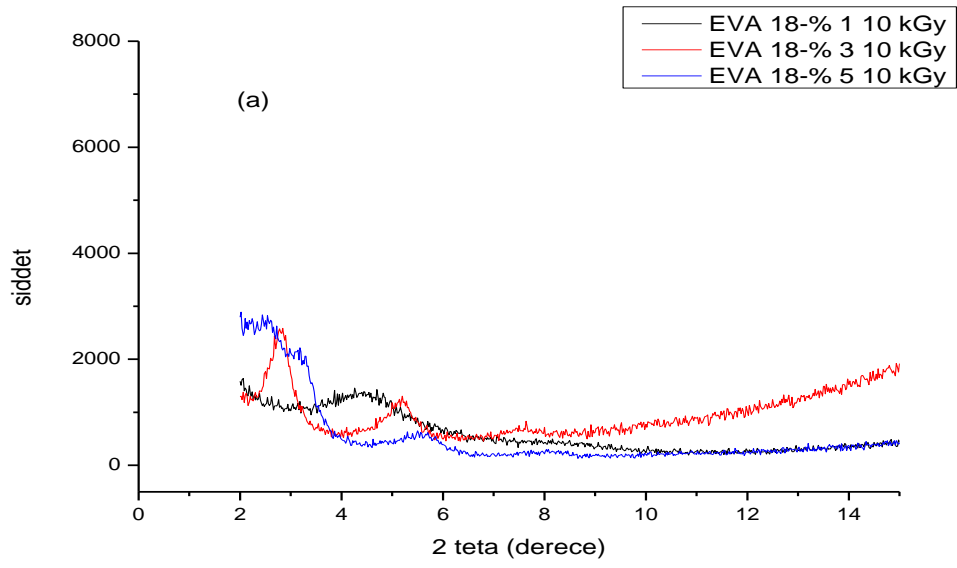


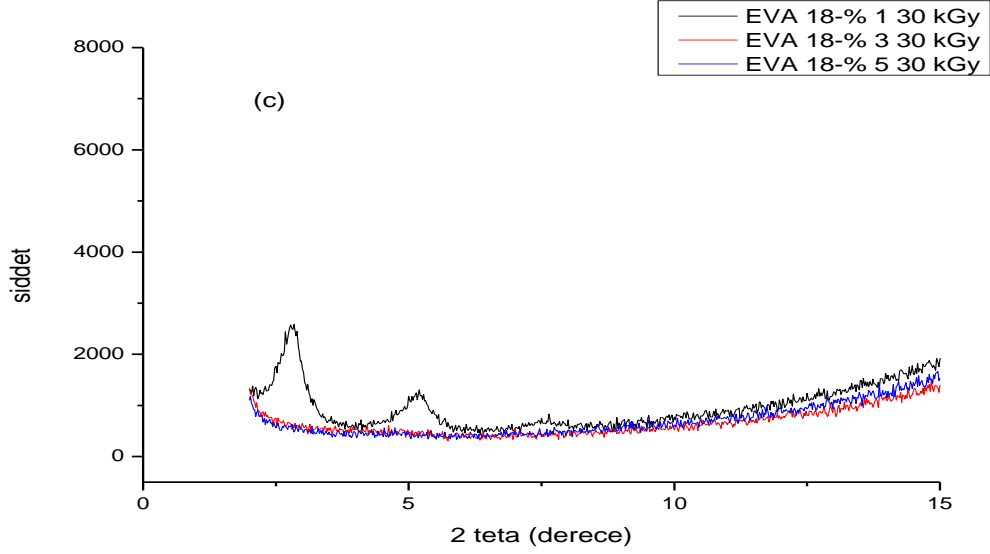
Şekil 4.16. Ticari modifiye killeri (a) I44 P ve (b) I31 PS ile hazırlanan kompozit örneklerin XRD difraktogramları.

10 kGy ışınlanarak elde edilen modifiye kille hazırlanan kompozit örneklerin tabakalar arası mesafesinin, sadece kile göre daha fazla arttığı görülmektedir. Difraktogramlarda kile ait pikler görülmektedir ve aralanmış tabakalı (intercalated) yapı elde edilmiştir (Şekil 4.17.(a)).

20 kGy ışınlanarak elde edilen modifiye kille hazırlanan kompozit örneklerin % 1 ve % 3 kil katkı miktarında tabakalar arası mesafe, sadece kile göre artma göstermiştir (Şekil 4.17.(b)). Difraktogramlara bakıldığında kile ait karakteristik pikler gözükmemektedir. % 5 kil katkı miktarında hazırlanan EVA 18-% 5 20 kGy kompozit örneğinin difraktogramına bakıldığında ise bu piklerin kaybolduğu görülmektedir. Yapılan çalışmalar kil tabakalarının düzenli yapısını belirten herhangi bir pik gözlenmediği durumlarda oluşan nanokompozitin yapraklanmış (exfoliated) yapı olduğunu ifade etmektedir (Gu vd., 2004). Bu sonuca göre EVA 18-% 5 20 kGy kompozit örneğinin yapraklanmış yapı olduğunu söylemek mümkündür.

