

**PEO/ORGANOKİL ve PE/ORGANOKİL
NANOKOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU**

Mehtap EJDER KORUCU

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Prof. Dr. Semra KARACA

2010

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

PEO/ORGANOKİL VE PE/ORGANOKİL NANOKOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Mehtap EJDER KORUCU

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM

2010

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Semra KARACA danışmanlığında Mehtap EJDER KORUCU tarafından hazırlanan bu çalışma 1411212019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

İmza: 

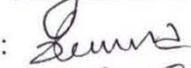
Üye: Prof. Dr. Ümit DEMİR

İmza: 

Üye: Prof. Dr. Yavuz ONGANER

İmza: 

Üye: Prof. Dr. Semra KARACA

İmza: 

Üye: Doç. Dr. Çetin DOĞAR

İmza: 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(İmza)

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

PEO/ORGANOKİL ve PE/ORGANOKİL NANOKOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU

Mehtap EJDER KORUCU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Semra KARACA

Organokil/polimer kompozit malzemeler üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu çalışma, montmorillonit (MMT) kilinin, setiltrimetilamonyum bromürle (CTAB) organokil (OMMT)'e dönüştürülmesi ve poli(etilen oksit) (PEO) ve lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) gibi polimerlerle kompozit malzemelerin hazırlanmasını amaçlamaktadır. Çeşitli kation değişim kapasitelerinde (CEC) OMMT örnekleriyle farklı bileşimlerde malzemeler üretilmiş ve bunların termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. MMT'in CEC oranı dikkate alınarak 0,5; 1,0; 1,5 ve 2,0 CEC oranlarına karşılık gelen OMMT örnekleri hazırlanmış, yüzey karakteristikleri zeta potansiyel ölçümleriyle belirlenmeye çalışılmış, FTIR spektrumlarının ve XRD difraktogramlarının analiziyle CTAB'ın MMT tabakaları arasındaki bazal boşlukta yönelimi tahmin edilmiştir. Analiz sonuçlarından CTAB'ın bazal boşlukta aktif merkezlerle etkileşim mekanizmasının CEC oranıyla değiştiği belirlenmiştir. OMMT/PEO örneklerine ait XRD difraktogramlarının incelenmesinden; hem interkala hem de eksfoliyasyon dağılımlarının mevcut olduğu anlaşılmıştır. PE/OMMT örneklerine ait XRD difraktogramları ise; mikrokompozit yapılanma yanında eksfoliyasyon ve taktoidal dağılımların birlikte mevcut olduğunu göstermiştir. Örneklerin FTIR spektrumları tüm CEC oranlarında PEO'nin heliks yapısının gauche konformasyonunu koruduğunu, PE/OMMT örneklerinde ise CH gerilim titreşim pikindeki değişim PE/OMMT etkileşimini açıkça göstermiştir. Diğer yandan örneklerin DSC analiz sonuçlarından, saf PEO'ye kıyasla farklı OMMT içerikli örneklerin erime sıcaklığı, erime entalpisi ve kristallenme oranının arttığı görülmüştür. PEO/OMMT ve PE/OMMT örneklerinin mekanik özellikleri (çekme, akma dayanımı ve % uzama) üzerinde OMMT oranının belirleyici bir rolünün olduğu belirlenmiştir. Ayrıca örneklerin SEM görüntüleri eksfoliyasyon ve taktoidal dağılımların varlığını morfolojik değişimden açıkça ortaya koymaktadır.

2010, 171 sayfa

Anahtar Kelimeler: Organokil, Nanokompozit, Poli(etilen oksit) (PEO), Polietilen (PE)

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

PREPARATION and INVESTIGATION of PEO/ORGANOCLAY and
PE/ORGANOCLAY NANOCOMPOSITES

Mehtap EJDER KORUCU

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Profesör. Dr. Semra KARACA

Intensive research are being carried out on organoclay/polymer composite materials. This study aims at montmorillonite (MMT) clay to be converted to organoclay (OMMT) with cetiltrimethylamonium bromide (CTAB), and polymers such as poly (ethylene oxide) (PEO) and linear low density polyethylene (LLDPE) to be prepared with composites. At various cation exchange capacities (CEC), OMMT samples of materials were produced in different compositions and their thermal and mechanical properties were investigated. Taking into account CEC ratio of MMT, the OMMT samples were prepared corresponding to 0,5; 1,0; 1,5 and 2,0 CEC ratio; surface characteristics were tried to be determined with zeta potential measurements; analysing FTIR spectra and XRD difraktograms, orientation of CTAB in basal space between MMT layers was estimated. As a result of the analysis, it was determined that CTAB's interaction mechanism with the active centers of the basal space was changed with the CEC rate. Examining XRD difraktograms belong to OMMT/PEO samples, interkala as well as exfoliating distributions were understood to be available. XRD difraktograms of the PE/OMMT samples showed that exfoliating and the tactoidal distributions were existed together beside the microcomposite restructuring. FTIR spectra of samples in all CEC ratio has clearly demonstrated, PEO's gauche conformation of the helix structure is protected. In the PE/OMMT cases, the change of CH stres vibration peak indicated the PE/OMMT interaction. On the other hand, it is observed that, compared to the pure PEO's DSC analysis results of the samples, melting temperature, melting enthalpy and crystallization rate of different OMMT contented samples were increased. On the mechanical properties of PEO/OMMT and PE/OMMT samples (tensile, yield strength and % elongation), the ratio of OMMT was identified as a determining role. In addition, SEM images of samples clearly revealed the presence of exfoliating and tactoidal distributions from morphological changes.

2010, 171 pages

Keywords: Organoclay, Nanocomposite, Poly(ethylene oxide) (PEO), Polyethylene (PE)

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca ilgi ve yardımını gördüğüm, bilgi ve birikiminden faydalandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Semra KARACA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmam boyunca bilgi ve tecrübesinden faydalandığım Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜRSES'e, Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e, Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER'e ve Sayın Doç. Dr. Çetin DOĞAR'a teşekkür ederim. XRD analizleri için Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatih YETİM'e, DSC analizleri için Sayın Doç. Dr. Nesimi AKTAŞ'a, SEM analizleri için Sayın Arş. Gör. Fatma AKSAKAL'a, Çekme Testi analizleri için Sayın Doç. Dr. Şemsettin TEMİZ'e ve FTIR analizleri için Sayın Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ'ye, Sayın Ali YEŞİLDAĞ'a, eğitimim boyunca emeği geçen ve bilgilerini paylaşan Kimya bölümü hocalarına ve Sayın Arş. Gör. Metin AÇIKYILDIZ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen çok kıymetli aileme ve eşim Halim KORUCU'ya sonsuz sabır, hoşgörü ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Doktora öğrenimim sırasında TBAG 107Y295 nolu proje kapsamında burs desteği sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Mehtap EJDER KORUCU

Aralık 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Kompozitler	3
1.1.1. Kompozit Türleri	4
1.2. Nanokompozitler	4
1.2.1. Amorf Matrikste Metalik Nanopartiküller	5
1.2.2. Polimerik Nanokompozitler	5
1.3. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitler	7
1.3.1. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Tarihçesi	8
1.3.2. Tabakalı Silikat Mineralleri	10
1.3.3. Montmorillonit (MMT)	13
1.4. Tabakalı Silikatlerin Organik Modifikasyonu (Organokiller)	16
1.4.1. Organokillerin Sentezi	18
1.4.2. Katı Hal Reaksiyonu	18
1.4.3. Katyon Değişim Reaksiyonu	19
1.4.5. Organokillerin Yapısı	20
1.5. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozit Çeşitleri	22
1.5.1. Geleneksel Nanokompozitler (Mikrokompozit Yapı)	23
1.5.2. Tabakalanmış (Interkale) Nanokompozit Yapı	23
1.5.3. Dağılmış (Eksfoliye) Nanokompozit Yapı	23
1.5.4. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Sentez Yöntemleri	24
1.5.4.a. İn-Situ Polimerizasyonu	25
1.5.4.b. Polimer Eritme (melt intercalation) Metodu	25
1.5.4.c. Çözeltilerin Birleştirilmesi (solution intercalation) Metodu	27
1.5.5. Nanokompozitlerin Karakterizasyonu için Kullanılan Teknikler	28

1.5.6. Nanokompozitlerin Avantajları, Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	29
1.6. Polimerler	30
1.6.1. Polimerizasyon Mekanizmaları.....	32
1.6.1.a. Kondenzasyon Polimerizasyonu.	32
1.6.1.b. Katılma Polimerizasyonu.	33
1.6.2. Polimerlerin Tarihsel Gelişimi.....	35
1.6.3. Polietilen (PE)	37
1.6.3.a. Polietilen (PE) Malzemeler	37
1.6.3.b. Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen (LLDPE)	38
1.6.3.c. Polietilen (PE)/Organokil Nanokompozitler	39
1.6.3.d. Tepkimeli Ekstrüzyon	40
1.6.4. Poli(etilen oksit) (PEO).....	43
1.6.4.a. Poli(etilen oksit) PEO'in Kullanım Alanları.....	44
1.6.4.b. Poli(etilen oksit) (PEO)/Kil Nanokompozitler.....	45
2. KAYNAK ÖZETLERİ	46
3. MATERYAL ve METOD	61
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	61
3.2. Kil.....	61
3.3. Deneysel Kısım	63
3.3.1. Organokil Örneklerinin Hazırlanması.....	63
3.3.2. Poli(etilen oksit)(PEO)/ OMMT Nanokompozitlerinin Hazırlanması....	64
3.3.3. Polietilen (PE)/ OMMT Nanokompozitlerinin Hazırlanması	65
3.4. Analitik Yöntemler.....	66
3.4.1. Morfolojik Analiz	66
3.4.1.a. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	66
3.4.2. Spektroskopik Analiz.....	67
3.4.2.a. X-Işınları Kırınımı (XRD)	67
3.4.2.b. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopi (FTIR).....	72
3.4.3. Termal Analiz	77
3.4.3.a. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	77
3.4.4. Mekanik Analiz.....	79
3.4.4.a. Çekme (Gerilme) Testi.....	79

3.4.5. Yüzey Yükü Analizi.....	83
3.5.6. Islanabilirlik Analizi	84
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	86
4.1. Organokil Örneklerinin Karakterizasyonu.....	86
4.1.1. Organokil Örneklerinin XRD Analizi.....	86
4.1.2. Organokil Örneklerinin Zeta Potansiyeli ve Temas Açısı Değerlerinin CEC Oranıyla değişimi	90
4.1.3. Organokil Örneklerinin FTIR Spektrumları.....	92
4.1.4. Organokil Örneklerinin SEM Analizi	97
4.2. Poli(etilen oksit)/Organokil Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu	99
4.2.1. PEO/OMMT Nanokompozitlerin XRD Analizi	99
4.2.2. PEO/OMMT Nanokompozitlere ait FTIR Spektrumları	103
4.2.3. PEO/OMMT Nanokompozitlerin SEM Analizi.....	114
4.2.4. PEO/OMMT Nanokompozit Örneklerinin Termal Özelliklerinin CEC ve Kil Oranlarıyla Değişimi (DSC Analizi)	116
4.2.5. PEO/OMMT Nanokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin CEC ve Kil Oranlarıyla Değişimi	120
4.3. Polietilen/Organokil Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu.....	130
4.3.1. PE/OMMT Nanokompozitlerin XRD Analizi	130
4.3.2. PE/OMMT Nanokompozitlere ait FTIR Spektrumları	136
4.3.3. PE/OMMT Nanokompozitlerin SEM Analizi	142
4.3.4. PE/OMMT Nanokompozit Örneklerinin Termal Özelliklerinin CEC ve Kil Oranlarıyla Değişimi (DSC Analizi)	144
4.3.5. PE/OMMT Nanokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin CEC ve Kil Oranıyla Değişimi.....	148
5. SONUÇLAR	158
KAYNAKLAR	164
ÖZGEÇMİŞ	172

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A_0	Kesit alanı
d	Atom düzlemleri arasındaki açı
$d_{(00)}$	Bazal mesafe
E	Çekme modülü
F	Kuvvet
L_0	Başlangıç uzunluğu
T_c	Kristallenme sıcaklığı
T_m	Erime sıcaklığı
δ	Çekme gerilmesi
ε	Çekme uzaması
ΔH_m	Erime entalpisi
ΔH_{m0}	Referans numunenin entalpisi
$\chi(\%)$	Kristallik derecesi
λ	Dalga boyu
θ	X ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı

Kısaltmalar

CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür
CEC	Kasyon değişim kapasitesi
DSC	Diferansiyel termal analiz
FTIR	Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi
HDXLPE	Yüksek yoğunluklu çapraz bağlı polietilen
ICI	Imperial chemical endüstriest
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
LLDPE	Lineer düşük yoğunluklu polietilen
MDPE	Orta yoğunluklu polietilen
MMT	Montmorillonit
PE	Polietilen
PEO	Poli(etilen oksit)
PEX	Çapraz bağlı polietilen
PLS	Polimer tabakalı silikat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UHMWPE	Ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen
VLDPE	Çok düşük yoğunluklu polietilen
XRD	X-ray difraksiyonu
XRF	X-ray floresansı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. 2:1 tabaka yapılı silikatlerin genel yapısı	13
Şekil 1.2. Montmorillonit yapısının şematik gösterimi	14
Şekil 1.3. Montmorillonitin Mikro yapısı	16
Şekil 1.4. Tabakalı silikat ve alkilamonyum tuzu arasındaki katyon değişim reaksiyonu	20
Şekil 1.5. Alkil amonyum iyonunun tabakalı killerde farklı tabakalar halinde yönelmesi	21
Şekil 1.6. Silikat galerilerindeki alkil zincir konformasyonları	22
Şekil 1.7. Polimer/tabakalı silikat kompozit ve nanokompozit türlerinin şematik gösterimi	24
Şekil 1.8. İn-situ Polimerizasyonunun şematik gösterimi	25
Şekil 1.9. Eritme metodunun şematik gösterimi	26
Şekil 1.10. Eritme prosesi esnasında organokilin dispersiyon ve eksfoliasyon mekanizması	27
Şekil 1.11. Çözeltilerin birleştirilmesi metodunun şematik gösterimi	27
Şekil 1.12. Tekli vidalı ekstruder şematik gösterimi	40
Şekil 1.13. Tekli ekstruder vidasının şematik gösterimi	41
Şekil 3.1. MMT'nin X-ray Difraktogramı	62
Şekil 3.2. PEO/OMMT nanokompozit örneklerinin sentezine ait akım şeması	64
Şekil 3.3. LLDPE/OMMT nanokompozit örneklerinin sentezine ait akım şeması	65
Şekil 3.4. Taramalı elektron mikroskopunun (SEM) şematik gösterimi	67
Şekil 3.5. Bir X-ışını tüpünün şeması	69
Şekil 3.6. (a) Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi ve (b) kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi	70

Şekil 3.7. Speküler reflektans ile ölçülen ince filmlerin yansıma absorpsiyonları için ışın yolu	75
Şekil 3.8. FTIR spektrumunun şematik gösterimi	76
Şekil 3.9. Polimerlerin tipik DSC termogramı	78
Şekil 3.10. Gerilme–uzama eğrisi.....	80
Şekil 3.11. Çekme numunesi ve gerilme test yöntemi.....	81
Şekil 3.12. Bazı polimerik malzemelerin gerilme-uzama (stress-strain) eğrileri ...	82
Şekil 3.13. Zeta Metre 3.0 cihazının şematik gösterimi	83
Şekil 3.14. Katı/gaz, sıvı/gaz ve katı/sıvı arayüzlerindeki yüzey gerilimleri ve değme açısı.....	84
Şekil 3.15. Temas açısı ölçüm düzeneği.....	85
Şekil 4.1. MMT ve OMMT örneklerinin XRD difraktogramı.....	87
Şekil 4.2. MMT ve OMMT örneklerinin zeta potansiyeli ve temas açısı ile değişimi	90
Şekil 4.3. MMT ve OMMT Örneklerine ait FTIR spektrumu.....	94
Şekil 4.4. MMT ve OMMT örneklerin SEM görüntüleri	97
Şekil 4.5. 0,5 CEC’lik PEO/OMMT nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı	99
Şekil 4.6. 1,0 CEC’lik PEO/OMMT nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı	100
Şekil 4.7. 1,5 CEC’lik PEO/OMMT nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı	101
Şekil 4.8. 2,0 CEC’lik PEO/OMMT nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı	102
Şekil 4.9. Filosilikatlardaki PEO interkalasyon modellerinin şematik gösterimi...	103
Şekil 4.10. Doymuş filisilikatlarda PEO’nun interkalasyon modellerinin şematik gösterimi.....	105
Şekil 4.11. 0,5 CEC’lik PEO/OMMT nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumu.....	107

Şekil 4.12. 1,0 CEC'lik PEO/OMMT nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumu	109
Şekil 4.13. 1,5 CEC'lik PEO/OMMT nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumu	111
Şekil 4.14. 2,0 CEC'lik PEO/OMMT nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumu	113
Şekil 4.15. PEO ve farklı OMMT örneklerini içeren nanokompozitlerin SEM görüntüleri	115
Şekil 4.16. Saf PEO ve farklı CEC oranlarındaki PEO/OMMT nanokompozit örneklerinin çekme dayanımı üzerine kil oranının etkisi	123
Şekil 4.17. Saf PEO ve farklı CEC oranlarındaki PEO/OMMT nanokompozit örneklerinin akma dayanımı üzerine kil oranının etkisi.....	125
Şekil 4.18. Saf PEO ve farklı CEC oranlarındaki PEO/OMMT nanokompozit örneklerinin uzama değerleri üzerine kil oranının etkisi.....	127
Şekil 4.19. 0,5 CEC'lik PE/OMMT nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı	130
Şekil 4.20. 1,0 CEC'lik PE/OMMT nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı	132
Şekil 4.21. 1,5 CEC'lik PE/OMMT nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı	133
Şekil 4.22. 2,0 CEC'lik PE/OMMT nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı	135
Şekil 4.23. 0,5 CEC'lik PE/OMMT nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumu	137
Şekil 4.24. 1,0 CEC'lik PE/OMMT nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumu	138
Şekil 4.25. 1,5 CEC'lik PE/OMMT nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumu	139
Şekil 4.26. 2,0 CEC'lik PE/OMMT nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumu	141

Şekil 4.27. PE ve farklı OMMT örneklerini içeren nanokompozitlere ait SEM görüntüleri	142
Şekil 4.28. Saf PE ve farklı CEC oranlarındaki PE/OMMT nanokompozit örneklerinin çekme dayanımı üzerine kil oranının etkisi	150
Şekil 4.29. Saf PE ve farklı CEC oranlarındaki PE/OMMT nanokompozit örneklerinin akma dayanımı üzerine kil oranının etkisi.....	153
Şekil 4.30. Saf PE ve farklı CEC oranlarındaki PE/OMMT nanokompozit örneklerinin uzama değerleri üzerine kil oranının etkisi.....	155

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Yaygın olarak kullanılan 2:1 tabaka yapılı silikatlerin kimyasal yapıları ve bazı karakteristik parametreleri	12
Çizelge 1.2. Montmorillonit'in kimyasal analiz sonucu	14
Çizelge 1.3. Montmorillonitin uygulama alanları	15
Çizelge 1.4. Polimer/Kil nanokompozitlerin kullanım alanları	30
Çizelge 3.1. Montmorillonit'in tane boyutu dağılımı	62
Çizelge 3.2. Montmorillonit'in XRF analiz sonuçları	63
Çizelge 4.1. MMT ve OMMT Örneklerinin XRD difraktogramlarından elde edilmiş (d_{00}) değerlerinin CEC değerleriyle değişimine ait veriler ...	86
Çizelge 4.2. MMT ve OMMT örneklerinin spesifik bağ titreşim değerlerinin CEC oranıyla değişimi	93
Çizelge 4.3. PEO'ya ait bağ titreşim değerleri	106
Çizelge 4.4. Saf PEO ve PEO/OMMT örnekleri için DSC analizlerinden elde edilen sonuçlar	117
Çizelge 4.5. Saf PEO ve PEO/OMMT nanokompozit örneklerinin bazı mekanik özelliklerinin CEC ve kil oranıyla değişimine ait sonuçlar	121
Çizelge 4.6. Saf PE'ye ait bağ titreşim değerleri	136
Çizelge 4.7. Saf PE ve PE/OMMT örnekleri için DSC analizlerinden elde edilen sonuçlar	145
Çizelge 4.8. Saf PE ve PE/OMMT nanokompozit örneklerinin bazı mekanik özelliklerinin CEC ve kil oranıyla değişimine ait sonuçlar	149

1. GİRİŞ

Son yıllarda, polimerik materyallerin hem teoride hem de uygulamada sağladığı avantajlardan dolayı kullanım alanlarının artması, polimer bilim ve teknolojisindeki çalışmalara hız kazandırmış ve bilim adamları yeni polimerlerin sentezlenmesi ve bunların özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar yapmaya başlamıştır. Polimerik sistemler kolay üretilibilmeleri, hafif olmaları ve sünek yapılarından dolayı geniş bir alanda kullanılmaktadır. Buna karşılık polimerler metal ve seramiklere göre daha düşük bir elastikiyet modülüne sahip olduklarından dolayı mekanik özelliklerini geliştirmek için dolgu maddeleriyle kuvvetlendirilmeleri gerekmektedir. Bu takviyelerle oluşturulmuş kompozit malzemeler tekli maddelere göre başarısız olan üstün özellikler sergilemektedir. Fakat yüzyılın başındaki teknik ve ekonomik sorunlar çok özel uygulamalar için yeni polimerlerin sentezlenmesini sınırladığından araştırmacılar düşük maliyetli polimer kompozitler üretmek üzere inorganik dolgular kullanarak mevcut polimerlerin özelliklerinin geliştirilmesine odaklanmışlardır (Jordan *et al.* 2005).

Uzun zamandan beri polimerlerin sertlik ve yanmaya karşı dirençlerini arttırmak, dayanıklılıklarını geliştirmek, bariyer özelliklerini değiştirmek ve maliyetlerini düşürmek amacıyla birçok dolgu maddesi kullanılmaktadır. Dolgu maddeleri polimerik matriks içerisinde nanometrik ölçekte dağıtıldığından, elde edilen malzemeler geleneksel kompozitlerden farklı özellikler göstermekte olup hibrid bir karakter taşımaktadırlar.

Kompozit malzemeler teknolojik birçok uygulama alanı bulmuş olmalarına rağmen, 1960'larda polimer esaslı nanokompozitler endüstrinin ilgisini daha fazla çekmeye başlamıştır. O zamandan beri kompozit malzemeler yaygın mühendislik materyalleri olarak değerlendirilmekte ve otomotiv sanayi, malzeme bilimi, elektronik, tekstil sanayi, deniz bilimi ve boya sanayi gibi birçok alanda yaygın şekilde kullanılmaktadır (Yayla 2007).

Polimer/tabakalı silikat (PLS) nanokompozitler işlenmemiş polimer veya geleneksel mikro ve makro kompozitlerle karşılaştırıldığında fiziksel, kimyasal ve mekanik

özelliklerinde belirgin bir değişim göstermekte ve bu nedenle hem endüstriyel hem de bilimsel araştırmalar yönünden yoğun ilgi çekmektedir. Ayrıca hem otomotiv hem de paketleme endüstrisi gibi ticari uygulamalarda yüksek performans kompozitlerine göre düşük fiyatlı bir alternatif olmuştur (Quang and Donald 2006).

Nanokompozit malzemeler kil gibi uygun dolguların polimer matriks içerisinde nano ölçekte dağıldığı (10^{-9} m) iki fazlı materyaller olup “nano dolgulu polimer kompozitler” ya da “inorganik-organik hibrit malzemeler” olarak adlandırılırlar (Beyer 2002). Mineral dolgulu plastiklerin yeni bir sınıfı olan polimerik nanokompozitler nanometrik ölçekte inorganik partiküllerin %10’dan daha az bir oranını içermektedir.

Polimer/kil nanokompozitlerde dolgu maddesi olarak hektorit, montmorillonit ve sentetik mika gibi 2:1 tabaka yapısına sahip smektit türü killer kullanılmaktadır. Smektit türü killer tabakalı bir yapıya sahiptirler (Gao 2004). Yüksek en-boy oranına sahip olan tabakaların her biri 1 nm kalınlığında olup bu durum 30 nm’den birkaç mikrona kadar değişebilmektedir. Ayrıca sahip oldukları yüksek yüzey alanlarıyla materyallerin üstün fiziksel ve kimyasal özellikler kazanmalarını sağladıklarından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadırlar (LeBaron *et al.* 1999).

Nanokompozit yapının oluşabilmesi için, silikat yüzeyinin polimer matriksi ile uyumlu olması ve silikat tabakaları arasına polimer zincir nüfuzunun sağlanması gerekmektedir. Çünkü silikat tabakaları (nano tabakalar) bir araya toplanmış taktoidlerde yüz yüze yığılmayı tercih etmelerinden dolayı polimerlerin çoğunda kolayca dispers edilemezler. Ayrıca tekli tabakalardan oluşan taktoidlerin dispersiyonu hidrofilik tabakalı silikatler ve hidrofobik mühendislik plastiklerinin uyuşmazlığı ile engellenmektedir. Bu yüzden tabakalı silikatler ilk olarak polimer uyumlu kil (organokil) üretmek için organik olarak modifiye edilmeye ihtiyaç duyarlar. Organokiller, hidrofobik polimer matriks ile kil yüzeyinin uyumlaştırılabilmesi için doğal silikat tabakasının boşluk veya galerilerindeki inorganik değişebilen katyonların alkilamonyum katyonlarıyla yer değiştirmesi ile elde edilmektedir. Bu işlemden sonra, in-situ (eş-anlı) polimerizasyonu, çözelti

interkalasyonu ve eritme karıştırma ile polimer matriks/organokil kompozit malzemeler üretilmektedir (Pavlidou and Papaspyrides 2008; LeBaron *et al.* 1999).

Nanokompozit üretimine yönelik olarak yapılan ilk çalışmalar, 1985 yılında Toyota araştırma grubu tarafından poliamit (Naylon-6) içerisinde smektit türü killerin kullanılmasıyla başlamıştır (Okada and Usuki 2006). Toyota araştırma grubu, poliamidin sentezlenmesi için gerekli olan organik grupların in-situ polimerizasyon esnasında ortama ilave ettikleri smektit minerallerinin etkisini incelemiştir. Sonuçta, sadece %4,2'lik montmorillonit eklenerek elde edilen polimerik nanokompozitlerde gerilme modülünün yaklaşık iki katına çıktığı, mekanik dayanımın %50 oranında ve ısıl direnç sıcaklığının ise 80 °C arttığı tespit edilmiştir (Yano *et al.* 1993).

Nanokompozit üretimindeki temel amaç, sadece yığın halde birbirlerine tutunup kalmaya yatkın olan silikat tabakalarını polimer matriksde homojen şekilde dağıtmak olmayıp aynı zamanda tekli silikat tabakalarının ayrışmasını da sağlamaktır. Bu durumda ayrılmış silikat tabakalarının polimer matriks ile etkileşim ihtimali artmakta ve oluşan ürün farklı özellikler kazanmaktadır. Sonuçta, %5 oranına kadar düşük miktardaki bir silikat (kil) katkısı bile malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde önemli iyileşmelere yol açmaktadır (Gao 2004).

1.1. Kompozitler

Kompozitler, genellikle birbirleriyle homojen bir şekilde temasta bulunan iki veya daha fazla materyalin etkileşiminden elde edilmektedir. Bu homojen etkileşimler, nanometrik ölçekte, atomik veya moleküler düzeyde gerçekleşebilmektedir. Kompozit ürünlerin dolgu, harmanlama, birleştirme, karıştırma ve eritme gibi birçok üretim şekli vardır (Ke and Stroeve 2005). Kompozit ürünler; otomotiv, inşaat sektörü, denizcilik ve daha birçok endüstri alanında kullanılmaktadır (Mazumdar 2002).

1.1.1. Kompozit Türleri

Uluslararası standartlara göre, kompozit materyaller farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip iki veya daha fazla materyalin karıştırılmasıyla oluşan çok fazlı karışımlardır (Zhang and Mo 1994). Kompozit materyallerde, bir faz genellikle sürekli ve matris olarak adlandırılır, takviye edici materyal olan diğer faz ise dağılan faz olarak adlandırılmaktadır.

1.2. Nanokompozitler

Kompozitlerin yeni bir sınıfı olan nanokompozitler bir veya iki bileşenden oluşan, polimerik matris içerisinde nanometrik boyutta dağılmış partiküller içeren materyallerdir. Matris tek veya çok bileşenli olabilir. Matris, ilave materyaller içerdiğinde sistemin sağlamlığı, iletkenliği, dayanıklılığı (tokluk) ve gaz geçirgenliği gibi özelliklerinde de iyileşmeler meydana gelir (Hsiao *et al.* 2001; Yu *et al.* 2004; Utracki 2004). Matris ya metalik, seramik veya polimerik olabilir ki yalnızca polimerik tür son zamanlarda büyük ilgi toplamaktadır. Matrisin doğasına bağlı olarak, nanokompozitler üç kategoride toplanmaktadır:

- Polimerik
- Metalik
- Seramik

Matris içerisinde dağılmış nanopartiküller ise iki veya üç boyutlu yapılanmalarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır;

- Yapraklı
- Lifli
- Borusal
- Küresel
- Diğer (karmaşık)

Anizometrik partiküllerin mekanik ve bariyer özelliklerini geliştirmek için özellikle tabakalı yapı tercih edilmektedir. Bununla birlikte sertlik ve dayanım için lifli olanlar tercih edilirken optik ve elektrik iletkenliği gibi özellikler için küresel partiküller kullanılmaktadır (Utracki 2004).

1.2.1. Amorf Matrikste Metalik Nanopartiküller

Demir, kobalt ve nikel nanopartiküller ya iyonik implantasyon ile ya da %0,1-20 oranında metal katyonu içeren silika esaslı matrikslerin hidrojen altındaki termal redüksiyonuyla elde edilirler. Morfolojileri ve özellikleri (elektrik veya magnetik) proses şartlarına bağlıdır (Utracki 2004).

Metal matriksli kompozitler otomotiv ve havacılık alanında kullanılmaktadır. Metal matriksli kompozitlerin polimer matriksli kompozitlere göre avantajları çok yüksek sıcaklıklarda çalışılabilmesi, alev almaması ve organik akışkanlara karşı korozyon direncinin daha yüksek olmasıdır.

1.2.2. Polimerik Nanokompozitler

Polimerik nanokompozitler, nanometrik ölçekte inorganik bileşenlerin çok küçük bir miktarını içeren mineral dolgulu plastiklerdir (Mani *et al.* 2005). Polimerik nanokompozitler genelde, %1-3 oranında nanopartikül içeren tek bileşen ve tek faz gibi davranan materyallerdir. Polimerik nanokompozitler malzemeye saydamlık, düşük yoğunluk, düşük yanıcılık, düşük geçirgenlik ile mekanik özelliklerin geliştirilmesi gibi üstünlükler sağlamaktadır. Ayrıca, polimer karışımlarında, yaygın kompozitlerde, köpüklerde, katkı maddelerinin kullanımıyla çeşitli modifikasyonlar yapılabilmekte ve böylece saf polimerlerin yerine kullanılacak ürünler elde edilebilmektedir (Utracki 2004). Polimerik nanokompozitler, saf polimerlerle karşılaştırıldığında önemli derecede iyileştirilmiş mekanik, termal, optik, bariyer, yanma ve fizikokimyasal özellikler sergilemektedirler (Şen vd. 2010, Ratna *et al.* 2009).

Polimerik nanokompozitlerde polimer matrisi içerisinde dispers olan partiküller, nanometrik düzeyde boyut sayısına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır:

a) Tek boyut: Bu nanopatiküller bir veya birkaç nanometre kalınlık, yüzlerce ya da binlerce nanometre uzunluk ve genişliğe sahip olabilmektedirler. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerde kilin tek boyutlu dağılımı söz konusudur (Pinnavaia and Lan 2000; Utracki 2004).

b) İki boyut: Bu polimerik nanokompozitler, iki boyutu nanometre seviyesinde, diğer boyutu daha büyük olduğu zaman ince uzun silindirik yapıya sahip olan nanotüpler (karbon nanotüpler) elde edilmektedir. Bu nanopatiküllere lifler, nanotüpler ya da kil kristalleri örnek olarak verilebilir (Calvert 1997).

Polimerik nanokompozitler bir duvarlı ya da iki duvarlı karbon nanotüpleri içermektedir. Düşük oranlarda yüklendiklerinde düşük yoğunluk, yüksek mekanik özellik ve elektriksel iletkenlik göstermektedirler (Utracki 2004).

c) Üç boyut: Partikülün tüm boyutları nanometre seviyesinde olduğu zaman eş boyutsal nanopatiküller (küresel silika nanopatikül) elde edilmektedir (Mark 1996; Bayhan 2006). Sol-jel ve polimerizasyon metoduyla doğrudan elde edilebilirler (Reynaud *et al.* 1999; Utracki 2004).

Polimer/tabakalı silikat (PLS) nanokompozitler uzun yıllardan beri üzerinde çalışılan organik–inorganik hibrit malzemelerdir (Gianellis 1996). Bu iki faz arasında var olan uyumsuzluktan dolayı etkin bir hibrit malzeme elde edilememekte, polimer karışımlarda olduğu gibi organik-inorganik hibrit malzemelerde faz ayrımı görülmekte ve birbirine karışmayan sistemlerden elde edilen malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri istenilen seviyelerde olmamaktadır (mikrokompozit yapı). Özellikle apolar yapıdaki polipropilen ve polietilen gibi polimerler ile hidrofilik yapıdaki silikatlerin uyumsuzluğu sebebiyle kilin organik modifikasyonu olmaksızın nanokompozit yapı elde edilememektedir. Nanokompozit yapı elde etmek için organik-inorganik fazlar

arasındaki etkileşim artırılarak etkin bir karışım elde edilmekte, malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri geliştirilmektedir (Ray and Okamoto 2003).

PLS nanokompozitler, polimer zincirlerinin silikat tabakaları arasındaki bazal boşluğa nüfuz etmesiyle oluşmaktadır (monomerin in-situ polimerleşmesi). Polimer zincir nüfuzunun gerçekleşebildiği birçok doğal ve sentetik kristal yapı mevcuttur. Ancak tabakalı silikatlar çeşitli avantajlarından dolayı nanokompozit hazırlamada en çok kullanılan dolgu maddeleridir. Montmorillonit (MMT), hektorit ve saponit yaygın olarak kullanılan tabakalı silikatlardır. MMT'nin tabakalar arası mesafesi yaklaşık 1 nm kadar olup, galeri içerisinde bulunan Na^+ , Mg^{+2} , Li^{+2} gibi kanyonlar zayıf elektrostatik etkileşmelerle tabakalara tutunmuştur (Alexandre and Dubois 2000).

1.3. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitler

Polimerik nanokompozit olarak adlandırılan malzeme grubu, polimer matriks içerisinde dispers olmuş nano boyutlu organik, inorganik, doğal ya da sentetik ikinci bir faz veya katkı/dolgu maddesi gibi yapıları içeren plastik kompozitleri tanımlamakta ve ayrıca “nano dolgulu polimer kompozitler” ya da “inorganik/organik hibrit malzemeler” olarak adlandırılmaktadır (Durmuş 2006). Karakteristik bir polimerik nanokompozit, polimer matriks ve dolgu maddesinin birleşmesinden oluşmaktadır (Arimitsu *et al.* 2005; Mai and Yu 2006). Polimerik materyallerin özelliklerini geliştirmek ve maliyetlerini düşürmek için sentetik veya doğal inorganik bileşiklerle doldurulmaları gerekmektedir. Geleneksel dolgu maddeleri partikül (CaCO_3), fiber (cam fiber) veya tabakalı yapıdaki partiküller (mika) olabilmektedir (Pavlidou and Papaspyrides 2008). Son yıllarda PLS nanokompozitler; doğal polimerlerle veya mikro ve makro kompozitlerle karşılaştırıldıklarında, mekanik özelliklerindeki belirgin iyileşmelerden dolayı hem araştırma hem de endüstriyel alanda ilgi odağı olmaya başlamışlardır (Ray and Okamoto 2003).

Polimerik nanokompozitlerin üstün fiziksel özellikleri yanında, endüstriyel/ticari polimer işleme yöntemleri ile kolaylıkla şekillendirilebilir olmaları ve genellikle yüksek

yoğunluklu olan inorganik kompozit dolgu maddelerinden çok az miktarlarda kullanılmalarından dolayı geleneksel kompozitlere göre çok daha hafif malzemeler üretilebilmesi de bu malzemelerin üstün özelliklerindedir.

Son yıllarda nanokompozitlere olan ilginin bir diğer sebebi, birçok nanoteknolojik alanda böyle malzemelerin geniş bir uygulama alanı (tıp, kimya, fizik vb.) bulmasıdır.

1.3.1. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Tarihçesi

50 yıldan fazla bir zamandır polimer matriks ile tabakalı silikatlerin etkileşmesi bilinmektedir. Aslında bir kil minerali ve makromolekül arasındaki ilk sistematik çalışmalardan biri 1949'dan önce Bower tarafından montmorillonit kiline DNA'nın adsorpsiyonudur. X-ışınları kırınımı (XRD) verilerinin yokluğunda bile silikatlerin yapraklı yapısına makromoleküllerin yerleştiği anlaşılmıştır (Pavlidou and Papaspyrides 2008).

1950 yılında Carter ve grubu lateks içerikli elastomerlerle kuvvetlendirilmiş çeşitli organik onium yapıları organokil üretmiştir. 1958 yılında Hauser ile Kollman dört ve beş karbon atomlu doymamış alifatik bileşiklerin konjuge edildiği kil kompleksleri üretip patent almıştır (Pavlidou and Papaspyrides, 2008).

1960 yılında Uskov tarafından, oktadesil amonyum ile modifiye edilmiş montmorillonit (organokil) ve metil metakrilatın polimerizasyonu ile elde edilmiş poli(metil metakrilat)'ın yumuşama noktası (softening point) bulunmuştur. Ertesi yıl Blumstein, öncelikle kil tabakalarının arasına vinil monomerinin girişi ve polimerizasyonu ile montmorillonit yapısına polimer katkılamaı başarmıştır (Pavlidou and Papaspyrides, 2008).

1962 yılında Greenland, poli(vinil alkol)/montmorillonit sistemini kullanarak sulu çözeltide kilin yapısına polimerin doğrudan girebileceğini göstermiştir. Aynı yıl Nahin ile Backlund tarafından termoplastik poliolefin matriksi içerisine organokilin tam olarak

girdiği, çapraz bağlanmaya dayalı olarak parlaklık, yüksek çözücü direnci ve yüksek gerilme mukavemeti gösteren kompozit malzemeler üretilmiştir (Pavlidou and Papaspyrides, 2008).

1975 yılında, Tanihara ve Nakagowa sulu zltiden poliakrilamid ve poli(etilen oksit)'in interkalasyonu ile benzer bir sonuca ulaşmıştır. 1976 yılında Fujiwara ve Sakamoto ilk organokil hibrid nanokompozitini tanımlamıştır (Pavlidou and Papaspyrides 2008).

Bununla birlikte, Toyota araştırmacıları PLS kompozitlerini detaylı olarak araştırmaya başladıklarında o zamana kadar henüz detaylı bir araştırma yapılmamıştı. 1985 yılında Toyota araştırma grubu in-situ polimerizasyon tekniğini kullanarak Naylon-6/MMT nanokompozitlerini üretmiştir (Okada and Usuki 2006). Bu polimer/kil nanokompozitler, saf naylon-6 polimeriyle karşılaştırıldığında; gerilme direnci, elastisite modülü, termal direnç, su ve gazlara karşı bariyer özelliklerinde çarpıcı iyileşmelerin olduğu belirlenmiştir (Pavlidou and Papaspyrides 2008). Daha sonra Vaia ve grubu tarafından organik zcler kullanmaksızın tabakalı silikatlerle polimerlerin eritilip karıştırılmasının (eksrtrksiyon) mümkün olduğu gösterilmiştir (Vaia *et al.* 1993).