30 kGy ışınlanarak elde edilen modifiye kille hazırlanan kompozit örneklerin % 1 kil katkı miktarındaki tabakalar arası mesafenin, sadece kile göre arttığı görülmektedir (Şekil 4.17.(c)). EVA 18-% 1 30 kGy kompozit örneğinin spektrumuna baktığımızda kile ait pikler gözükmediği için örneğin aralanmış tabakalı yapı olduğu söylenebilir. % 3 ve % 5 kil katkı miktarı ile hazırlanan kompozit örneklerin spektrumlarına bakıldığında karakteristik pik bölgesinde herhangi bir pik gözükmemektedir. Bu sonuca göre EVA 18-% 3 30 kGy ve EVA 18-% 5 30 kGy örnekleri yapraklanmış kompozit yapılardır.





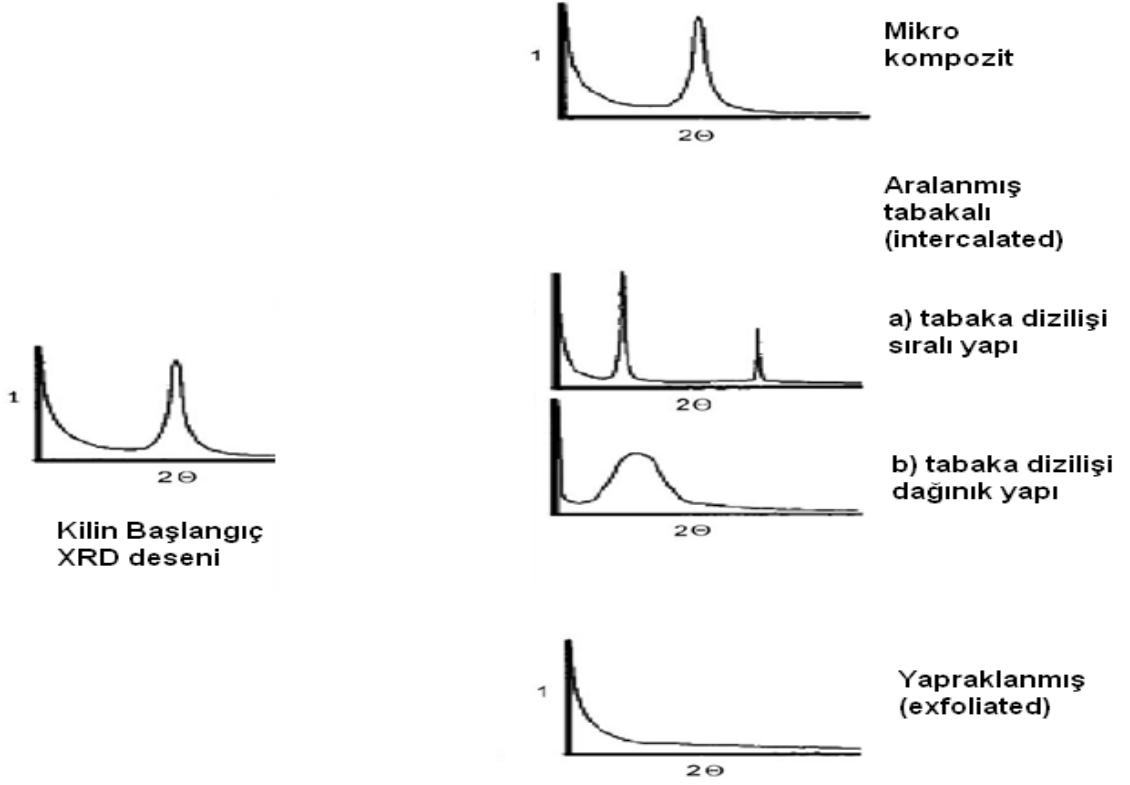
Şekil 4.17. 10 kGy (a), 20 kGy (b) ve 30 kGy (c) ışınlanarak elde edilen killere hazırlanan kompozit örneklerin XRD difraktogramları.

Na-MMT ile hazırlanan EVA 18-MMT kompozit örneklerinin tabakalar arası mesafesinin, diğer modifiye killere hazırlanan kompozit örneklere göre daha düşük olduğu görülmektedir (Çizelge 4.10.). Na-MMT'nin tabakalar arası mesafesi 1,27 nm iken bu kille hazırlanan örneklerin tabakalar arası mesafesinin, kile göre çok fazla artmadığı (1.28-1.32nm) görülmektedir. Na-MMT'nin polimerle olan uyumu az olduğu için polimerle kil arasındaki etkileşme düşüktür. Bu sebepten dolayı polimer zincirleri kilin tabakaları arasına yeteri kadar yerleşmemektedir. Dolayısıyla tabakalar arasında da fazla bir açılma beklenmemektedir. Oluşan bu yapıya mikrokompozit yapı denilmektedir. Bu sonuca göre bu yapılardan gerçek bir nanokompozit gibi bahsetmek mümkün değildir. Bu tip mikro yapı oluşumu, polimer ve kil arasındaki yüzey etkileşimlerinin en zayıf olduğu ve kil tabakalarının polimer içinde dağılımının en düşük oranda gerçekleştiği kompozit tipi için kullanılır (Qian ve Lan, 2003). Diğer kompozit örneklerden elde edilen sonuçlara göre I44 P, I31 PS ve 10 kGy ışınlanarak elde edilen kil ile hazırlanan nanokompozitlerin tabakalarının, killere göre daha fazla açıldığı ve aralanmış tabakalı (intercalated) yapı oluştuğu görülmektedir. 20 kGy ve 30 kGy ışınlanarak elde edilen killere hazırlanan örneklerde ise tabakalar arasının açıldığı ve kil katkı miktarı arttıkça tabakalı yapının bozulup yapraklanmış (exfoliated) yapı oluştuğu görülmektedir.

Çizelge 4.10. Na-MMT, ticari modifiye killer I44 P, I31 PS ve 10, 20, 30 kGy ışınlanarak elde edilen modifiye killerle hazırlanan kompozit örneklerinin tabakalar arası mesafelerinin sayısal değerleri.

	EVA 18-MMT	EVA 18-I44 P	EVA 18-I31 PS	EVA 18-10 kGy	EVA 18-20 kGy	EVA 18-30 kGy
%1 $d_{aralık}$	1,28 nm	3,48 nm	3,11 nm	2,35 nm	3,03 nm	3,18 nm
%3 $d_{aralık}$	1,32 nm	3,30 nm	3,48 nm	3,11 nm	3,45 nm	-----
%5 $d_{aralık}$	1,31 nm	2,98 nm	3,49 nm	3,50 nm	-----	-----

Şekil 4.18.'de şematik gösterimi bulunan XRD desenlerinde kilin ilk XRD deseni ve kompozit yapı içinde bulunduğu oluşun farklı desenler görülmektedir. Eğer kil tabakaları birbirinden ayrılmadan yapı içinde kaldı ise XRD deseni ilk XRD deseni ile aynı olmaktadır. Kompozit yapı içinde kil tabakalarının aralanması durumunda piklerde daha küçük kırılma açlarına doğru kayma olmaktadır. Tabakaların tamamen birbirinden ayrılması durumunda ise kile ait pikler kaybolmaktadır.

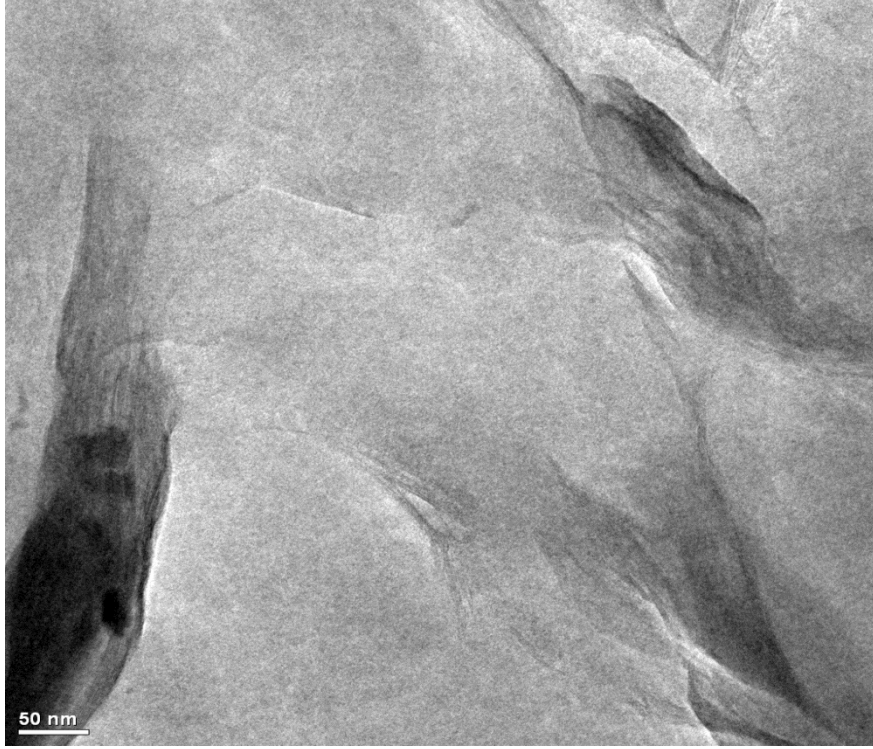


Şekil 4.18. Mikrokompozit, aralanmış tabakalı ve yapraklanmış yapıların XRD desenleri (Tjong, 2006).