Diğer taraftan Vaia *et al.* (1993) ve Mehrotra *et al.* (1990), polimerin camsı geçiş ve erime sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta polimer/tabakalı silikat karışımının ısıtılmasıyla, organokilin bazal boşluklarında polimer zincirinin interkalasyonunun kendiliğinden gerçekleşebileceğini ortaya koymuştur. Bazal boşluklara polimer zincirlerinin difüzyonu, genişlemiş bir polimer/silikat yapının ortaya çıkmasına yol açmıştır (Pavlidou and Papaspyrides 2008).

Özetle; polimerlerin interkalasyon kimyası (uygun olarak modifiye edilmiş tabakalı silikatler ve sentetik tabakalı silikatlerle karıştırıldığında) uzun zamandır bilinmesine rağmen, iki büyük buluş polimer/tabakalı silikat nanokompozit materyallere ilgiyi arttırmıştır. Bu buluşlardan birincisi Toyota araştırma grubu tarafından naylon-

6/montmorillonit nanokompozitlerinin üretilmesi, ikincisi ise Giannelis ve grubu tarafından organik çözücü kullanmaksızın tabakalı silikatlarla polimerlerin eritilip karıştırılabilmesinin mümkün olduğunun belirlenmesidir.

1.3.2. Tabakalı Silikat Mineralleri

Kil mineralleri, bazik volkanik küllerin ve Cretaceous (kireç, tebeşir) dönemi (85-125 milyon yıl önce) kayaçlarının hidrotermal değişimi sonucu meydana gelmiştir. Külün kile dönüşümüyle ilgili mekanizmalar hakkında çeşitli fikirler öne sürülmüştür. Bu görüşlerden en önemlisi, dönüşümün rüzgarla taşınan külün yüksek hacimli birikinti yataklarını oluşturduktan sonra bazik göller ve denizlerde tutunmaya başladığı ve denizlerdeki Mg^{+2} ve Na^{+} iyonlarının kullanımını içeren etkileşimler sonucu meydana gelmiş olabileceğidir (Drits 2003; Lagaly and Zismer 2003; Utracki 2004).

“Kil” terimi bilimin tarihsel gelişimiyle bağlantılı olarak farklı şekillerde kullanılmıştır. Jeologlara göre, kil $4 \mu m$ 'den daha küçük materyallerden oluşmuş bir kaya terimi iken mühendisler ve toprak bilimcilere göre $2 \mu m$ 'den küçük materyaller için kullanılan bir büyüklük terimidir (Grim 1968). Kimyasal analizler, killerin su tutma ve iyon değiştirme güçleri yüksek olan alüminyum silikat bileşikleri olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu minerallerin içerisinde ihmal edilemeyecek miktarda demir ve alkali oksitler de bulunmaktadır (Grim 1968).

PLS nanokompozitlerinin sentezlenmesi için kullanılan tabakalı silikatler çok ince tabakalardan oluşmuş doğal veya sentetik mineraller olup birbirlerine genellikle karşı iyonlarla bağlanmışlardır (Pavlidou and Pappaspyrides 2008). PLS nanokompozitleri hazırlamak için yaygın olarak kullanılan tabakalı silikatler 2:1 tabakalı silikat ailesine mensup olup oktahedral ve tetrahedral olmak üzere iki tip atomik kristal yapıdan oluşmuştur.

Düzgün dörtyüzlü olan birinci yapının merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise oksijen veya hidroksit iyonu bulunmaktadır. Düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı

düzlem üzerinde kalmak şartıyla köşelerinden altılı halkalar vererek birleşmesiyle tetrahedral tabaka (T) veya diğer adıyla silika tabakası oluşur. Düzgün sekizyüzlü olan ikinci yapının merkezinde alüminyum iyonu ve köşelerinde ise oksijen veya hidroksit iyonu bulunmaktadır. Düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlemde kalacak şekilde köşelerinden birleşmesiyle oktahedral tabaka (O) veya diğer adıyla alümina tabakası oluşur (İşçi 2007). Silikatler bu yapıların farklı şekillerde üst üste gelmesiyle oluşmakta ve bu oluşuma göre sınıflandırılmaktadır. Bu nedenle 1:1 (tetrahedral-oktahedral) tabakalı yapılarda (kaolinit gibi) oksijen atomlarının ortak kullanılması sonucu bir oktahedral tabakayla bir tetrahedral tabaka birleşmektedir (Miranda-Trevino and Coles 2003).

Diğer yandan iki boyutlu tabakalardan oluşan 2:1 (tetrahedral-oktahedral-tetrahedral) tabakalı silikatlerin (veya 2:1 filosilikatler) kristal kafes yapısı merkezi bir alümina oktahedral tabakasına kaynaşmış iki dış silika tetrahedral tabakasından oluşmuştur. Bu yüzden oktahedral tabakanın oksijen iyonları aynı zamanda tetrahedral tabakaya da aittir. Tabaka kalınlıkları 1 nm civarındadır ve yan boyutları 30 nm'den birkaç mikrona kadar değişmektedir ki bu durum kilin özelliğine (kilin kaynağı ve hazırlanma metotları gibi) bağlı olarak değişmektedir (Alexandre and Dubois 2000). Tabakaların istiflenmesi tabakalar arasında (galeri) düzenli bir van der Waals boşluğuna yol açmaktadır (Ray and Okamoto 2003). Tabakalardaki izomorfik süstitüsyon (örneğin Mg^{+2} veya Fe^{+2} ile Al^{+3} 'ün, Li^{+1} ile Mg^{+2} 'nin yer değiştirmesi) sonucu meydana gelen negatif yük tabakalar arasında bulunan alkali ve toprak alkali katyonlarla dengelenmiştir. Tabakalı silikatlerin bu türü katyon değişim kapasitesi (CEC) olarak bilinen yüzey yüküyle karakterize edilirler ve genellikle meq/100 g olarak ifade edilmektedir (100 g kuru kil numunesi için ölçülür). Bu yük sabit olmayıp tabakadan tabakaya değişmekte ve bütün kristallerde ortalama bir değer olarak düşünülmektedir (Grim 1968; Mai and Yu 2006; Pavlidou and Papaspyrides 2008).

Tabakalı silikatler tetrahedral süstitüye ve oktahedral süstitüye olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Tetrahedral süstitüye tabakalı silikatlerde negatif yükün silikat tabakalarının yüzeyinde bulunması polimer ile silikatın kimyasal etkileşimini oktahedral

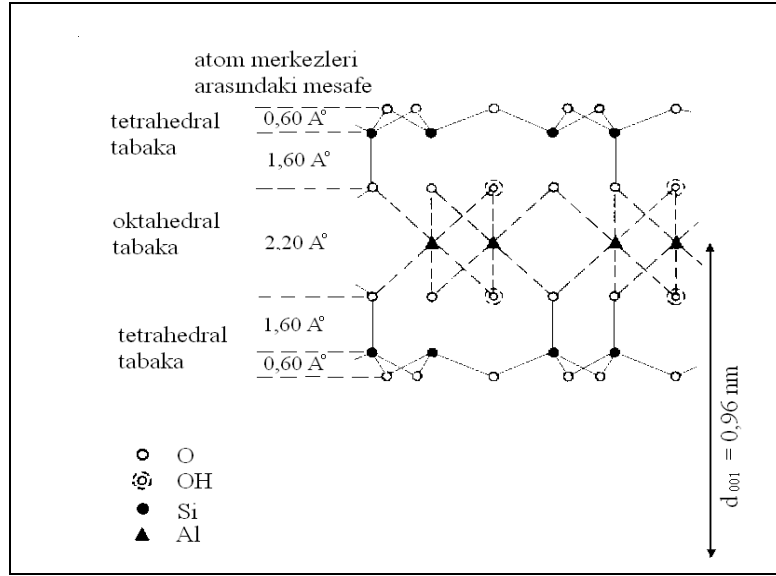
sübstitiye silikatlere göre daha etkili kılmaktadır (Ray and Okamoto 2003; Mai and Yu 2006).

Polimer/tabakalı silikat nanokompozitler için genellikle tabakalı silikatlerin iki özel yapısı düşünülmektedir. Birincisi silikat yığınlarının tekli tabakalar halinde dağılması, ikincisi silikat yüzeyinin organik ve inorganik katyonların iyon değişim reaksiyonuyla daha iyi düzenlenmesidir. Bu iki yapı tabakalar arası katyonlara bağlı olarak polimer matris içerisinde tabakalı silikatlerin dispersiyon derecesine bağlıdır (Ray and Okamoto 2003; Mai and Yu 2006). Bu silikatlerin genel kimyasal yapı ve özellikleri Çizelge 1.1’de, genel yapısı ise Şekil 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Yaygın olarak kullanılan 2:1 tabaka yapılı silikatlerin kimyasal yapıları ve bazı karakteristik parametreleri (Ray and Okamoto 2003).

2:1 tabaka yapılı silikatler	Kimyasal formül	CEC (meq/100g)	Tabaka genişliği (nm)
Montmorillonit	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100 - 150
Hektorit	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200 - 300
Saponit	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86,6	50 - 60

*M: tek değerlikli katyon, x: izomorfik süstitüsyonun derecesi (0,5-1,3 arasında)



Şekil 1.1. 2:1 tabaka yapılı silikatlerin genel yapısı (Utracki 2004).

PLS nanokompozit malzemelerin üretiminde en çok kullanılan dolgu maddeleri 2:1 tabaka yapısına sahip olup (Zanetti *et al.* 2000) bunlardan montmorillonit, bentonit, hektorit ve saponit yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Alexandre and Dubois 2000).

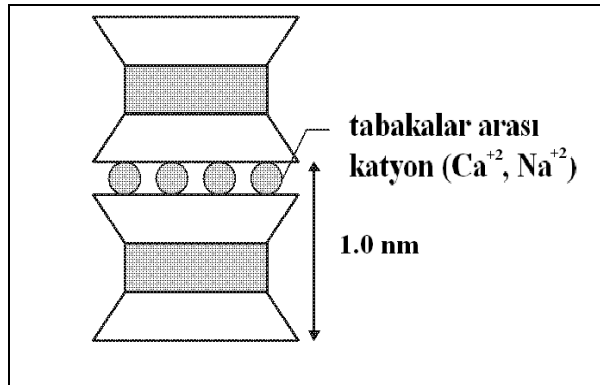
1.3.3. Montmorillonit (MMT)

MMT, Fransa'da Montmorillonit yakınlarında bulunan kile verilen isimdir ve 1896 yılında Knight tarafından tanımlanmıştır (Utracki 2004). Montmorillonit; smektit, sodyum montmorillonit, sodyum bentonit, magnezyum montmorillonit (saponit ve armargosit), potasyum montmorillonit (metabentonit) ve lityum montmorillonit (hektorit) gibi farklı isimlerle karşımıza çıkmaktadır. Montmorillonitin kimyasal bileşimi $[Al_{1.67}Mg_{0.33}(Na_{0.33})]Si_4O_{10}(OH)_2$ şeklinde olup kimyasal analiz sonucu elde edilen bileşimi Çizelge 1.2'de verilmiştir (Utracki 2004).

Çizelge 1.2. Montmorillonit'in kimyasal analiz sonucu (Utracki 2004).

Bileşen	Bulunma yüzdesi (%)
SiO ₂	51,14
Al ₂ O ₃	19,76
Fe ₂ O ₃	00,83
ZnO	00,10
MgO	03,22
CaO	01,62
K ₂ O	00,11
Na ₂ O	00,42
H ₂ O	22,80

Silikat içeriğine göre MMT'nin rengi kiremit kırmızısından soluk sarıya ya da mavi-yeşil bir renge dönüşebilir. Spesifik yüzey alanı 750-800 m²/g (teorik değeri 834 m²/g) arasında değişmektedir (Utracki 2004). MMT'nin uygulama alanları Çizelge 1.3'de, şematik olarak gösterimi Şekil 1.2'de verilmiştir.

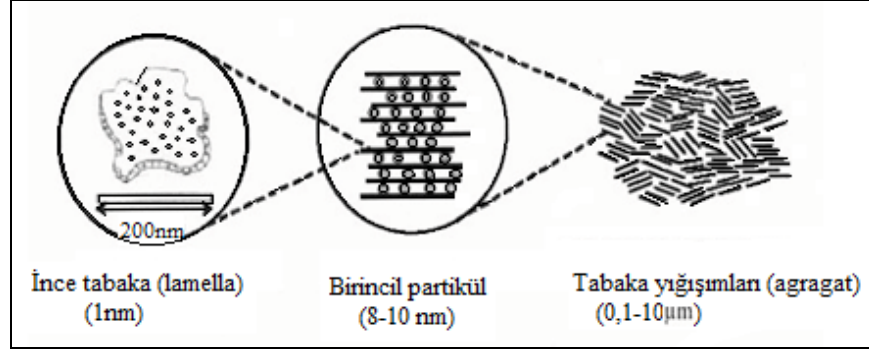
**Şekil 1.2.** Montmorillonit yapısının şematik gösterimi (Mitchell 1976).

Çizelge 1.3. Montmorillonitin uygulama alanları (Grimshaw 1980, Üner 2007).

Fiziksel Sabitler		Uygulamalar
Molekül ağırlığı	540,46g/mol	• Suyun toprağa doğru akışını yavaşlatır
Yoğunluk	Monoklinik;1,47;0,442; 0,149	• Sıvılarda saflaştırma (şarap, meyve suyu vb)
Moh sertliği (20°C)	1,5 – 2,0	• Kağıt, silgi için dolgu malzemesi
Görünüm	Beyaz, sarı, kahverengi,	• Suya viskozite kazandırmak için toprağın delinmesi
Karakteristik	Suca hacim 30 kata kadar ulaşabilir	• Pestisit ve herbisitler için taban oluşturur
Tanı göstergesi	Yumuşak ve sabunumsu bir his verir	• Kümes hayvanları için gıda katkısı
DSC endotermik uç noktası	140; 700; 875°C	• Yağların kalınlaşması için dökme kumların bağlanması
DSC ekzotermik uç noktası	920°C	• Kozmetik ve ilaçlar için taban oluşturma
Yarılma	Tek yönde mükemmel katmanlı	• Amonyum, proteinler, boya ve diğer polar, aromatik veya iyonik bileşiklerin adsorpsiyonu
Suda birçok mineralden fazla şişer	En fazla Na-MMT	

Montmorillonit tabakalarının şişebilme özelliği nedeniyle, uygun hazırlama koşullarında, kil aggregatlarının başka bir faz içerisinde tek tabaka halinde dağılması ya

da deagregasyona uğraması mümkündür (Söylemez 2007). MMT'nin mikroyapısı aşağıda Şekil 1.3.'te şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.3. Montmorillonitin Mikro yapısı (Söylemez 2007).

1.4. Tabakalı Silikatlerin Organik Modifikasyonu (Organokiller)

Kil minerallerinin tabakalar arası bazal boşluğuna organik moleküllerin interkalasyonunun araştırılması XRD'nin ortaya çıkışını takiben 1920'li yıllarda başlamıştır. Bu konuda yapılan ilk çalışmalardan birisi 1934 yılında Smith tarafından nikotin ile kilin etkileştirilmesidir. Ancak adsorbe edilmiş organik materyaller ile kil minerallerinin özellikleri, milattan yaklaşık 7.000 yıl önce insanoğlu tarafından kilin kullanılmaya başlanmasından itibaren bilinmektedir (De Paiva *et al.* 2008).

Gieseking (1939), metilen mavisi ile tabakalar arası katyonların çok etkili bir şekilde yer değiştirebileceğini bulmuştur. Bu sonuçlar kil mineralinde katyon değişim mekanizması ile NH_3R^+ , NH_2R_2^+ , NR_4^+ türü amonyum iyonlarının kullanımının mümkün olacağını düşündürmüştür. Montmorillonit, beidelit ve nontronit tipi kil mineralleri, çeşitli aminlerin hidroklorür veya hidroiyodür çözeltileriyle muamele edilmiştir. Organik iyonları adsorplayan kil minerallerinin bazal boşluklarının, kalsiyum veya hidrojen gibi daha küçük katyonlarla doyurulmuş kil minerallerinin bazal boşluklarından daha büyük olduğu bulunmuştur (De Paiva *et al.* 2008).

MacEwan (1944), kil mineralinin tabakalar arası boşluğunda gliserolün interkalasyonuna dayanan bir çalışma yapılmıştır. Montmorillonitin giserol ile muamele edilmesinden 1,77 nm'lik çok keskin ve şiddetli bir bazal genişleme elde edilmiş ve bu metot kimlik belirlemeler için çok uygun bir metot olmuştur. Bradley (1945), montmorillonit ve alifatik organik sıvılar gibi, poliaminler, glikol, poliglikol ve poliglikol eter arasındaki moleküler ilişkiyi çalışmıştır (De Paiva *et al.* 2008).

Jordan (1949), kili hidrofilikten hidrofobikliğe dönüştürmeyi ve organokillerin şişmesini etkileyen bazı faktörleri incelemiştir. Organofilik bentonitler çeşitli alifatik amonyum tuzlarıyla hazırlanmıştır. Organokillerin şişmesi organik sıvılarda ve sıvı karışımlarda çalışılmıştır. Çözünme derecesinin en az üç faktöre bağlı olduğu sonucunu çıkarılmıştır. Bunlar, organik madde ile kil partikül yüzeyinin kaplanması, organik katyonlarla kil mineralinin katyon değişim kapasitesinin doyma derecesi ve organik sıvının doğası şeklinde sıralanabilmektedir (De Paiva *et al.* 2008). Ayrıca farklı organik sıvılarda ve sıvı karışımlarında organokillerin jel oluşumunu araştırmıştır. Smektitlerde organik türlerin interkalasyonu tek bir mikro yapı ile çevrelenmiş inorganik/organik düzenlenmeye bir örnektir.

Houser (1950) tarafından organik sıvılarda şişen ve jel formunda dispers olan organokilleri elde etmek için prosedür tanımlanmıştır. Theng (1974), Lagaly (1984) ile Yariv ve Cross (2002) kil mineralleri ve organik bileşikler arasındaki etkileşimleri yoğun bir şekilde araştırılmıştır (De Paiva *et al.* 2008).

Organokillerin en önemli uygulama alanlarından biride polimerik nanokompozitler hazırlamaktır. Organokiller polimer nanokompozitleri hazırlamak için kullanılan en önemli ticari nano materyallerden birisidir. Bir polimer ve tabakalı silikatın fiziksel karışımı her zaman nanokompozit oluşturmayabilir. Bu durum polimer karışımına benzemekte ve çoğu durumda ayrı fazlar şeklinde ayrışmalar meydana getirmektedir. Birbiriyle karışmayan sistemlerde organik ve inorganik bileşenler arasındaki zayıf fiziksel etkileşimler, mekanik ve termal özelliklerde istenilen iyileşmelere yol açamamaktadır. Organofiliklik kil mineralinin yüzey enerjisini azaltmakta ve organik

polimerlerle daha uyumlu hale gelmesini sağlamaktadır. Polimer tabakalı silikat nanokompozitlerde polimer ve tabakalı silikat arasındaki güçlü etkileşim organik ve inorganik fazların nanometre düzeyinde dağılmasına sebep olmaktadır. Polimerik matrikse organokilin ilavesi, malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmekte ve çoğunlukla üretim maliyetinin azalmasına da sebep olmaktadır (Biswas and Ray 2001; Ray and Okamoto 2003).

Organokiller aynı zamanda adsorbentler, reolojik kontrol maddeleri, boyalar, yağlar, kozmetik ve kişisel bakım ürünleri gibi diğer uygulamalarda da kullanılmaktadır.

1.4.1. Organokillerin Sentezi

Organokillerin sentezi organik bileşiklerle kil minerallerinin reaksiyon mekanizmasına dayanmaktadır. Organokiller genellikle katyon değişim reaksiyonu ve katı hal reaksiyonu ile hazırlanmaktadır.

1.4.2. Katı Hal Reaksiyonu

Organik moleküller çözücü kullanmaksızın katı hal reaksiyonu ile kurutulmuş kil minerallerinde interkale olabilmektedir. Bu yöntemde çözücü kullanılmaması çevre açısından büyük önem taşımaktadır ve sanayide de tercih sebebidir. Kil mineralleri ve amonyum katyonlarının katı hal reaksiyonu ilk olarak Ogawa *et al.* (1990) tarafından çalışılmıştır. Breakwell *et al.* (1995), kil ve kuarterner alkilamonyum tuzunun reaksiyonunu içeren katı hal metodunu yüksek parçalı mikserde ve 60°C'de hazırlamıştır. X-ray fotoelektron spektroskopisi kullanılarak kuarterner alkil amonyumların kil tabakalarına %68 ve %78 oranında adsorplandığı tespit edilmiştir.

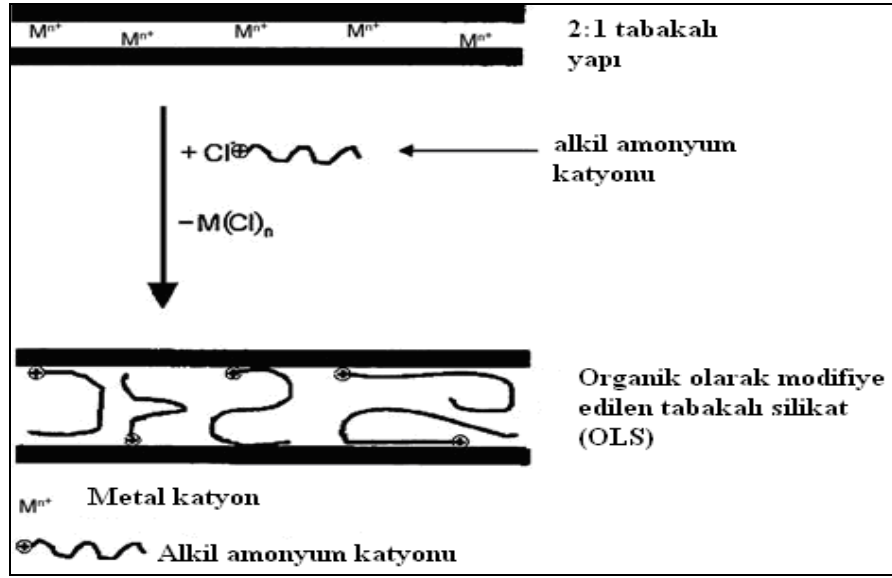
1.4.3. Katyon Değişim Reaksiyonu

Katyon değişim reaksiyonu yaklaşık 50 yıldır kullanılmaktadır. Bu metot sulu çözeltilerde kuarterner alkilamonyum katyonları ile kil minerallerinin tabakalar arası katyonlarının yer değiştirmesinden ibarettir (De Paiva *et al.* 2008).

Saf tabakalı silikatlar genellikle hidrate Na^+ veya K^+ iyonlarını içermektedir. Bu durumda saf tabakalı silikatlar poli(etilen oksit) (PEO) (Aranda and Hitzky 1992) veya poli(vinil alkol) (PVA) (Ray and Okamoto 2003) gibi hidrofilik polimerlerle karışabilmektedir. Diğer apolar polimer matrikslerle tabakalı silikatları karıştırılabilmek için hidrofilik olan silikat yüzeyi organofilik yüzeye dönüştürülmelidir. Bu genellikle birincil, ikincil, üçüncül veya kuarterner alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonlarını içeren surfaktantlarla ve katyon değişim reaksiyonu ile yapılmaktadır. Surfaktantlarla tabakalı silikatların modifikasyonu polimerle uyumluluğu ve bunun sonucunda polimer matrikste partiküllerin iyi dispers olmasını sağlamaktadır (Tushar and Faiza 2006).

Organokillerde alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonları inorganik silikatın yüzey enerjisini düşürüp polimer matriksin ıslatma karakteristiğini geliştirip tabakalar arası geniş bir boşluk oluşturmada, polimer matriksle etkileşebilen fonksiyonel gruplar sağlamaktadır (Ray and Okamoto 2003; İşçi 2007). Böylece, ortamdaki polimer molekülleri genişleyen tabakalar arası bazal boşluğa kolayca girebilmektedir.

Tabakalı silikatlar ve alkilamonyum katyonları arasındaki katyon değişim reaksiyonu Şekil 1.4' de şematik olarak gösterilmiştir.

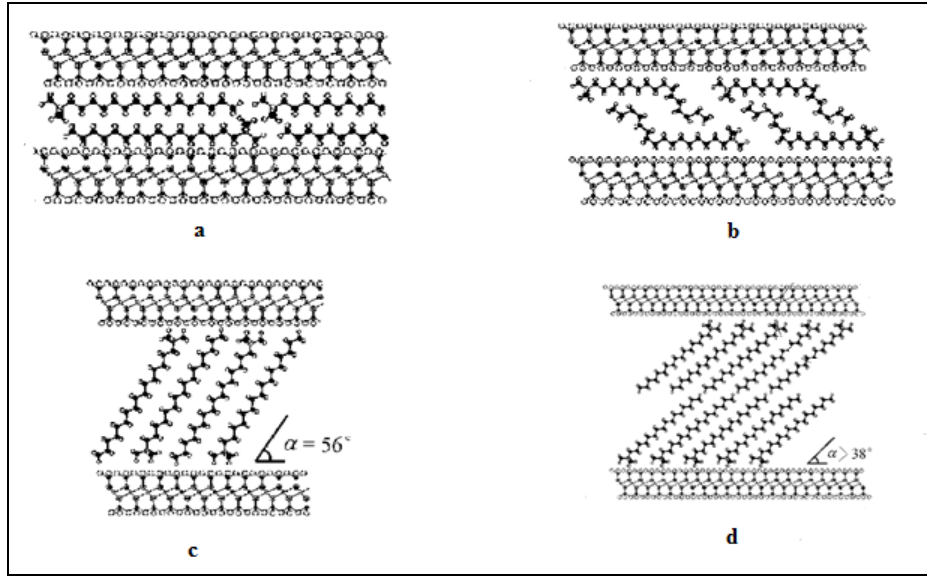


Şekil 1.4. Tabakalı silikatler ve alkilamonyum tuzu arasındaki kation değişim reaksiyonu (Zanetti *et al.* 2000).

1.4.5. Organokillerin Yapısı

Lagaly ve Weiss (1969) kil mineralleri içerisinde organik madde moleküllerinin yönelim şekilleri ile ilgili modeller geliştirmişlerdir (De Paiva *et al.* 2008). Alkil zincirinin düzenlenme ve yönelimini belirlemek için geniş açılı X-ray difraksiyonu (WAXD) kullanılmıştır. Kil minerallerinin alkilamonyum veya alkilfosfonyum kationları ile organik olarak modifiye edilmesi sonucu bu kationlar silikat tabakaları arasında alkil zincir uzunluğuna, sıcaklığa, kil tabakalarının yük ve istiflenme yoğunluğuna bağlı olarak yatay çift tabaka (lateral bilayer), pseudo üçlü tabaka veya parafinik yapı oluşturacak şekilde farklı yönelimler gösterebilmektedir (Ray and Okamoto 2003).

Alkil amonyum veya alkilfosfonyum kationlarının silikat tabakaları arasındaki yönelimleri Şekil 1.5’de şematik olarak gösterilmiştir.

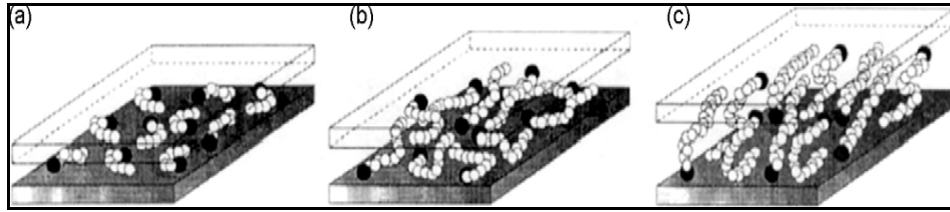


Şekil 1.5. Alkil amonyum iyonunun tabakalı killerde farklı tabakalar halinde yönelmesi (Lagaly 1986).

*a) yatay çift tabaka (lateral bilayer), b) pseudo üçlü tabaka, c) parafinik tek tabaka, d) parafinik çift tabaka yönelmesi.

Organik iyonlar silikat yüzeyinde monomoleküler tek tabaka veya çift tabaka ve istiflenme yoğunluğu ile zincir uzunluğuna bağlı olarak, parafin tipi bir yapılanmayla yönelenebilmektedir. Pseudo üçlü moleküler tabakalı bazı yapılarda molekülün kuyruk kısmı bağlı diğer moleküllerin kuyruklarıyla etkileşebilmekte, böylece tabakalar arası mesafe üç alkil zincirinin kalınlığı ile tanımlanabilmektedir (De Paiva *et al.* 2008, Bergaya *et al.* 2006). Tek tabakalı yapı yaklaşık 1,35 nm'lik bir bazal mesafeyle karakterize edilmektedir. Düz ikili tabakada bazal mesafe yaklaşık 1,75 nm'dir. Parafin tipi yapılanmada silikat tabakaları ve zincir eksenleri arasındaki açılar tabaka yüküyle artmakta bu nedenle katyonların artan zincir uzunluğuyla bazal mesafedeki ortalama artış yük yoğunluğu ile değişmektedir. Bazı durumlarda alkil zincirlerinin yapılanması pseudo üçlü moleküler yapıdan ziyade parafin tipi yapılanmalara değişebilmektedir. Çünkü parafin tipi yapılanmalarda, amonyum grupları pseudo üçlü moleküler tabakadaki sıkıştırılmış zincirlere göre yüzeydeki oksijen atomları ile daha iyi etkileşebilmektedir (De Paiva *et al.* 2008).

Bununla birlikte Vaia *et al.* (1994) tarafından FTIR sonuçlarından bu yapıların gerçeği yansıtmadığı, tabakalar arası molekül yoğunluğu veya molekül zincir uzunluğu azaldıkça ya da sıcaklık arttıkça tabakalar arasında daha düzensiz hareket eden sıvı kristal benzeri bir davranışın baskın olduğu gösterilmiştir. Bunun yanında, alkil zincir uzunluğu arttıkça, tabakalar arası yapılanma eriyik veya sıvı kristal davranışa daha fazla benzerlik göstermektedir. Bu üç durum Şekil 1.6'da şematik olarak gösterilmiştir



Şekil 1.6. Silikat galerilerindeki alkil zincir konformasyonları (Vaia *et al.* 1994).

*a) Kısa alkil zincirleri: izole moleküller, yatay tek tabaka b) Orta uzunluktaki alkil zincirleri: düzensiz yapı ve yalancı-çift tabaka c) Uzun zincirler: Daha düzenli ve sıvı kristalin benzeri bir yapılanma.

Yüzey aktif madde olarak kullanılan değişik alkil zincir uzunluklarına sahip alkilamonyum iyonları ile yapılan deneylerde alkil zincirleri uzun (C_{18-20}) olan alkilamonyum iyonlarının silikat tabakaları arasındaki mesafeyi, kısa (C_{9-10}) zincirlere sahip iyonlara oranla daha fazla artırdığı tespit edilmiştir (Xiao *et al.* 2003).

1.5. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozit Çeşitleri

PLS kompozitleri geleneksel kompozitler ve nanokompozitler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadırlar. Bu ayırım, silikatlerin polimer matrisi içerisindeki dağılımına ve boyutuna göre yapılmaktadır. Malzemelerin nanometre boyuttaki özellikleri aynı malzemenin makro boyuttaki özelliklerine göre değişmektedir. Nanokompozitlerde kil tabakalarının polimer matrisi içerisindeki dispersiyonu, geleneksel kompozitlere göre yüzey alanı artmış olan silika tabakalarının polimer zincirleriyle daha yoğun etkileşimleriyle gerçekleşmektedir. Bu durum nanokompozitlerin termal, optik ve

fizikokimyasal özelliklerinin saf polimerlere ve geleneksel kompozitlere göre daha üstün olmasını sağlamaktadır.

1.5.1. Geleneksel Nanokompozitler (Mikrokompozit Yapı)

Polimer ve organokil birbirine karışmadığında, polimer zincirleri organokil galerilerine tam anlamıyla nüfuz edememekte ve silika tabakalarının yığın halinde birbirine tutunduğu mikrokompozit yapı ortaya çıkmaktadır. Mikrokompozit yapıda, polimer zincirleri silikat tabakaları arasına giremediğinden bazal mesafe değişmemekte ve silika tabakaları geleneksel dolgular gibi davranmaktadır (Alexandre and Dubois 2000).

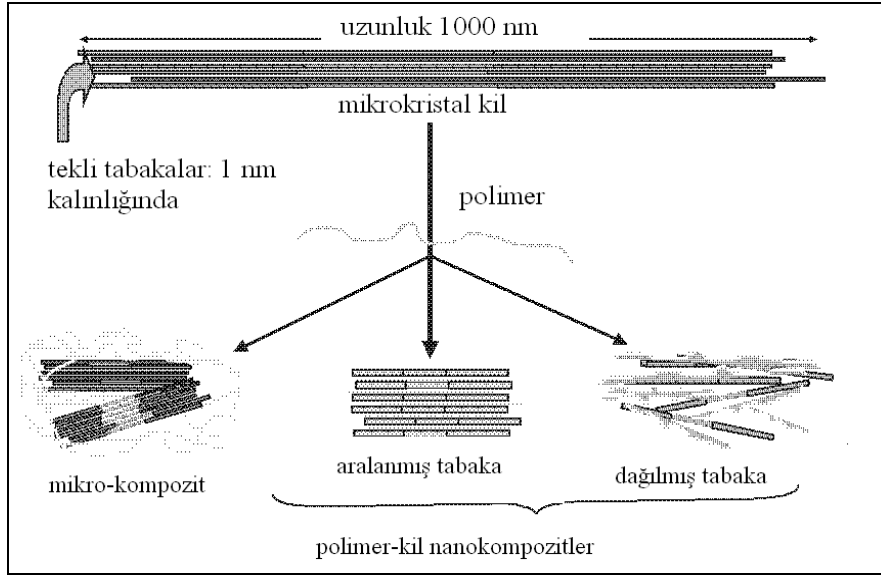
1.5.2. Tabakalanmış (Interkale) Nanokompozit Yapı

Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve silikat tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı yapılar interkale nanokompozitler olarak tanımlanmaktadır. Aralanmış tabakalı nanokompozitler polimerlerin doğrudan araya katılmaları ile sentezlenmektedir (Ray and Okamoto 2003).

1.5.3. Dağılmış (Eksfoliye) Nanokompozit Yapı

Polimer/kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve polimer matriks içerisinde silikat tabakalarının düzenli tabaka yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdiği yapılanmaya eksfoliye nanokompozit denilmektedir. Dağınık yapılar arasındaki mesafe düzenli veya düzensiz olabilmekte, silikat tabakaları arasındaki mesafe kil yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Genellikle yaprak yaprak dağılmış yani eksfoliye olmuş nanokompozitlerde kil yoğunluğu tabakalanmış nanokompozitlere göre daha düşüktür (Ray and Okamoto 2003).

Aynı oranda silikat içeren dağılmış polimer/silikat nanokompozitlerin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler tabakalanmış polimer/silikat nanokompozit yapıları olanlara göre daha fazladır. Şekil 1.7’de kompozit ve nanokompozit yapıları şematik olarak verilmiştir.



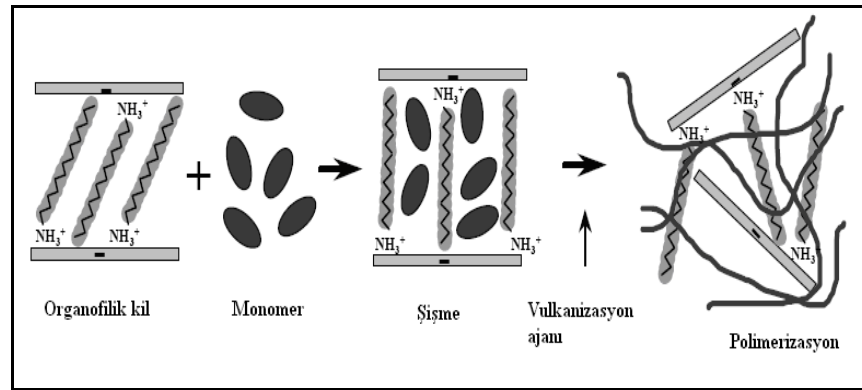
Şekil 1.7. Polimer/tabakalı silikat kompozit ve nanokompozit türlerinin şematik gösterimi (Ruiz-Hitzky and Van Meerbeek 2006).

1.5.4. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Sentez Yöntemleri

Kil esaslı nanokompozitlerin sentezi için yapılması gereken, polimer matrisinde tabakalı silikatlerin dağılmasını sağlamaktır. Literatürde, polimer tabakalı silikat (PLS) nanokompozitlerin hazırlanmasına yönelik birçok yöntem yer almaktadır. PLS nanokompozitlerini sentezlemek için yaygın olarak üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; in-situ (eş zamanlı veya yerinde) polimerizasyon, çözülden polimerin interkalasyonu ve ekstrüzyon (polimer eritme) yöntemleridir (Zanetti *et al.* 2000).

1.5.4.a. İn-Situ Polimerizasyonu

Bu yöntem, sıvı monomer içerisinde tabakalı silikatin şişmesidir. Monomer polimerizasyonu silikat tabakaları arasında gerçekleştiği için tabakalar arası mesafe genişlemektedir. Bu yöntem tabakalı silikatların polimer matriks içerisinde dağıldığı yöntem olarak bilinmektedir. Polimerizasyon uygun sıcaklıkta ve uygun bir başlatıcı kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Şekil 1.8’de in-situ polimerizasyon yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.

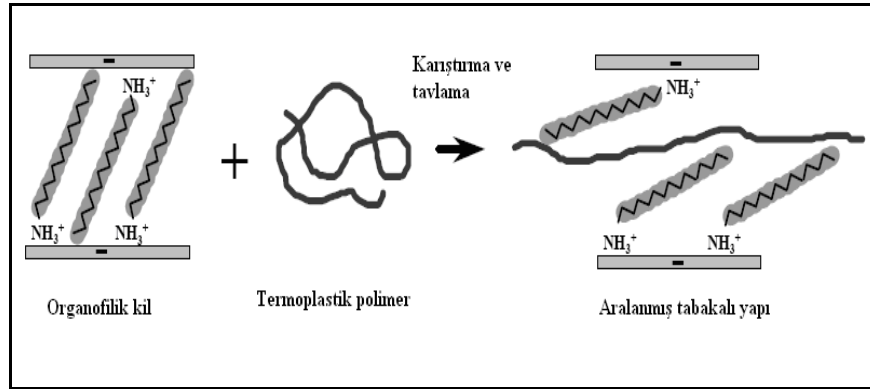


Şekil 1.8. İn-situ Polimerizasyonunun şematik gösterimi (Wei 2006).

1.5.4.b. Polimer Eritme Metodu

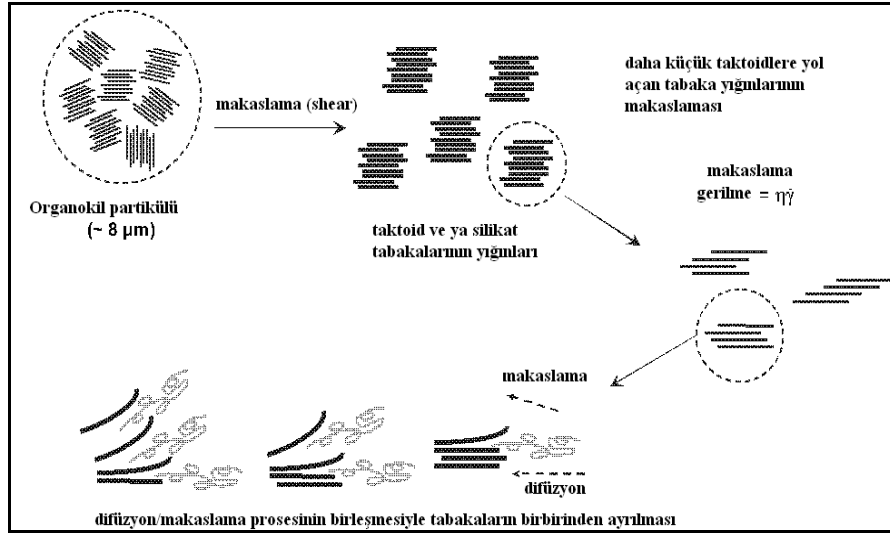
Bu yöntem, polimerin erime sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta polimerle organokilin karıştırılmasına dayanır. Ekstrüksiyon, çözünmeyen ya da polimerizasyonla nanokompozit hazırlanamayan polimerik matrikslerle nanokompozit sentezine imkan sağlamaktadır. Son yıllarda polimer/silikat nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan eritme metodu bir standart haline gelmiştir. Çözelti içerisinde gerçekleştirilen yöntemlerde, silikat molekülleri fazla miktarda çözücü adsorpladığı için polimerler silikat tabakaları arasına çok rahat girememekte ve silikat tabakaları arasına giren polimerler çözücü moleküllerinin ortamdan uzaklaşmamasına yol açmakta, ortamdan uzaklaşan çözücü molekülleri ise sistemin entropisinin değişmesine sebep olmaktadır. Bundan dolayı eritme metodu nanokompozit sentezinde en pratik metotlardan birisi

olarak kabul edilmektedir. Eritme metodunda hiç çözücü kullanılmıyor olması yöntemin endüstriyel uygulamalarını hem daha çevreci hem de daha ekonomik hale getirmektedir. Şekil 1.9'da polimer eritme yönteminin şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Eritme metodunun şematik gösterimi (Wei 2006).