4.8. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Ölçümleri

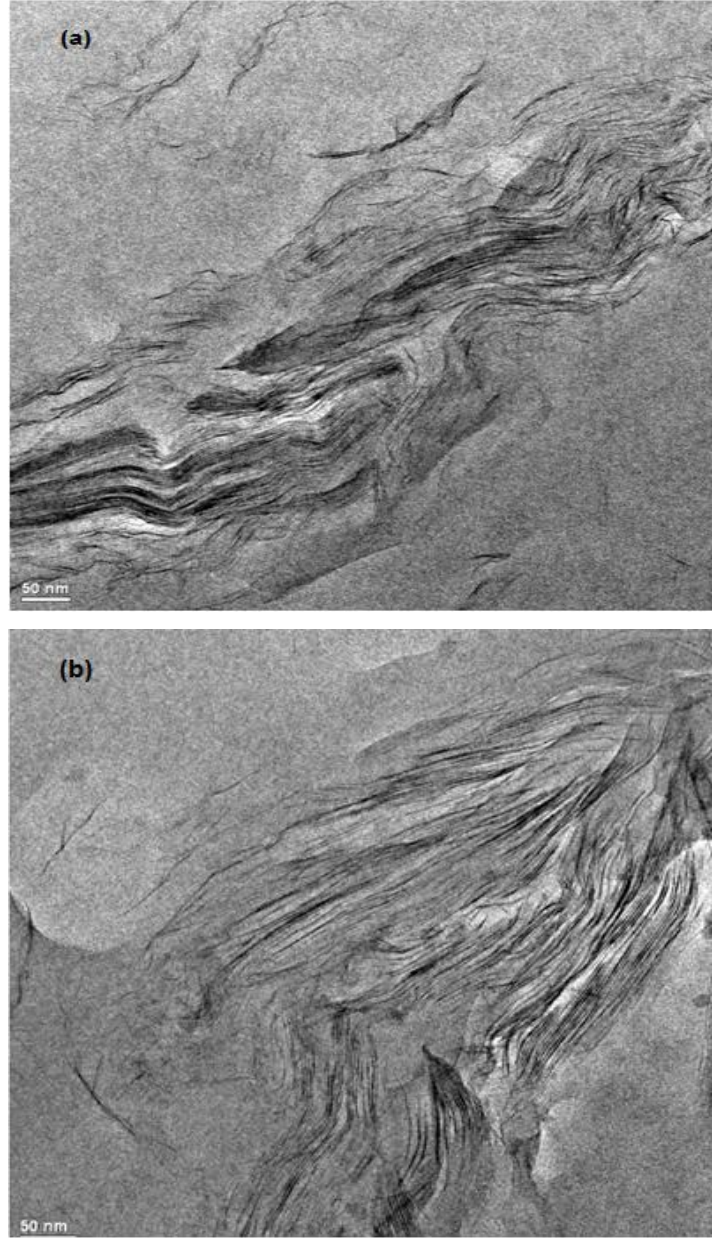
Kompozit örneklerin XRD analizleri yapıldıktan sonra elde edilen sonuçları desteklemek amacıyla aynı örneklerin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ölçümleri yapılmıştır. Morgan ve Gilman kil-polimer nanokompozitlerini hem XRD hem de TEM ile karakterize etmiş ve bu iki yöntem birlikte kullanıldığında kompozitin tam olarak çeşidinin belirlenebildiğini göstermişlerdir (Morgan ve Gilman, 2003).

Şekil 4.19.'da EVA 18-% 5 MMT kompozit örneğine ait TEM görüntüsü görülmektedir. Kilin bir arada yığıldığı yani tabakalı yapısında herhangi bir bozulma olmadığı görülmektedir. Buna dayanılarak kil ile polimer arasındaki etkileşimin zayıf olmasından dolayı, tabakalı yapının polimer matriks içerisinde dağılmadığı ve mikrokompozit bir yapı elde edildiği söylenebilir.



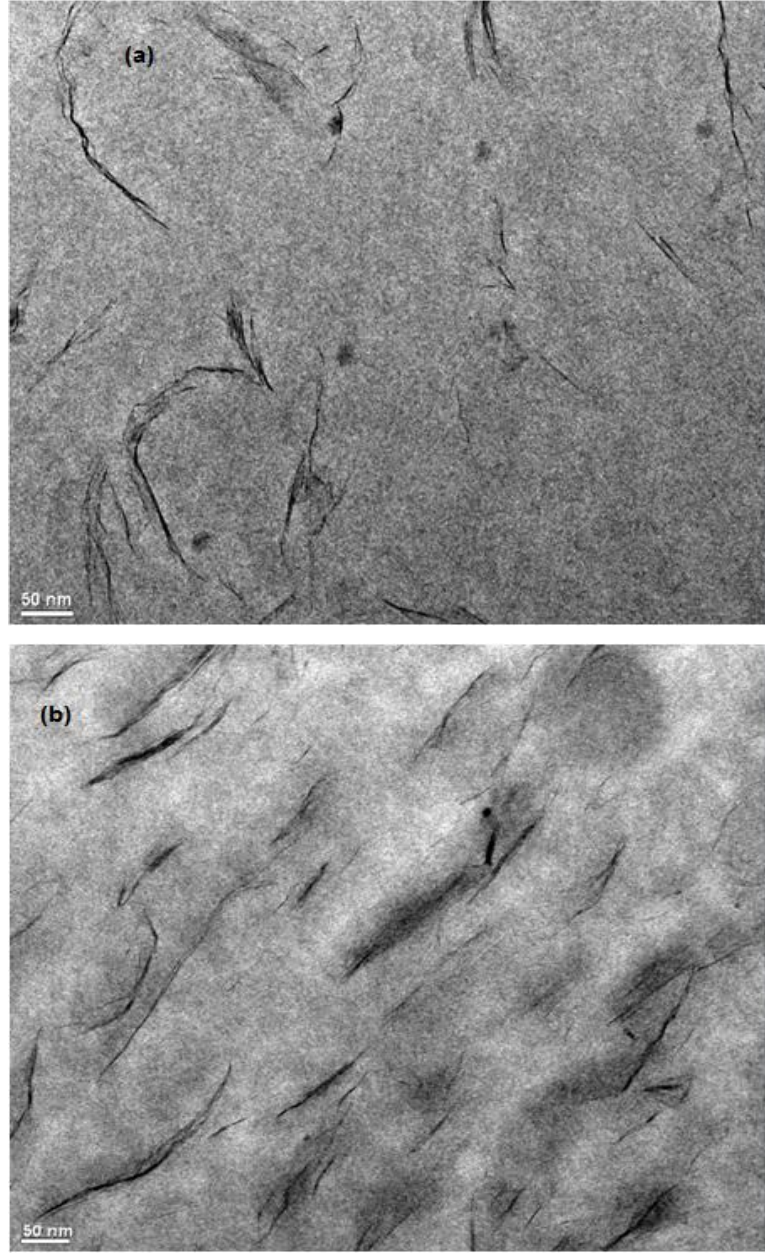
Şekil 4.19. EVA 18-% 5 MMT kompozit örneğinin TEM görüntüsü.