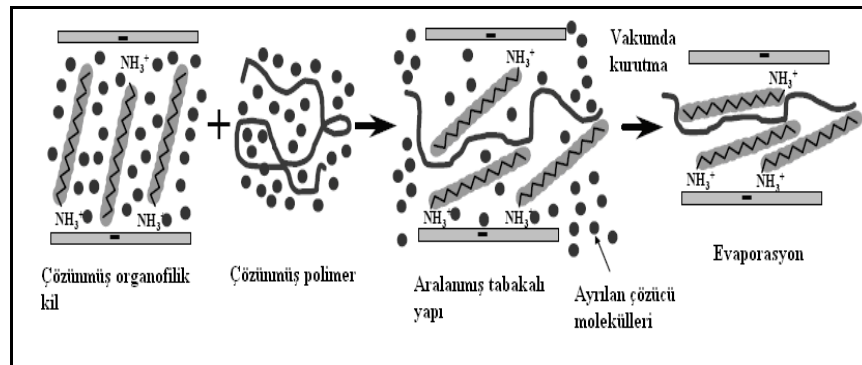
Organokillerin eksfoliasyonu ile ilgili önerilen bir mekanizmada, 8 mikronluk yığın halindeki organokil partiküllerinin çift vidalı ekstruder ile makaslama hareketine yol açan karıştırma sonucunda dağıldıkları ileri sürülmektedir. Ayrıca yine bu mekanizma yığının, ekstrüzyonla daha küçük parçalara yani taktoidlere dağıtıldığı ve vidalar marifetiyle tabakaların birbirinden nispeten ayrılmaya zorlandığı yani makaslama durumunun ortaya çıktığı ve böylece erimiş polimer zincirlerinin difüzyonunun mümkün hale geldiğini kabul etmektedir (Paul and Robeson 2008). Söz konusu mekanizma Şekil 1.10'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.10. Eritme prosesi esnasında organokilin dispersiyon ve eksfoliasyon mekanizması (Fornes *et al.* 2001, Paul and Robeson 2008).

1.5.4.c. Çözeltilerin Birleştirilmesi Metodu

Bu yöntem polimerin çözünebildiği ve silikatında şişebildiği bir çözücü sisteminin temel alındığı yöntemdir. Öncelikle tabakalı silikat toluen, kloroform veya su gibi çözücülerde dispers edilerek şişirilir. Aynı şekilde polimer de aynı tür çözücü içerisinde çözünür veya sentezlenmek üzere çözücüye bırakılır. Ardından silikat çözeltisi polimer ile karıştırılarak, polimerin silikat tabakaları arasındaki çözücü ile süstitasyonu gerçekleşir. Çözücü ortamdan uzaklaştırıldığında PLS nanokompozit yapı elde edilmiş olur. Şekil 1.11’de çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.11. Çözeltilerin birleştirilmesi metodunun şematik gösterimi(Wei 2006).

1.5.5. Nanokompozitlerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Teknikler

Nanokompozitlerde, belirli bir örneğin diğer örneklerle karşılaştırılabilmesi için dispers olan bileşenin dağılım derecesinin bilinmesi gerekmektedir. Bunu belirlemek için literatürde birkaç analiz yöntemi belirtilmiştir (Hou *et al.* 2003, Morgan and Gilman 2003). Geniş açılı X-ray difraksiyonu (WAXD) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri nanokompozit yapıları tahmininde yaygın olarak kullanılmaktadır. Geniş açılı X-ray difraksiyonu nanokompozit yapıların aydınlatılması için yaygın olarak kullanılmaktadır (Park *et al.* 2001). Tabakalanmış veya dağılmış nanokompozit yapılar konum, şekil ve dağılan silikat tabakalarının bazal yansımasının şiddetiyle tanımlanmakta ve böylece nanokompozit yapının türü belirlenebilmektedir. Dağılmış nanokompozit yapılarda silikat mineralleri polimer matrisi içerisinde çok iyi dispers olduklarından silikatlerin karakteristik pikleri kaybolmaktadır. Tabakalanmış nanokompozitlerde ise tabaka genişlemesi sınırlı olduğu için yeni bazal mesafeler oluşmaktadır. Geniş açılı X-ray difraksiyonu tabakalı silikatler ve tabakalı nanokompozitlerde silikat tabakalarının bazal mesafesini tanımlamak için uygun bir metot olarak kullanılmakta fakat silikat tabakalarının uzaysal dağılımı hakkında fikir vermemektedir. Ayrıca bazı silikat tabakaları başlangıçta iyi tanımlanmış bazal yansımalar gösteremediği için pik genişlemesi ve şiddet azalması sistematik olarak çalışmayı zorlaştırmaktadır. Bu yüzden sadece Geniş açılı X-ray difraksiyonu örneklerine dayanan sonuçlar nanokompozit oluşum mekanizması ve yapılarıyla ilgili kesin olmayan bilgiler vermektedir. Geniş açılı X-ray difraksiyonunun eksikliklerini karşılamak için geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri kullanılmaktadır. Geçirimli elektron mikroskop görüntülerinin analizi nanokompozitlerde çeşitli fazların uzaysal dağılımını, iç yüzeylerinin kalitatif olarak değerlendirilmesini ve doğrudan görülemeyen yüzey kusurlarının görülebilmesine olanak sağlamaktadır. Geçirimli elektron mikroskobu ve geniş açılı X-ray difraksiyonu birlikte kullanmak nanokompozit yapıları değerlendirmek açısından çok daha uygundur. Geçirimli elektron mikroskobu, örneğin belirli bir bölgesi ile ilgili kantitatif bilgi vermesine karşılık Geniş açılı X-ray difraksiyonundan elde edilen difraktogramlardaki düşük açılı pikler tabaka aralığındaki değişimlerin ölçülmesini sağlamaktadır. Ayrıca düşük açılı X-ray saçılması (SAX) da nanokompozitlerin yapısını karakterize etmek için kullanılabilir. Düşük açılı X-

ray saçılması, dağılmış nanokompozitlerde tabakalar düzensiz olduğunda veya tabakalanmış nanokompozitlerde tabakalar arası mesafe 6-7 nm'yi geçtiğinde kullanışlı olmaktadır (Quang and Donald 2006).

Nanokompozitlerin analizinde kullanılan bir başka yöntemde nükleer magnetik rezonansdır (NMR). Spin kuantum sayısı buçuklu olan atomların şiddetli manyetik alanlar altında radyo frekansındaki elektromanyetik dalgalarla uyarma esasına dayanan spektroskopi metodudur. Polimer matriks içerisinde dağılmış olan killerin, polimer zincirlerinde herhangi bir konformasyonel değişime yol açıp açmadığı böylece, polimer/kil etkileşmelerinin doğası hakkında bilgiler nükleer magnetik rezonans spektrumlarıyla incelenebilmektedir. PLS nanokompozitlerin yapısını incelemek için Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopi, Raman Spektroskopisi teknikleride kullanılmaktadır (Ray and Okamoto 2003). Ayrıca diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TGA) gibi çeşitli kalorimetrik metotlar da kullanılmaktadır.

1.5.6. Nanokompozitlerin Avantajları, Özellikleri ve Kullanım Alanları

Polimer/kil nanokompozitleri, özelliklerine bağlı olarak dispersiyon, film ve katı halde birçok farklı kullanım alanı bulabilmektedir. Polimer matriksi içerisinde dispers edilen kil taneciklerinin, polimer zincirlerinin kütesini arttırmasından dolayı, oluşan hibrid malzemenin birçok fiziksel özelliği saf polimerden farklı olmaktadır. Polimer/kil nanokompozitlerin kullanım alanları ile ilgili çalışmaların giderek artması bu malzemelerin gelecekte çok daha ucuz ve yaygın olacağı ihtimalini akla getirmektedir. Polimer/kil nanokompozitlerin yaygın kullanım alanları Çizelge 1.4'te verilmiştir.

Çizelge 1.4. Polimer/kil nanokompozitlerin kullanım alanları (Canbaz 2008).

Endüstri alanı	Özellik	Kullanım alanı
Otomobil	Mekanik dayanım	Yakıt tanklarında, iç ve dış panellerde
İnşaat	Mekanik ve termal dayanım	Dış cephe, panel ve borularda
Elektronik-Elektrik	İletkenlik, Termal ve ateşe dayanıklılık	Devrelerde, elektrik bileşenlerinde
Gıda	Düşük gaz geçirgenliği, termal ve mekanik dayanımı	Kutu, şişe ve kaplarda, gıda paketlemede
Biyomedikal	Düşük gaz geçirgenliği	Yapay bağırsak olarak
Boya	Mekanik ve termal dayanım	Dış cephe boyalarında
Kozmetik	Düşük UV geçirgenliği	Bakım kremleri ve güneş ürünlerinde

1.6. Polimerler

Polimerler, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük molar kütleli kimyasal maddeler olan çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu büyük moleküllerin adıdır (Saçak 2002). Yunanca'da çok anlamına gelen -poly sözcüğü ile parça anlamına gelen -meros sözcüğünü birleştiren İsveçli kimyacı Baron Jons Jacob Berzelius çok parçalı anlamına gelen polimer sözcüğünü 1930 yılında kullanmıştır. Günümüzde makromolekül ve polimer sözcüklerinin ikisi de eş anlamlı olarak kullanılmaktadır (Sarıkaya 2003). Tek bir polimer zincirinde binlerce ya da milyonlarca monomer bulunabilmektedir.

Polimerler birçok küçük molekülün bir araya gelmesiyle oluştuğundan makro moleküllerdir. Polimer zincirini oluşturan monomerlerin özellikleri ve zincirlerin birbirleri ile olan etkileşimleri polimerik malzeme özelliklerinde belirleyici olmaktadır (Aydın 2004).

Polimerik malzemelerin birçok üstün özelliklerinden dolayı kullanım alanları her geçen gün artmaktadır. Bu üstün özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- a) İster plastik ister elastomer olsun polimerler kolaylıkla kalıplanabilirler
- b) Yoğunlukları düşüktür. Buna bağlı olarak hafif malzemeler üretilebilir
- c) Kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir
- d) Genellikle ısı ve elektriğe karşı yalıtıcıdır
- e) Yapılarında var olan esneklik birçok uygulamada yararlıdır
- g) Kauçukların (lastiklerin) kendilerine has özelliği elastiklik ve sönümlenebilirlik kabiliyeti sayesinde yayılma ve enerji absorplama gerektiren uygulamalarda da kullanılabilirler (Kuyulu 2001).

Polimerler termoplastikler ve termosetler olmak üzere iki büyük gruba ayrılmaktadır.

Termoplastik; ısı etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerler için kullanılan bir kavramdır ve günlük kullanımdaki plastik kelimesini karşılayan polimer grubunu oluştururlar (polietilen, polistiren, polipropilen gibi). Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıdadır. Polimer zincirlerini London kuvvetleri, polar etkileşimler ve hidrojen bağlaması türü kuvvetler bir arada tutar. Moleküller arasındaki söz konusu edilen etkileşimlerin hepsine birden van der Waals kuvvetleri, ikincil kuvvetler veya moleküller arası kuvvetler denir. Çözücüler veya ısı etkisi ile ikincil etkileşimler kırılabilir olduğundan dolayı, termoplastikler çözülebilir veya

eritilebilir malzemelerdir. Plastik bardaklar, çöp ve alışveriş poşetleri, oyuncaklar, tükenmez kalem gövdeleri, şişe kapakları, ambalaj amaçlı filmler bu tip polimerlerden yapılırlar (Saçak 2002).

Termoset; zincirler arası yoğun çapraz bağ içeren, ısı ile işlemle bir defa istenilen şekli aldıktan sonra tekrar eritemeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı yapıları nedeniyle serttirler, çözünmezler, yeniden şekillendirilemezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar (Fenol formaldehit, üre-formaldehit, melamin-formaldehit polimerleri gibi). Telefon kutuları, bilgisayar klavyesi, televizyon kabinleri, mutfaklarda kullanılan melamin tabaklar termoset polimerlerden yapılmış malzemelerdir (Saçak 2002). Ayrıca bu plastiklerde polimerizasyon işlemi, malzemeyi içeren monomerlerin bir araya getirildiği reaktörde başlar ve kalıplama işlemi sırasında biter (Aydın 2004).

1.6.1. Polimerizasyon Mekanizmaları

Polimerlerin sentezinde değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılır ve bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından; kondenzasyon polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonu adı verilen iki temel polimerizasyon mekanizması altında toplanırlar (Saçak 2002).

1.6.1.a. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri, monomerler arasındaki moleküler tepkimelerle sentezlenmektedir. Kondenzasyon tepkimelerinde, hidroksil (-OH), karboksil (-COOH) ve amin (-NH₂) gibi fonksiyonel grupları taşıyan aynı ya da farklı iki molekülün birleşmesi ve yan ürün olarak su (H₂O), amonyak (NH₃), hidrojen klorür (HCl) ve metil alkol (CH₃OH) gibi küçük bir molekül vererek birleşmesine kondenzasyon tepkimesi denir (Saçak 2002, Sarıkaya 2003).

Kondenzasyon polimerizasyonunda önce monomerler sırasıyla dimer, trimer, tetramer ve daha büyük molekülleri vermek üzere birleşirler. Polimerizasyonun başlamasından

hemen sonraki ilk basamaklarda monomerlerin tümü küçük moleküllü polimerler vermek üzere harcanırken işlevsel grupların sayısı da hızla düşmektedir. Bu konumda, molar kütlesi çok büyük olan polimerler henüz tepkime karışımında bulunmamaktadır. Zaman ilerledikçe uçlarında işlevsel grupları bulunan küçük moleküllü polimerlerin birleşmesiyle daha büyük polimer molekülleri oluşmaktadır. Ardarda bu büyümeler devam ederek bir süre sonra molar kütlesi çok büyük olan polimer molekülleri ortaya çıkmaktadır. Basamak basamak ilerlediğinden kondenzasyon polimerizasyonuna basamaklı polimerizasyon da denilmektedir (Sarıkaya 2003). Basamaklı polimerizasyonda zincir büyümesi adım adım ve yavaştır (Saçak 2002) ve polimerler, monomerler arasındaki moleküler tepkimelerle sentezlenmektedirler (Sarıkaya 2003).

1.6.1.b. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerleri, serbest radikaller etkisiyle başlayarak yürüyen zincir tepkimeleriyle sentezlenmektedir. Monomerleri doymamış organik bileşikler olan polietilen, poli(metil metakrilat), polistiren, poliakrilonitril, poli(vinil klorür) ve diğer bazı önemli polimerler katılma tepkimeleriyle sentezlenirler. Serbest radikal oluşumu ile başlayan ve zincir tepkimesi niteliği taşıyan katılma polimerizasyonu için zincir polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu adları da kullanılmaktadır.

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı her aşamada tepkime ortamında yüksek molar kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Katılma polimerizasyonu serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanılarak başlatılabilir (radikalik katılma polimerizasyonu) (Saçak 2002). Serbest radikaller dışarıdan yapılan termal, katalitik ve fotokimyasal etkilerle ya doğrudan monomer moleküllerinden ya da başlatıcı olarak kullanılan organik peroksit ve azo bileşiklerinin ayrışmasından ortaya çıkmaktadır. Polimerleşme tepkimelerinin yürütülmesi sırasında katalizörler yanında çeşitli ışınlar da kullanılmaktadır (Sarıkaya 2003).

Zincir polimerizasyonu; serbest radikaller, iyonlar veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden gerçekleşebilir.

a) Radikal Polimerizasyon

Radikal mekanizmaya göre yürüyen katılma polimerizasyonu üç basamakta gerçekleşir.

Başlama basamağı: Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür. Bu basamak başlangıç aktivitesinin oluşturulduğu bir basamak gibi düşünülebilir ve gerçekleştirilmesi için izlenen en yaygın yöntem sisteme dışarıdan başlatıcıların ilave edilmesidir. Bu amaçla inorganik veya organik peroksitler ve diazo bileşikleri veya redoks başlatıcıları kullanılır. Başlatıcılara örnek olarak benzoil peroksit verilebilir.

Büyüme basamağı: Başlama basamağında oluşan zincir, radikalik monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Çoğalma reaksiyonunda yüzlerce, bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir.

Sonlanma basamağı: Büyümekte olan polimer zincirlerinin çoğalması bir noktada durur. Burada aktif uçlar pasifleşerek yapıyı kararlı hale getirir ve polimerleşme tamamlanmış olur.

b) İyonik Polimerizasyon

Bu tip polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyonlar, radikalik polimerizasyona göre daha hızlıdır. İyonik polimerizasyonda katalizörler su, alkol gibi polar çözücülerde değil, apolar çözücülerde aktivite gösterirler. İyonik polimerizasyon da, serbest radikalik polimerizasyon gibi başlama, çoğalma ve sonlanma basamakları üzerinden yürür.

c) Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon Ziegler ve Natta tarafından geliştirilmiştir ve radikalik ve iyonik polimerizasyon yöntemleri ile kolayca üretilmeyen polimerik yapıların eldesinde kullanılır.

1.6.2. Polimerin Tarihsel Gelişimi

Doğal polimerlerin endüstriyel kullanımları çok eski tarihlere dayanmaktadır ve bu konuda doğal kauçuk- selüloz, nişasta en çok kullanılan doğal polimerlerdir. Tarihsel gelişim sürecinde, doğal polimerler yerlerini “modifiye edilmiş doğal polimerlere” yani “yarı sentetik polimerlere” bırakmışlardır. Bunun sebepleri; polimerik hammaddelerin işlenmesindeki sorunlar ile üretilen polimerlerin fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin yetersiz olmasıdır.

1770 yılında işaretleri sildiği için silgi (rubber) denilen doğal kauçuk 1839 yılında Amerika’da Goodyear tarafından kükürt ile vulkanize edilerek daha kullanışlı hale getirilmek amacıyla modifiye edilen doğal kauçuktan su geçirmez botlar, yağmurluklar ve araba lastiği gibi ürünler üretilmiştir.

1868 yılında Amerika’da polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü selüloid üretilmiştir. Burada doğal bir polimer olan pamuk selülozu, nitrik asit ve kamfor ile etkileştirilerek yarı sentetik olan selüloide dönüştürmüştür. Üretildiği yıllarda bundan fotoğraf filmi ve bilardo topu gibi malzemeler yapılmıştır.

1907 yılında Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Baekeland tarafından tamamen sentetik ilk Polimer olan fenol–formaldehit reçinelerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bakalit adı ile bilinen bu polimerden ilk yıllarda telefon ahizeleri gibi plastik eşyalar üretilmiştir.

1924 yılında Hermann Staudinger'in öne sürdüğü "Makromolekül Hipotezi" polimer teknolojisinin deneme-yanılma yaklaşımından kurtarılmasını sağlamış ve araştırmacıya Nobel Ödülü kazandırmıştır. Makromolekül hipotezi; birçok monomerden uzun zincirli moleküller oluşması olarak özetlenebilir. Bu hipotez, doğal kauçuk ve polistirenin yapısını aydınlatarak, selüloz asetat, polivinil klorür, polimetilmetakrilat, üreformaldehit reçineleri gibi polimerlerin üretimine olanak sağlamıştır.

1930 yılında üretilen polistren ile sonraki yıllarda üretilen stiren-butadien kopolimeri (SBR sentetik kauçuğu) ve sentetik kauçuk olan Neopren (Dupren) polimer teknolojisinin önemli ürünlerindedir.

1935 yılında ilk sentetik fiber olan nylonun türevi Nylon 6,6 DuPont firması tarafından üretilmiş olup 1939 yılında da Nylon 6 (Perlon)'un üretimi gerçekleştirilmiştir. 1936 yılında, poliakrilonitril, stiren-akrilonitril kopolimeri ve polivinilasetat, 1937 yılında, poliüretan, 1938'de politetrafloroetilen (Teflon), 1939'da melamin-formaldehit (Formika) reçineleri, 1940'da silikonların hammaddesi olan silanlar, 1941'de polietilen ve polietilentereftalat, 1942'de de orlon ticari adıyla poliakrilonitril fiber üretimleri gerçekleştirilmiştir.

II. Dünya Savaşı sonrasındaki yıllarda yeni polimerlerin sentezi artarak devam etmiş, 1947'de epoksi reçineleri, 1948'de ABS (Akrilonitril-Butadien Stiren Terpolimeri) sentezlenmiştir.

1953 yılında sentezlenen polipropilen, araştırmacıları Ziegler ve Natta'ya Nobel Ödülü kazandırmıştır. Son 10 yılda başta polipropilen ve yüksek yoğunluklu polietilen olmak üzere termoplastiklerde önemli bir artış söz konusudur. Günümüzde en çok tüketilen "genel amaçlı plastikler, alçak ve yüksek yoğunluklu polietilenler (AYPE ve YYPE), polipropilen (PP), polistiren (PS) ve polivinil klorür (PVC)'dür. Zaman zaman akrilonitril-stiren-butadien terpolimeri (ABS) ve stiren- akrilonitril kopolimeri (SAN)'de bu gruba alınmaktadır.

1.6.3. Polietilen (PE)

Polietilen 1933 yılında İngiltere’de Imperial Chemical Industriest (ICI) Laboratuvarında bulunmuştur. En basit şekliyle polietilen molekülü, zincir sonu metil grubuyla sonlandırılmış bir çift hidrojen atomuyla kovalent bağ ile birleşen çift sayıda karbon atomundan oluşan bir polimer molekülüdür. Polietilen yapısında hiç polar grup içermediği için en çok kullanılan poliolefin polimerlerinden bir tanesidir. Yüksek basınç (1000-3000 atm) ve sıcaklıkta (250°C) ısıtıldığında yapısındaki pi bağları açılarak reaksiyon gerçekleşmektedir. 1950’li yıllarda kimyacı K. Ziegler, düşük basınç altında polimerleştirme tepkimesini geliştirmiştir. Bu yöntem 1970’li yıllarda polietilenin bütün türlerine uygulanmış, böylece polietilen, dünya çapında en çok kullanılan plastik madde haline gelmiştir (Ezdesir *et al.* 1999; Uçar 2007).

Polietilen bir katılma polimeridir. Etilen, polimerleşmeyi başlatıcı bir katalizör ile polimerleşir ve polietilen oluşur.



Polimer zincirindeki dallanmalar kristalliğin derecesini tayin eder. Dallanmanın az olduğu molekül yapılarında kristallik genellikle fazladır. Polimer içerisindeki kristallik arttıkça sertlik, mekanik ve kimyasal özellikler artar. Polietilenin moleküler yapısı, polimerizasyon reaksiyonunun şartlarına bağlı olarak yüksek oranda dallanmış ya da dallanmamış doğrusal zincirlerden oluşabilir.

1.6.3.a. Polietilen (PE) Malzemeler

Polietilen beyaz renkli, yarı geçirgen, yumuşatılabilen ve oldukça dayanıklı bir polimerdir. Şeffaflık derecesiyle yoğunluğun ilişkisi vardır. Yoğunluk arttıkça şeffaflık artar. Piyasada yoğunluklarına göre polietilenler;

- a) Ultra yüksek moleküler ağırlıklı PE (UHMWPE)
- b) Yüksek yoğunluklu PE (HDPE)
- c) Yüksek yoğunluklu çapraz bağlı PE (HDXLPE)
- d) Çapraz bağlı PE (PEX)
- e) Orta yoğunluklu PE (MDPE)
- f) Alçak yoğunluklu PE (LDPE)
- g) Lineer düşük yoğunluklu PE (LLDPE)
- h) Çok düşük yoğunluklu PE (VLDPE)

Her polietilen türünde de monomer etilen olup, polimer molekülünün değişik yapıları ortaya çıkmaktadır. Polimer molekülünü meydana getiren zincir şeklindeki makro moleküllerin değişik dallanma durumları polietilenin çeşitliliğini sağlar. Örneğin LLDPE’ de dallanma yok denecek kadar az, HDPE’ de biraz fazla, MDPE’ de daha fazladır. LDPE’ de dallanma maksimum düzeydedir. Dallanmanın uzun veya kısa oluşu polimerin özelliklerini etkiler. Yoğunluk arttıkça sertlik, mukavemet ve yumuşama sıcaklığı artar. Bu türlere gaz ve sıvı maddelerin tesir etmesi de zorlaşır.

1.6.3.b. Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen (LLDPE)

Yoğunluğu 0,915-0,945 g/cm³ arasında değişen lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) düşük basınçlarda elde edildiği için maliyeti oldukça düşüktür. Özellikle saydamlığı sayesinde film üretiminde çok fazla kullanılmaktadır. LLDPE’nin yaklaşık %76’sı paketleme ve ambalaj uygulamalarında tüketilmektedir. LLDPE’nin üstün esneklik özellikleri, düşük sıcaklıklarda ısı etkisine karşı dayanıklılığı, yüksek saflık derecesi, berraklık ve üstün optik geçirgenliği sayesinde çok fazla ilgi görmektedir.

LLDPE'nin kullanım alanları;

- a) Film ekstrüzyon ürünleri; çöp torbaları, zirai amaçlı ağır hizmet torbaları, branda, market torbaları ve tekstil ürün ambalajları.
- b) Enjeksiyon kalıplama ürünleri; ev eşyaları, oyuncak, kırtasiye malzemeleri, elektronik sanayi bağlantı parçaları.
- c) Döner kalıplama ürünleri; çeşitli büyüklükte konteynırlar, çöp bidonları, portatif kulübeler.
- d) Şişirme ile kalıplama ürünleri; çeşitli hacimde şişeler, su kapakları.

1.6.3.c. Polietilen (PE)/Organokil Nanokompozitler

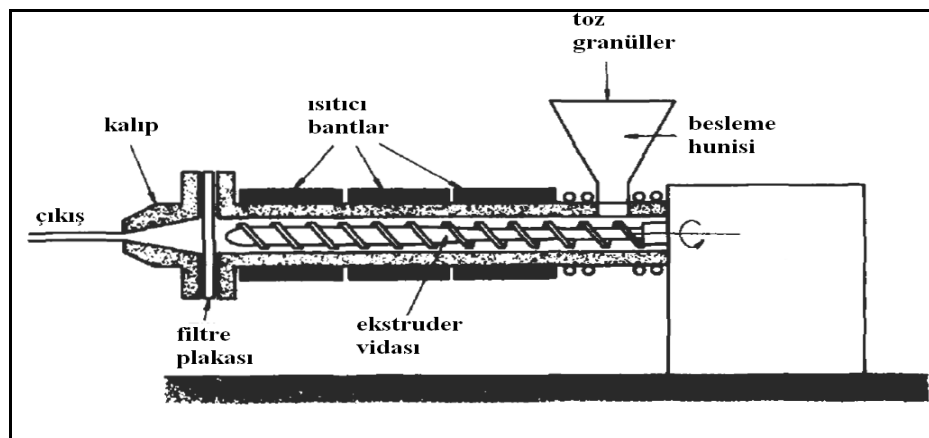
Kil organik olarak muamele edilmesine rağmen, polietilen (PE) ve polipropilen gibi yapılarında polar grup içermeyen polimerler kilin homojen olarak dağılımını engellerler. Genellikle polietilen (PE)/kil nanokompozitlerini sentezlemek için in-situ polimerizasyonu ve eriyik (melt) interkalasyonu olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır (Alexandre *et al.* 2002; Zhao *et al.* 2005). Eriyik interkalasyonu geleneksel eritme proses tekniklerinin kullanılmasıyla erimiş polimerde kil tabakalarının doğrudan dispers olmasıyla termoplastikler için yaygın olarak kullanılan bir yöntem olmuştur.

Apolar polimerlerden PLS nanokompozitleri hazırlamak için ilk çalışmalar, kil yüzeyi ile polimer matriks arasında ortalama bir polarite sağlamak için modifiye edilmiş oligomerlerin ilave edilmesiyle ve eriyik karıştırma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir (Fischer *et al.* 1999).

1.6.3.d. Tepkimeli Ekstrüzyon

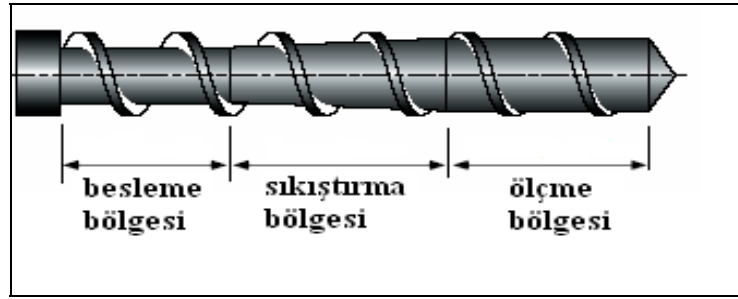
Termoplastiklerin vidalı ekstruder sistemlerde ekstrüksiyonu yeni ve ticari bakımdan değerli malzeme üretiminin ucuz ve hızlı yollarından birisidir. Polimer reaksiyonları için sürekli akış reaktörü işlevi gören vidalı ekstruderlerin termoplastik üretiminde kullanımı her geçen gün artmaktadır. Tepkimeli ekstrüzyon yöntemiyle üretilen modifiye polimer, ilgili endüstriyel uygulamalar içinde ve yüksek performanslı mühendislik termoplastikleri alanında önemli bir yere sahiptir (Moad 1999). Tepkimeli ekstrüzyon; polimer veya polimerleşebilen monomerlerin sürekli ekstrüzyon ile etkili biçimde kimyasal modifikasyona tabi tutulduğu işlem olarak tanımlanmaktadır (Vaia *et al.* 1994).

Proseste eriyik polimerler, sıvılaştırılmış monomerler ya da çözücü ile çözülmüş polimerlerle gerçekleştirilmektedir. Genellikle granül ya da toz halinde bulunan polimer hammaddesi bir besleme tankından ekstruder vidasına beslenir (Şekil 1.12). Polimer hammadde, vida kanalı boyunca, kanal etrafındaki ısıtıcılar yardımıyla ısıtılır ve vidanın dönmesi ile oluşan “kayma (shear) gerilimi” ile hareket eder. Polimerin sıkışması için vida dişlerinin derinliği vida boyunca azalır.



Şekil 1.12. Tek vidalı ekstruderin şematik gösterimi (Yayla 2007).

Ekstruder vidası makinenin en önemli bölümüdür, tüm olaylar vida etrafında gelişir. Malzemenin ileriye doğru hareketi vidanın dönmesi ile olur ve vida, polimerin ısıtılmasına büyük katkıda bulunur ve aynı zamanda malzemenin homojenleşmesini de sağlar. En basit ifadeyle, vida değişik çapta bir aks'ın etrafını sarmış heliksiyal kanatlardan oluşmuştur. Vida ile kanal arasındaki açıklık ise genellikle fazla geniş değildir. Tipik bir ekstruder vidası Şekil 1.13 'de gösterildiği gibi 3 bölgeden oluşmaktadır.



Şekil 1.13. Tekli ekstruder vidasının şematik gösterimi (Yayla 2007).

Besleme bölgesi: Bu bölgenin en uygun tasarımı hammaddenin türü, şekli ve polimerin sürtünme özellikleri ile ilgilidir. Hammadde olarak kullanılacak olan polimerin sürtünme davranışları elde edilecek olan polimer eriyik üzerinde önemli etkilere sahiptir.

Sıkıştırma bölgesi: bu bölgede vida çapı kademeli olarak polimeri sıkıştırmak amacı ile artar. Bu sıkıştırma işleminin, hava boşluklarının alınması ve daha düşük kalınlıklarda malzeme üzerindeki ısı aktarımını artırmak gibi iki temel işlevi vardır.

Ölçme bölgesi: bu bölgede vida çapı yine sabittir, fakat besleme bölgesine nazaran vida çapı daha fazladır. Ölçme bölgesinde malzeme kalıba uniform sıcaklık, basınç ve sabit besleme oranında girmesi için homojenleştirilir. Bu bölge uniform bir kanalda viskoz bir eriyik içerdiği için analiz edilmesi gereken en doğru yerdir. Ekstrüderi ısıtma işlemi, makineyi çalıştırabilmek için uygun sıcaklığa getirmek ve normal bir operasyon için

istenilen sıcaklıkları elde etmek ve ayarlamak amacı ile gereklidir. Ekstruder elektrik, akışkan ve buhar olmak üzere üç yöntemle ısıtılır. Elektrik ile ısıtma en çok kullanılan yöntemdir (Deveci 2005).

Ekstruderlerin diğer karıştırıcı reaktörlere göre avantajları şu şekilde sıralanmaktadır (Brown 1992);

- Yüksek viskoziteli akışkanlar için mükemmel bir karıştırma sağlar.
- Sıcaklık, basınç ve polimer alıkonma süreleri kontrol edilebilir.
- Yığın ve eriyik faz proseslerinde çözücü gerektirmez.
- Aşılama gibi polimer proseslerinin sağlandığı reaksiyonlarda proses öncesi işlem gerektirmez.
- Proses sırasında yan ürün ve eser miktarda reaksiyona girmeyen monomerler sistemden uzaklaştırılabilir.
- Çift vidalı ekstruderlerde “kendi kendine temizlenme” ve “kendi kendini kurutma” işlemlerini gerçekleştirebilir.
- Kimyasal reaksiyon, karıştırma, gaz tahliyesi, granülleşme ya da kalıplama işlemleri bir arada gerçekleştirilebilir.
- Değişik özelliklere sahip polimer ve polimer karışımları üretilebilir.

Tepkimeli ekstrüzyon geniş bir uygulama alanına sahip yüksek performanslı polimer karışımları, graft kopolimerler, elastomerler ve benzer maddelerin üretiminde kullanılan önemli bir yöntemdir. Tepkimeli ekstrüzyonda gerçekleştirilen reaksiyon çeşitleri şunlardır (Brown 1992).

Yığın polimerizasyonu: m, düşük molar kütleli prepolimer ya da bu iki bileşenin karışımından yüksek molar kütleli polimer sentezi.

Graflama reaksiyonları: polimer ve monomer karışımından aşılınmış kopolimer sentezi.

Kopolimer sentezi: iyonik veya kovalent bağlarla iki ya da daha fazla sayıda polimerin gelişiğüznel, aşılınmış veya blok kopolimer oluşumu.

Çapraz bağlama reaksiyonları: polimer ile yoğunlaştırma ajanının zincir genişlemesi sayesinde molar kütle artışı sağlanması ya da çapraz bağlama ajanları ile polimerin çapraz bağlanarak molar kütle artışının sağlanması.

Kontrollü bozunma: yüksek molar kütleli polimerlerin bozunma reaksiyonlarıyla molar kütle dağılımının kontrol altına alınması.

Fonksiyonel grup modifikasyonu: polimer ana zincirine, son grubuna ya da yan zincirine bağlanmış ve var olan grupların modifikasyonu. Ayrıca polimerlerin uyumluluğunu artırma tekniğinde blok kopolimer kullanımı yaygın iken, son yıllarda tepkimeli ekstrüzyon yaklaşımları daha çok tercih edilir duruma gelmiştir.

Endüstriyel amaçlı olarak polimer işlemlerinde morfoloji kontrolüne yönelik teknolojilerde büyük aşama kaydedilmiştir. Morfoloji kontrolündeki gelişmeler tepkimeli ekstrüzyonun en iyi şekilde kullanımını gerekli kılmaktadır (Bayhan 2006).

1.6.4. Poli(etilen oksit) (PEO)

Poli(etilen oksit), iyonik olmayan, suda çözülebilen, yüksek hidrofilikliğe sahip, biyo uyumlu, kolayca polimerleştirilebilen ve ucuz bir polimerdir. (PEO), molekül ağırlıklarına bağlı olarak poli(etilen glikol) veya poli(oksi etilen) olarak adlandırılır. Poli(etilen oksit), poli(etilen glikol) veya poli(oksi etilen) etilen oksidin bir polimer veya oligomeriyle ilgilidir. Bu üç isim kimyasal olarak eş anlamlıdır fakat poli(etilen

glikol) 20.000 g/mol'ün altındaki molar kütleli polimer veya oligomerlerle ilgilidir. PEO 20.000 g/mol'ün üzerindeki molar kütleli bir polimerdir. Poli(etilen glikol) ve poli(etilen oksit) molar kütlelerine bağı olarak sıvı veya erime noktası düşük katılardır.

PEO ticari olarak metalik katalizör sistemlerin varlığında etilen oksitin katalitik polimerizasyonu ile hazırlanır ve 300 g/mol'den 10.000.000 g/mol'e değişen molar kütlelerde elde edilmektedir.

1.6.4.a. Poli(etilen oksit) (PEO)'in Kullanım Alanları

PEO, yaygın kullanım özelliği nedeniyle bilimsel amaçlı çalışmalarda ve sanayide en çok faydalanılan polimerlerden bir tanesidir. Bazı kullanım alanları aşağıda verilmiştir;

- Elektrokimyasal cihazlarda (katı-hal bataryaları, sensörler, elektrokromik cihazlar gibi) kullanılır.
- Gaz kromatografisinde sabit polar faz olarak kullanılmaktadır.
- Kütle spektrometri uygulamalarında karakteristik parçalanma modeliyle (bir iç yüzey kalibrasyon bileşiği olarak) sıkça kullanılmaktadır.
- Amfifilik blok kopolimerlerin hidrofilik bloğu olarak kullanılmaktadır.
- Çapraz bağlı PEO polimerleri ilaç salınımı, hidrojel ve membran teknolojisi alanlarının temel malzemesi olarak kullanılmaktadır.
- Tutkal yapımında, seramik kaplamada, kozmetiklerde, deterjan ve film yapımında, gıda sanayinde, mürekkeplerde, medikal uygulamalarda, petrol geri kazanımında, boyalarda ve baskı işlemlerinde, kağıt yapımında, tekstilde, reoloji kontrol ajanlarında ve kıvamlaştırma maddesi olarak kullanılmaktadır (Aksoy 2003).

1.6.4.b. Poli(etilen oksit) (PEO)/Organokil Nanokompozitler

Büyük bir potansiyel gösteren PEO/kil nanokompozitler farklı uygulama alanlarında kullanılan yeni materyallerdendir. Literatürde, PEO/kil nanokompozitlerin çözücü interkalasyonu veya kararlı hal tavlama prosesi kullanılarak hazırlandığı belirtilmiştir. Bununla birlikte polimer eritme (melt extrusion) metodu da PEO/kil nanokompozitlerini hazırlamada yaygın olarak kullanılmakta ve çözücü kullanılmadığı için bu metot endüstriyel olarak daha cazip hale gelmektedir. Polimer eritme metoduyla hazırlanan ve düşük silikat içeriğini kapsayan (<%5,0) PEO/kil nanokompozitler yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Loyens *et al.* 2005a, Ratna *et al.* 2006).