Şekil 4.20.(a) ve Şekil 4.20.(b)'de EVA 18-% 5 I44 P ve EVA 18-% 5 I31 PS kompozit örneklerinin TEM görüntüleri görülmektedir. Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı görülmektedir. Modifiye kilin polimerle olan etkileşimi daha iyi olduğu için tabakalı yapıyı bozmadan tabakalar arasındaki mesafeyi arttırarak aralanmış tabakalı (intercalated) yapı oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 4.20. EVA 18-% 5 I44 P (a) ve EVA 18-% 5 I31 PS (b) kompozit örneklerinin TEM görüntüleri.

Şekil 4.21.(a) ve Şekil 4.20.(b)'ye bakıldığında EVA 18-% 5 20 kGy ve EVA 18-% 5 30 kGy kompozit örneklerinin TEM görüntüleri görülmektedir. Görüntülere bakıldığında polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer matrisi içinde, düzenli yapısının bozularak maksimum dağılım gösterdikleri görülmektedir. Tabakalı yapının bozulması yapraklanmış nanokompozit oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.21. EVA 18-% 5 20 kGy (a) ve EVA 18-% 5 30 kGy (b) kompozit örneklerinin TEM görüntüleri.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada kütlece % 18 vinil asetat içeren EVA 18 kopolimeri ile nanokompozit elde etmek için farklı modifiye killer kullanılmıştır. İlk olarak Na-MMT yüklü bir monomer olan [2-(Metakriolioksi)etil]-trimetil amonyum klorür kullanılarak modifiye edilmiştir. Yüklü monomer su varlığında kil ile etkileştirilerek iyon değiştirme tepkimesi gerçekleştirilmiş ve bu karışım gama ışınları ile 10, 20 ve 30 kGy ışınlanarak polimerizasyon sonrasında kilin modifikasyonu sağlanmıştır. Modifiye edilmiş bu kile ek olarak ticari organik kil I31 PS ve I44 P karşılaştırma amacı ile kullanılmıştır. Katkı maddesi olarak killer kütlece % 1, 3, 5 oranında kullanılmıştır.

Işınlama sonucu polimerizasyon oluşturularak elde edilen modifiye killerin yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR spektroskopisi ile yapılmıştır. Elde edilen spektrumlara göre kilin yapısı içerisinde polimere ait piklerin elde edildiği görülmüştür. Polimer/kil nanokompozitlerinin mekanik dayanımı çekme-uzama testleriyle incelenmiştir. PALS ile farklı modifiye killer kullanılarak ve yükleme oranlarındaki değişimin yapıdaki boşlukların yarıçaplarına etkisi incelenmiştir. TGA ile polimerin termal dayanıklılığının yapıya farklı yükleme oranlarında, farklı modifiye killer eklendiğinde nasıl değiştiği incelenmiştir. Işınlama sonucunda kilin tabakaları arasında açılma olup olmadığını anlamak için modifiye edilen killerin XRD analizleri yapılmıştır. Buna ek olarak TEM görüntüleri nanokompozit oluşumunu ve tabakaların birbirinden tamamen ayrılıp ayrılmadığını analiz etmek için kullanılmıştır.

EVA 18/kil nanokompozitlerinin mekanik özelliklerine bakıldığında %1 kil katkı miktarında 30 kGy ışınlanarak modifiye edilen kilin E-Modülüs ve gerilme dayanımı değerlerinde, ticari olarak kullanılan I44 P ve I31 PS'ye göre daha fazla artış olduğu gözlenmektedir. EVA 18'in E-Modülüs ve gerilme dayanımındaki en yüksek artış, % 5 kil katkı miktarında I31 PS ile hazırlanan örnekte sırasıyla % 54,3 ve % 65,4'lük bir artışla elde edilmiştir. Modifiye edilen kille aynı katkı miktarında hazırlanan örneğin E-Modülüs ve gerilme dayanımı değerlerinde ise sırasıyla % 51,4 ve %64,8'lik bir artış ile ticari kile göre yakın değerler elde edilmiştir. 30 kGy ışınlanarak elde edilen kil mekanik testlerde, diğer ticari modifiye kil I44 P'ye göre tüm karışımlarda daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.