PEO gibi suda çözünebilen hidrofilik polimerler hidrofilik yapıya sahip kil tabakaları arasında kolaylıkla interkale olabilmektedir (Shen *et al.* 2002). Poli(etilen oksit) PEO'in kilin çok düşük yüzdelerde ilave edilmesiyle üstün özellikli materyallerin elde edildiği bilinmektedir. İnterkale veya eksfoliye nano yapıların oluşması durumunda modül ve mukavemet gibi mekanik özellikler gelişmekte, termal karakteristikler değişmekte, gaz geçirgenliği ve yanıcılığı azalmaktadır (Loyens *et al.* 2005a).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Polimerlerin kullanım alanlarının artmasıyla birlikte özelliklerinin geliştirilmesi çalışmaları artmış ve nano ölçekli dolgu maddelerinin polimer özelliklerini geliştirdiğinin bulunmasıyla hangi katkı malzemelerinin daha etkili olduğu yönünde çalışmalar başlamıştır. Tabakalı yapıya sahip olan kil minerallerinin polimer matriks içerisinde dağılabilmeleri nedeniyle çok iyi katkı malzemesi olabilecekleri anlaşılmıştır. Böylece polimer/kil nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar başlamıştır. Bu konuyla ilgili yapılan çalışmalardan bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

Wu and Lerner (1993), PEO veya poli[oksümetilen oligo(oksietilen)] ve Na/montmorillonit nanokompozitlerini hazırlayıp X-ray difraksiyon, öz direnç spektroskopisi, diferansiyel termal analiz ve termo gravimetrik analiz ile karakterize etmişlerdir. 13,6 ve 17,7 Å'lık tabakalar arası mesafeli iki düzenli faz sırasıyla 0,13 ve 0,3 g/g'lı polimer/Na-montmorillonit ile oluşturulmuştur. Analizler polimer konformasyonunun kristal PEO yapısındaki gibi sarmal olmadığını fakat daha çok adsorbe edilmiş bir tabakaya benzediğini açığa çıkarmıştır. Aynı zamanda NaClO₄ gibi sodyum tuzlarının polieter/kil fazlarına dahil edilebildiği görülmüştür. Ayrıca çift tabaka fazının 520 K'de 10⁻⁵ ve 10⁻⁶ Scm⁻¹ arasında maksimum kararlı bir iyonik iletkenlik göstermiş olduğu tespit edilmiştir.

Ogata *et al.* (1997), montmorillonit kilini distearildimetil-amonyum klorür ile modifiye etmiştir. Modifiye edilmiş bu organokil minerali, kloroform çözücüsü kullanılarak PEO ile çözeltide harmanlama metoduna göre etkileştirilmiş ve elde edilen numunelerin yapı ve özellikleri araştırılmıştır. PEO'nun izotermal kristalliğine kil mineral içeriğinin etkisi tartışılmıştır. Karışımlar küçük ve geniş açılı X-ray saçılması ile analiz edilmiş ve kil mineralinin karışımda dikkate değer bir geometrik yapı formunda olduğu ve PEO kristalliğinde istenen bir yönlenebilirliğe (PEO kristallerinin zincir yönlenebilirliği kil mineral yüzeyine diktir ve silikat tabakaları da karışım filmlerinin yüzeyine paraleldir) sebep

olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda kil mineral içeriğinin dinamik davranışa etkileri de araştırılmıştır. Sonuçta organik olarak modifiye edilmiş kil mineralinin PEO'in kristalleşmesini hızlandırdığı sonucuna varılmıştır. Kil mineral varlığının camsı geçiş sıcaklığını etkilemediği ve kil mineral içeriğinin artmasıyla bu sıcaklığın azaldığı bulunmuştur.

Aranda and Ruiz-Hitzky (1999), NH_4^+ -Smektit (montmorillonit ve hektorit) içerisinde PEO'nun interkalasyonuna dayanan yeni materyaller sentezleyip, karakterize etmişlerdir. Elde edilen nanokompozitlerin IR spektroskopisi sonuçları PEO'nun polimerik sarmal yapısında değişimler meydana geldiğini göstermiştir. NH_4^+ /hektorit içerisine PEO'nun interkalasyonu ile kil tabakalarının düzenli istiflendiği (aralanmış tabakalı) bir yapı meydana gelmiş, fakat PEO/ NH_4^+ -MMT nanokompozit yapısında silikat tabakalarının PEO zincirleriyle düzensiz bir şekilde istiflenmiş olduğu görülmüştür. Sonuç olarak NH_4^+ -smektit kili içerisinde PEO'nun interkalasyonu ile değişebilen amonyum katyonları ve polimer arasındaki güçlü etkileşimler oluştuğu, NH_4^+ iyonlarının simetrisinde olduğu gibi PEO'nun konformasyonunda da bir değişim olduğu görülmüştür. PEO'nun tabakalar arasındaki konformasyonunun sarmal yapıdan zig-zag yapıya dönüştüğü ve bu durumun değişebilen M^{n+} katyonları ile PEO'nun hidrojen bağı yapmasıyla gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Lui *et al.* (1999), poliamid-6/kil nanokompozitlerini eriyik interkalasyonu yöntemiyle hazırlamışlardır. XRD ve DSC sonuçları nanokompozitlerin kristal yapısı ve kristalizasyon davranışının poliamid-6'dan farklı olduğunu göstermiştir. Mekanik ve termal analizler nanokompozit özelliklerinin poliamid-6'nın özelliklerine göre daha fazla iyileştiğini göstermiştir.

Zhang *et al.* (2000), polipropilen/MMT nanokompozitlerini organomontmorillonit ve geleneksel çift vidalı ekstruder kullanarak eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlamıştır. Kompozit numunelerinde montmorillonitin silikat tabakalarının nasıl dağıldığı incelenmiştir. X-ray difraksiyonu ve geçirimli elektron mikroskobu sonuçlarına göre silikat tabakalarının nanometre seviyesinde dağıldığı doğrulanmıştır. Çalışmada ayrıca

nanokompozitlerin gerilme direncinin polipropilen ve geleneksel olarak doldurulmuş kompozit malzemelerle karşılaştırıldığında artmadığı, buna karşılık darbe dayanımının fazlasıyla arttığı görülmüştür.

Polisitren-co-akrilonitril/organokil nanokompozitlerini polisitren-co-akrilonitril ile uyum sağlayan polikaprolakton kullanarak iki basamaklı karıştırma ile hazırlayan Kim *et al.* (2001), tabakalar arasına farklı şekilde bağlanan polikaprolakton/organokil yığınlarını ilk olarak eritmek suretiyle hazırlamış, daha sonra polistiren-co-akrilonitril polisitren-co-akrilonitril ile eritip karıştırmışlardır. Çalışmada araya bağlanan polisitren-co-akrilonitrilin davranışı; kayma oranı, karışım sıcaklığı, karışım süresi ve organik düzenleyicilerin türü açısından araştırılmış ve tabakalanmış polikaprolakton nanokompozitlerini hazırlamak için en uzun karışım zamanına ve en düşük karışım sıcaklığına gerek duyulduğu belirlenmiştir. Tabakalanmaya uğrayan polikaprolakton nanokompozitinin polisitren-co-akrilonitril ile karıştırılıp organokilin tabakaları arasına bağlanmasından sonra oluşan yapıya ilişkin X-ray difraksiyonundan elde edilen piklerin zayıf olduğu bulunmuştur. Bu sonuç erime ve karıştırma esnasında polikaprolakton ve polisitren-co-akrilonitrilin fazlara ayrışmasına bağlanmıştır.

Yang *et al.* (2001), tarafından PEO ile üç farklı alkil amonyum tuzu ile modifiye edilmiş organokillerle çözücü interkalasyonu metodu ile hazırlanmış nanokompozitlerde, organokil yüzeylerine surfaktantın etkisi nanokompozitlerin iç yüzey analizi ve reolojik ölçümler yapılarak araştırılmıştır. Organokil tabakaları arasında PEO zincirinin interkalasyonu X-ray difraksiyonu analiziyle ve bu nanokompozitlerin mikroyapısı geçirimli elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetri analizi sonucunda kil yükünün artmasıyla PEO parçalarının bir kısmının interkale olmadığı görülmüştür. Yüksek kil içerikli PEO/kil nanokompozitlerin termal kararlılığının saf PEO'ya göre daha üstün olduğu ve nanokompozitlerin reolojik özelliklerinin surfaktant (farklı surfaktant) konsantrasyonları ve zincir uzunluklarıyla farklı özellikler sergiledikleri görülmüştür. Ayrıca reolojik ölçümlerden kil içerikli nanokompozitlerin elastikiyet modülünde azalma, kayma viskozitesinde ise bir artış görülmüş ve nanokompozit sistemlerin

reolojik özelliklerinin kil tabakaları arasındaki etkileşime ve kil içeriğine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Wang *et al.* (2001), tarafından maleik anhidrit aşılansmış polietilen/kil nanokompozitler polimer eritme metoduyla hazırlanmış ve X-ray difraksiyonu, taramalı elektron mikroskobu, termo gravimetrik analiz ve Fourier transformation infrared spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Aralanmış tabakalı yapının (intercalation) ve dağılmış tabakalı yapının (exfoliation) davranışının maleik anhidrit ile aşılansmış polietilen matriksinin hidrofiliğine ve kil mineralindeki organik değiştiricinin zincir uzunluğuna bağlı olduğu bulunmuştur. Termo gravimetrik analiz sonuçları en kısa zincir uzunluklu organik değiştirici ile modifiye edilmiş organokillerin ağırlıklarındaki azalmanın en düşük seviyede olduğunu, dolayısıyla kil minerallerinin alkil aminlerle iyi bir şekilde iyon değişimi geręekleřtirdięini göstermiştir. X-ray difraksiyon analiz sonuçları alkilamin zincir uzunluğunun büyüklüğindeki artış ile tabakalar arası mesafenin arttığını göstermiştir. Ayrıca polietilen maleik anhidritin kritik aşılansma seviyesinden (%0,1) daha yüksek miktardaki maleik anhidrit ile aşılansdığında ve alkilamin zincirindeki metilen gruplarının sayısı 16'dan fazla olduğunda polietilen/kil nanokompozitlerinin tamamen dağılmış tabakalı yapıda olduğu bulunmuştur.

Alexandre *et al.* (2002), polietilen/tabakalı silikat nanokompozitler dolgu polimerizasyon tekniği olarak adlandırılan etilenin in-situ interkalatif polimerizasyonuyla hazırlanmış ve geçirimli elektron mikroskobu, X-ray difraksiyon analizi, diferansiyel taramalı kalorimetre, dinamik mekanik analiz ve gerilme testleriyle analiz edilmiştir. Nanokompozitler etilenin polimerizasyonu ve eklenmesiyle elde edilmiştir. Bu nanokompozitlerin gerilme özelliklerinin zayıf ve özellikle silikatın yapı ve içeriğinden bağımsız olduğu gözlenmiştir. Tabakalı silikatların dağıldığı X-ray difraksiyon analizleri ve geçirimli elektron mikroskobu gözlemleriyle doğrulanmıştır. Polietilenin moleküler ağırlığının azalması nanokompozitlerin young ve gerilme modülü davranışlarını arttırmış ve gerilme özelliklerini iyileştirmiştir.

Delozier *et al.* (2002); tarafından bir poliamid matriksinde tabakalı olan kil partiküllerini kapsayan nanokompozit materyallerin hazırlanması amaçlanmıştır. Poliamid/organokil çözeltileri ve poliamid/organokil filmleri hazırlanmış ve kil dispersiyonu X-ray difraksiyonu ve geçirimli elektron mikroskopu ile karakterize edilmiştir. Ayrıca mekanik ölçümler ve belirli termal karakterizasyon ölçümleri yapılmıştır. Poliamid/organokil nanokompozitlerinin çoğu organokil çözeltileriyle poliamid çözeltilerinin karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Bu basit karışım teknolojisi çeşitli poliamid/organokil hibrid formülasyonlarının hazırlanmasında kullanılmıştır. Organokil varlığında polimer sentezini kapsayan in-situ polimerizasyonu basit karışımların yerini almıştır. İn-situ polimerizasyon tekniği belirli poliamidlerde tabakalanmış kil partiküllerinde başarılı olmasına rağmen, organokil/poliamid oluşum sıcaklığında azalmıştır. Kullanılan sıcaklığın artırılması durumunda, yaygın olarak kullanılan organokillerde bulunan alifatik surfaktantlar aromatik surfaktantların yerini almıştır. Aromatik surfaktantlar ile kil dispersiyonu çok zor olmasına rağmen bu durum kil yüzeyinde yük azaltılmasıyla kolaylaştırılmıştır. Bu ise partiküllerin iç kısmındaki lityum iyonları ile kil partiküllerinin yüzeyinde bulunan bazı katyonların yer değiştirmesi ile başarılmıştır. Çalışmada 0.57 meq/g'lık katyon değişim kapasitesi, poliamidin oluşum sıcaklığı ve aromatik bir organokilin varlığında ABP-BPDA poliamidinin in-situ polimerizasyonunda yüksek seviyeli bir kil dispersiyonu ile bir film elde edilmiştir.

Shen *et al.* (2002), tarafından Na-montmorillonit ve organo iyonlarla değişmiş bentonit (organokil)/poli(etilen oksit)(PEO) nanokompozitleri polimer eritme (melt intercalation) yöntemiyle hazırlanmıştır. Nanokompozitlerde polimerin moleküler ağırlığı, kilin doğası (modifiye edilmemiş ve organik olarak modifiye edilmiş) ve kil galerilerindeki su moleküllerinin etkisi araştırılmıştır. X-ray difraksiyonu, diferansiyel taramalı kalorimetre ve termogravimetrik analiz sonuçları nanokompozit materyallerde PEO zincirinin bozulmuş bir sarmal yapıda olduğunu göstermiştir.

Zhigi *et al.* (2002), poli(etilen oksit) (PEO)/Na-montmorillonit ve poli(etilen oksit) (PEO)/organik olarak modifiye edilmiş bentonit (organokil) nanokompozitlerini çözelti

interkalasyonu ve eriyik interkalasyonu yöntemleriyle hazırlayıp hem X-ray difraksiyonu hem de Fourier transform infrared analizlerini yaparak karşılaştırmıştır. X-ray difraktogram analiz sonuçları çözelti interkalasyonu ile hazırlanan PEO/MMT ve PEO/organokil nanokompozitlerinin galeri büyüklüğünün %15 oranındaki PEO içeriğiyle arttığını ($8,3 \text{ \AA}$) daha fazla PEO ($>15\%$) ilavesinde galeri büyüklüğünün sabit kaldığını göstermiştir. Buna karşılık eriyik interkalasyonu ile hazırlanan PEO/MMT ve PEO/organokil nanokompozitlerin galeri büyüklüğünün PEO konsantrasyonuna bağlı olmaksızın aynı ($8,3 \text{ \AA}$) kaldığı görülmüştür. Fourier transform infrared analizleri, çözelti interkalasyonu ile hazırlanan nanokompozitlerin eriyik interkalasyonu ile hazırlanan nanokompozitler ile karşılaştırıldığında spektrumlarında farklılık olmadığını göstermiştir. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) ile PEO/kil interkalasyon nanokompozitlerde PEO'nin konformasyonunun bükülmüş sarmal bir yapıda olduğu sonucuna varılmıştır.

Toth *et al.* (2004), moleküler simülasyon tekniklerini kullanarak polipropilen, maleatpropilen, montmorillonit ve surfaktant olarak farklı alkilamonyum iyonları ile oluşturulmuş polimer/kil nanokompozitlerinin atomik yapısı, bağ enerjileri ve bazal boşluklarını araştırmış ve tanımlamıştır. Elde edilen veriler, kısa hidrokarbonik zincirlerin uzun hidrokarbonik zincirlere göre bağ enerjisi üzerinde daha etkili olduğu ve kuaterner amonyum tuzundaki polar gruplarla hidrojen atomlarının substitusyonunun polimer ve kil arasında daha büyük bir etkileşime yol açtığını göstermiştir.

Tae *et al.* (2004), polistirenin bozunmasında asitle işlenmiş hallosit katalizörünün rolünü incelemiştir. Bozunma $400-450^{\circ}\text{C}$ 'da katalizör ve polistirenin karıştırılmasıyla yarı toplu bir reaktörde yapılmıştır. Aromatik sıvılar için yüksek bir seçicilik gösteren asitle işlenen hallosit polistirenin bozunması için iyi bir katalitik etkinlik göstermiştir. Çalışmada katalizör asitliğinin etkisi, reaksiyon sıcaklığı ve temas süresinin aromatiklerin dağılımındaki etkisi araştırılmış ve etkileşim süresi ve yüzey asitliğindeki artışın etilbenzenin üretimini arttırdığı, yüksek bozulma sıcaklığının ise stiren monomerinin seçiciliğini sağladığı bulunmuştur.

Zanetti *et al.* (2004), tarafından organik olarak modifiye edilmiş kil (organokil) ve polietilene dayanan polimerik nanokompozitler uyumlaştırıcı olarak poli(etilen-co-vinil asetat)'ın kullanıldığı polimer eritme metoduna göre hazırlanmıştır. İnterkalasyon mesafesinin derecesi X-ray difraksiyonu ile tanımlanmıştır. Termal bozunma davranışı termogravimetrik analizle ve katı çökeltideki kimyasal değişim infrared spektroskopisi ile çalışılmıştır. Polimer normalde kömürleşmeyen bir formda bulunmamasına rağmen oksidant atmosferinde polimer yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturan nanokompozitin termal bozulması esnasında polietilenin kömürleşme prosesine sebep olduğu gözlemlenmiştir. Kömürleşen kil tabakalarının koruyucu etkisi ile polietilenin uzun zincir yapısının korunduğu görülmüştür (saf polietilenin zincir yapısı 350°C de korunurken nanokompozit formda 450°C 'de korunmaktadır).

Zhai *et al.* (2004) tarafından ilk olarak polietilen matriksi graft maleik anhidrit monomeri ile kimyasal olarak modifiye edilmiştir. Daha sonra polietilen/organo montmorillonit ve maleik anhidrit aşılansız polietilen/organo montmorillonit nanokompozitleri polimer eritme metodunun kullanılmasıyla hazırlanmıştır. İnterkalasyonun araştırılması için X-ray difraksiyonu ve matrikste organo montmorillonitin dispersiyonunun gözlenmesi için geçirimsiz elektron mikroskobu kullanılmıştır. Sonuçlar interkale bir nanokompozit yapının oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca termogravimetrik ve diferansiyel taramalı kalorimetre vasıtasıyla yapılan ölçümler her iki nanokompozitin orijinal matriksle karşılaştırıldığında daha yüksek termal dekompozisyon sıcaklığı ve kristalizasyon sıcaklığına sahip olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda maleik anhidrit aşılansız polietilenin saf polietilenden daha iyi bir termal karakter gösterdiği bulunmuştur.

Hotta and Paul (2004), polietilen/kil nanokompozitlerini maleik anhidrit ile graflanmış lineer düşük yoğunluklu polietilen ve lineer düşük yoğunluklu polietilenin değişik bileşimlerinde polimer eritme yöntemiyle hazırlamıştır. Eksfoliasyon derecesine ve mekanik özelliklerin gelişmesine organik değiştiricinin azot (nitrojen) bağlı alkil gruplarının miktarının etkisini görmek için iki tip organokil seçilmiştir. İki alkil kuyruğu içeren organokilden türetilmiş nanokompozitlerin bir alkil kuyruğu içeren

organokil esaslı nanokompozitlerden daha iyi dispers olduğu ve mekanik özelliklerinin daha fazla geliştiği görülmüştür. Ayrıca iki alkil kuyruğu içeren organokillerden elde edilen nanokompozitlerin reolojik özellikleri ve gaz geçirgenlik özellikleride araştırılmıştır. Hem eriyik akışkanlığının hem de eriyik mukavemetinin kilin ve maleik anhidrit ile graflanmış lineer düşük yoğunluklu polietilenin artan içeriğiyle arttığı, gaz geçirgenliğinin kil ilavesiyle azaldığı görülmüştür.

Nigam *et al.* (2004), tarafından yapılan çalışmada epoksi matriksi ve K10 tipi montmorillonit kili kullanılarak nanokompozit malzemeler sentezlenmiş ve organokil miktarının mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Epoksi matriksine %6 oranında kil eklenmesi ile çekme modülünde %100, kırılma mukavemetinde %20 artış gözlenirken kopma uzamasında %80 azalma gözlenmiştir. Buna ilave olarak organik-inorganik kil içeren kompozit malzemelerin mekanik özellikleri incelendiğinde organokil içerikli kompozit malzemelerin daha üstün mekanik özellikler gösterdiği belirtilmiştir.

Morawiec *et al.* (2005), tarafından maleik anhidrit ile graflanmış düşük yoğunluklu polietilen ve organo modifiye montmorillonit nanokili kullanılarak, %3 veya %6 oranında organokil içeren nanokompozitler polimer eritme yöntemiyle hazırlanıp karakterize edilmiştir. Silikat tabakalarının eksfoliasyonu X-ray difraksiyonu ve geçirimli elektron mikroskobu ile doğrulanmıştır. Uyumlaştırıcı kullanılan nanokompozitler saf polietilen ve eksfoliye olmamış organo modifiye montmorillonit nanokili ile hazırlanan kompozitlerle karşılaştırıldığında gelişmiş termal kararlılık göstermiştir. Polietilen matriksinin kristallik ve kristalizasyon kinetiğinin organo modifiye montmorillonit nanokilinin varlığından önemli bir şekilde etkilenmediği gözlenmiştir. %6 oranında organo modifiye montmorillonit nanokilini içeren uyumlaştırıcı kullanılmış nanokompozitlerin gevrekliğinin saf polietilene benzer olduğu, uyumlaştırıcı olmadığında zayıf gevreklik özellikleri gösterdiği bulunmuştur. Taramalı elektron mikroskobu ve örneklerin yoğunluk ölçümleri nano uyumlaştırıcılı kompozitlerde porların varlığını göstermiştir.

Homminga *et al.* (2005), polimer/tabakalı silikat nanokompozit morfolojisine eriyik prosesinin etkisini araştırmıştır. Polikaprolakton, Poli(etilen oksit), Poliamid-12 veya poliamid-6 gibi polimerleri içeren birçok polimer nanokompozit eritme ekstrüzyonuyla hazırlanmıştır. Nanokompozit morfolojisi X-ray difraksiyonu, geçirimli elektron mikroskopu ve polarize optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskopuyla kil taktoid morfolojisi karakterize edilmiştir. Analizler sonucunda Poli(etilen oksit) ve polikaprolakton nanokompozitlerinin kısmen dağılmış tabakalı/aralanmış tabakalı bir morfolojide olduğu, poliamid-12 ve poliamid-6 nanokompozitlerin ise çok iyi dağılmış bir morfolojide olduğu bulunmuştur. Hazırlanan polimer nanokompozitlerde kil taktoidlerinin miktarının eksfoliasyonun derecesiyle doğrudan bir ilişkisi olduğu bulunmuştur. Kilin eksfoliasyonunda silikat tabakalarının tek tek ayrıldığı ve kil yığınlarının görülmediği saptanmıştır. Bununla beraber kısmen eksfoliye olmuş veya interkale olmuş polimer nanokompozitlerde, eksfoliye olmayan kilin yığın olarak bulunmadığı sadece birkaç kil tabakasını kapsayan küçük kil yığınlarını içerdiği görülmüştür.

Loyens *et al.* (2005a), tarafından yapılan çalışmada eriyik ekstrüzyonu ile Poli(etilen oksit)/kil nanokompozitleri hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Kloisit kilinin farklı çeşitleri ve de PEO' iki farklı molar kütlesi araştırılmıştır. PEO/kloisit- Na^+ nanokompozitleri matriksin molar kütlesine bakılmaksızın yüksek kil konsantrasyonunun mekanik özelliklerde azalan bir gelişme gösteren interkale (aralanmış tabaka) yapıya sebep olduğu gözlenmiştir. Organik değiştiricinin kimyasal özelliğinin son nanokompozit yapı ve mekanik özellikler için zarar verici olabileceği gösterilmiştir. Kloisit 30B kiline dayanan (polar bir değiştirici ile modifiye edilmiş) nanokompozitler eksfoliye (dağılmış tabakalı) yapıya sebep olmuşlardır. Matriksin molar kütlesine bakılmaksızın modülde güçlü bir artış gözlenmiştir. Kloisit 20A'ya (apolar bir değiştiriciyi içeren) dayanan nanokompozitlerin yapısal düzenlenmesinin matriksin molar kütlesine bağlı olduğu bulunmuştur. Eksfoliye (dağılmış tabaka) bir yapı yalnızca PEO'nun yüksek bir molar kütlesiyle başarılabilmiştir. Genelde yüksek molar kütleli PEO matriksine dayanan nanokompozitlerin mekanik özellikleri daha kuvvetlidir. Kil ilavesinin nanokompozitlerin gerçek yapısal düzenlenmesinde öneminin

az olduğu gösterilmesine rağmen termal özellikleri farklı olarak etkilediği görülmüştür. Kristallik gibi erime sıcaklığı da özellikle düşük molar kütleli PEO matriksi için kilin fazla ilavesiyle azalmıştır. Ayrışma sıcaklığının özellikle kloisit 30B nanokompoziti için kilin fazla ilavesiyle artış gösterdiği bulunmuştur.

Loyens *et al.* (2005b), tarafından yapılan başka bir çalışmada sentetik laponit kiline dayanan poli(etilen oksit) nanokompozitlerinin hazırlanmasına odaklanılmıştır. PEO ve laponit arasındaki uyumluluğu geliştirmek için düşük molar kütleli poli(etilen glikol) ile hem organik olarak modifiye edilmiş kil hem de saf kil ilave edilmiştir. Farklı uç gruplu birkaç poli(etilen glikol) kullanılmıştır. Bunların neredeyse hepsinin kil galerileri içerisindeki boşluklarda interkale oldukları bulunmuştur. Modifiye edilmiş killer nanokompozit proses sıcaklığında iyi bir termal kararlılık göstermiştir. Organik olarak modifiye edilmiş killer gibi saf laponit kiline dayanan nanokompozitler galeriler arasındaki uygun bir boşlukla interkale bir yapı sergilemişlerdir. Farklı poli(etilen glikol) iyon-dipol modifikasyonu poli(etilen oksit) ve laponit silikat tabakaları arasındaki uyumluluğu geliştirmede etkisiz olduğu bulunmuştur. Nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde çok az bir artış olduğu bulunmuştur. Buda nanokompozitlerde bulunan silikat tabakalarının düşük etkili en-boy oranından kaynaklanmıştır. Kilin ilavesinin poli(etilen oksit) kristalizasyonunun çekirdeklenmesine etkisinin olmadığı bulunmuştur. Sonuçta modifiye edilmiş laponite dayanan nanokompozitlerin iyi termal özellikler gösterdiği bulunmuştur.

Zhao *et al.* (2005), polietilen/kil nanokompozitlerini, polietilen ve farklı surfaktantlarla modifiye edilmiş montmorillonit kili ile eritip birleştirme yöntemiyle hazırlamıştır. Elde edilen nanokompozitler geniş açılı X-ray difraksiyonu ve geçirmeli elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Bu analiz sonuçlarından polietilen/kil nanokompozitlerinin oluştuğu grlmştir. Mekanik testler nanokompozitlerin geleneksel mikrokompozitlerle karşılaştırıldığında daha üstün özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Polietilen/kil nanokompozitlerinin termal kararlığı ve yanıcılığı termogravimetrik analiz ve koni kalorimetresiyle llmş ve organokillerin bariyer

etkisinden dolayı termal kararlılığı geliştirdiği ve yanma esnasında kömürleşmeyi koruyan kil zenginliğinden dolayı da yanabilirliği azalttığı sonucuna varılmıştır.

Kontou and Niaounakis (2006), iki seri lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE)/SiO₂ nanokompozitleri hazırlanmıştır. Nanokompozitler ticari LLDPE'nin iki türüne dayanmıştır (mLLDPE ve zLLDPE) ve silika nanopartiküllerinin yüzeyi dimetildiklorosilan ile muamele edilmiştir. Ortalama 16 nm'lik bir çapa sahip silika nanopartikülleri kullanılmıştır ve ağırlık kesirleri %2'den %10'a kadar çeşitlenmiştir. Nanokompozitlerin yapı ve termo mekanik özellikleri taramalı elektron mikroskobu, diferansiyel taramalı kalorimetri, dinamik mekanik analizler ve gerilme testleri ile karakterize edilmiştir. Nanopartiküllerin ağırlık kesirlerinin değişmesiyle gerilme özellikleri kuvvetlenmiştir. Nanodolguların ilavesi kırılma uzamalarında (% uzama) ve mLLDPE'in elastik modül ve gerilme direncinde bir artışa sebep olmuştur. Aynı eğilim daha az içerikli olmasına rağmen zLLDPE/SiO₂ kompozitleri içinde gözlenmiştir.

Mandalia ve Bergaya (2006), polimer/kil nanokompozitlerini iki farklı erimiş poliolefin matriksinde (polietilen ve etilen vinil asetat) katı organokil minerallerinin dispersiyonuyla hazırlamıştır. Organokil minerallerini saf kil mineralinin katyon değişim kapasitesi (CEC) ile orantılı olarak farklı miktarlardaki surfaktant (0,5; 1,0; 1,5 ve 2,0 CEC olacak şekilde) ilavesiyle hazırlamıştır. Surfaktant miktarının tabakalar arası mesafenin açılmasına ve organofilik/hidrofilik dengesine doğrudan bir etkisinin olduğu X-ray difraksiyonu, infrared spektroskopisi, termogravimetrik analiz ve şişme hacminin ölçülmesiyle tespit edilmiştir. Ayrıca polietilen interkalasyonunun organokil minerallerinin tabakalar arası mesafesine bağlı olduğu, (>0,5 CEC) surfaktant miktarlı organokil minerallerinde etilen vinil asetatın interkalasyonu ile tabakalar arası boşlukta 4 nm'lik bir genişleme meydana geldiği bulunmuştur. Polimer interkalasyonunun tabakalar arası mesafenin modifikasyonla en fazla açıldığı 1,5 ve 2,0 CEC'lik organokil örneklerinde çok homojen olduğu ve her iki polimerde termal ve mekanik özelliklerin 1,5 ve 2,0 CEC'lik organokil örnekleri için bir benzerlik gösterdiği görülmüştür.

Poli (etilen oksit) (PEO)/kil nanokompozitlerini organokil ve çözücü olarak kloroform kullanarak çözücüde harmanlama (solution intercalation) metodu ile hazırlayan Ratna *et al.* (2006), nanokompozitleri X-ray difraksiyonu, diferansiyel taramalı kalorimetri, polarize optik mikroskop, fourier transform infrared spektroskopi, çekme (gerilme) testleri, dinamik mekanik analizler gibi teknikleri kullanarak karakterize etmiştir. X-ray difraksiyon analiz sonuçlarına göre nanokompozit yapının oluştuğu doğrulanmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetri ve polarize optik mikroskop analizleri nanokompozit oluşması durumunda poli(etilen oksit)'in şeffaflığında artış olduğunu göstermiştir. Bütün yönleriyle gerilme özelliklerindeki en iyi gelişme %12,5 kil içerikli nanokompozitler için gözlenmiştir. Dinamik mekanik analiz sonuçları kil interkalasyonunun bir sonucu olarak kayıp pik genişlemesinde ve kayıp pik sıcaklığında bir artış göstermiştir. Bu metotla bazal boşlukta 9,5 nm'lik genişleme gözlenmiştir. En iyi takviye etkisi %12,5 kil içerikli nanokompozit örneklerinde gözlemlenmiştir. Fourier transform infrared spektroskopi çalışmalarının sonucunda ise nanokompozit içerisinde poli(etilen oksit)'in sarmal yapısının bozulmuş olduğu sonucuna varılmıştır.

Erimiş bileşikler kullanarak kil taktitlerinin araya girmesini ve nanokompozitlerin hazırlanmasını amaçlayan Demirkol ve Kalyon (2007), değişik polimerik bağlayıcıları organofilik kil partikülleri ile eritilerek birleştirmiştir. Birleştirilmiş örneklerin karakterizasyonu için yapılan X-ray difraksiyonu ve geçirimli elektron mikroskopi analiz sonuçları, bağlayıcı olarak apolar polidimetilsiloksan ve polipropilen matriksi kullanıldığında eksfolasyonun ve araya girmenin çok az olduğunu göstermiştir. Diğer yandan polidimetilsiloksan ve polipropilen matriksi ile modifiye edilmiş maleik anhidrit gibi polar polimerik bağlayıcılar kullanıldığında geçirimli elektron mikroskopi ve X-ray difraksiyonu analizleri bazı kısmi dökülmelerin olduğunu ve proses esnasında termomekanik özelliklerdeki hassasiyetin arttığını göstermiştir. Daha önceki bulgularla desteklenen bu sonuçlar, organokiller ve polimerik bağlayıcılar arasındaki ara yüzey özelliklerinin erimiş bileşikler kullanılarak organokil nanokompozitlerinin uygun hale getirilmesini sağladığını göstermiştir.

Yang *et al.* (2006), tarafından eriyik ekstrüzyonuyla birleştirme esnasında düşük yoğunluklu polietilen içerisinde organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit (organokil) kilinin dispersiyonuna uyumlaştırıcı olarak kullanılan etilen vinil asetat kopolimerinin etkisi çalışılmıştır. Bir uyumlaştırıcı olan etilen vinil asetat kopolimerinin varlığında dağılmış tabakalı düşük yoğunluklu polietilen/organokil nanokompozit numuneler çift vidalı bir ekstruder ile iki basamaklı eriyik birleştirme kullanılarak hazırlanmıştır. X-ray difraksiyon örnekleri düşük organokil içerikli kompozitlerde organokil galerileri içerisine etilen vinil asetat kopolimerinin düşük yoğunluklu polietilene kıyasla daha kolay girebileceğini göstermiştir. %3 veya %5 organokil içeren nanokompozitlerin geçirimli elektron mikroskop analiz sonuçları montmorillonit tabakalarının polimer matriks içerisinde iyi dispers olduğunu ve dağılmış tabakaların paralel yığınlarının kaybolduğunu göstermiştir.

Yeh *et al.* (2006), tarafından polimer/kil nanokompozitler ticari termoplastik akrilonitril-bütadien-styren matriksi ve inorganik organokil tabakaları kullanılarak iki silindirli karıştırıcı ile polimer eritme metodu ile hazırlanmıştır. Materyaller enjeksiyon kalıplama makinesi ile şekillendirilip pelet haline getirildikten sonra fourier transform infrared spektroskopisi, toz X-ray difraksiyonu ve geçirimli elektron mikroskobu analizi ile karakterize edilmiştir. Termal kararlılığa organokillerin etkisi mekanik dayanım ve polimer/kil nanokompozit materyallerin yüzey ıslanabilirliği termogravimetrik analiz, diferansiyel taramalı kalorimetre, çekme testi, sertlik testi ve temas açısı ölçümleri ile araştırılmıştır. Enjeksiyonla kalıplanan düşük kil içerikli polimer/kil nanokompozit materyallerin geliştirilmiş termal kararlılık ve mekanik dayanım gösterdiği termogravimetrik analiz, diferansiyel taramalı kalorimetre, çekme testi ve sertlik testi analizleri ile bulunmuştur. Ayrıca temas açısı ölçümleri akrilonitril-bütadien-styren matriksine organokil tabakalarının katılmasının hidrofobikliği arttırdığını göstermiştir.

Polivinilalkol hidrojel ve sodyum montmorillonit organokilinin kombinasyonu ile daha iyi özelliklere sahip nanokompozit hidrojel yara bezlerini elde etmeyi amaçlayan Kokabi *et al.* (2007), nanokompozit hidrojel sargı bezlerinin fiziksel ve mekanik özellikleri, yapısal olarak şişmesi üzerine organokil miktarının etkisini incelemiş ve

nanokompozit hidrojelilerin esas olarak nispeten iyi şişme, dikkate değer buhar geçiş hızı, mikrop geçişine karşı çok iyi bariyer olma gibi arzu edilen özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Sonuçlar yara bezlerinin istenen uygun özelliklerinin elde edilmesinde ilave edilen kil miktarının anahtar rol oynadığını göstermiştir.

Araujo et al. (2007), kuarterner amonyum tuzları ile organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit (organokil) ve polietilen içeren nanokompozitleri polimer eritme yöntemiyle elde etmiştir. Montmorillonit kili dört farklı kuarterner amonyum tuzu ile modifiye edilmiştir. Polietilen içerisindeki organokilin dispersiyonu ve morfolojisi X-ray difraksiyonu ve geçirimli elektron mikroskobu ile araştırılmıştır. Sonuçlar polietilen matrisinde montmorillonit tabaka interkalasyonunun oluştuğunu göstermiştir. Polietilen/montmorillonit nanokompozitlerinin termal kararlılık ve yanıcılığı termogravimetri ve yatay yanma testleri (HB classification) ile ölçülmüştür. Yalnızca %3 montmorillonit ilevesiyle, nanokompozitlerin yanma oranının %17 oranında azaldığı ve gerilme testleri sonucunda nanokompozitlerin akma mukavemeti ve modülünün saf polietilene yakın olduğunu tespit edilmiştir. Bununla birlikte organokillerin nanokompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirdiği, termal kararlılığı arttırdığı ve yanma direncini geliştirdiği belirlenmiştir.

Malucelli et al. (2007), tarafından iki farklı montmorillonit kili (Cloisite Na⁺, Cloisite 30B) oktadesil amonyum klorit ve oktadesilamin ile muamele edilerek modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş killerin X-ray difraksiyonu analizleri oktadesil amonyum klorit veya oktadesilamin ilavesine bağlı olarak $d_{(001)}$ düzlemlerinin bazal aralıklarında bir artış göstermiştir. Düşük yoğunluklu polietilen içerisinde modifiye edilmiş killerin (%3 içerikli) bir Brabender mikseri kullanılarak dispers edilmesiyle nanokompozit örnekler hazırlanmıştır. Elde edilen örneklerin X-ray difraksiyon analizleri interkale (aralanmış tabakalı yapı) yapının oluştuğunu göstermiştir ki bu durum geçirimli elektron mikroskobu analizleriyle de doğrulanmıştır. Mekanik ve dinamik mekanik analizler kompozitlerin modül özelliklerinde bir artış olduğunu, termo gravimetri analizleri interkalasyon etkisi görülen nanokompozitlerin termal kararlılığında bir

gelişme olduğunu göstermiştir. Killerin varlığında (%3) nanokompozitlerde erime sıcaklıklarının ve kristallik içeriğinin değişmediği tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın temel amacı; poli(etilen oksit) (PEO) ve polietilen (PE) gibi yaygın polimerleri kullanarak, poli(etilen oksit) (PEO)/organokil ve polietilen (PE)/organokil nanokompozit malzemeleri sentezlemek ve karakterize etmektir. Bunun için öncelikle 2:1 tabaka yapısına sahip olan hidrofilik montmorillonit kilini katyonik bir yüzeyaktif madde olan CTAB (Setiltrimetilamonyum bromür) ile modifiye etmek suretiyle kil/polimer arayüzey enerjisinin düşürülmesi planlanmıştır. Daha sonra, polimerlilik hale getirilmiş olan kil örneği poli(etilen oksit)'le çözelti interkalasyonu, polietilen ile eriyik (melt) harmanlama yöntemiyle etkileştirilmiştir. Son olarak, elde edilen örnekler; taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ray difraksiyonu (XRD), Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR) gibi teknikler kullanılarak, morfolojik, yapısal ve düzenlenmeler açısından karakterize edilmeye çalışılmıştır. Ayrıca, diferensiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve çeşitli mekanik testlerle, sentezlenen ürünlerin termal ve mekanik özellikleri ve bu özelliklerin polimer bileşimi ve organokillerin CEC oranları gibi parametrelerle değişimi belirlenmiştir.

3. MATERYAL ve METOD

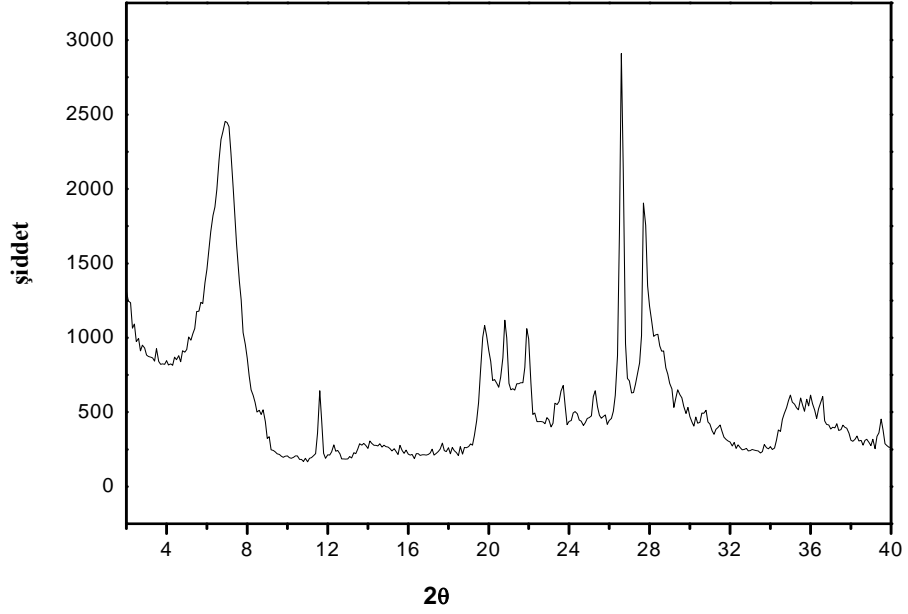
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasallardan, Poli(etilen oksit) (PEO)(900,000 g/mol) ve lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) Aldrich firmasından, setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve diklorometan (metilen klorür) Merck firmasından temin edilmiş olup tümü analitik saflıktadır.

3.2. Kil

Çalışmada kullanılan kil örneği Çankırı Karakayalar Ocağı'ndan temin edilmiş olup tane boyutu dağılımı standart ASTM elekleri kullanılarak belirlenmiştir. Katyon değişim kapasitesi (CEC) amonyum asetat metoduna göre tayin edilmiş (Rhoades 1982) ve 107 meq/100 g olarak bulunmuştur.

Katyon değişim kapasitesinin tayini için; 100 mL'lik polietilen bir kaba kil örneğinden 5 gram alındı ve üzerine konsantrasyonu 1 mol/L, pH'sı 8,2 olan sodyum asetat çözeltisinden 33 mL ilave edildi. 210 rpm'de 5 dakika çalkalandıktan sonra 4200 rpm'de 5 dakika santrifüj edildi. Bu işlem her defasında süzüntü dökülerek üç kez tekrarlandı. Sodyum iyonlarına doyurulan kil örneğindeki sodyum iyonunun fazlası etil alkol ile giderildi. Çözeltideki Na^+ iyonlarının NH_4^+ iyonları ile yer değiştirmesini sağlamak için aynı işlemler 1 mol/L'lik ve pH'sı 7 olan amonyum asetat çözeltisi ile yapıldı ve süzüntüdeki Na^+ iyonu derişimi Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre ile ölçüldü. Kullanılan kil örneğinin X-ray difraksiyonu (XRD) Şekil 3.1'de, elek analizi sonuçları Çizelge 3.1'de, X-ray Floresansı ile belirlenen kimyasal bileşimi Çizelge 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.1. MMT'nin XRD difraktogramı.

Çizelge 3.1. Montmorillonit'in tane boyutu dağılımı

Kil Yüzdesi (%)	ASTM tane boyutu
50,9420	>150 μm
23,3460	150-106 μm
24,6000	85-38 μm
00,6340	<38 μm
00,4620	106-85 μm

Çizelge 3.2. Montmorillonit'in XRF analiz sonuçları

Bileşen	(%)
SiO ₂	59,3200
Al ₂ O ₃	17,1900
Fe ₂ O ₃	05,9490
MgO	03,6320
CaO	02,2110
Na ₂ O	01,6670
K ₂ O	00,9732
TiO ₂	00,7436
SO ₃	00,5068
Diğer	07,8074

3.3. Deneysel Kısım

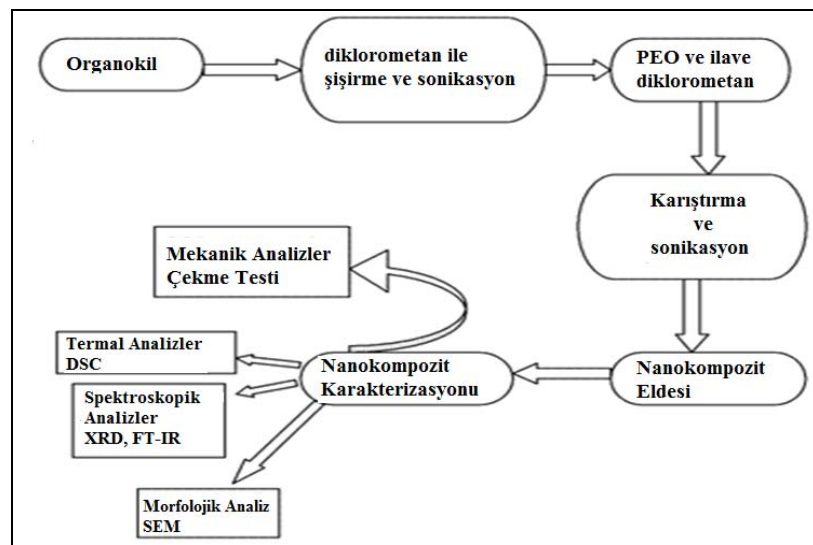
3.3.1. Organokil Örneklerinin Hazırlanması

Polimer ve killerin etkileşimlerini arttırmak için kil tabakaları arasındaki bazal mesafeyi açmak ve kili organofilik hale getirmek gerekmektedir. Bu amaçla killer katyonik yüzey aktiflerle modifiye edilmektedirler. Çalışmada MMT kili, yüzey aktif bir madde olan CTAB ile modifiye edilip organofilik hale getirilmiştir. Bunun için 50 g 2:1 tabaka yapısına sahip olan kil örneği (montmorillonit) 100 litrelik karıştırıcıda saf su ile dispers edildikten sonra taneciklerin şişmesi için 200-250 devir/dakika'lık hızla 10 saat süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra katyonik kuarterner amonyum tuzlarından olan setil

trimetilamonyum bromür (CTAB)'ün stokiyometrik oranları kil süspaniyonuna yavaş yavaş ilave edildikten sonra karıştırmaya 1,0 saat devam edilmiştir. Karışım süzülüp yıkandıktan sonra etüvde 90⁰C sıcaklıkta kurutulup öğütülmüştür. Kullanılan CTAB'ın konsantrasyonu MMT kilinin katyon değişim kapasitesi (CEC)'i esas alınarak 0,5; 1,0; 1,5 ve 2,0 CEC'e karşılık gelecek şekilde hazırlanmıştır.

3.3.2. Poli(etilen oksit)(PEO)/OMMT Nanokompozitlerinin Hazırlanması

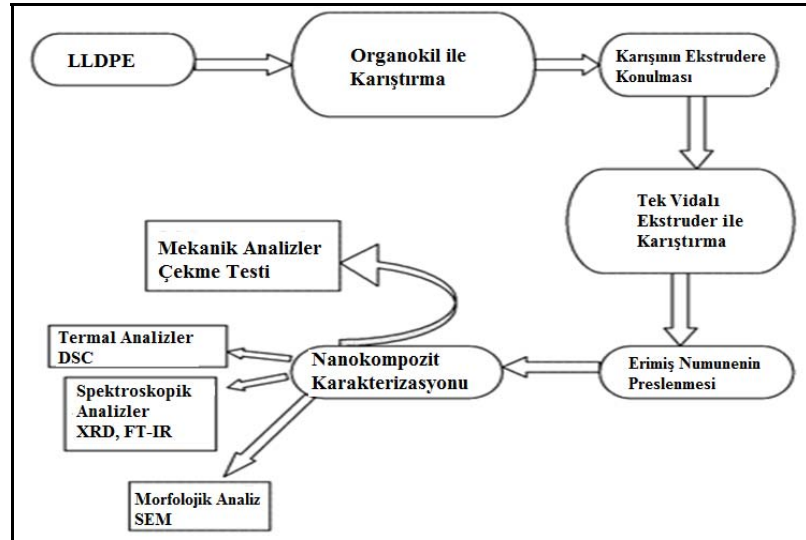
Poli(etilen oksit) (PEO)/OMMT nanokompozit örnekleri çözeltide harmanlama metodu ile üretilmiştir. Bunun için organik olarak modifiye edilmiş kil örneği üç boyunlu bir balonda, metilenklorür (diklorometan) çözücüsü içerisinde dispers edilmiş ve oda sıcaklığında 24 saat süreyle şişmeye bırakılmıştır. Daha sonra balona, PEO/metilenklorür oranı 1:33,6 g/mL olacak şekilde, PEO ve gerekli miktarda çözücü ilave edilmiştir. Balon ve içeriği, sıcaklığı 75⁰C olan bir yağ banyosunda geri soğutucu altında sıcaklık kontrollü ve mekanik olarak 10 saat süreyle karıştırıldıktan sonra oluşan ürün petri kaplarına alınarak oda sıcaklığında açıkta kurumaya bırakılmıştır. Aynı işlem, kil oranları ağırlıkça %2; %5; %8 olan PEO/Organokil karışımları için tekrarlanmıştır. Nanokompozit örneklerin sentezine ait akım şeması Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. PEO/OMMT nanokompozit örneklerinin sentezine ait akım şeması.

3.3.3. Polietilen (PE)/OMMT Nanokompozitlerinin Hazırlanması

Lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE)/OMMT nanokompozit örnekleri eriyik harmanlama metodu ile tek vidalı ekstruder kullanılarak üretilmiştir. Karışımı oluşturan maddeler ekstrudere, ekstruder kapasitesi dikkate alınarak birlikte ve sabit miktarda (75 g) manuel olarak beslenmiştir. LLDPE/OMMT nanokompozitlerin sentezi için; ekstruder çalışmaya başladıktan sonra, programlanan sıcaklığa (195°C) erişilmesi için beklenmiştir. İstenilen sıcaklığa ulaşıldığında vida motoru çalışır konuma getirilip önce düşük hızda daha sonra istenilen hızda (500 devir/dakika), eriyik haldeki polimer-kil karışımı tamamen uzaklaşınca kadar (5 dakika) çalıştırılmıştır. Her işlemten sonra ekstruderin tamamen temizlenmesi sağlanmıştır. Ekstruder çıkışında eriyik haldeki karışım manuel olarak preslenmiştir. Nanokompozit örneklerin ekstrüzyonuna ait akım şeması Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. LLDPE/OMMT nanokompozit örneklerinin sentezine ait akım şeması.

3.4. Analitik Yöntemler

3.4.1. Morfolojik Analiz

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) nanokompozit materyallerin yüzey morfolojisini belirlemek için yaygın olarak kullanılan yöntemlerdendir (Morgan and Gilman 2003).

3.4.1.a. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

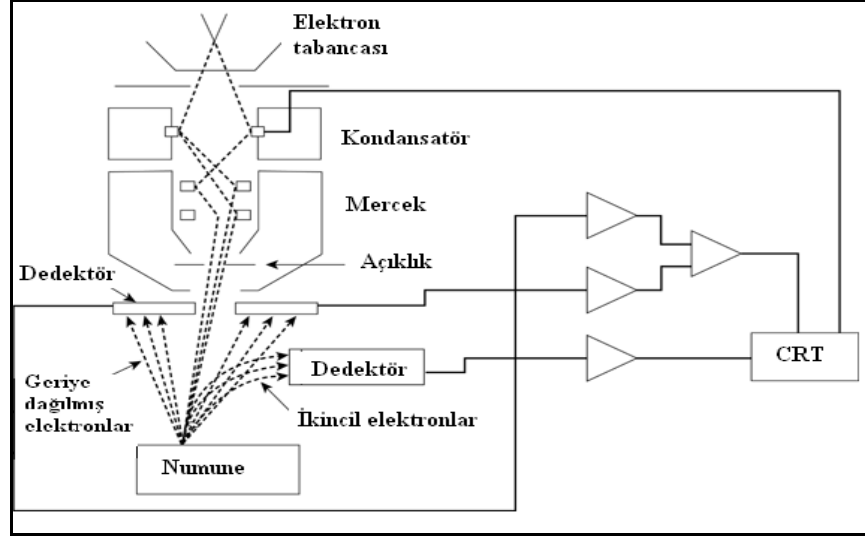
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Max Knoll tarafından 1935 yılında elde edilmiş olup yüzey analizi için yaygın olarak kullanılan cihazlardan biridir. SEM, örnek yüzeyinin yüksek enerjili elektron ışınlarıyla taranarak görüntülenmesi prensibine dayanır. Elektronlarla etkileşen atomlar örneğin yüzey topografyası, bileşimi veya elektrik iletkenliği gibi diğer özellikleri hakkında bilgi içeren sinyalleri bir araya getirir.

SEM ile örnek yüzeyinde çok yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edebilir ve yaklaşık 1nm ve 5 nm'den daha düşük detayları açığa çıkarabilir. Çok dar elektron demetinden dolayı, SEM mikrografları örneğin yüzey karakteristiğini anlamak için kullanışlı görülen karakteristik üç boyutlu bir görüntü sağlar.

SEM'de akım ince tel üzerinden geçer ve tel elektronları yayacak kadar ısıtılır. SEM'in ana bileşenleri mercekleme sistemi, elektron tabancası, elektron toplayıcı, görsel ve kaydedici katot ışın tüpleri ve elektronlardır. Elektronlar yüksek voltaj (1-30 kV) uygulandığında hızlanır, elektron sinyali elektromanyetik lenslere odaklanır (Wiley 1971). SEM'in şematik gösterimi Şekil 3.4'de verilmiştir.

SEM'de yüksek çözünürlük, çok iyi odaklanmış kısa dalga boylarındaki elektron ışınlarının madde yüzeyinden geçmesi ve saçılmış ya da ikincil elektronların gözlenmesiyle sağlanabilir (Wiley 1993). SEM'de eğer örnekler iyi iletken değilse (polimerler gibi), ince tabakalı iletken bir madde ile kaplanmalıdır. Bu kaplama için

örnek, yüksek vakumlu buharlaştırıcıda buharlaştırılıp, altın, gümüş ve alüminyum gibi uygun iletken maddelerle kaplanabilir (Wiley 1971).



Şekil 3.4. Taramalı elektron mikroskobunun (SEM) şematik gösterimi.

SEM analizi, polimer çalışmalarının ve uygulamalarının geniş bir alanında kullanılmaktadır (yüzey pürüzlülüğü, yapışma bozukluğu gibi). SEM, bir yüzeyi sınırlandırır ve örneğin iç kısmı hakkında herhangi bir bilgi sağlamaz.

Çalışmada, elde edilen örneklerin yüzey morfolojisi; GYTE malzeme bilimi ve mühendisliği bölümünde, Philips XL 30 SFEG marka SEM cihazı ile belirlenmiştir.

3.4.2. Spektroskopik Analiz

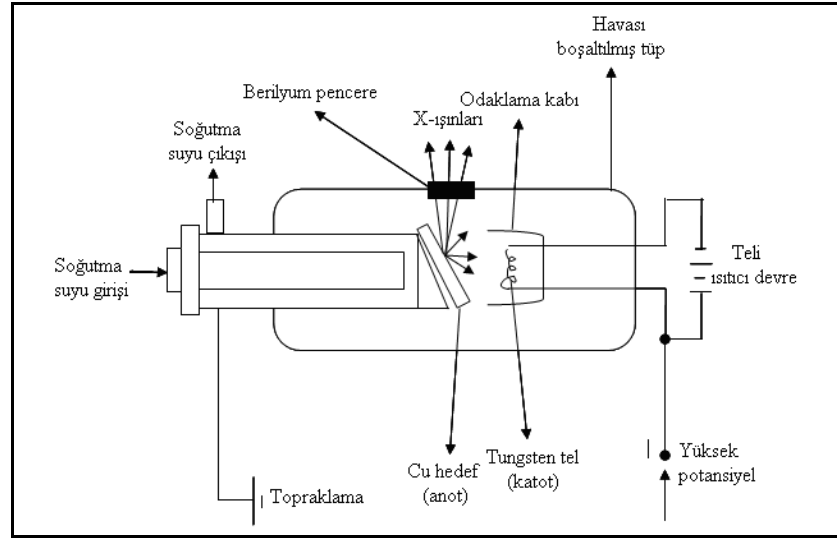
3.4.2.a. X-Işınları Kırınımı (XRD)

1913 yılında Bragg kristal örgüsünden geçen ve eşit olarak ayrılmış tabakalardan yansımış gibi davranan X-ışınlarının kırıldığıının varsayılmasıyla açıklanabilen difraksiyon örneğinde farklı X-ışınlarının konumunu göstermiştir.

X-ışınları kırınımı (XRD) basit inorganik katılardan, DNA ve proteinler gibi daha kompleks yapıdaki molekülleri içeren materyallerin kristal yapıları, kimyasal bileşimleri ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi sağlayan analitik bir tekniktir. Bu çok yönlü tekniğin temeli, örnekle etkileşerek yansıyan ve kırılan X-ışınlarına ait verilerin toplanmasına dayanır. Her bir materyal için parmak izi hassasiyetinde olan bu kırınım spektrumlarının "Uluslararası Kırınım Veri Merkezi " tarafından belirlenen ve 50,000 inorganik ve 25,000 organik maddeye ait bir veri bankasındaki sonuçlarla karşılaştırılması ile kimliği bilinmeyen doğal veya sentetik materyallerin yapısı aydınlatılır.

Günümüzde X-ışınları kırınım tekniği, incelenecek örnek türüne bağlı olarak kristaldeki atom düzlemleri arasındaki uzaklığın, kristal boyutunun ve kusurlarının ve ayrıca epitaksiyel filmlerdeki gerilimlerin belirlenebilmesi gibi değişik uygulamalara sahiptir. Ayrıca, kırınım piklerinin altındaki alanlar örnekte mevcut olan her bir fazın konsantrasyonuna bağlı olarak değişim gösterir. X-ışınları kırınımı, aşırı miktarlardaki X-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir.

XRD çalışmalarında, monokromatik X-ışınları (dalga boyu aralığı; 10^{-5} - 10^2 Å) kullanılır. Şekil 3.5'de gösterildiği gibi bir X-ışınları tüpünde ısıtılan bir katottan (tungsten gibi) yayınlanan elektronlar 100 kV'luk elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılırlar. Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anota (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anotun elektron kabuklarına girerler.



Şekil 3.5. Bir X-ışını tüpünün şeması

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 farkı, X-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji,

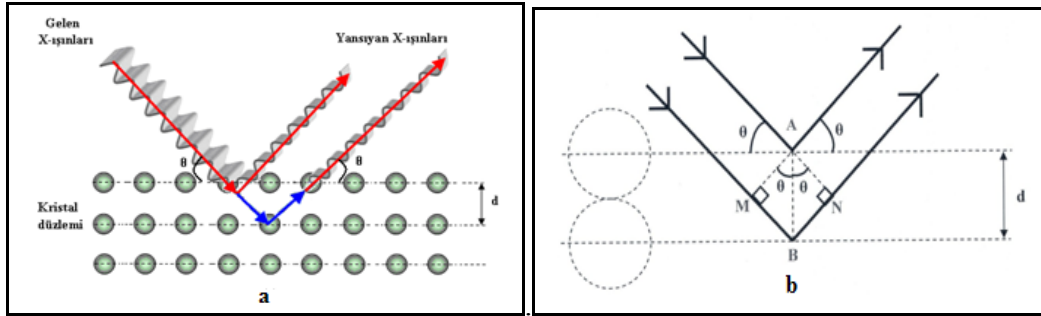
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.1)$$

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.

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen X-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir (Şekil 3.5). Diğer elektromanyetik ışın türlerinde olduğu gibi, X-ışınının elektrik alan vektörüyle ışının içinden geçtiği maddenin elektronları arasındaki etkileşme sonucu saçılma meydana gelir. X-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçıldığında, saçılmayı yapan merkezler arasındaki mesafe ışığın dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar girişim (olumlu

veya olumsuz etki) yaparlar. Bu durum genel olarak kırınım olarak adlandırılır. Kırınım olayında, gelen X-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine de ulaşır yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen X-ışınları 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 difraksiyon piki gözlenmez.

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, uygun geliş açısında dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur.



Şekil 3.6. a. Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi **b.** Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi.

Kırınıma uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aynı fazda olması durumunda kırınım deseni (paterni) oluşur. Kırınım 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 3.6.a'da gösterilmektedir. Burada

farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil 3.6.b'de gösterilen 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 3.6.b'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark;

$$MBN = MB + BN \quad (3.2)$$

olarak yazılabilir. AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

$$\sin\theta = \frac{MB}{d} = \frac{BN}{d} \quad (3.3)$$

$$MB = BN = d \sin\theta \quad (3.4)$$

şeklinde yazılır. Buradan, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

$$MB + BN = 2d \sin\theta \quad (3.5)$$

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

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (3.6)$$

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.

Çalışmada, Cu K α (λ :1,5404) radyasyon kaynaklı Rigaku 2200Dmax difraktometre kullanılmıştır. Ölçüm değerleri 2 θ :2-40° tarama alanında ve 2°/dakika'lık tarama hızında elde edilmiştir

3.4.2.b. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopi (FTIR)

Elektromanyetik spektrumun dalga boyu 0.78 μm ile 1000 μm arasında kalan bölgesine "infrared bölgesi" adı verilir. İnfrared absorpsiyon spektroskopisi aynı zamanda titreşim spektroskopisi olarak da adlandırılır. Bunun sebebi bu spektroskopinin temelini, infrared ışınlarının sadece molekülün titreşim hareketleri esnasındaki absorpsiyonuna dayanmasıdır. Burada kullanılan infrared ışınları UV ve görünür bölge ışınları gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili olmadığından dolayı ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlamaktadır.

Bir molekülün infrared ışınını absorplayabilmesi için dipol momentinde net bir değişimin olması gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen infrared ışının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir absorpsiyon söz konusu olabilir. Örneğin HCl molekülünde, Cl elektronegatif bir element olduğu için H-Cl arasındaki bağ elektronları Cl atomu tarafından daha fazla çekilecektir. Yani simetrik bir yük dağılımı söz konusu olmayacak ve elektronlar Cl atomu etrafında yoğunlaşacaktır. Dolayısıyla polar HCl molekülü için net bir dipol momentten bahsedilebilir. O₂, N₂, Cl₂ gibi apolar moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için, bu moleküller IR aktif değildir.

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. İncelenecek numunelerin hazırlanması katı, sıvı ve gaz halindeki örnekler için farklılık gösterir. Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinilebilir. Bu yöntem tek başına aydınlatıcı olmamakla birlikte ancak diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmaktadır. Hem cihaz, hem de uygulama açısından infrared spektrumu yakın (0,78 μm -2,5 μm), orta (2,5 μm -15 μm) ve uzak (15 μm -1000 μm) infrared olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Uzak infrared bölgenin en önemli kullanım alanı, absorpsiyon ölçümlerine dayanan inorganik ve metal organik bileşiklerin yapılarının tayinidir. Orta infrared bölge ise, organik ve

biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça büyük bir öneme sahiptir. Spektrumun yakın infrared bölgesi (NIR), su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar ve band aralığı enerjisi 1,5 eV'dan daha küçük olan yarıiletken maddelerin tayinlerinde kullanılır. Ayrıca, IR spektrumunda 4000-1300 cm^{-1} arasını kapsayan bölge fonsiyonel grup bölgesi, 1300-400 cm^{-1} arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. Bir molekülün infrared absorpsiyon spektrumu, moleküller hakkında oldukça fazla bilgi edinilen spektrumlardan birisidir. Bir molekülün sadece optik izomerlerinin infrared spektrumları birbirinin aynısıdır. Bu nedenle erime noktası, kaynama noktası elementel analiz sonuçları kırılma indisi gibi bilgilerle birlikte kullanıldığı zaman infrared spektrumları maddenin nitel analizi açısından vazgeçilmez bir bilgi kaynağıdır. İnfrared spektrofotometresinin gaz kromatografi aleti çıkışına yerleştirilmesi ile birbirinden ayrılan bileşenlerin belirlenmesi de mümkündür. Bir tepkimede oluşan kimyasal değişmeler, endüstride üretilen bir maddenin verimi ve bir maddede bulunan safsızlıkların veya katkı maddelerinin varlığı infrared spektrumları ile kolayca anlaşılabilir.

Moleküllerin infrared spektrumları yardımıyla yapılarının aydınlatılması bu yöntemin en yaygın olarak kullanıldığı alandır. Bilinmeyen maddelerin infrared spektrumları şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda alınmış olan spektrumları ile veya kataloglarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır. Spektrumların özellikle parmak izi bölgesi kataloglardaki spektrumlar ile uyuşması gerekmektedir. Moleküldeki fonsiyonel grupların belirlenmesi ise, daha önceden bu gruplara ait infrared bantlarının hangi dalgaboyu aralıklarında gözlenebileceğini gösteren ve korelasyon tablosu adı verilen tablolar incelenerek tamamlanmalı ve ancak şüphelenilen moleküllerin spektrumları için kataloglara başvurulmalıdır.

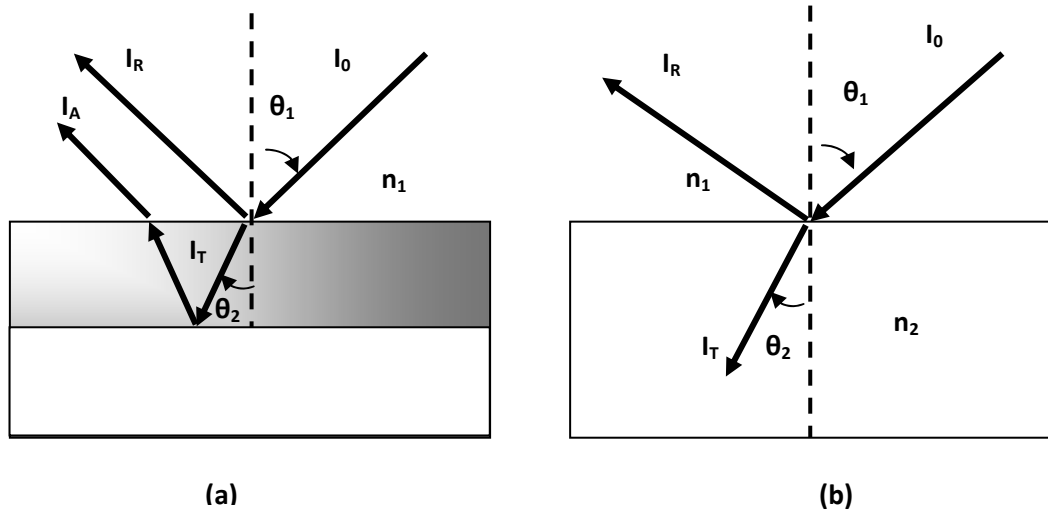
Günümüzde infrared absorpsiyon ölçümlerinde başlıca üç tip ticari cihaz kullanılmaktadır. Bunlar; kalitatif çalışmalarda kullanılan ayrımlı (dispersif) optik ağılı spektrofotometreler, hem kalitatif hem de kantitatif infrared ölçümlerinde kullanılan fourier dönüşümlü çok amaçlı cihazlar ve atmosferdeki birçok organik maddenin

kantitatif tayininde kullanılmak üzere geliştirilmiş ayırimsız fotometreler. Bunlar içinde en yaygın olarak kullanılan fourier dönüşümlü spektrofotometreler olup hız, güvenilirlik, hassaslık ve kullanım kolaylıkları gibi oldukça üstün özelliklere sahiptir. Genel olarak spektroskopik yöntemlerde ışın şiddeti, frekansın veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülürken, FTIR'da zamanın bir fonksiyonu olarak alınır.

Son yıllarda cihaz üreticileri infrared absorpsiyon cihazlarının hücre bölmelerine bir adaptör ekleyerek fourier dönüşümlü spektrofotometreleri aynı zamanda yansıma spektrumu alabilecek hale getirmişlerdir. Bu durum FTIR spektroskopisine polimer filmler ve bir substrat üzerine depozit edilen inorganik filmler gibi katı numunelerin analizinin yapılabilmesi gibi önemli bir özellik kazandırmıştır.

FTIR spektroskopisinde özellikle speküler reflektans, substratlar üzerinde ince filmlerin, tek atomik tabakaların ve bulk materyallerin incelenmeleri için kullanılan çok önemli bir tekniktir. Hiç bir ön hazırlık gerektirmeden numunelerin analizini sağlayan speküler reflektans tekniğinin temeli belirli bir geliş açısında örnek yüzeyinden yansıtılan enerjinin ölçümüne dayanır. Bir substrat yüzeyi üzerinde meydana gelen herhangi bir elektromanyetik veya fiziksel olay, genellikle gelen ışığın yansıma açısına, kırılma indisine, örneğin kalınlığına ve deneysel şartlara bağımlılık gösterir.

Yansıtıcı bir yüzey üzerinde oluşturulan ince bir film için, speküler reflektans ölçümü, "çift-yönlü geçirgenlik" olarak kabul edilip Şekil 3.7.a'da gösterildiği gibi şematize edilebilir.



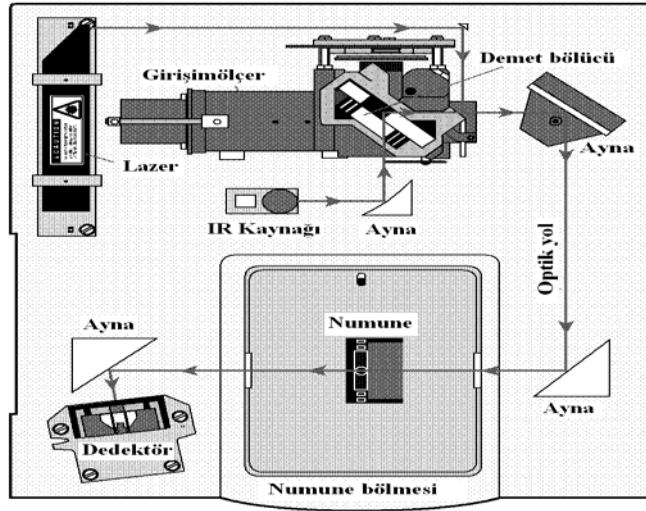
Şekil 3.7. Speküler reflektans ile ölçülen ince filmlerin yansıma absorpsiyonları için ışın yolu.

Burada I_0 ile temsil edilen ve θ_1 yansıma açısıyla gelen infrared ışığı n_2 kırılma indisine sahip ince filme gönderilir. Gönderilen bu IR ışının bir kısmı (I_R), speküler bileşen olarak bilinen θ_1 yansıma açısıyla geri yansıtılırken diğer kısmı da (I_T), θ_2 açısı ile örneğin içinde ilerler ve yansıtıcı substrat üzerinden geri yansıtılır. Bu yansımada yansıma açısı, ışın demetinin gelme açısına eşittir. Bu ışık demeti ince filmde geçtikçe infrared enerjisinin belirli dalga boyları absorplanır ve absorplanan bu dalga boylarındaki ışınların yansıma şiddeti absorplanmayan dalga boylarındaki ışınların yansıma şiddetinden daha küçüktür. Bundan dolayı, gelen ışın enerjisinin yansıyan kesri olan reflektans R , dalga boyu veya dalga sayısına karşı grafiğe geçirilirse, maddeler için görünüşte geçirgenlik spektrumuna benzeyen bir spektrum elde edilir. Genellikle yüksek kalitedeki spektrumlar, I_A 'nın şiddetinin speküler bileşen I_R 'ye kıyasla çok yüksek olduğu zaman beklenir.

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (3.7)$$

Kalın filmler için speküler reflektans deneyleri, yansıyan ışığın speküler bileşeninin belirlenmesi için ilave hesaplamalar gerektirir. Yine, I_0 ile temsil edilen ve θ_1 yansıma

açısıyla gelen IR ışığı n_2 kırılma indisine sahip filme gönderilirse gelen ışığın bir kısmı (I_R), speküler bileşen olarak bilinen θ_1 yansıma açısıyla geri yansıtılır. Gelen ışının diğer bir kısmı da (I_T), θ_2 açısı ile örneğin içinde yol alır (Şekil 3.7.b). Yansıtılan veya geçen ışının miktarı daha yüksek geliş açısı ile artış gösterir. Üstelik verilen herhangi bir dalga boyu için yüzeyin pürüzlülüğüne, örneğin kırılma indisine ve absorpsiyon katsayısına bağlı olarak yansıtılan ışığın miktarı değişim gösterir. FTIR spektrumu Şekil 3.8'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.8. FTIR spektrumunun şematik gösterimi.

Silikat-polimerik nanokompozitlerde FTIR'ın kullanımı daha yaygındır. Avantaj olarak X-ışınlarının yetersiz olduğu araya giren interkale sistemlere uygulanabilirliği ve dökümlü (eksfolye) sistemlere karşı olan esnekliği gösterilebilir. Silikat tabakalarında araya giren partikül ve polimer arasındaki ilişkileri incelerken FTIR önemli olanaklar sağlar (Aranda and Ruiz-Hitzky 1999).

Organokil ve nanokompozitlerin FTIR spektrumları $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında Pelkin-Elmer Spectrum-One cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Kil ve organokil numuneleri KBr ile %1 ağırlık oranında pelet haline getirilerek, nanokompozitler ise katı film halinde analiz edilmiştir.

3.4.3. Termal Analiz

Bu çalışmada polimerik materyallerin erime ve kristalizasyon sıcaklığı, erime entalpisi ve kristalliğini belirlemek için diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi kullanılmıştır. DSC analizi ile polimerlerin kristal büyümesinin kinetik analizi konusunda çalışılmaktadır. Polimerlerin çekirdeklenme ve kristal büyümesi esnasında meydana gelen sıcaklık ve entalpi değişimlerinden dolayı DSC analizi kristallenme prosesi hakkında bilgi vermektedir.

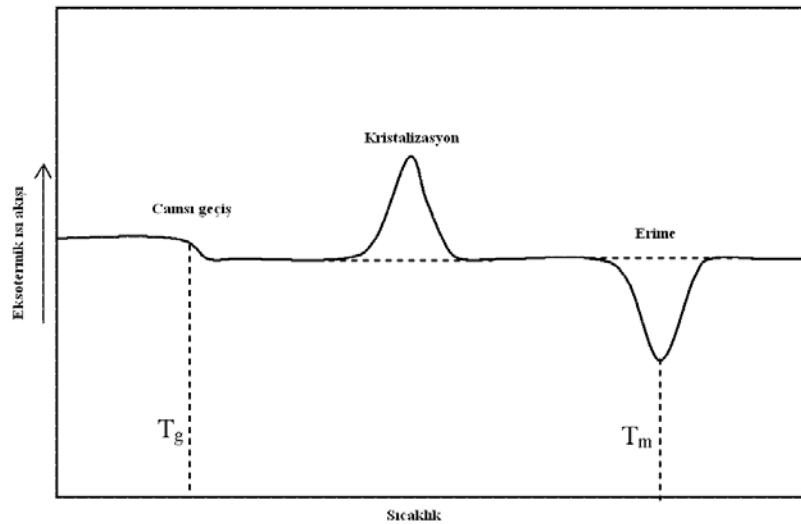
3.4.3.a. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

DSC, termo analitik bir teknik olup termal analiz alanında çok kullanılan bir cihazdır. DSC, 1963 yılında Perkin-Elmer tarafından geliştirilen termal çözümleyiciyi tanımlamak için türetilmiş bir terimdir ve deneysel olarak ısı ölçülmesi anlamına gelmektedir (Watson *et al.* 1964). DSC yönteminde, örneğin sıcaklığı programlandırılmış bir hızda farklılaştırılırken, örneğe ısı akış hızının zamana ya da sıcaklığa göre takip edildiği analiz tekniğidir (Durmuş 2006). DSC ekzotermik ve endotermik geçişlerle ilgili sıcaklık ve ısı akışını ölçer. Isı kapasitesi, geçiş, reaksiyon ve kristalizasyon kinetiği gibi önemli özellikler DSC ile kolayca yapılabilmektedir. DSC analizinde, özdeş iki küçük numune kabı aynı sıcaklıkta kullanılır. Numune bu kaplardan bir tanesine yerleştirilir ve diğer kap referans olarak boş bırakılır. Diferansiyel taramalı kalorimetrenin çalışma prensibi; aynı sıcaklık alanının etkisinde bulunan referans kap ve numune kabına enerji girişi farkının ölçülmesidir.

DSC'de örneğin bulunduğu kap ile referans kap özel elektrik ısıtıcısı ile ısıtılırlar. Numune ve referans malzeme aynı test sıcaklığı içindedir ve bir ısı sensörü ile her bir kabın sıcaklığı izlenir. Test sırasında genellikle sistemin sıcaklığı zamanın fonksiyonu olarak lineer biçimde arttırılır. Geçiş (transition) sırasında numune aniden ısı absorplar, eklenen ısı sensör tarafından bulunur. Bulunan sonuç DSC eğrisinin tepe noktasıdır. Referans ısı akışından, numunenin ısı akışı çıkarılarak diferansiyel ısı akışı hesaplanır.

DSC kullanımının en önemli avantajlarından biri hızıdır. Ayrıca çok küçük numunelerin dikkatli ölçümleri için uygundur.

DSC; akademi, endüstri ve devlet araştırma tesislerinde ve de kalite kontrol ve üretim işlemlerinde kullanılır. Camı geçiş (T_g), erime noktası (T_m), donma noktası, dekompozisyon noktası, kristalizasyon, faz değişimi, ürün kararlılığı ve oksidatif kararlılık gibi materyal özelliklerini belirler (Özkoç 2007). Geçiş türlerinin ideal DSC diyagramı Şekil 3.9'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Polimerlerin tipik DSC termogramı (Özkoç 2007).

PEO ve PEO/organokil ile PE ve PE/organokil nanokompozitlerin termal davranışı DSC (Shimadzu DSC-50, Shimadzu Instrument Ltd., Kyoto, Japan) ile çalışıldı. Yaklaşık 0,6 mg ağırlığındaki örnekler alimünyum numune kabı (pan) içerisine yerleştirildi ve oda sıcaklığından yaklaşık 300°C'ye kadar sıcaklık dakikada 5°C arttırılarak ısıtıldı. Referans olarak boş bir numune kabı (pan) kullanılmıştır.

3.4.4. Mekanik Analiz

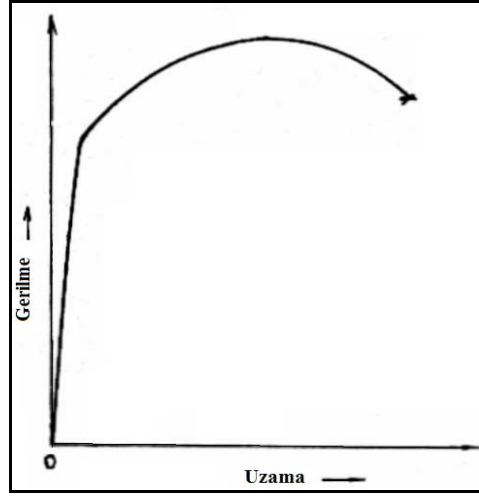
Polimerlere organokil ilave edildiğinde gerilme özellikleri artmaktadır. Bu özellik kilin konsantasyonuna ve bazal boşluk mesafesine bağlı olarak değişmektedir. Polimerlerin mekanik özelliklerini karakterize etmek için kullanılan birçok önemli teknik vardır. Bu çalışmada çekme testleri kullanılmıştır.

3.4.4.a. Çekme (Gerilme) Testi

Çekme testi, metalik ve metalik olmayan malzemelerin statik (darbesiz) yükleme koşulları altında çekme mukavemeti, akma mukavemeti, % kopma uzaması gibi mekanik özelliklerini belirlemek ve malzemelerin özelliklerine göre sınıflandırılmasını sağlamak amacıyla kullanılan bir metottür.

Çekme testi, metal ve alaşımlar ile polimer, seramik ve kompozit malzemelere uygulanan en eski ve en çok kullanılan mekanik deneydir. Çekme deneyi, tasarım sırasında ihtiyaç duyulan, malzemenin en temel mekanik özellikleri hakkında bilgi sağlayan bir test yöntemi olması nedeniyle, çeşitli mühendislik uygulamalarında malzeme seçiminde, malzemelerin gerekli kalite standardının sağlanıp sağlanmadığının kontrolünde, yeni malzeme ve proseslerin geliştirilmesinde, farklı malzemelerin kıyaslanmasında ve servis koşullarında malzemelerin davranışlarının tahmin edilmesinde geniş ölçüde kullanılmaktadır.

Çekme testi, standartlara göre hazırlanmış deney numunesinin tek ekseninde, sabit hızla artan bir çekme kuvveti uygulanır. Uygulanan aksenal kuvvet ile bu kuvvetin uygulanması sonucu numunenin boyunda meydana gelen uzama deney cihazı tarafından sürekli olarak kaydedilerek, Şekil 3.10'da görülen gerilme-uzama eğrisi elde edilir.



Şekil 3.10. Gerilme–uzama eğrisi.