EVA 18/kil nanokompozitlerinin termal özelliklerine bakıldığında kil katkısı ile polimerin birinci ve ikinci maksimum bozunma sıcaklıklarında daha yüksek sıcaklıklara kayma olduğu görülmüştür. Sonuçlara bakıldığında hem birinci hem de ikinci bozunma sıcaklığındaki en yüksek artış 14°C ile 30 kGy ışınlanarak modifiye edilen EVA 18-% 5 30 kGy örneğinde elde edilmiştir. Aynı katkı miktarında ticari modifiye kil ile hazırlanan EVA 18-% 5 I31 PS örneğinde ise hem birinci hem de ikinci bozunma sıcaklığında, modifiye edilen kile göre daha düşük bir artış olduğu görülmektedir.

PALS deneylerinden elde edilen sonuçlara göre 30 kGy ışınlanarak modifiye edilen kille hazırlanan EVA 18-% 5 30 kGy örneğinin hem amorf hem de kristalin bölgedeki boşlukların yarıçapları, polimerinkilere göre en fazla azalmayı göstermiştir. Polimerin yapısındaki hem amorf hem de kristalin bölgelerdeki bu azalma kilin tabakalı yapısının polimer matrisi içerisinde daha iyi dağıldığını ve daha kompakt bir yapı oluştuğunu göstermektedir.

Yapılan XRD analizinde Na-MMT'nin tabaka aralığı 1,27 nm iken 10, 20, 30 kGy ışınlanarak modifiye edilen killerin tabaka aralıkları sırasıyla 2,01 nm, 2,11 nm ve 2,29 nm olduğu görülmüştür. Karşılaştırma amacıyla kullanılan I44 P ve I31 PS'deki tabakalar arası mesafe ise sırasıyla 2,53 nm ve 2,09 nm'dir. Bu sonuçlara göre tabakalar arasında açılma meydana geldiği görülmektedir.

Yapılan XRD ve TEM analizlerinden elde edilen sonuçlar birbirini destekler niteliktedir. XRD spektrumlarına bakıldığında ticari modifiye killer I44 P, I31 PS ve 10 kGy ışınlanarak modifiye edilen killere hazırlanan kompozit örneklerin aralanmış tabakalı (intercalated) yapı oldukları görülmektedir. 20 kGy ve 30 kGy ışınlanarak elde edilen modifiye killere hazırlanan kompozit örneklerde kütlece kil katkı miktarı arttıkça tabakalı yapının önce aralandığı, daha sonra tabakalı yapının bozularak XRD spektrumundaki karakteristik pik bölgesindeki pikin kaybolduğu ve yapraklanmış (exfoliated) yapı oluştuğu görülmektedir.

TEM analizi sonucunda elde edilen görüntülere bakıldığında Na-MMT ile hazırlanan örnekte tabakalı yapıda herhangi bir aralanma olmadığı ve mikrokompozit bir yapı oluştuğu görülmektedir. Ticari modifiye killere hazırlanan örneklerde tabakalı yapının aralandığı ve aralanmış tabakalı (intercalated) yapı

oluştugu gör÷lmektedir. Modifiye edilen killerle hazirlanan örneklerde ise tabakali yapinin bozulduğu ve yapraklanmiş (exfoliated) yapı oluştugu gör÷lmektedir.

Sonuçta Na-MMT'in radyasyonla yerinde polimerizasyon yöntemi ile modifikasyonu, ticari olarak temin edilebilen organo-killerin yerini tutabileceđi gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- Ahmadi, S.J., Huang, Y., Li, W., 2005, Fabrication and Physical Properties of EPDM-organoclay nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 65, 1069-1076.
- Alexandre, M., Dubois, P., 2000, Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63.
- Aran, A., Afacan, M., 1988, Karbon Elyaf Takviyeli Karma Kompozit Malzemeler, *Mühendis Makine Dergisi* 345, İstanbul.
- Aranda, P., Ruiz-Hitzky, 1992, Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials, *E., Chem. Mater.*, 4, 1395-1403.
- Cabeda, L., Gimenez, E., Lageron, J.M., Gavera, R., Savra, J.J., 2004, Development of EVOH-kaolinite nanocomposites, *Polymer*, 45, 5233-5238.
- Chang, J.H., An, Y.U., Cho, D.H., Giannelis, E.P., 2003, Poly(lactic acid) nanocomposites: Comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II), *Polymer*, 44, 3715-3720.
- Chen, B., Evans, J.R.G., 2004, Preferential Intercalation of Clay in Polymer-Clay Nanocomposites, *J. Phys. Chem. B.*, 108, 14986-14990.
- Chen, B., Evans, J.R.G., Greenwell, H.C., Boulet, P., Coveney, P.V., Bowden, A.A., Whiting, A., 2007, A critical appraisal of polymer-clay nanocomposites, DOI: 10.1039/b702653f.
- Cireli, E., Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir, 1967.
- Croft, W.J., *Under the Microscope: A Brief History of Microscopy*, World Scientific Publishing Company, Londra, 2006.
- Cui, L., 2009, *Polymer-Organoclay nanocomposites by Mely Processing*, Texas Üniversitesi, Doktora Tezi, Austin.
- De Azevedo, W.M., Schwortz, M.O.E., Do Nascimento, G.C., Da Silva, E.F., 2004, Synthesis and characterization of polyaniline/clay nanocomposite, *Physica Status Solidi: C* 1 (52), 5249-5255.
- Djourelou N., Suzuki, T., Yu, R.S., Shantarovich, V., Kondo, K., 2004, Application of coincidence Doppler broadening spectroscopy to polypropylene and polyethylene: taking into account the positronium formation, *Chemical Physics*, 302, 179–184.
- Durmuş, A., 2006, *Poliolenin Nanokompozitlerin Hazırlanması*, İstanbul Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul.