Çekme-gerilmesi (tensile stress), σ birim kesit alana düşen çekme (tensile) kuvvetidir ve eşitlik (3.8) kullanılarak hesaplanır, çekme uzaması (tensile strain), ε numunedeki uzama miktarının, numunenin başlangıç uzunluğuna oranıdır ve (3.9) eşitliği ile hesaplanır.

$$\sigma = F/A_0 \quad (3.8)$$

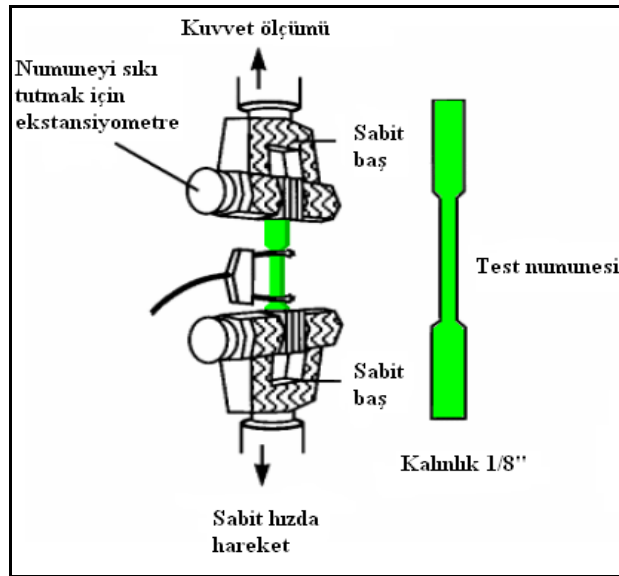
$$\varepsilon = \Delta L/L_0 \quad (3.9)$$

Burada, F kopmanın gerçekleştiği uzamada uygulanmış olan kuvvet değeridir ve birimi Newton (N)'dur. A_0 , kesit alan ölçüsüdür, birimi mm^2 'dir. ΔL , uzunluk değişimi (mm), L_0 numunenin başlangıç uzunluğudur (mm). Maksimum çekme dayanımı (strenght), σ çekme testinde malzemenin kopmadan önce kaydedilen gerilme direncidir. Kopma anında maksimum gerilme meydana gelir. Gerilme-uzama eğrisinden hesaplanan gerilme, uzama oranı sertliğin ölçüsünü verir ve çekme modülü olarak adlandırılır.

$$E = \sigma/\varepsilon \quad (3.10)$$

Hesaplanan gerilme değerleri, malzemenin yük taşıma kapasitesi yani mukavemeti ile ilgilidir. Birim Şekil değişimi değerleri ise, malzemelerin sünekliği yani Şekil değiştirme yeteneğiyle ilgilidir. Dolayısıyla, söz konusu dönüşümler, birbirinden farklı kesit alanına ve farklı uzunluklara sahip, dolayısıyla farklı yük ve farklı uzama değerleri veren malzemelerin, mukavemet ve süneklik açısından aynı birimlerle, doğru ve güvenilir bir Şekilde kıyaslanmasını sağlar. Çekme deneyi sonuçlarına göre yapılacak hesaplamalarda hangi durum olursa olsun gerilme ve birim Şekil değişimi değerlerinin hesaplanması bir zorunluluktur.

Bu metotta kullanılan numune biçimi ise Şekil 3.11’de grldği gibi dikdörtgen veya kaşık numunesi Őeklinindedir.

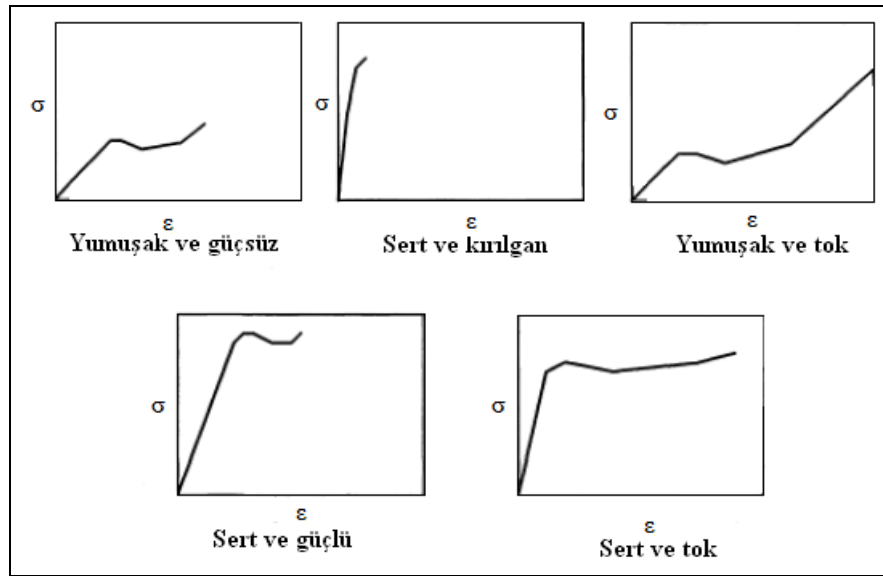


Şekil 3.11. Çekme numunesi ve gerilme test yöntemi.

Numunenin uçları, test makinesinin çenelerine (ekstansiyometre) sıkıştırılır ve bilinen bir kuvvet uygulanarak çeneler ayrılır. enelerden birisine kuvvet uygulanarak numune yukarıya doğru çekilir. Numunede önce uzama ve daha sonrada kopma meydana gelir. Çekme testi, gerilme modüllerini belirlemede kullanılan gerilme-uzama (stress- strain) diyagramını verir (Şekil 3.10). Gerilme-uzama (stress-strain) testleri sadece modülleri

ve malzemenin direncini göstermekle kalmaz, aynı zamanda malzemenin kırılmadan önce absorpladığı enerjiyi yani dayanıklılığı (toughness) da gösterir.

Şekil 3.12’de bazı polimerik malzemelerin gerilme-uzama eğrilerine göre özellikleri görülmektedir. Aşağıdaki şekiller mekanik özelliklerine dayanarak polimerlerin sınıflandırılmasını gösterir.

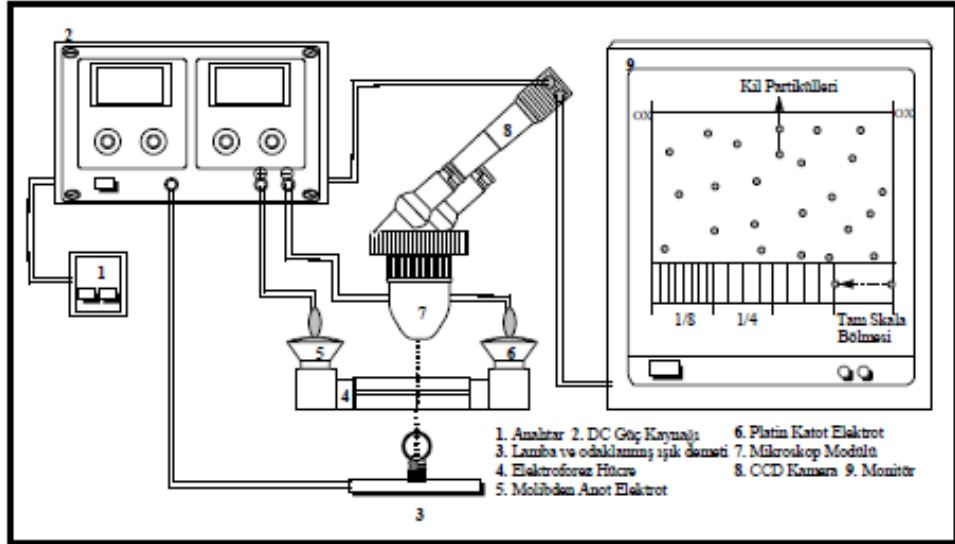


Şekil 3.12. Bazı polimerik malzemelerin gerilme-uzama (stress-strain) eğrileri.

PEO/OMMT ve PE/OMMT nanokompozit malzemelerin çekme özelliklerini belirlemek için elde edilen çekme test numuneleri ASTM 638M-91a standartlarına göre hazırlanmış ve test edilmiştir. Kompozit numunelere Shimadzu AG-100kNIS test cihazı kullanılarak çekme testi uygulanmıştır. Bütün testler oda sıcaklığında 5 kN'luk yük uygulanarak ve 2 mm/dak. hızla çekilerek gerçekleştirilmiştir.

3.4.5. Yüzey Yükü Analizi

Elektriksel çift tabaka ile ilgili önemli bir kavram olan zeta potansiyeli, yüklü taneciğin elektrokinetik olaylardan hesaplanmış potansiyelidir. Zeta potansiyeli, tanecik ve çözelti birbirlerine göre hareket ettikçe, tanecik ve onu çevreleyen çözelti arasındaki kayma düzlemindeki yüklü yüzeyin potansiyelidir. Zeta potansiyel ölçümleri, mikroeletroforez adı verilen bir teknik kullanılarak yapılmaktadır. Mikroeletroforez tekniğinde, bir kapiler içerisindeki süspansiyon ortamında bulunan parçacıkların elektriksel alanda göç etme hızından yararlanılmaktadır. Elektroforez hücresi adı verilen bu kapilerin iki ucuna yerleştirilmiş elektrotlara bağlı bir güç kaynağı yardımıyla, kapiler içerisindeki bir elektriksel alan oluşturulmakta ve kapiler içerisine transfer edilmiş süspansiyon içerisindeki koloidal taneciklerin hareketi mikroskop yardımıyla izlenerek elektroforetik mobilite bulunmakta ve buradan da zeta potansiyeli doğrudan alet tarafından belirlenmektedir (Ejder 2004). Zeta metre Şekil 3.13’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Zeta Metre 3.0 cihazının şematik gösterimi (Özkan 2006).

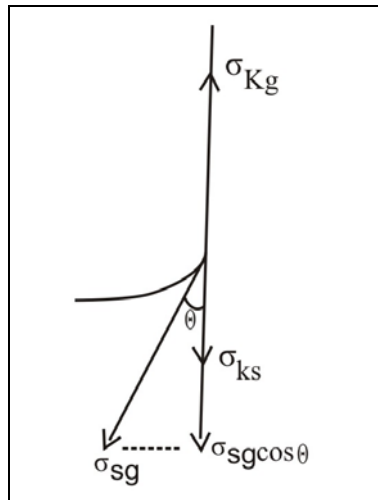
Organokil örneklerinin yüzey yükü Zeta-Meter 3.0 kullanılarak belirlenmiştir.

3.5.6. Islanabilirlik Analizi

Bir katının bir sıvı tarafından ıslatılma derecesi (ıslanabilirlik) temas açısı ölçümleri ile analiz edilir. Katı bir yüzeye sıvı damlatıldığında damla yüzeyde yayılır. Su damlasının şekli damlatılan katı malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre şekil alır.

Katı yüzeyler yüksek veya düşük enerjili olarak karakterize edilirler. Yüksek enerjili yüzeylerde su yüzeyde düzgün olarak dağılarak ince bir film oluşturur. Bu durumda temas açısı sıfırdır ve yüzey tamamen ıslanır (yüzey hidrofiliktir). Düşük enerjili yüzeylerde temas açısı 90° 'den büyüktür ve yüzey hidrofobiktir. Su damlacıkları düşük enerjili yüzeylerden ayrılmaya çalışır.

Şekil 3.14'de katı yüzeyi ve gaz ile dengede olan bir sıvı görülmektedir. Katı ile sıvı yüzeyi arasında kalan θ açısına değme açısı denir. Su gibi değme açısı sıfır olan sıvılar değmekte oldukları katı yüzeyinin tümünü kaplayana kadar kendiliğinden yayılmaktadırlar. Civa gibi değme açısı 90° 'den büyük olan sıvılar ise değmekte oldukları katı yüzeyinde küçük damlacıklar halinde kalmaktadırlar. Bu nedenle, su özelliğindeki maddelere ıslatan sıvılar, civa özelliğindeki maddelere ise ıslatmayan sıvılar denir (Sarıkaya 2003).

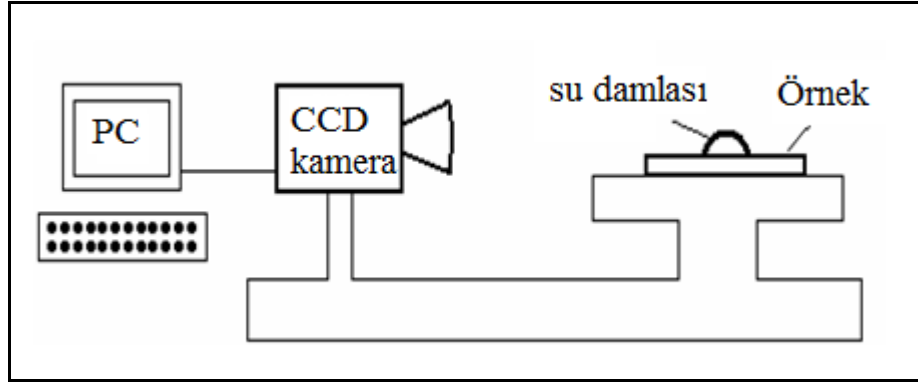


Şekil 3.14. Katı/gaz, sıvı/gaz ve katı/sıvı arayüzlerindeki yüzey gerilimleri ve değme açısı.

Şekil 3.14'de görüldüğü gibi katı/gaz, sıvı/gaz ve katı/sıvı arayüzlerindeki sırayla σ_{kg} , σ_{sg} ve σ_{ks} yüzey gerilimleri arasında θ değme açısına bağlı olarak (3.11) eşitliği yazılır.

$$\sigma_{kg} = \sigma_{ks} + \sigma_{sg} \cos \theta \quad (3.11)$$

Temas açılarının ölçülmesi için kullanılan düzenek Şekil 3.15'de şematik olarak gösterilmiştir. Deiyonize su damlatılan örneğin fotoğrafı CCD kamera kullanılarak çekilmektedir. Kamera çıkışı temas açısının ölçümü için bilgisayara bağlanmıştır.



Şekil 3.15. Temas açısı ölçüm düzeneği.

Montmorillonit ve Organokil örneklerinin temas açısı (ıslanabilirliği) KSV CAM 101 model Gonyometre kullanılarak belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

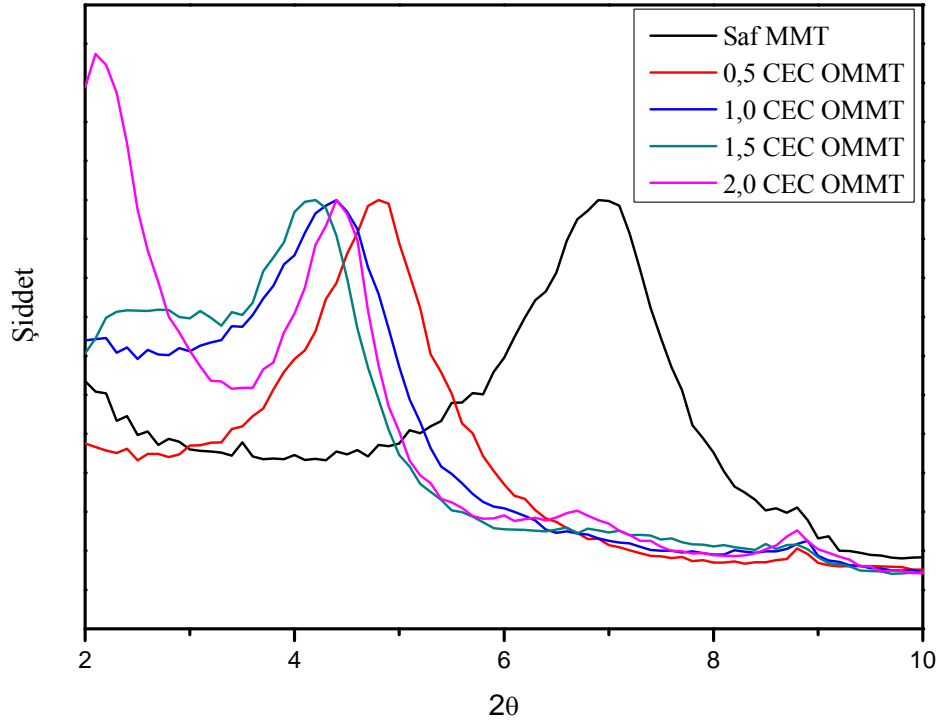
4.1. Organokil Örneklerinin Karakterizasyonu

4.1.1. Organokil Örneklerinin XRD Analizi

Kil örneğinden dört farklı katyon değişim kapasitesine (CEC) karşılık gelen modifiye edilmiş örneklerin; Şekil 4.1’de gösterilen XRD difraktogramlarından elde edilmiş bazal mesafe (d_{00}) değerlerinin, CEC değerleriyle değişimine ait veriler Çizelge 4.1’de verilmiş.

Çizelge 4.1. MMT ve OMMT Örneklerinin XRD difraktogramlarından elde edilmiş (d_{00}) değerlerinin CEC değerleriyle değişimine ait veriler.

Numune	d_{001} (nm)	d_{002} (nm)
Saf MMT	1,2620	—
0,5 CEC OMMT	1,8300	—
1,0 CEC OMMT	2,0066	—
1,5 CEC OMMT	2,8480	2,1480
2,0 CEC OMMT	4,2037	2,0066



Şekil 4.1. MMT ve OMMT örneklerinin XRD difraktogramı.

Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi MMT için karakteristik $d_{(001)}$ değeri 1,262 nm olup bu değer orijinal MMT kiline ait piktir (Xue *et al.* 2007; Zhu *et al.* 2003). Bununla birlikte CTAB ile modifikasyondan sonra MMT'nin tabakalar arası bazal boşluk mesafesi belirgin bir şekilde artmıştır. Bu artış CTA^+ iyonlarının kil tabakalarının bazal boşluklarına yerleştiğini göstermektedir.

Düz zincir şeklindeki kuarterner alkil amonyum katyonunda (CTA^+), uzun alkil zinciri gövdeyi oluştururken zincir sonundaki üçlü metil grubu baş kısmı oluşturur. CTA^+ iyonu düz şekilde olduğu zaman alkil zincirinin yüksekliği 0,4 nm ve zincirin baş kısmı 0,51 nm olmaktadır. Bu durumda smektitlerin tetrahedral-oktahedral-tetrahedral (TOT) tabakasının kalınlığı (0,96 nm) CTA^+ iyonlarının kalınlığı ile 1,47 nm'ye çıkmaktadır (Nguyen and Donald 2006). Adsorbe olan surfaktant katyonları kil tabakaları arasına

yatay tek tabaka (1,36 nm), yatay çift tabaka (1,77 nm), pseudo üçlü tabaka (2,17 nm) veya parafin tipi ($> 2,2$ nm) yapılanma oluşturacak şekilde yerleşmektedir.

0,5 CEC'lik organokil örneğinde CTAB ilavesinden sonra $d_{(001)}$ değeri 1,839 nm olmuştur. Bu değer 0,879 nm'lik tabakalar arası bazal mesafeye ve 0,81 nm'lik yatay çift tabaka (lateral bilayer) yüksekliğine karşılık gelmektedir. Bu nedenle 0,5 CEC'lik OMMT örneğinde iyonik düzenlenmenin yatay çift tabaka şeklinde olduğu düşünülmektedir. Bu model, CTAB'ın zincir sonundaki metil gruplarının kil tabakaları arasındaki bazal boşluklara girdiğini veya bazal boşluktaki oksijen düzleminin hegzagonal boşluğuna yerleştiğini ve dolayısıyla alkil zincirlerinin birbirlerine yakın halde ve yatay çift tabaka yapısında olduğunu göstermiştir (Zhu *et al.* 2003; Vaia *et al.* 1994).

1,0 CEC'lik OMMT örneğinde, $d_{(001)}$ değeri 2,0066 nm olmuştur. Bu değer 1,0466 nm tabakalar arası bazal boşluk mesafesine karşılık gelmektedir. CTA^+ iyonları pseudo üçlü tabaka düzenlenmesinde olduğu zaman tabaka yüksekliği 1,02 nm olmaktadır. 2,0066 nm'lik bazal boşluk değeri yapının pseudo üçlü tabaka düzenlenmesinde olduğunu göstermektedir. Beneke and Lagaly (1982), birbirine karşılıklı olarak bağlanmış alkil zincirlerinin pseudo üçlü tabaka düzenlenmesinde bir CH_2 grubunun komşu zincirlerin paralel bağlanmış iki grubu arasında yer aldığını kabul etmiştir. 1,0466 nm'lik tabakalar arası bazal boşluk değeri CTA^+ iyonlarının pseudo üçlü tabaka düzenlenmesinden başka kuyruk kısımlarına dispersif etkileşmelerle bağlanmış olan CTA^+ iyonlarının varlığını da göstermektedir. Bu sonucu (+25mV) değerine çıkan zeta potansiyeli değeride desteklemektedir.

CTA^+ iyonu konsantrasyonu 1,5 CEC'e çıkarıldığı zaman iki farklı pikin meydana geldiği Şekil 4.1'den görülmektedir. Bunlardan bazal boşluk mesafesi 2,148 nm olan d_{002} piki alkil zincirlerinin tabakalar arasındaki yönelmesinin pseudo üçlü moleküler yapıda olduğunu göstermektedir. Bazal boşluk mesafesinin pseudo üçlü tabaka için gerekli olan bazal boşluk mesafesinden büyük olması arada CTA^+ iyonlarına dispersif

ekileşmelerle bağlı olan CTA^+ iyonlarını göstermektedir. Bu sonucu zeta potansiyeli ölçümleri de desteklemektedir. Bu şiddetli pikin sol tarafında yer alan omuz şeklindeki geniş pik (d_{001}), CTA^+ iyonlarının kil tabakaları arasında pseudo üçlü tabaka düzenlenmesinin yanında yeni bir tabaka düzenlenmesi ile yerleştiğini göstermektedir. Maksimum değeri 2,848 nm olan bu pik, CTA^+ iyonlarının kil tabakaları arasına parafinik tek tabaka düzenlenmesi ile yerleştiğini göstermektedir. Ayrıca bu geniş pik farklı boyutlardaki homojen olmayan tabaka dağılımlarının meydana gelebileceğini ve tabakalar arası mesafenin düzensiz olabileceğini göstermiştir (Zhu *et al.* 2003; Vaia *et al.* 1994).

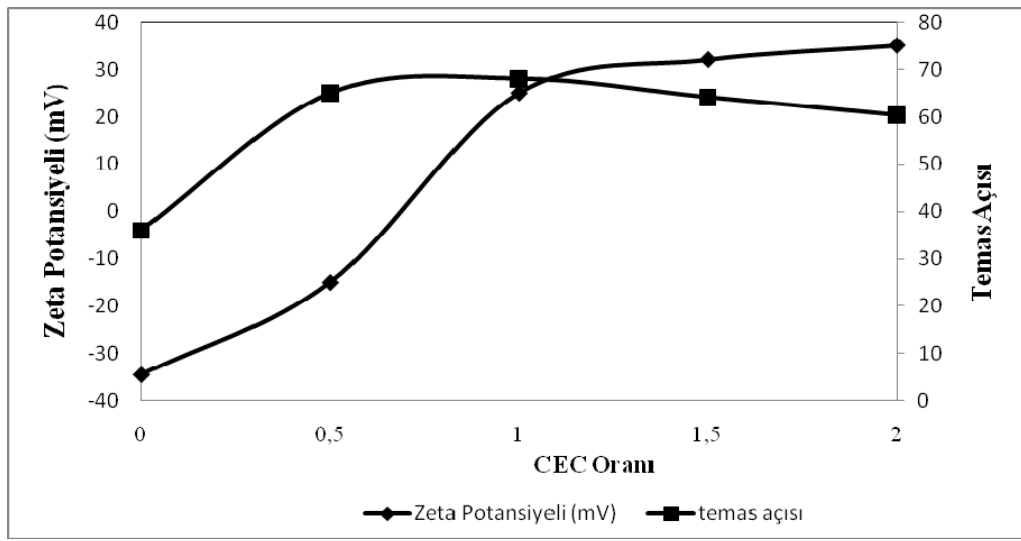
CTA^+ iyonu konsantrasyonu 2,0 CEC'e çıkarıldığı zaman d_{001} (4,2037 nm) ve d_{002} (2,0066 nm) olmak üzere iki pik gözlenmiştir. Bu iki pik CTA^+ iyonlarının kil tabakaları arasına iki farklı düzenlenme ile yerleştiğini açıkça göstermektedir. 4,2037 nm'deki düzenlenme parafinik çift tabaka molekül düzenlenmesine karşılık gelirken 2,0066 nm'deki düzenlenme ise pseudo üçlü tabaka düzenlenmesine karşılık gelmektedir.

Tamura and Nakazawa (1996), bazal boşluk mesafesinin 3,98 nm olması durumunda yapının parafinik çift tabaka ve aradaki açının (α_{PB}) 30° olduğunu öne sürerken, Beneke and Lagaly parafinik çift tabaka durumunda bazal boşluk mesafesinin 4 nm'ye açının (α_{PB}) ise 38° 'ye ulaştığını öne sürmüştür (Tamura and Nakazawa 1996).

Bu çalışmada bazal boşluk mesafesinin 4,2037 nm olması CTA^+ iyonlarının kil tabakaları arasına parafinik çift tabaka düzenlenmesi ile yerleştiğini göstermektedir (Zhu *et al.* 2003). 2:1 tabaka yapılı kil minerallerinde (özellikle smektit) yük heterojenliğinin karakteristik bir özellik olduğu (Araujo *et al.* 2007), yük yoğunluğunun tabakadan tabakaya değiştiği ve partikül merkezinde üniform bir şekilde dağılmak yerine dış bölgede yer aldığı ifade edilmiştir (Pavlovido and Papaspyrides 2008). CTAB ilavesi arttıkça heterojen tabaka yükü iç tabakalarda veya kristal köşelerinde CTAB lokalizasyonuna yol açmakta, bu durum özellikle düşük tabaka yüklerinde fazla miktardaki CTAB katyonlarıyla tabakaların açılmasını sağlamaktadır.

4.1.2. Organokil Örneklerinin Zeta Potansiyeli ve Temas Açısı Değerlerinin CEC Oranı ile Değişimi

MMT ve elde edilen OMMT örneklerinin zeta potansiyeli ve temas açısı değerleri ölçülmüştür. MMT ve OMMT örneklerinin zeta potansiyeli ve temas açısı ile değişimini veren eğriler Şekil 4.2’ de verilmiştir.



Şekil 4.2. MMT ve OMMT örneklerinin zeta potansiyeli ve temas açısı ile değişimi.

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi zeta potansiyeli değeri MMT’ye göre CEC oranı arttıkça doğrusal bir şekilde artmış ve 2,0 CEC’de maksimum bir değere ulaşmıştır. Temas açısı değerlerinde de MMT’ye göre bir artış gözlenmiş, 1,0 CEC’de maksimum değere ulaşıldıktan sonra 1,5 ve 2,0 CEC’de kısmi bir azalma gözlenmiştir.

CEC değerinin artması ile MMT’nin zeta potansiyeli pozitif değere doğru kaymıştır. Bu artış 1,0 CEC’e kadar son derece belirgin bir şekilde gerçekleşirken daha sonraki CEC değerlerinde kısmi bir artma şeklinde gerçekleşmiştir. Diğer yandan temas açısı değerinin orijinal kilde son derece düşük oluşu tabakalar arası bazal boşluklara suyun difüzyon eğiliminin son derece yüksek olduğu, buna bağlı olarak silikat oksijenleri ile bazal bölgeye nüfuz eden su moleküllerinin hidrojen bağı yaptığı ve bazal bölgede

bulunan katyonların hidrate olmasının ıslanabilme özelliğini iyileştirdiğini söylemek mümkündür.

0,5 CEC'lik OMMT örneğinde zeta potansiyeli ve temas açısı değerinin MMT'ye göre yaklaşık iki kat civarında arttığı görülmüştür. Bu sonuçlardan CTA^+ iyonları ile MMT yüzeyindeki negatif merkezler arasında elektrostatik veya zayıf etkileşimler gerçekleştiği, bu CEC oranında bazal bölgedeki CTA^+ iyonlarının ara yüzeye paralel olarak yöneldiği ve karşılıklı olarak yanal etkileşmelerin ortaya çıktığı anlaşılmaktadır. Temas açısındaki artış da bu sonucu desteklemektedir. Yani paralel yönelmiş ve yanal olarak etkileşmiş CTA^+ iyonları suyun bazal bölgede kalma eğilimini ve kilin ıslanma karakteristiğini negatif yönde değiştirmiştir. FTIR spektrumundan (Şekil 4.3) MMT örneğine göre OMMT örneklerinin etkin dipol-dipol etkileşimleri ve hidrojen bağı oluşturma eğilimlerinin azaldığı görülmektedir.

1,0 CEC'lik OMMT örneğinde zeta potansiyeli değeri oldukça yüksek ve pozitif bir değere ulaşmıştır. Buna paralel olarak temas açısı değerinde de belirgin bir artış ortaya çıkmıştır. Zeta potansiyelinin negatif değerden pozitif değere dönüşmesi CTA^+ iyonlarının kil ara yüzeyindeki yöneliminin paralelden dikeye doğru değiştiğini göstermektedir. Ancak zeta potansiyeli değerinin sıfırdan büyük oluşu aynı zamanda MMT'nin bazal boşluğuna adsorplandığı düşünülen CTA^+ iyonları ve kısmen yatay olarak bağlanmış CTA^+ iyonlarının kuyruk kısımlarıyla dispersif olarak etkileştiğini göstermektedir. MMT tabakalarının bazal boşluklarında pozitif yüke rağmen temas açısı değerinin belirgin şekilde büyük oluşu (Si-O gerilim titreşimlerinin değişimi de bu sonucu destekler) suyun difüzyon eğiliminin CTA^+ iyonlarının hidrofobik kuyruk kısımları tarafından azaltıldığını göstermektedir.

1,5 CEC'lik OMMT örneğinde zeta potansiyeli değerindeki ciddi artış tamamen dikey yönelmeye işaret etmektedir. XRD gözlemleri (Şekil 4.1)'de 1,0 CEC'lik OMMT'deki duruma benzer yapılanmaların oluştuğunu açıkça göstermektedir. 1,5 CEC'lik OMMT örneğinde pseudo üçlü tabaka yapılanma artan CTA^+ iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak dikey yönelmiş parafinik tek tabaka yapıyı da ortaya çıkarmaktadır. 1,5 CEC'lik

OMMT'de yüksek CTA^+ iyonundan dolayı elektrostatik etkileşimler öncelikle dikey ve yatay kuyruklar arası dispersiyon etkileşimlerinin desteği ile parafinik tek tabaka yönlenmesinin ortaya çıkmasına yol açmakta daha sonra parafinik yönlenmeye katılmış CTAB'lardan geriye kalan CTA^+ iyonları açısından konsantrasyon gradientinin düşmesine yol açan yapılanma 1,0 CEC'lik örnekteki yapılanmaya benzer bir adsorpsiyona yol açmaktadır.

2,0 CEC'lik OMMT örneğinde ölçülen zeta potansiyeli değerinin son derece büyük, temas açısı değerinin de diğer örneklere göre nispeten düşük olduğu görülmüştür. Bu durum MMT tabakaları arasındaki CTA^+ iyonlarının bir kısmının parafinik tek tabaka yapılanmasından parafinik çift tabaka yapılanmasına geçtiğine işaret etmektedir. Zeta potansiyeli değerinin son derece yüksek ve pozitif oluşu ve aynı zamanda XRD ölçümlerinden elde edilen bazal mesafenin de (Çizelge 4.1) nispeten büyük olması karşılıklı yarı misel oluşumunu ortaya koymaktadır. Bu oluşum benzer yüklerin birbirinden olabildiğince uzakta olma şartından dolayı bazal mesafede kısmi genişlemeye yol açmaktadır. Bu aşamadan sonraki konsantrasyon gradientindeki azalma yapının pseudo üçlü tabaka yapılanmasına dönüşmesine yol açmıştır.

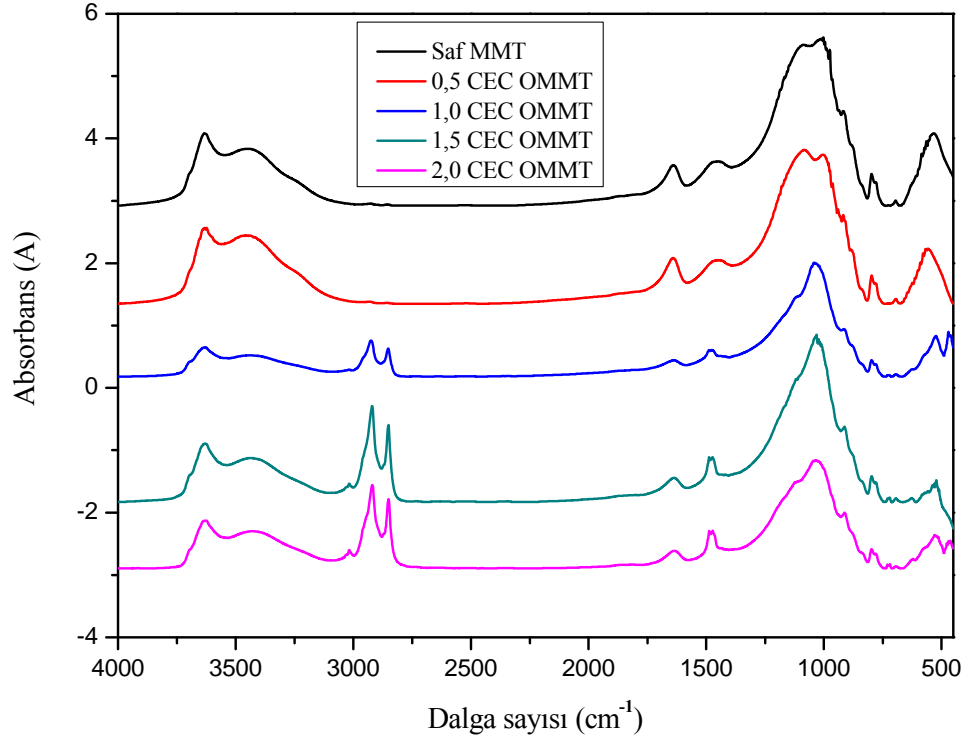
4.1.3. Organokil Örneklerinin FTIR Spektrumları

Titreşim spektroskopisi amin zincir topluluklarındaki konformasyonu araştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Infrared spektroskopik çalışmalar zincir konformasyonu, zincir paketlenme ve spesifik konformasyonel düzenlenmeler gibi yapısal özellikli spektrumun detaylı korelasyonunu sağlamaktadır.

MMT ve OMMT örneklerinin FTIR spektrumları alınmıştır. MMT ve OMMT'lere ait bağ titreşim değerleri Çizelge 4.2'de, FTIR spektrumu ise Şekil 4.3'de, verilmiştir.

Çizelge 4.2. MMT ve OMMT örneklerinin spesifik bağ titreşim değerlerinin CEC oranıyla değişimi.

Örnek	Saf MMT	0,5 CEC Organokil	1,0 CEC Organokil	1,5 CEC Organokil	2,0 CEC Organokil
Bağ titreşimleri	Bağ titreşim değerleri cm⁻¹				
Yapısal OH gerilim titreşimi	3634	3633,09	3633,14	3629,92	3624,39
Simetrik OH gerilimi(ν_1)	3444	3435,98	3435,09	3434,57	3434,74
Asimetrik CH ₂ gerilim titreşimi	—	2931,17	2924,2	2919,77	2918,98
Simetrik CH ₂ gerilim titreşimi	—	2855,75	2851,49	2850,57	2850,29
H-O-H eğilme titreşimi(ν_2)	1642	1640,09	1638,01	1637,21	1633,37
CH ₂ makaslama titreşimi	1478	1476	1474,03	1473,07	1472,98
	1442	1440,09	1438,01	1437,21	1433,37
Si-O gerilim titreşimi	1018,43	1000,38	1036	1029	1022
	1101	1088	914,73	918	914,73
CH ₂ sallanma titreşimi	797,47	797,16	797,16	798,08	797,17
	779,18	779,43	778,43	779,81	778,80
Asimetrik OH gerilimi(ν_3)	—	—	—	—	—



Şekil 4.3. MMT ve OMMT Örneklerine ait FTIR spektrumu.

Şekil 4.3 ve Çizelge 4.2’de OMMT örneklerine ait simetrik ($2855,75 \text{ cm}^{-1}$) ve asimetrik ($2931,17 \text{ cm}^{-1}$) $-\text{CH}_2$ gerilme titreşim pikleri görülmektedir. Bu piklerin MMT’de görülmeyip OMMT örneklerinde görülmesi CTAB moleküllerinin MMT tabakaları arasında interkale olduğunu göstermektedir. Ayrıca titreşimlerin bant şiddetinin CTAB yükünün artmasına kuvvetlice bağlı olduğu da görülmektedir. Nispeten yüksek CTAB yüklemelerinde hidrasyon kationlarının (ara tabakada yer alan değişebilir kationlar) çoğu CTAB kationlarıyla yer değiştirmekte ve bu durum su içeriğinin azalmasını ve yüzey özelliğinin hidrofilikten hidrofobikliğe değişimini sağlamakta ve su moleküllerinin kil tabakaları arasına girişini güçleştirmektedir.

Daha önce yapılan çalışmalar hidrokarbon zincirlerin CH_2 gerilim bant değerlerinin zincirlerin konformasyonel yönelimine ve konsantrasyonuna kuvvetlice bağlı olduğunu

göstermiştir. Nispeten yüksek NH_2 konsantrasyon oranlarında amin zincirlerinin çok düzenli olduğu (tümü trans konformasyon) ve asimetrik CH_2 gerilim absorpsiyon bant değerlerinin oldukça düşük dalga sayısı değerlerine kaydığı, buna karşılık düşük amin konsantrasyon oranlarında absorpsiyon bant değerinin ise daha yüksek değerlere kaydığı ve amin zincirlerinin büyük bir miktarının gauche (düzensiz) konformasyonda olduğu kabul edilmiştir (Xue *et al.* 2007; Yuehong *et al.* 2010). Aynı zamanda CH_2 titreşim bantlarındaki nispi kaymalar surfaktant yükünün hidrofobik özelliklerini değerlendirmek için de kullanılabilir. Hidrofobikliğin derecesi surfaktant yüklemesi ve zincir uzunluğunun artmasıyla artmaktadır (Kung and Hayes 1993).