- Fornes, T.D., Voon, P.J., Keskkula, H., Paul, D.R., 2001, Nylon6 nanocomposites: The effects of matrix molecular weight, *Polymer*, 42, 9929-9940.
- Garces, J.M., Moll, D.J., Bicerano, J., Fibiger, R., McLead, D.G., 2000, Polymeric nanocomposites for automotive applications, *Advanced Materials*, 12, 1835-1839.
- Gong, F.L., Zhao, C.G., Feng, M., Qin, H.L., Yang, M.S., 2004, Synthesis and Characterization of PVC/montmorillonite Composite, *Journal of Material Science*, 39, 293-294.
- Gu, S.Y., Ren, J., Wang, Q.F., 2004, Rheology of poly(propylene)/clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 2427-2434.
- Güngör, N., 1981, Bentonit ile kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonların etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, İTÜ, Temel Bilimler Fakültesi, İstanbul.
- Hahn, S.F., Hillmyer, M.A., 2003, High Glass Transition Temperature Polyolefins Obtained by the Catalytic Hydrogenation of Polyindene, *Macromolecules*, 36, 7-76.
- He, C., Suzuki, T., Ma, L., Matsuo, M., Shantarovich, V., Kondo, K., Ito, Y., 2002, Molecular motions at low temperature observed by positron annihilation, *Phys. Lett. A*, 304, 49-53.
- Ishida, H., Campbell, S., Blackwell, J., 2000, General Approach to Nanocomposites Preparation, *Chemistry of Materials*, 12, 1260-1267.
- Jaynes, W.F., Boyd, S.A., 1991, Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethyl ammonium-exchanged clays, *Soil Science Society of America*, 55, 43-48.
- Joseph, S., Focke, W.W., 2011, Poly(ethylene-vinyl acetate)/Clay Nanocomposites: Mechanical, Morphological and thermal Behavior, *Polymer Composites*, DOI:10.1002/pc.21043.
- Jungueira, L.C., Carneiro, J.: *Basic Histology*.
- Kacı, M., Remili, C., Benhamida, A., Bruzard, S., Grohens, Y., 2012, Recyclability of Polystyrene/Clay Nanocomposites, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 556, 94-106.
- Keun Gyoung, Y., Hardong, S., Young-young, H., Seok Kyun, N., Dong-ho, L., 2007, Modification of montmorillonite with oligomeric amine derivatives for polymer nanocomposites preparation, *Applied Clay Science*, 38, 1-8.
- Kornmann, X., 2000, Synthesis and Characterization of Thermoset-Clay Nanocomposites, Doktora Tezi, Division of Polymer Engineering, Lulea University of Technology, Lulea, 55-60.
- Köktürk, I: *Elektron Mikroskopu ve Genel Araştırma Metodları*, 1967.

- Le Baron, P.C., Wnag, Z., Pinnavoia, T.J., 1999, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Applied Clay Science*, 15, 11-29.
- Li, Y., Ishida, H., 2005, A study of morphology and intercalation kinetics of polystyrene-organoclay nanocomposites, *Macromolecules*, 38, 6513-6519.
- Li, Y., Zhao, B., Xie, S., Zhang, S., 2003, Synthesis and properties of poly(methylmethacrylate)/montmorillonite (PMMA/MMT) nanocomposites, *Polymer International*, 52, 892-898.
- Loyens, W., Jannasch, P., Maurer, F.H.J., 2005, Poly(ethylene oxide)/Laponite nanocomposites via melt-compounding: effect of clay modification and matrix molar mass, *Polymer*, 46, 915-928.
- Manias, E., Touny, A., Wu, L., Strawhecker, K., Lu, B., Chung, T.C., 2001, Polypropylene/montmorillonite Nanocomposites. Review of Synthetic Routes and Materials Properties, *Chemical Materials*, 13, 3516-3523.
- Misheva, M., Mihaylova, M., Djourelov N., Kreteva, M., Kreteva, V., Nedkov, E., 2000, Positron annihilation lifetime spectroscopy studies of irradiated poly(propylene-co-ethylene)/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends, *Rad. Phys. Chem.*, 58, 39-47.
- Misheva, M., Djourelov, N., Zamfirova, G., Gaydarov, V., Cerrada, ML., Rodri'guez-Amor, V., Pe'rez, E., 2008, Effect of compatibilizer and electron irradiation on free-volume and microhardness of syndiotactic polypropylene/clay nanocomposites, *Rad. Phys. Chem.*, 77, 138-145.
- Miyagawa, H., Rich, M.J., Przal, L.T., 2004, Amine-cured epoxy/clay nanocomposites. The effect of the nanoclay aspect ratio, *Journal of Polymer Science, Part B: Polym. Phys.*, 42, 4391-4400.
- Morgan, A.B., Gilman, J.W., 2003, Characterization of poly-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: a comparative study, *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 1329-1338.
- Muralidharan, M.N., Anil Kumar, S., Thomas, S., 2008, Morphology and transport characteristics of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites, 315, 147-154.
- Nielsen, L.E., 1994, *Mechanical Properties and Composites*, 2nd ed.; Merceel Dekker: New York, page 401.
- Nyugen, Q.T., Baird, D.G., 2006, Preparation of Polymer-Clay Nanocomposites and their properties, *Advences in Polymer Technology*, 25, 4, 270-285.
- Okada, A., Kawasumi, M., Karauchi, T., Kamigaito, O., 1987, Nylon 6-Clay Hybrid, *O. Poly. Prep., ACS Div. Poly.Chem.*, 28 (2), 447-450.
- Okada, A., Usiki, A., 2006, Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites, *Macromol., Mater. Eng.*, 291, 1449-1476.