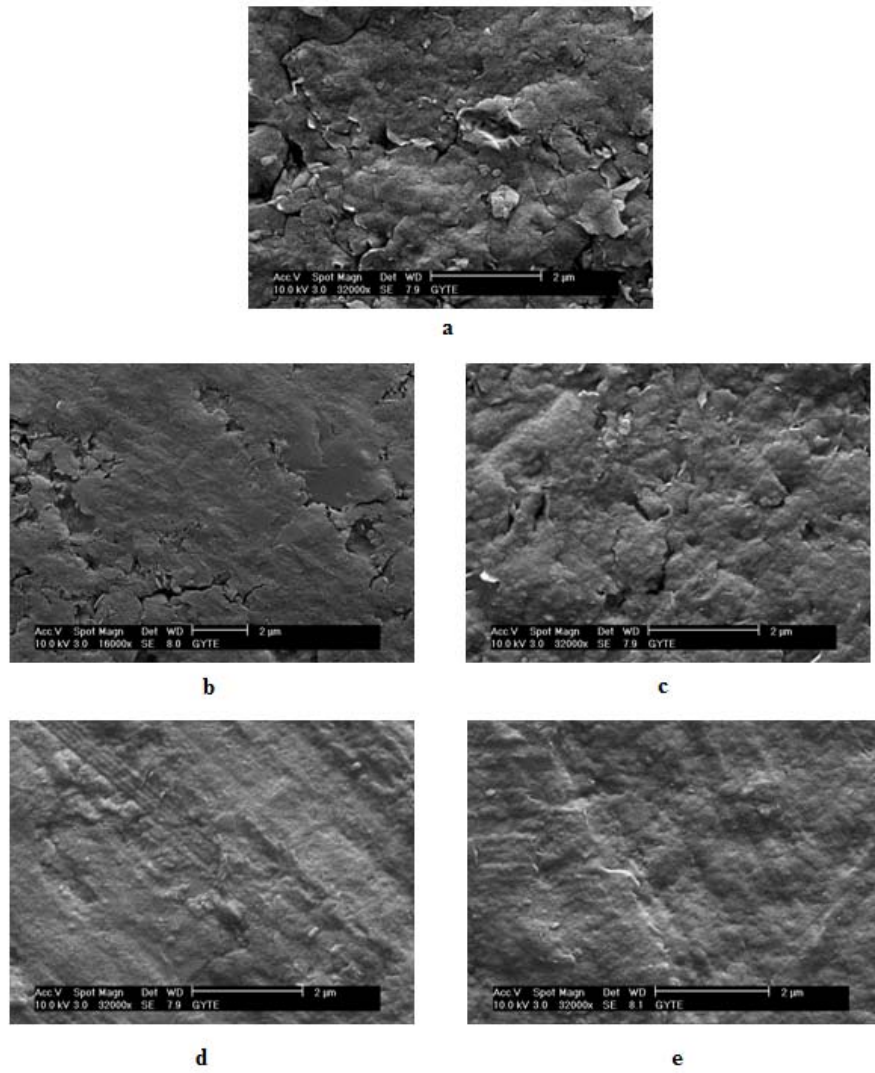
Metilenin makaslama titreşiminden dolayı 1478 cm^{-1} ve 1440 cm^{-1} 'de, sallanma modundan dolayı 798 cm^{-1} ve 778 cm^{-1} civarında gözlenen infrared absorpsiyon bantları konum ve şekil bakımından oldukça benzerdir. Özellikle makaslama titreşiminde dikey ortorombik alt hücredeki komşu iki hidrokarbon zinciri arasındaki moleküller arası etkileşimden dolayı yarılmalar meydana gelmektedir. Bu yarılmaları ortaya çıkarmak için düzenli bir konformasyonun (trans) olması yani surfaktant konsantrasyonunun artması gerekmektedir (Zhu *et al.* 2005; Yuehong *et al.* 2010). Metilenin makaslama ve sallanma titreşim modlarına ait piklerdeki yarılmalar sadece surfaktant yüklemesi ile değil aynı zamanda kullanılan surfaktantın konsantrasyonu ile de ilgilidir. Çalışmadaki OMMT örneklerinin tümünde metilenin makaslama ve sallanma titreşim modlarına ait piklerde yarılmaların görülmesi komşu hidrokarbon zincirleri arasındaki etkileşimleri ve hidrokarbon zincirlerini trans konformasyonda olduğunu göstermektedir.

Infrared spektrumunda incelenmesi gereken diğer önemli pikler H-O-H titreşim pikleridir. MMT'deki spektral hidrasyon özellikleri oktahedral tabakadaki yapısal hidroksil gruplarına, kilin dış yüzeyinde ve ara tabakalarda adsorplanan suya bağlıdır. Bu ara tabakalardaki su moleküllerinin karakteri ara tabakalardaki katyonlara ve nem miktarına büyük ölçüde bağlıdır (Yuehong *et al.* 2010, Madejova 2003; Bishop *et al.* 1994). Su molekülleri asimetrik hidroksil gerilim titreşimi (ν_3), simetrik hidroksil gerilim titreşimi (ν_1) ve H-O-H eğilme titreşimi (ν_2) olmak üzere üç önemli titreşim modu sergilemektedir (He *et al.* 2004). MMT üzerine adsorbe olan su moleküllerinin bu

bağ titreşim değerlerinde gözlenen kaymalar kil yüzey özelliğinin bir göstergesidir. MMT için 1642 cm^{-1} 'de gözlenen nispeten zayıf pik H-O-H eğilme titreşimi ile 3444 cm^{-1} 'de gözlenen bant ise adsorplanan su molekülü ile ilişkilidir. Bu bantların frekansı CTAB yükünün artması ile değişmektedir. Bu değerleri; 0,5 CEC için $1640,09\text{ cm}^{-1}$ - $3435,98\text{ cm}^{-1}$; 1,0 CEC için $1638,01\text{ cm}^{-1}$ - $3435,09\text{ cm}^{-1}$; 1,5 CEC için $1637,21\text{ cm}^{-1}$ - $3434,57\text{ cm}^{-1}$ ve 2,0 CEC için ise $1633,37\text{ cm}^{-1}$ - $3434,74\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Buradan da CTAB yükünün artmasıyla bandın dalga sayısında genelde azalma yönünde bir değişme meydana geldiği sonucu çıkarılmaktadır. Ayrıca bu durum OMMT'lerde hidrojen bağı şiddetinin azaldığını da göstermektedir. CTAB moleküllerinin interkalasyonu sonucu hidrate katyonlarla yer değiştirmesiyle oluşan OMMT'lerin miktarına bağlı olarak kil yüzeyi hidrofilitikten hidrofobikliğe değişmektedir (Madejova 2003). Ayrıca gerilim-titreşim frekanslarında görülen azalma kil tabakaları arasında suyun uzaklaştığını ve kil yüzeyinin hidrofilitik özelliğinde azalma olduğunu göstermektedir. Zeta potansiyeli ölçümleri de bu sonucu desteklemektedir (Şekil 4.2). MMT'nin FTIR spektrumunda 3634 cm^{-1} 'de gözlenen pik kilin tetrahedral ve oktahedral tabakaları arasında bulunan yapısal hidroksil grubunun asimetrik gerilim titreşimine aittir. Dioktahedral MMT'nin FTIR spektrumunda hidroksil gerilim bölgesinde yalnızca bir bant gözlenir. Hidroksil gerilim bandının konumu ve şekli oktahedral atomlarının yapısından etkilenmektedir. OMMT örneklerinde de gözlenen bu pik MMT ara tabakaları içerisinde bulunan katyon türlerine ve miktarına fazla bağlı değildir. Yani ara tabaka katyonlarının katyon değişimi oktahedral yapıdaki yapısal hidroksil grupları üzerine çok az etki etmektedir (Madejova and Komadel 2001; Madejova 2003). CTAB moleküllerinin MMT'nin tabakaları arasına girmesi sonucu 1100 cm^{-1} ve 950 cm^{-1} 'de iki bant oluşturan tetrahedral yapıdaki (Si-O) gerilim titreşim frekansı değişmekte ve bu gerilim titreşimi 1088 cm^{-1} 'de geniş bir omuz ve yaklaşık olarak 1033 cm^{-1} 'de yarılmış keskin bir bant şeklinde görülmektedir. CTAB moleküllerinin kil tabakaları arasındaki interkalasyonu (SiO_4) tetrahedral tabakalarının düzenlenmesi üzerine önemli ölçüde etki etmekte ve bu durum (Si-O) gerilim titreşimlerinde yarılmalara sebep olmaktadır. Şekil 4.3 ve Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi $1018,43\text{ cm}^{-1}$ ve 1101 cm^{-1} 'de görülen (Si-O) titreşimine ait pik artan CTAB miktarıyla değişmektedir. Bu durum CTAB moleküllerinin MMT yüzeyi ile etkileştiğini ve kil bazal boşluklarının artan CTAB konsantrasyonu ile arttığını göstermektedir.

4.1.4. Organokil Örneklerinin SEM Analizi

MMT ve farklı CEC değerlerinde üretilmiş OMMT örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. MMT ve OMMT örneklerin SEM görüntüleri.

*a) Saf MMT b) 0,5 CEC OMMT c) 1,0 CEC OMMT d) 1,5 CEC OMMT e) 2,0 CEC OMMT.

MMT örneğinin SEM görüntüsünde birtakım faz ayrılmaları, çatlaklar ve genel olarak heterojen bir yüzey morfolojisi görülmektedir.

0,5 CEC'lik OMMT örneğinin SEM görüntüsünden taneciklerin MMT örneğine göre daha kompakt bir yapıya gittiği, agregasyon eğilimlerinin arttığı, çatlak ve diğer kusurların büyük ölçüde azaldığı görülmektedir. Kompakt yapının taktoid yüzeylerindeki CTAB'ın hidrofob kuyruklarının yan al etkileşmeleriyle ortaya çıktığı söylenebilmektedir. Ancak yatay çift tabaka yapılanma ve taneciklerin zeta potansiyeli değerinin negatif olması (-15 mV) gerçeği morfolojide ortaya çıkan keskin kırıkların sebebi olarak düşünülmektedir.

1,0 CEC'lik OMMT örneğinde 0,5 CEC'in aksine yapıda üç boyutlu genişlemelerin meydana geldiği ve pseudo üçlü tabaka yapılanmayı çağrıştıracak şekilde küreselleşen agregatların oluştuğu ve yüklü grupların varlığının bir sonucu olarak kırıklar ve kusurların varlığı görülmektedir.

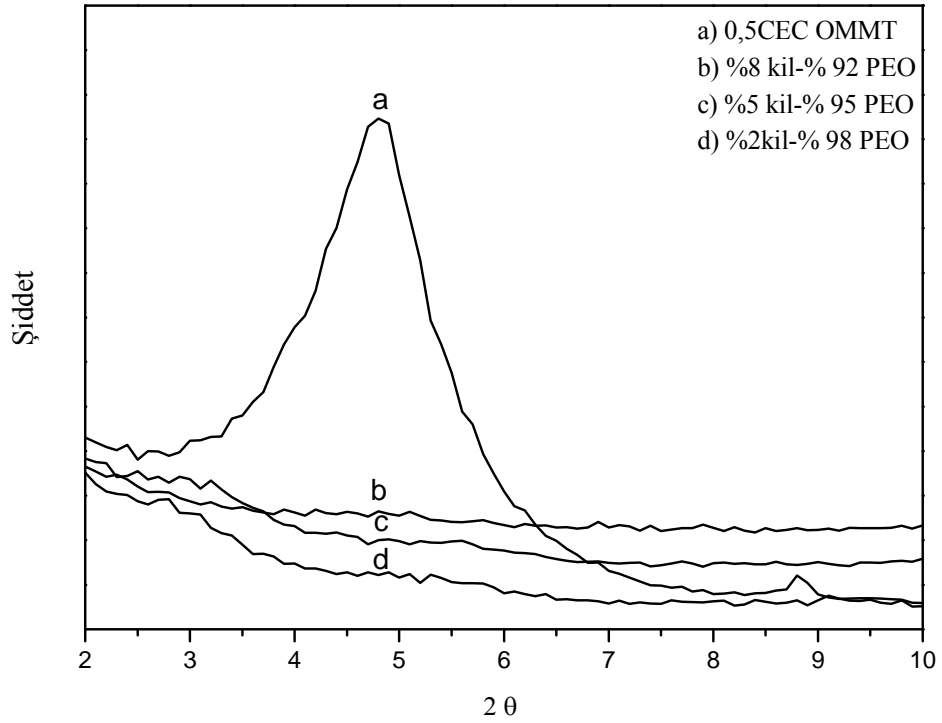
1,5 CEC'lik organokil örneğinde XRD gözlemlerinden de anlaşılacağı gibi CTAB'ın parafinik tek tabaka ve pseudo üçlü tabaka yapılanmasını yansıtan düzlemsel yapılanmalar sonucu küresel agregatlar görülmektedir (iki farklı yapılanma olduğunu doğrulamaktadır).

2,0 CEC'lik OMMT örneğinde parafinik çift tabaka yönelimin varlığı malzemenin topografyasında net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca nispeten küresel ancak homojen dağılmış yoğun pseudo üçlü tabaka yöneliminin izleri de görülmektedir.

4.2. Poli(etilen oksit)/Organokil Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

4.2.1. PEO/OMMT Nanokompozitlerinin XRD Analizi

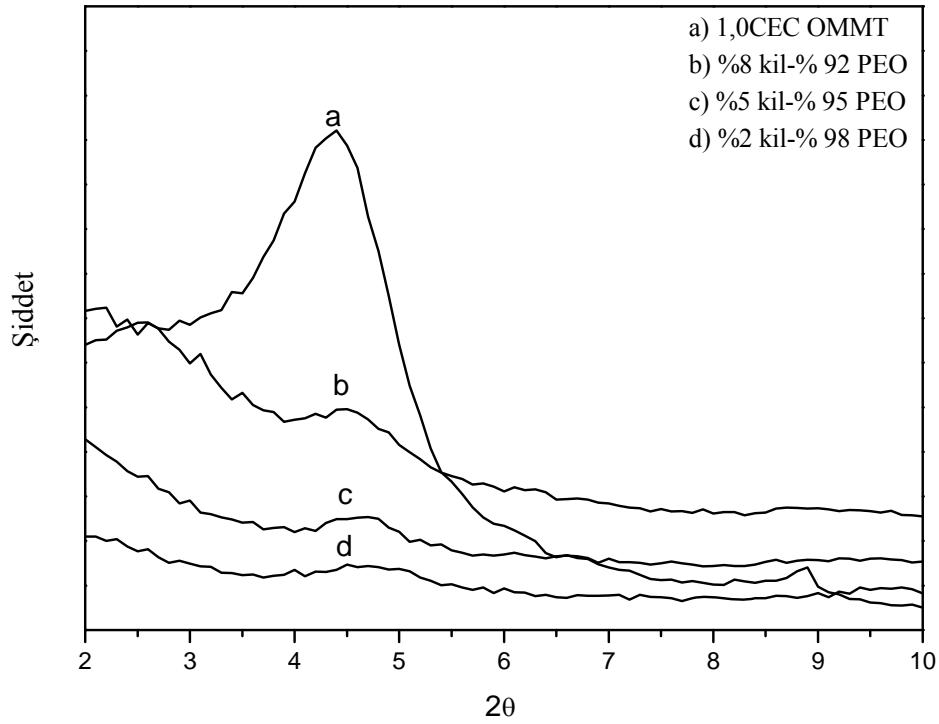
PEO/Organokil nanokompozit örneklerinin XRD difraktogramları Şekil 4.5; Şekil 4.6; Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.5. 0,5 CEC’lik PEO/OMMT nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı.

0,5 CEC’lik OMMT ile PEO’nun etkileştirilmesi sonucu elde edilen nanokompozitlerin XRD difraktogramından görüldüğü gibi kil tabakaları PEO matrisi içerisinde tam bir eksfoliasyonla dağılmıştır. Bu sonuç, yatay çift tabaka düzenlenmesine sahip OMMT’nin diklorometan çözücüsü içerisinde tamamen dispers olduğunu ve yine bu çözücü içerisinde çözünen PEO’nun kil tabakaları arasına girdiğini ve kil tabakaları

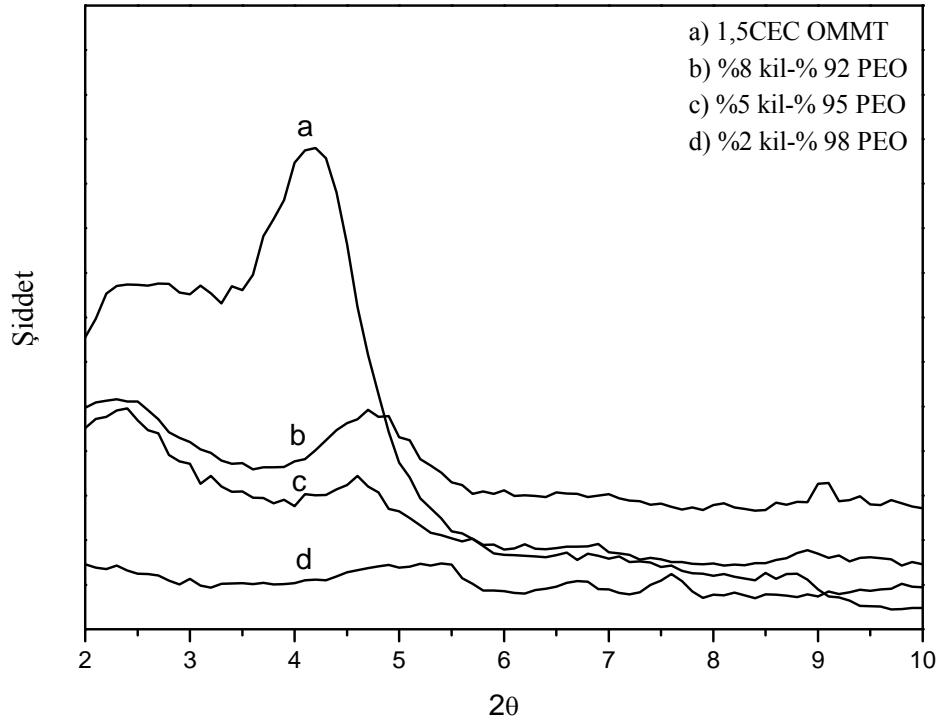
arasındaki kohezyon kuvvetlerinin azalarak polimer matriksi içerisinde tam bir dispersiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum her üç PEO oranı için de geçerlidir.



Şekil 4.6. 1,0 CEC'lik PEO/OMMT nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı.

1,0 CEC'lik OMMT ile elde edilen polimerik nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramından görüldüğü gibi %92 PEO oranı için gözlenen iki pik hem taktoidal hem de interkale hem de eksfoliasyonun birlikte gerçekleştiğine işaret eder. Geniş ve düşük şiddetli pik bir miktar dispers olmamış, düzensiz yapı taktoidlerin PEO ile etkileşmeden kaldığını göstermektedir. Diğer yandan XRD difraktogramının daha solunda ortaya çıkan pik polimer zincirlerinin tabakalar arasına girerek interkale olduğunu göstermektedir. Yine aynı eğriden tabakaların önemli ölçüde polimer matriksinde eksfoliye olduğu anlaşılmaktadır. %95 ve %98 polimer oranlı

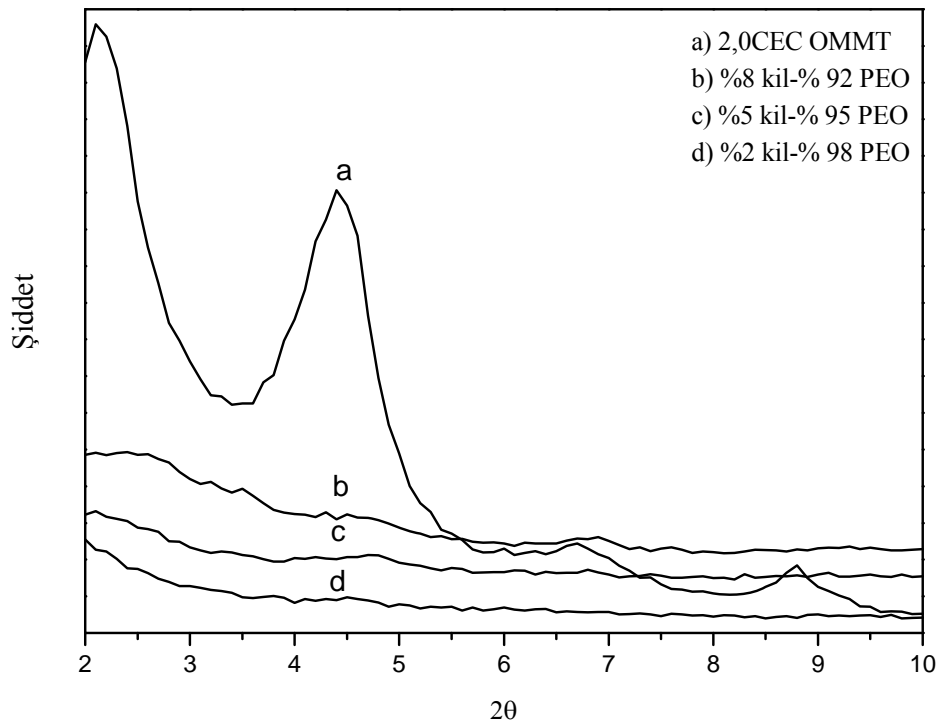
nanokompozitlerde kil tabakalarının polimer matriks içerisinde eksfoliye olduğu XRD difraktogramından görülmektedir. %92 PEO oranında görülen düzensiz kil tabakalarına ait pikin çok daha düşük şiddette görülmesi bu PEO oranlarında kil tabakalarının bir kısmının da kohezyon kuvvetlerini yenerek PEO ortamına geçtiğini göstermektedir.



Şekil 4.7. 1,5 CEC'lik PEO/OMMT nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı

Şekil 4.7'de 1,5 CEC'lik OMMT/PEO nanokompozitlerin XRD difraktogramı görülmektedir. %92 ve %95 PEO oranı için OMMT'nin parafinik tek tabaka düzenlenmesinden kaynaklanan geniş pikinin daha düşük θ değerine kayması PEO'in kil tabakaları arasına girerek tabakalar arası bazal mesafeyi arttırdığını ve interkale yapıların oluştuğunu göstermektedir. Bu PEO oranları için yüksek θ değerine kayan düşük şiddetli pik kilin bir kısmının PEO ile etkileşmeden kaldığını ve taktoidal yapılanmaları oluşturduğunu yani tabakalar arasında dispersif etkileşmelerle bağlı CTA⁺

iyonlarının uzaklaşması sonucu bazal mesafenin azaldığını göstermektedir. Dolayısıyla %92 ve %95 PEO oranları için nanokompozit örneklerin yapısında interkale, taktoidal ve eksfoliye olmuş yapıların varlığından söz edilebilir. %98 PEO oranında gözlenen çok düşük şiddetteki geniş pik PEO ile etkileşmemiş kil tabakalarından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla bu polimer oranı için elde edilen nanokompozitte düşük miktarda taktoidal yapıların yanında büyük oranda eksfoliye yapıların olduğu söylenebilmektedir.

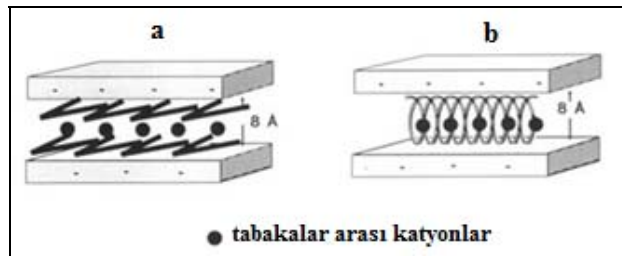


Şekil 4.8. 2,0 CEC'lik PEO/OMMT nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı.

2,0 CEC'lik OMMT/PEO nanokompozitlerine ait XRD difraktogramından OMMT'nin çözücü içerisinde tamamen dispers olduğu ve PEO'nun kil tabakalarını tamamen dağıttığı açıkça görülmektedir. Yani tüm PEO oranları ile elde edilen nanokompozit örnekleri için tamamen eksfoliye olmuş yapı söz konusudur.

4.2.2. PEO/OMMT Nanokompozitlere ait FTIR Spektrumları

Son kırk yıldır Infrared ve Raman spektroskopisi ile PEO üzerine çok fazla çalışma yapılmış kristal halde, erimiş halde, sulu çözeltilerde ve kloroformdaki (Shen 2002) PEO üzerine titreşimsel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. PEO 7/2 heliks ve planar zig-zag olmak üzere iki kristal modifikasyona sahiptir. Heliks yapıda PEO zinciri 1,93 nm'lik mesafeyle tekrar eden kristallografik yapısı ile heliksin iki dönüşümüyle yedi CH₂CH₂O birimine sahiptir. Bu zincir boyunca yapı trans (CC-OC) trans (CO-OC) ve gauche (OC-CO) konformasyonlarına sahiptir (Shen 2002, Deng *et al.* 2006). İyi düzenlenmiş ve interkale olmuş PEO/silikat kompozitler tabakalar arası katyonlara bağlı su molekülleri polimer matriksi ile yer değiştirdiği zaman oluşmaktadır. Benzer şekilde taç eter/silikat interkalasyonunda oksietilen birimleri katyonlara doğrudan bağlandığında meydana gelmektedir. PEO/silikat bileşiklerinde ara tabaka genişliği 8 Å'a yakın olduğunda ara tabaka bölgesinde iki muhtemel polimer düzenlenmesi söz konusudur (Aranda Ruiz-Hitzky 1992). Bunlardan ilki, bazı Hg tuzu/PEO komplekslerindeki benzer şekilde PEO zincirlerinin planar zig-zag konformasyonudur. Bu durumda polimerin iki tabakası 8 Å'luk bir genişlemeyi gerektirmektedir. İkinci muhtemel mekanizma ara tabaka bölgesinde PEO'nun heliks konformasyonunun korunmasına karşılık gelen mekanizmadır. Bu konformasyonda polimer zincirinin ekseni silikat tabakalarına paralel yönelmekte ve 8 Å'a yakın bir tabaka genişliği yeterli olmaktadır (Aranda and Ruiz-Hitzky 1992).



Şekil 4.9. Filosilikatlardaki PEO interkalasyon modellerinin şematik gösterimi (Aranda and Ruiz-Hitzky 1992).

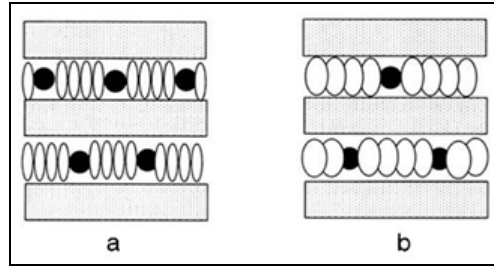
*a) çift tabaka planar zig-zag düzenlenmesi, b) PEO zincirlerin heliksel konformasyonu.

Saf PEO'ya ait 2750 cm^{-1} ve 3000 cm^{-1} arasındaki CH_2 gerilim titreşimine ait geniş pik ve bunun sağında yer alan 2739 cm^{-1} ve 2693 cm^{-1} 'deki iki yakın pik CH_2 gruplarının geriliminden kaynaklanmaktadır. Merkezi 2890 cm^{-1} 'de olan bu geniş bant PEO interkale olduğu zaman orta şiddette daha belirgin iki banda ayrılmaktadır. Yaklaşık olarak 2910 cm^{-1} ve 2875 cm^{-1} 'deki bu pikler ara tabaka katyonlarının tabiatına karşı hassas değildir. Küçük frekans değişikliklerine ilaveten ara tabaka CTAB iyonlarına bağlı olarak bazı şekil modifikasyonları da gözlenmektedir. Her iki tip değişim de taç eter interkalasyonları için tanımlanmakta ve katyonlarla oksietilen grupları arasındaki farklı etkileşim dereceleri ile yorumlanmaktadır (Aranda and Ruiz-Hitzky,1992). İnterkale hibritlerde PEO'daki 1347 cm^{-1} 'deki pik 1342 cm^{-1} 'e kayar. Bu gözlem kil ara tabaka katyonları ile oksietilen birimlerinin oksijen atomlarının iyon-dipol etkileşmelerine atfedilmektedir (Ratna *et al.* 2006). Saf PEO ve PEO/metal tuz komplekslerin 1500 cm^{-1} ve 500 cm^{-1} titreşimsel bölgesindeki çalışmalar polimerin farklı zincir konformasyonlarının önerilmesini sağlamıştır (Aranda and Ruiz-Hitzk 1992). $\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}$ gruplarının CH_2 deformasyon bantlarının analizi trans veya gauche konformasyonlarını açıkça göstermekte ve sonuç olarak PEO/alkali tuz kompleksleri için heliks yapıyı veya alternatif olarak bazı PEO/Hg tuz komplekslerinde olduğu gibi planar zigzag konformasyonunu tanımlamak mümkün olmaktadır (Aranda and Ruiz-Hitzk 1992). Polimerin heliks konformasyonu durumunda $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ gruplarının gauche konformasyonu aşağıdaki bilgilerle desteklenmektedir;

a) 945 cm^{-1} ve 850 cm^{-1} 'de birbirine yakın PEO/tuz komplekslerindeki duruma benzer şekilde görülen gauche konformasyonundaki metilen gruplarının CH_2 sallanma titreşimleri

b) trans konformasyonda etilen gruplarının CH_2 titreşimlerinden kaynaklanan 1320 cm^{-1} 'e yakın bölgedeki pikin kaybolması. Bu frekanstaki bandın zayıf şiddette görülmesi karakteristik heliks yapısının bozulması sonucunda intra kristalin PEO'nun planar zigzag konformasyonunun oluştuğunun bir göstergesidir. Benzer spektroskopik davranışlar bazı PEO/Hg-tuz kompleksleri için de tanımlanmaktadır (Aranda and Ruiz-Hitzky 1994). Bu konformasyonel değişimler intrakristalin (kristalin içindeki) bölgede

yer alan su molekülleri, amonyum iyonları veya başka katyonlarla PEO'in hidrojen bağı yapmasının bir sonucu meydana gelmektedir. PEO/Ca⁺² montmorillonitte su köprü etkileşimlerinin varlığı Parfitt ve Greenland tarafından kabul edilmiştir. Bu yapı PEO/NH₄⁺ smektit interkalasyon bileşiklerindeki PEO/NH₄⁺ etkileşimi kadar iyi polimer zigzag konformasyon verir. Bu durumda tabakalar arasında tabakalaşmış materyaller (interstratified) meydana gelir (Aranda and Ruiz-Hitzky 1994). PEO'in heliks yapısının korunması çoğu ara tabaka katyonunda mümkündür ancak interkala olan miktar katyona bağlı olarak değişebilir (Aranda and Ruiz-Hitzky 1994).



Şekil 4.10. Doymuş filossilikatlarda PEO'nun interkalasyon modellerinin şematik gösterimi (Aranda and Ruiz-Hitzky 1994).

*a) PEO'nun tek değerli katyonlarla değişimi b) PEO'nun iki değerli katyonlarla değişimi.

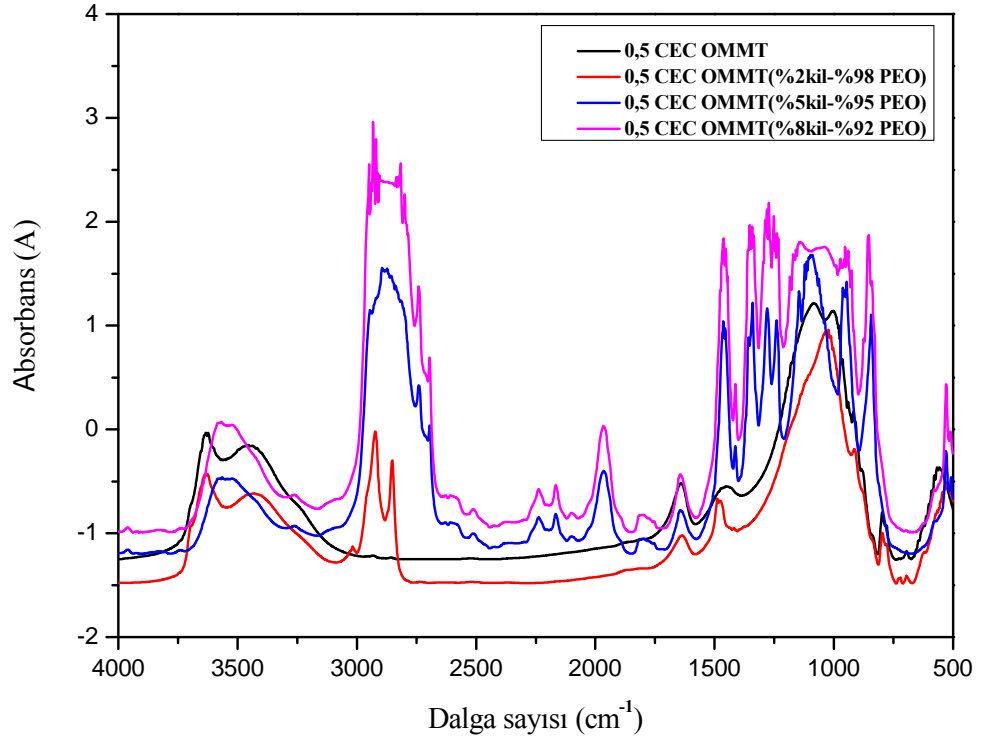
1350 cm⁻¹ ve 1360 cm⁻¹'deki sallanma ve 1295 cm⁻¹; 1280 cm⁻¹ ve 1250 cm⁻¹'deki titreşim bantlarındaki dikkate değer kaymalardaki karşılaştırılabilir farklar bağlı olan katyonlardan kaynaklanmaktadır (Aranda Ruitz 1992). Morcos ve grubuna göre (Deng *et al.* 2006). 1358 cm⁻¹; 1280 cm⁻¹ ve 1061 cm⁻¹'deki bantlar PEO'nun heliks yapısından ve 1344 cm⁻¹; 1241 cm⁻¹ ve 962 cm⁻¹'deki pikler planar zigzag yapısından dolayı meydana gelmektedir. C-O-C varlığını gerektiren γ_{CO} gerilim modları 1200 cm⁻¹ ve 900 cm⁻¹ bölgesinde gözlenir. Bu titreşim modları çok şiddetli γ_{CO} gerilim titreşim bantları ile perdelenmektedir (Aranda and Ruiz-Hitzky 1992). PEO'in 214 cm⁻¹; 166 cm⁻¹ ve 106 cm⁻¹'deki pikleri polimerin metal iyonları ile etkileşmesinden sonra değişmektedir. PEO/Na⁺X⁻ komplekslerinde bu karakteristik bantlar C-O-C eğilme, C-O veya C-C dönme hareketleri katyon hareketleri ile birleşmekte ve karşı iyonun tabiatına bağlı

olarak 266 cm^{-1} ; 240 cm^{-1} ; 170 cm^{-1} ve 180 cm^{-1} bölgelerinde omuz ve 102 cm^{-1} ; 107 cm^{-1} bölgesinde zayıf pikler olarak görülmektedir (Aranda and Ruiz-Hitzky 1992).

Saf PEO'nun 4000 cm^{-1} ve 400 cm^{-1} arasındaki bağ titreşim değerleri Çizelge 4.3'de, OMMT/PEO (%92; %95 ve %98 oranlarında) nanokompozit örneklerin FTIR spektrumları alınmış ve Şekil 4.11; Şekil 4.12; Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. PEO'ya ait bağ titreşim değerleri (Aranda and Ruiz-Hitzky,1992).

Bağ titreşim değerleri (cm^{-1})	Bağ titreşimleri
2940-2840	$\gamma(\text{CH}_2)_a$ Gerilim (asimetrik)
2940-2840	$\gamma(\text{CH}_2)_s$ Gerilim (simetrik)
2741	$\gamma(\text{CH}_2)$ Gerilim (zayıf)
2692	$\gamma(\text{CH}_2)$ Gerilim (zayıf)
1467	$\delta(\text{CH}_2)$ Makaslama (orta)
1413	$w(\text{CH}_2)$ Sallanma (orta)
1359	$w(\text{CH}_2)$ Sallanma (orta)
1344	$w(\text{CH}_2)$ Sallanma (orta)
1280	$t(\text{CH}_2)$ Bükülme (twist)
1241	$t(\text{CH}_2)$ Bükülme (twist)
1234	$t(\text{CH}_2)$ Bükülme (twist)
962	$w(\text{CH}_2)+\gamma(\text{CH}_2)$ Sallanma+Gerilim
947	$\gamma(\text{CH}_2)+\gamma(\text{CC})$ Sallanma+Gerilim
841	$\gamma(\text{CH}_2)+\gamma(\text{CO})$ Sallanma+Gerilim



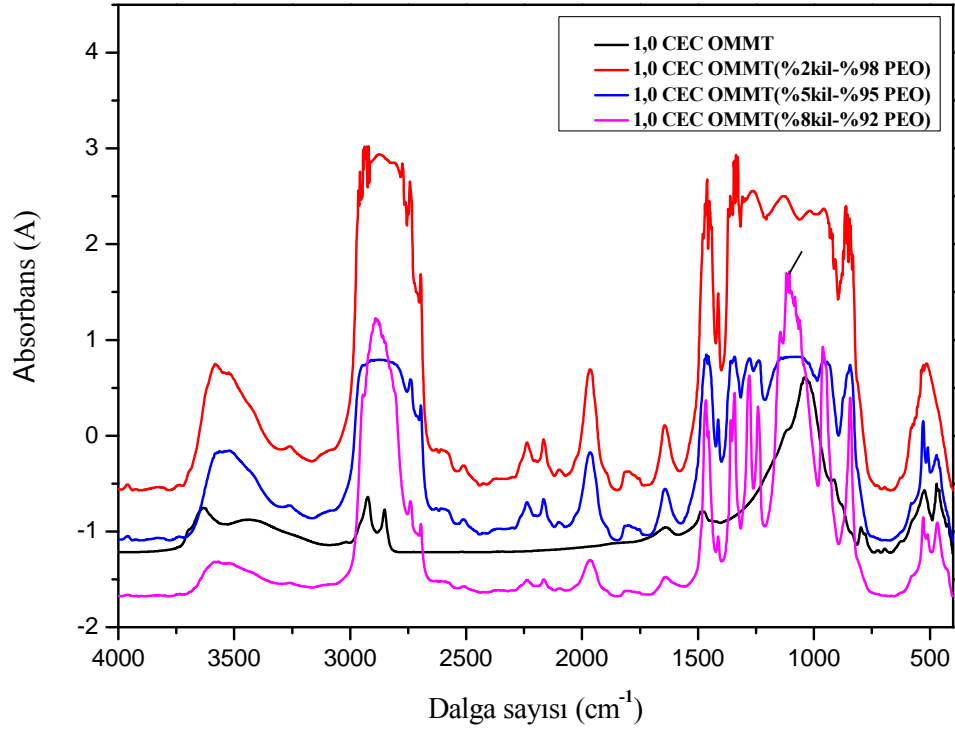
Şekil 4.11. 0,5 CEC'lik PEO/OMMT nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumu.

PEO'ya ait 2750 ve 3000 cm^{-1} 'deki pik %2 kil ilavesiyle orta şiddette iki pike ayrılmış ve bu geniş pikin sağında yer alan 2693 cm^{-1} ve 2735 cm^{-1} 'deki birbirine yakın iki küçük pik ise %2'lik kil ilavesiyle kaybolmuştur. Bu durum PEO'nun yatay çift tabaka düzenlenmesine sahip olan OMMT'nin tabakaları arasına interkale olduğuna yani kilin ara yüzeyinde bulunan katyonlarla oksitilen birimleri arasında meydana gelen iyon dipol etkileşimine atfedilebilir (Ratna *et al.* 2006; Shen *et al.* 2002; Aranda *et al.* 2003). PEO'ya ait bu pikin %5 ve %8 kil ilavesinden sonra geniş tek bir pik halinde görülmesi PEO gruplarının ara tabakadaki CTA^+ iyonları ile etkileştiğini göstermektedir. Ayrıca OMMT'ye ait yapısal ve simetrik OH gruplarına ait 3633,09 cm^{-1} ve 3435,98 cm^{-1} 'deki iki farklı pikin %95 ve %92 PEO ilavesinde tek bir pik olarak görülmesi PEO moleküllerinin simetrik OH gruplarıyla hidrojen bağı yaparak etkileştiğini

göstermektedir. 0,5 CEC OMMT örneğinde $1000,38\text{ cm}^{-1}$ ve 1088 cm^{-1} 'de görülen Si-O gerilim titreşimlerine ait iki pikin 1058 cm^{-1} 'de tek bir pik haline dönüşmesi, 840 cm^{-1} ve 1465 cm^{-1} arasındaki PEO'ya ait piklerin kaybolması PEO'nun OMMT ile büyük ölçüde etkileştiğini göstermiştir.

PEO'nun heliks yapısı ile ilgili olan 945 cm^{-1} ve 840 cm^{-1} 'deki pikin %2 kil ilavesiyle kaybolduğu, PEO'ya ait 1241 cm^{-1} ; 1276 cm^{-1} ve 1344 cm^{-1} 'deki piklerin nanokompozit örneklerde görülmediği Şekil 4.17'den görülmektedir. 1320 cm^{-1} 'de trans konformasyona ait pikin görülmediği ve yine $797,16\text{ cm}^{-1}$ 'de OMMT'nin sallanma titreşimine ait pikin 827 cm^{-1} 'e kaydığı, PEO'ya ait 1467 cm^{-1} 'deki makaslama titreşim bandının ise daha düşük şiddette 1478 cm^{-1} 'e kaydığı şekilden görülmektedir. Bu gözlemlere dayanarak %2 kil ilavesiyle elde edilen nanokompozit örneğinde PEO'nun heliks yapısının oldukça bozulmuş veya en azından gerilimli yapıda olduğu anlaşılmaktadır. %5 ve %8'lik kil örneklerinde saf PEO'ya ait 1347 cm^{-1} 'deki pikin sırasıyla 1364 cm^{-1} ve 1363 cm^{-1} 'e kayması bir interkalasyonun göstergesi olup ara tabaka katyonları ile oksietilenin oksijen atomları arasında iyon dipol etkileşmesinin meydana geldiğini göstermektedir (Ratna *et al.* 2006; Shen *et al.* 2002).