- Özkarakaş, T., Köytepe, S., S., Adigüzel, İ., Seçkin T., 2007, Polimer Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, 21. Ulusal Kimya Kongresi, Malatya.
- Pandey, J.K., Reddy, K.R., Kumar, A.P. Sing, R.P., 2005, An overview on the degradability of polymer nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.*, 88, 234-250.
- Peeterbroeck, S., Aleandre, M., Jerome, R., Dubois, Ph., 2005, Poly(ethylene-co-vinyl acetate) / clay nanocomposites: Effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties, 90, 288-294.
- Ray, S.S., Okamoto, M., 2003, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641.
- Rodlert, M., Plummer, C., 2003, Hyperbrached Polymer/Montmorillonite Clay Nanocomposites, *Polymer*, 45, 949-960.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998, *Principles of Instrumental Analysis*, Ed. Harber Drive, Orlando, Florida, pp. 470.
- Sulis, A.S., Rejon, A.G., Menero, O., 2003, Production of nanocomposites of PET-montmorillonite clay by an extrusion process, *Macromolecular Symposia*, 192, 281-292.
- Suzuki, T., He, C., Shantarovich, V., Kondo, K., Ito, Y., Ma, L., Matsuo, M., 2003, Relaxation behavior of polymers probed by positron annihilation spectroscopy, *Mat. Res. Innovat.*, 7, 31–36.
- Szep, A., Szabo, A., Toth, N., Anna, P., Marosi, G., 2006, Role of montmorillonite in flame retardancy of ethylenevinyl acetate copolymer, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 593-599.
- Şişman, İ., 2006, CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal olarak Au(III) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-Vis Spektroskopisi ile Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Erzurum.
- Tang, Y., Hu, Y., Wang, S., Gui, Z., Chen, Z., Fan, W., 2002, Preperation and flammability of ethylene-vinyl acetate copolymer/montmorillonite nanocomposites, 78, 555-559.
- Tjong, S.C., 2006, Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites, *Materials Science and Engineering*, 53, 73-197.
- Tunç, S. Duman, O., 2008, The effect of different molecular weight of poly(ethylene glycol) on the electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite suspensions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317 (1-3): 93-99.

- Uedono, A., Kawano, T., Tanigawa, S., Ban, M., Kyoto, M., Uozumi, T., 1997, Transition and relaxation processes of polyethylene, polypropylene, and polystyrene studied by positron annihilation, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 35, 1601–1609.
- Usiki, A., Kojiyama, Y., Kowasumi, M., Okada, A., Fukishima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., 1993, Synthesis of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Res.*, 8, 179-185.
- Valera-Zaragoza, M., Vargas, E.R., Rodriguez, F.J.M., Huerta-Martinez, B.M., 2006, Thermal stability and flammability properties of heterophasic PP-EP/EVA/organoclay nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1319-1325.
- Wei'an, Z., Dazhu, C., Quanbao, Z., Yue'e, F., 2003, Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites, *Polymer*, 44, 7953–7961.
- Williams, D.B., Carter, C.B., *Transmission Electron Microscopy: A Text Book for Materials Science*, Springer, 2004.
- Yaru, S., Takashi, K., Richard, N.W., Jeffrey, W.G., Richard, E.L., Dotsevi, Y.S., 2009, Ethylene vinyl acetate/layered silicate nanocomposites prepared by a surfactant free method: Enhanced flame retardant and mechanical properties, *Polymer*, 50, 3478-3487.
- Yua, Y.H., Lina, C.Y., Yeha, J.M., Lin, W.H., 2003, Preparation and Properties of Poly(vinyl alcohol)-clay Nanocomposite Materials, *Polymer*, 44, 3553-3560.
- Yükselen, Y., Kaya, A., 2006, Farklı Mineralojideki Killerin Özgül Yüzey Alanının Belirlenmesi, *Kibited 1 (2)*, 107-114.
- Zanetti, M., Caminoa, G., Thomann, R., Mulahupt, R., 2001, Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites, *Polymer*, 42, 4501-4507.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Tahsin Çağlayan

Doğum Yeri: Ankara

Doğum Yılı: 1985

Medeni Hali: Evli

Eğitim ve Akademik Durumu:

Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 2012

Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 2009

Yabancı Dil:

İngilizce

İş Tecrübesi:

09.02.2010-02.09.2010 Ordu Üniversitesi Araştırma Görevlisi

02.09.2010- (devam etmekte) Hacettepe Üniversitesi Araştırma Görevlisi