Saf PEO'da, 847 cm^{-1} ve 964 cm^{-1} 'de görülen CH_2 sallanma titreşimleri PEO'nun heliks konformasyonu için gerekli olan gauche konformasyonunun bir göstergesidir (Ratna *et al.* 2006; Aranda *et al.* 2003). Bu piklerin %5 kil içeren örnekte 864 cm^{-1} ve 953 cm^{-1} 'e; %8 kil içeren örnekte ise 860 cm^{-1} ve 978 cm^{-1} 'e kayması ve 1320 cm^{-1} 'de herhangi bir pikin gözlenmemesi PEO'nun heliks konformasyonunu koruduğunu göstermektedir.



Şekil 4.12. 1,0 CEC'lik PEO/OMMT nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumu.

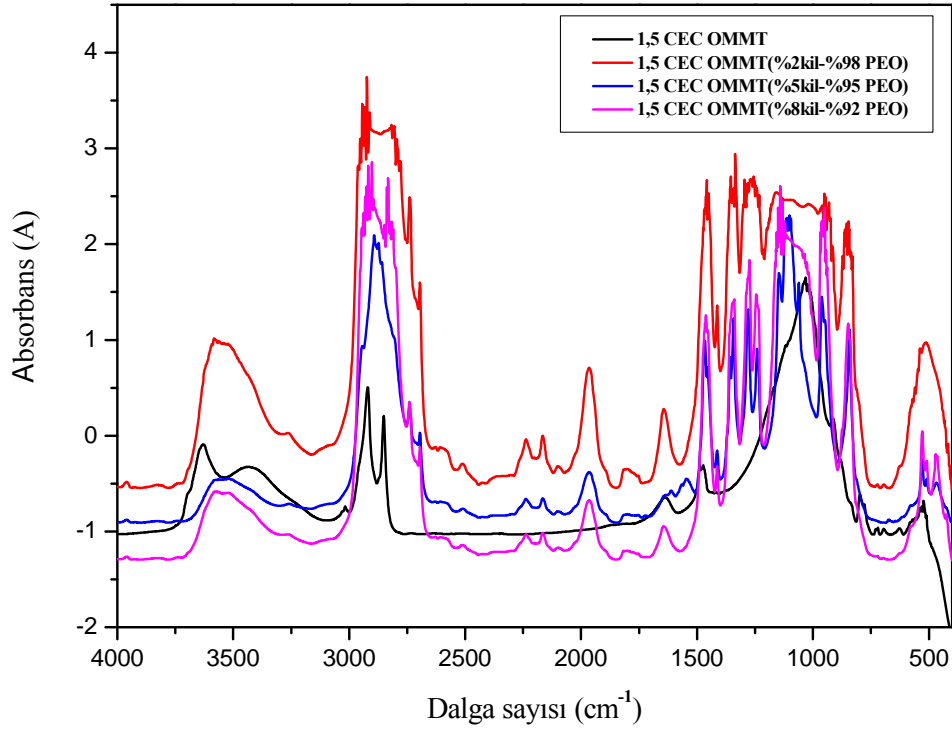
1,0 CEC'lik OMMT ile PEO'nun etkileştirilmesinden elde edilen nanokompozit örneklerin ait FT-IR spektrumu Şekil 4.12'de görülmektedir. PEO'nun 3000 cm^{-1} ve 2750 cm^{-1} arasındaki geniş piki %2 ve %5 kil ilavesi sonucunda genişlemiş %8 kil ilavesinde ise şiddeti azalmıştır. Bu bölgedeki pikin değişmesi PEO'nun kil tabakalarına interkale olduğunu göstermektedir.

OMMT'nin $3633,14\text{ cm}^{-1}$ ve $3435,09\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yapısal ve simetrik OH gerilim titreşim piklerindeki yarılmının %98 PEO ilavesinde kaybolduğu ve tek bir pik haline geldiği, %95 ve %92 PEO ilavesinde ise kaybolarak yine tek bir pik halinde gözlemlendiği ve hatta %92'lik PEO ilavesinde şiddetinin azaldığı görülmüştür. Bu durum PEO'nun kil tabakaları arasında hem simetrik OH grupları üzerinden hidrojen bağı oluşturduğunu hem de kil tabakaları arasına dispersiyon etkileşimleriyle bağlanan CTAB iyonlarının azot atomları ile PEO'nun oksijen atomlarının etkileştiğini göstermektedir.

PEO'ya ait olan 1342 cm^{-1} 'deki pikin %2 kil ilavesi ile 1348 cm^{-1} 'e, %5 kil ilavesi ile 1339 cm^{-1} 'e kayması PEO'nun kil tabakaları arasına interkale olduğunu göstermiştir. PEO'nun heliks yapıda olduğunu gösteren 841 cm^{-1} ve 947 cm^{-1} 'deki iki pik %2 kil ilavesinde 847 cm^{-1} 'e ve 947 cm^{-1} 'e kaymış, %5 kil ilavesinde ise 841 cm^{-1} ve 943 cm^{-1} 'de daha düşük şiddette fakat %2 kil içeriğine göre daha belirgin olarak gözlenmiştir. %8'lik kil ilavesinde ise 841 cm^{-1} ve 956 cm^{-1} 'de diğer iki örneğe göre daha yüksek şiddette ve daha belirgin olarak gözlenmiştir.

Heliks yapının trans konformasyonunun göstergesi olan 1320 cm^{-1} 'deki pikin %5 ve %8'lik kil içerikli nanokompozit örneklerinde görülmediği, %2'lik kil örneğinde ise düşük şiddette ve 1328 cm^{-1} 'de gözlendiği şekilden anlaşılmaktadır. Bu sonuç %5 ve %8 kil içerikli nanokompozit örneklerinde PEO'nun heliks yapıda ve gauche konformasyonunda kil tabakaları arasına yerleştiğini, %2'lik kil içeriğinde ise PEO'nun heliks yapısı bozularak kısmen planar zig-zag yapıya dönüştüğünü göstermektedir.

PEO'nun 1194 cm^{-1} ve 981 cm^{-1} arasındaki bölgede yer alan ve küçük yarılmalara gözlendiği geniş piki %2 kil oranında bir miktar genişlemiş fakat yarılmalara kaybolmuş, %8 kil ilavesinde de yarılmalara bir kısmının kaybolduğu ve pikin şeklini muhafaza ettiği şekilden görülmektedir. Bu duruma göre PEO'nun heliks yapısının %2 kil oranında oldukça bozulduğu, %5 kil oranında bir miktar bozulduğu ya da gerilimli olduğu, %8 kil oranında ise heliks yapısının korunduğu söylenebilir.

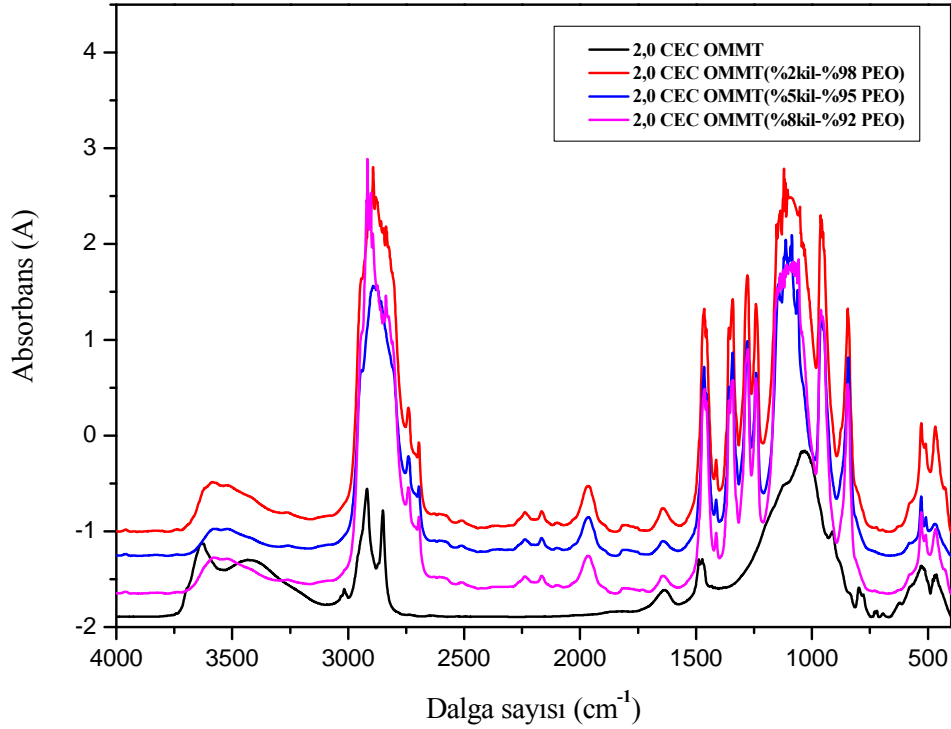


Şekil 4.13. 1,5 CEC'lik PEO/OMMT nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumu.

1,5 CEC'lik OMMT'den elde edilen nanokompozitlerin FT-IR spektrumu Şekil 4.13'de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi PEO'nun 2750 cm^{-1} ve 3000 cm^{-1} arasındaki geniş pik, kil ilavesiyle hem şekil hem de şiddet bakımından değişikliğe uğramıştır. Bu değişiklik %2 kil oranında genişleme şeklinde gözlenirken %5 ve %8 kil oranında şiddet azalması şeklinde gözlenmiştir. Bu sonuç PEO'nun asimetrik CH_2 gruplarının gerilme titreşimlerinin kil ile etkileşim sonucu değiştiği anlamına gelmektedir. %5 kil oranında bu geniş pikin yarılması PEO'nun kil tabakaları arasına interkale olduğunu göstermiştir. Bu durum %2 kil ilavesinde de çok küçük yarıma şeklinde ortaya çıkmıştır. Ayrıca %5 kil ilavesiyle PEO'nun 2693 cm^{-1} ve 2736 cm^{-1} 'deki iki küçük pikinin kaybolması da PEO'in kil tabakaları arasına interkale olduğunu göstermektedir. PEO'nun 1340 cm^{-1} 'deki piki %2 kil ilavesinde 1334 cm^{-1} 'e, %8'lik kil oranında 1337 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu gözlem PEO'nun kil tabakaları arasına interkale olduğu düşüncesini güçlendirmektedir.

OMMT'e ait yapısal OH ve simetrik OH gerilim piklerine ait yarılmalara kaybolarak tek bir pik halinde gözlenmesi PEO'nun simetrik OH gruplarıyla iyon-dipol etkileşimi yaptığını göstermektedir. Bu değişim özellikle %5 ve %8 kil oranında hem yarılmalara kaybolması hem de şiddetin iyice azalması şeklinde ortaya çıkmıştır. PEO'nun heliks yapısının göstergesi olan 841 cm^{-1} ve 947 cm^{-1} 'deki iki pikten 841 cm^{-1} 'deki pik 843 cm^{-1} 'de düşük şiddette görülmüş, diğer pik ise muhtemelen bu bölgede yer alan geniş pik içerisinde pikler üst üste geldiği için gözlenmemiştir. 1330 cm^{-1} 'de görülen düşük şiddetteki pik PEO'nun heliks yapısının gauche konformasyonunda fakat yapısının kısmen bozulduğunu veya çok gerilimli hale geldiğini göstermektedir.

PEO'nun 1277 cm^{-1} ve 1241 cm^{-1} 'deki CH_2 bükülme bantları %2'lik kil oranı ile hem frekansının hem de şiddetinin değişmesi yine PEO'nun heliks konformasyonunun oldukça bozulduğunu göstermektedir. PEO'nun heliks konformasyonunun göstergesi olan 841 cm^{-1} ve 947 cm^{-1} 'deki piklerin %5 kil oranında belirgin bir şekilde 841 cm^{-1} ve 957 cm^{-1} 'de, %8 kil oranında ise 840 cm^{-1} ve 949 cm^{-1} 'de gözlenmesi PEO'nun heliks konformasyonda olduğunu göstermektedir. Polimerin 1277 cm^{-1} ve 1241 cm^{-1} 'deki pikleri %5 kil oranında 1277 cm^{-1} ve 1239 cm^{-1} 'de, %8 kil oranında ise biraz daha düşük şiddette 1272 cm^{-1} ve 1237 cm^{-1} 'de görülmüştür. Yine PEO'nun 1464 cm^{-1} 'deki piki %5 kil oranında aynı frekansta %8 kil ilavesinde ise 1460 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bütün bunlar PEO'nun %5 ve %8 kil oranında heliks yapısının gauche konformasyonunu koruyarak kil ile etkileştiğini göstermektedir.



Şekil 4.14. 2,0 CEC'lik PEO/OMMT nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumu.

2,0 CEC'lik OMMT'ler ile elde edilen nanokompozitlerin FTIR spektrumu incelendiğinde polimerin 2750 cm^{-1} ve 3000 cm^{-1} arasındaki geniş pikinin şiddet ve şekil bakımından bir miktar değişikliğe uğradığı Şekil 4.14'de görülmektedir.

OMMT'nin yapısal ve simetrik OH gerilim piklerine ait yarılmanın kaybolması ve şiddetinin de oldukça düşmesi PEO'nun simetrik OH gruplarıyla etkileştiğini göstermektedir. PEO'nun 841 cm^{-1} ve 947 cm^{-1} 'deki pikleri %5 ve %8 kil oranlarında yine aynı bölgede kalmış, %2 kil oranında ise 841 cm^{-1} ve 956 cm^{-1} 'de görülmüştür. Yine PEO'nun 1342 cm^{-1} 'deki piki %2 kil oranında 1340 cm^{-1} 'de, %5 kil oranında 1342 cm^{-1} ve %8 kil oranında ise 1339 cm^{-1} 'de görülmüştür. Bu titreşim bandının frekansındaki küçük değişimler PEO'nun kil tabakaları arasına girerek etkileştiğini göstermektedir. Yine PEO'nun 1464 cm^{-1} 'deki titreşim bandı %2 kil oranında 1461 cm^{-1}

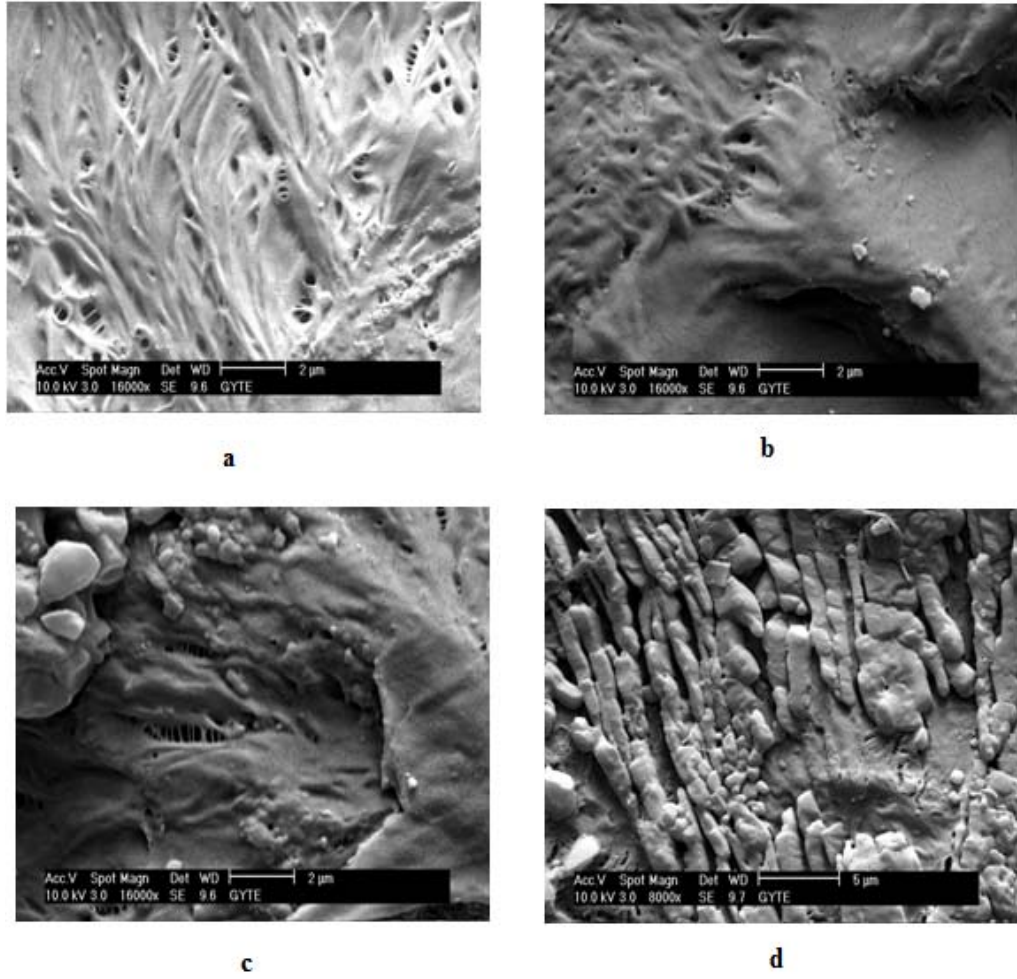
¹'de, %5 kil oranında 1462 cm⁻¹'de ve %8 kil oranında 1453 cm⁻¹'de görülmüştür. Bu değişimler PEO'in organokil ile etkileştiği düşüncesini desteklemektedir. PEO'nun 1277 cm⁻¹ ve 1240 cm⁻¹'deki burkulma titreşimleri %2 kil oranında 1240 cm⁻¹ ve 1275 cm⁻¹'de, %5 kil oranında 1240 cm⁻¹ ve 1276 cm⁻¹'de, %8 kil oranında ise 1236 cm⁻¹ ve 1273 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bütün bu gözlemlere dayanarak PEO'nun gauche konformasyonundaki kristal heliks yapısını koruduğu ve %8 kil oranında ise şeklinde çok hafif bir deformasyonun olduğunu söylemek mümkündür.

4.2.3. PEO/OMMT Nanokompozitlerin SEM Analizi

0,5; 1,0; 1,5 ve 2,0 CEC'lik PEO/OMMT (%92 oranında PEO içeren) nanokompozit örneklerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.15'de verilmiştir.

0,5 CEC'lik PEO/OMMT nanokompozit örneğin SEM görüntüsünde heliksiyal yapıdaki deformasyonlar açık bir şekilde görülmektedir. Termal analiz sonuçlarından (Çizelge 4.4) ortaya çıkan kristalinite azalması da bu topografik görüntü ile örtüşmektedir. Gerilimli heliks yapılar % uzama (Şekil 4.18) değerlerinde de saf PEO'ye göre daha düşük değerler taşıması çekme durumunda yüklü grupların karşı karşıya gelmesi durumuyla ilişkilendirilebilir. Yani oluşan kompozit yapının PEO'in konformasyonel kararsızlığına paralel mekanik özellikler sergilediği söylenebilir.

1,0 CEC'lik PEO/OMMT nanokompozit örneğinin SEM görüntüsünde interkale ve eksfoliye yapının heterojen bir şekilde topografyaya yansıdığı Şekil 4.15'de görülmektedir. Çok sıkı istiflenmiş heliksiyal gauche yapılanmalar ve özellikle eksfoliye olmuş kil tabakalarının etrafındaki oksi gruplar ve CTA⁺ iyonları arasındaki iyon-dipol etkileşimleri kristallenme oranında azalmaya yol açmaktadır. PEO birimlerinin bazal bölgede stabil interkalasyonu bir bütün olarak kompozit matrisin çekme dayanımında anormal bir artmaya yol açmakta ve böylece daha kompakt bir yapı ortaya çıkmaktadır. % uzamadaki (Şekil 4.18) kısmi azalmanın sert ve kompakt yapının bir sonucu olarak ortaya çıktığı düşünülmektedir.



Şekil 4.15. PEO ve farklı OMMT örneklerini içeren nanokompozitlerin SEM görüntüleri.

*a) 0,5 CEC'lik PEO/OMMT nanokompozit b) 1,0 CEC'lik PEO/OMMT nanokompozit c) 1,5 CEC'lik PEO/OMMT nanokompozit d) 2,0 CEC'lik PEO/OMMT nanokompozit.

1,5 CEC'lik PEO/OMMT nanokompozit örneğinin SEM görüntüsü 1,0 CEC'lik örneğe topografik benzerlikler göstermektedir. Yine bu görüntüden taktoidal yapılanmaların ortaya çıktığı da görülmektedir. Termal davranışta (Çizelge 4.4) meydana gelen değişimler kompozit matrikste birbirleriyle etkileşmiş bağlı CTA^+ iyonlarının harekete geçirmesiyle ayrı bir faz olarak ortaya çıkmış kristalin polimer kitleleriyle ilişkilendirilebilir. Bu yapılanmaların mekanik özelliklerdeki (özellikle % uzamadaki) (Şekil 4.18) azalmadan da sorumlu olduğu söylenebilir. Matrikste ortaya çıkan kristal

agregatlar muhtemelen yüksek termal hareketlilik halinde bile kohezif kuvvetlerin etkinlik kazanmasına yol açmaktadır.

2,0 CEC'lik PEO/OMMT nanokompozit örneğinin SEM görüntüsü incelendiğinde, parafinik çift tabaka yapılanmış CTA⁺ iyonlarını içeren kil tabakalarının (eksfoliye yapı) SEM görüntüsünde ortaya çıkan belirgin ardışık yapılanmaların sorumlusu olduğu, pseudo üçlü tabaka şeklinde yapılanmış CTA⁺ iyonları içeren eksfoliye tabakaların ise bu yapıların karşılıklı etkileşimini sağladığı, böylece mekanik analiz sonuçlarından çıkan % uzamadaki olumlu değişimin bu nispeten homojen etkileşimlerden kaynaklandığı da söylenebilmektedir. Ancak söz konusu görüntüde ortaya çıkan heterojen eksfoliasyon esaslı faz ayrılması çekme dayanımındaki azalmanın muhtemel sorumlusudur.

4.2.4. PEO/OMMT Nanokompozit Örneklerinin Termal Özelliklerinin CEC ve Kil Oranlarıyla Değişimi (DSC Analizi)

Kil yüzey modifikasyonunun ve ağırlıkça kil oranının nanokompozit örneklerin termal özellikleri üzerine etkisini incelemek için PEO ve PEO/OMMT nanokompozitlerin DSC analizleri yapılmıştır. Elde edilen termal özellikler Çizelge 4.4'de verilmiştir. Bu çalışmada DSC analizi sonucu elde edilen verilerden erime sıcaklığı (T_m), erime entalpisi (ΔH_m), kristallenme oranı (χ) ve kristalizasyon sıcaklığı, (T_c) hesaplanmıştır. Polimer ve polimer/kil nanokompozitlerinin kristallenme oranı (χ) deneysel olarak elde edilen erime entalpileri (ΔH_m) verileri ve eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır (Sikdar *et al* 2007).

$$\% \text{ kristallik} = 100 \times (\Delta H_m) / (\Delta H_{m0}) \quad (4.1)$$

Her bir örnek için kristallenme oranı; örneğin entalpisinin, içerdiği polimerin %100 kristalin referans örneğinin entalpisine (ΔH_{m0}), bölünmesiyle hesaplanabilen bir değerdir. PEO'in %100 kristalin olan referans halinin entalpisi literatürden $231,7 \text{ J g}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Queiroz *et al* 2001). Kristalizasyon, bir polimerin yapısının ve

morfolojisinin belirlenmesinde önemli rol oynayan bir faz geçişidir. Polimerlerde kristal yapı ve morfoloji, bu malzemelerden üretilen son ürünün fiziksel özelliklerini belirlediğinden kristal yapının doğası ve kristallenme mekanizmasının bilinmesi, istenilen özelliklerde ürün elde edilmesi için son derece önemlidir. Polimerlerin çekirdeklenme ve kristal büyümesi esnasında meydana gelen ısı ve enerji değişimlerinden dolayı DSC analizi kristallenme prosesi hakkında bilgi verebilmektedir. İnorganik bir yüzeyde polimerin kristalizasyon davranışı pek çok çalışmanın odak noktası olmuştur. Genellikle inorganik yüzeylerin bir çekirdeklenme veya epitaksiyel etki ürettiği düşünülmektedir. Polimerlerin mekanik ve termal özellikleri bu mekanizma ile geliştirilebilmektedir (Strawhecker and Manias 2003).

Çizelge 4.4. Saf PEO ve PEO/OMMT örnekleri için DSC analizlerinden elde edilen sonuçlar

Örnek	T _m (°C)	ΔH _m (J g ⁻¹)	χ (%)	T _c (°C)
Saf PEO	66,72	101,65	43,87	171,56
0,5 CEC OMMT				
%2 kil	69,89	146,74	63,33	141,83
%5 kil	68,78	144,08	62,18	137,33
%8 kil	69,19	143,63	61,98	132,41
1,0 CEC OMMT				
%2 kil	68,79	138,43	57,75	131,22
%5 kil	72,10	139,82	60,35	133,13
%8 kil	67,44	130,76	56,44	130,08
1,5 CEC OMMT				
%2 kil	72,61	153,86	66,40	132,42
%5 kil	68,56	129,03	55,69	130,03
%8 kil	72,69	132,70	57,27	136,39
2,0 CEC OMMT				
%2 kil	69,94	151,54	65,40	134,96
%5 kil	70,52	138,85	59,93	131,28
%8 kil	70,13	122,13	52,71	133,98

*erime sıcaklığı (T_m), erime entalpisi (ΔH_m), kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ve kristallenme oranı (χ).

Çizelge 4.4'deki sonuçlardan; farklı CEC oranlarına sahip organokil kullanılarak hazırlanmış PEO/OMMT örneklerine ait T_m , ΔH_m ve χ değerleri, saf PEO'ya ait değerlerle karşılaştırıldığında belirgin bir artış olduğu görülmektedir. Ayrıca T_m değerinin artması, katı faz kararlılığı açısından kil ilavesinin olumlu katkı sağladığını göstermektedir. Örneklerin T_c değerleri soğuma davranışlarının incelenmesinden belirlenebilmektedir. Kristalizasyon sıcaklıklarının tüm örneklerde saf PEO'ya göre düşmüş olması, dispersiyon ortamındaki kil taneciklerinin kristallenmeye karşı bariyer oluşturduğu, farklı kil oranlarında farklı olmak kaydıyla sıvı faz kararlılığında nispi artışlara yol açtığına işaret etmektedir. PEO matriksinin azalan zincir hareketinin bir sonucu olarak kristalizasyonu başlatmak için daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç doğmaktadır (Loyens *et al* 2005a). T_c değerlerinde gözlenen azalmaya karşılık soğutmaya daha fazla ihtiyaç duyulduğu için yüksek kil yüklenmesinde kristalizasyon gecikmektedir. PEO ve diğer birçok polimerik nanokompozitler için kil ilavesinin T_c üzerindeki etkisine yönelik benzer sonuçlar rapor edilmiştir. (Strawhecker and Manias 2003, Fornes and Paul 2003). Saf PEO ve PEO/OMMT örnekleri için gözlenen bu değişimler; inorganik katkıların polimer matriksi ile etkileşimi sonucunda, örneklerin termal iletkenliklerinde meydana gelen değişimlerden daha çok kristallenme davranışında meydana gelen değişimlerle ilişkilidir.

0,5 CEC oranlarındaki örnekler incelendiğinde; %2 kil içeren örneğin T_m , ΔH_m ve χ değerlerinin saf polimere göre arttığı, buna karşılık kristallenme sıcaklığının (T_c) ise azaldığı görülmektedir. Buna göre, T_m değerindeki artmanın, kil taneciklerinin çekirdeklenme etkisinin sonucu olarak katı faz kararlılığının artışına yol açtığı buna karşılık bu bileşimde kil taneciklerin varlığının dispersiyonda düzensizlik artışına yol açarak böylece sistemin entropisinde meydana gelen artışın T_c değerinde azalmaya sebep olduğu söylenebilir. Diğer yandan %5 kil içeren örneğin T_m , ΔH_m ve χ değerlerinin saf PEO'e göre arttığı, %2 kil içeren örneğe göre ise azaldığı belirlenmiştir. Bu durum artan kil içeriğiyle hem çekirdeklenme etkisinin hem de entropik faktörün pozitif yönde değiştiğini gösterir. %8 kil içeren örnekte ise T_m kısmen artmakta (%2 kil oranına yaklaşılmakta) fakat ΔH_m ve χ değerleri kısmen azalmakta T_c değerinde belirgin bir düşüş meydana gelmektedir. T_m değerinin nispi olarak artmasına karşılık T_c

değerinin kısmen azalması; artan kil oranıyla agregasyona elverişli yönelimlerin arttığını ve azalan düzensizliğe bağlı olarak sıvı hal kararlılığının azaldığını ve amorf katı faz geçiş eğiliminin baskın olduğunu gösterir. Farklı yüzdelerde kil içeren örneklerde; artan kil yüzdesi ile, saf polimere göre yüksek olmakla birlikte hem kristallenme oranları (χ) hem de ΔH_m değerleri azalmaktadır. 0,5 CEC oranında hazırlanmış organokil içeren örnekler, yapılarında hem polimerfilik hem de polimerfobik yüzeylere sahip taktoidler bulundurmaktadır. Kil tabakalarını polimerfilik yapacak şekilde bağlanmış CTA^+ iyonlarının hidrofobik kuyrukları, kil tabakaları arasına difüzenmiş polimer birimlerinin hidrokarbon segmentleri ile etkileşirken, tabaka yüzeyindeki negatif yüklü merkezler ya polimerin oksijen gruplarıyla hidrojen bağı yapabilmekte ya da benzer yüklü grupların itme etkileşimini minimum yapacak şekilde polimer birimlerinin heliks konformasyonunu almasını sağlayabilmektedir. Eksfoliasyon sonucu daha serbest hareket etme yeteneği kazanan karşı iyonların, heliks yapıdaki polimer birimlerinin stabilitesini artırıcı rol oynayabilecekleri söylenebilir. Böyle bir stabilite artışı, T_m ve ΔH_m değerinin artmasına yol açabilir. Bu durum, çoğu zaman örneklerin katı-sıvı faz geçiş karakteristiklerinde belirleyici bir rol oynayan koligatif etkinin etkinliğini kısmen azaltabilir. Ayrıca yüzey aktif madde konsantrasyonunun artması ile nanokompozit sentezinde perdeleme etkisinin ortaya çıktığı ve bunun polimerin kristallenme eğiliminde azalmaya yol açtığı rapor edilmektedir (Loyens *et al.* 2005a).

1,0 CEC oranında organokil kullanılarak hazırlanmış örnekler incelendiğinde; saf polimere göre, T_m , ΔH_m ve χ değerinin en fazla %5 kil içeriğine sahip örnekte arttığı, %2 ve %8 kil içeren örneklerde ise %5'lik örneğe göre kısmi azalmanın olduğu görülmüştür. %8'lik örnekte kristallenme oranının en düşük değerde olması, taktoidal yapıların kristallenmeye karşı sterik bariyerler oluşturmasıyla açıklanabilir. Ayrıca hem kil oranının artması hem de tabakaların farklı biçimlerde dispers olmasından kaynaklanan heterojen yapılanma (interkale, eksfoliy ve heterojen taktoid dağılımı) örneğin kristalizasyon sıcaklığının azalmasına yol açabilir. Diğer yandan kritik bir kil yüzdesinden sonra CTA^+ iyonlarının kristallenmeye karşı perdeleme etkisi de söz konusu olabilir (Loyens *et al.* 2005a). %5'lik örnekte T_m , χ ve T_c değerlerinin nispeten

yüksek olması, katı fazın kararlılığına ve kristalizasyon açısından bu oranın optimum olduğuna işaret eder.

1,5 CEC oranında organokil kullanılarak hazırlanmış örneklerde; %2'lik örnekte T_m , ΔH_m ve χ değerleri artmakta, %5'lik örnekte azalmakta, %8'lik örnekte ise tekrar artma eğilimi göstermektedir. %2'lik örnekte eksfoliasyona bağlı olarak, yüksekçe pozitif yüklü dispers tabakaların kristalizasyonda çekirdeklenme etkisine yol açtığı ve dikey ya da yatay konformasyonda kristallenmenin gerçekleştiği söylenebilir. %5'lik örnekte ise interkale, eksfoliye ve taktoid yapılar birlikte mevcut olduğundan kristallenme oranında (X) %2'lik örneğe göre gözlenen düşüş beklenen bir sonuçtur. %8'lik örnekte T_c değerindeki artış χ değerindeki artışa paralel olup düzenli yapı oluşumuna işaret eder.

2,0 CEC oranında organokil kullanılarak hazırlanan örneklerin tümünde eksfoliye dağılımının baskın olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.8). Eksfoliasyon esnasında, organokil taneciklerinin yüksekçe pozitif yük kazanmasına yol açan CTA^+ iyonlarının tabakalardan ayrılarak polimer zincirlerinin hidrofilik segmentleriyle etkileşmek suretiyle, kil tabakalarının çekirdeklenme üzerindeki olumlu etkisini azaltarak amorf yapılanmalara yol açtığı ve böylece kristallenme oranında (χ) düşüslere sebep olduğu söylenebilir. Bu durum, özellikle %8'lik örnekte belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Örneklerin tümüne ait T_m değerlerinin artan kil oranıyla hemen hemen değişmemesi, taneciklerin sadece eksfoliasyonla dağılımına dayandırılabilir. Artan kil oranıyla T_m değerlerinin değişmemesine karşılık, ΔH_m değerlerinin belirgin şekilde azalması, aşırı miktardaki CTA^+ iyonlarının, katı faz oluşumunu sağlayan kohezif ve adezif etkileşimlerin baskınlığındaki belirleyici rolüyle açıklanabilir.

4.2.5. PEO/OMMT Nanokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin CEC ve Kil Oranlarıyla Değişimi

Kil yüzey modifikasyonunun ve kil yüzdesinin nanokompozit örneklerin mekanik özellikleri üzerine etkisini gözlemlemek için saf PEO ve hazırlanan OMMT/PEO örneklerine çekme dayanımı, akma dayanımı ve uzama testleri uygulanmış ve tüm

örnekler için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5’de verilmiştir. Ayrıca, çekme dayanımı, akma dayanımı ve uzama’nın OMMT yüzdesi ile değişimi sırasıyla Şekil 4.16; Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de grafiksel olarak gösterilmiştir.

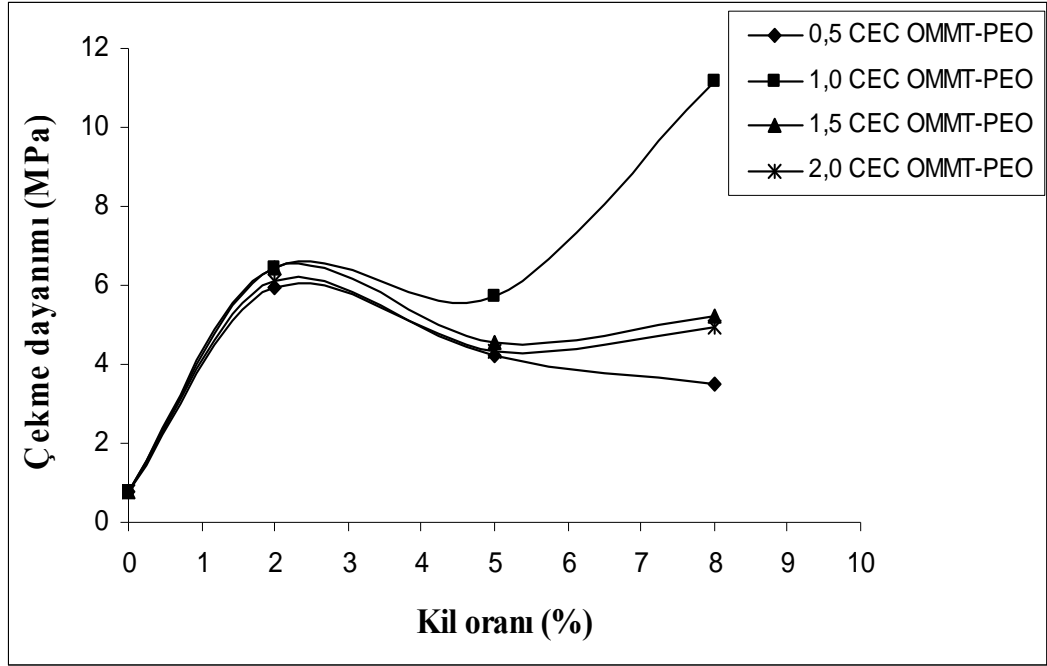
Çizelge 4.5. Saf PEO ve PEO/OMMT nanokompozit örneklerinin bazı mekanik özelliklerinin CEC ve kil oranıyla değişimine ait sonuçlar.

Örnek	Çekme dayanımı (MPa)	Akma dayanımı (MPa)	Uzama %
Saf PEO	0,781	0,547	54,64
0,5 CEC OMMT			
%2 kil	5,949	3,545	123,524
%5 kil	4,207	3,485	395
%8 kil	3,486	2,103	36,73
1,0 CEC OMMT			
%2 kil	6,456	3,4	169,21
%5 kil	5,703	3,2	398,047
%8 kil	9,062	7,73	258,879
1,5 CEC OMMT			
%2 kil	6,430	4,687	390
%5kil	4,567	4,203	572,94
%8 kil	5,228	4,567	273,916
2,0 CEC OMMT			
%2 kil	6,129	4,807	355,319
%5 kil	4,326	3,305	426,672
%8 kil	4,928	4,206	402,562

Çizelge 4.5'den, örneklerin çoğunun artan OMMT içeriğiyle çekme, akma dayanımı ve % uzama değerlerinin saf PEO'e ait değerlere göre arttığı görülmektedir. Her CEC oranına ait örnekler kendi aralarında karşılaştırıldığında kritik bir kil yüzdesi değerinin (yaklaşık %2) üzerine çıkıldığında çekme dayanımında bir azalma görülmektedir. Bu azalma yüksek kil içeriğinde (>%5) kil tabakalarının kısmen eksfoliye olduğunu ve yığın oluşturduğunu göstermektedir (Pavlidou and Papaspyrides 2008; Tjong 2006).

Bir polimerik materyalin mekanik özellikleri (çekme dayanımı, akma dayanımı, % uzama gibi) tabakalı silikat ile oluşturulmuş nanokompozitlerle karşılaştırıldığında dikkat çekici değişmelerin olduğu bilinmektedir. Şekil 4.16'dan görüldüğü gibi, örneklerin çekme dayanımı artan organokil içeriğiyle belirgin bir şekilde artmakta ve kritik bir OMMT miktarında maksimum değere ulaşmakta ve bu değer üzerinde bütün örneklerin çekme dayanımlarında azalma eğilimi gözlenmektedir. Bu davranışın, inorganik katkının yüksek oranlarının gevrekliğe yol açmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir (Mai and Yu 2006).

İnterkale ve eksfoliye dağılımlar polimer matriksi ve kil tabakaları arasındaki etkileşimin hem etkinliğini hem de oluşan agregatların hacimsel ya da geometrik özelliklerini belirgin şekilde etkilediğinden; mekanik özellikler, polimer matriksinde kil taneciklerinin dispersiyon karakteristiklerine önemli ölçüde bağlıdır. Dispersiyon karakteristiklerinin mekanik özelliklere olan etkisi saf polimer referans alınarak incelenmiştir. Genellikle, kararlı bir dispersiyonun sorumlusunun, polar polimer birimleriyle (PEO) tabakaların bazal boşluklarda silikat tabakalarının oksijen gruplarının etkileşimi olduğu kabul edilmektedir. Ayrıca hem eksfoliye dağılımı hem de ilave iyonik etkileşimlerin değişimi daha da belirginleştiği rapor edilmektedir (Alexandre and Dubois 2000).



Şekil 4.16. Saf PEO ve farklı CEC oranlarındaki PEO/OMMT nanokompozit örneklerinin çekme dayanımı üzerine kil oranının etkisi.

Şekil 4.16'da görüldüğü gibi farklı OMMT oranlarıyla elde edilen örneklerin çekme dayanımında saf PEO'ya göre belirgin bir artış meydana gelmektedir. 0,5; 1,5 ve 2,0 CEC oranlarında organokil kullanılarak hazırlanmış örneklerde çekme dayanımı, %2'lik örnekte maksimum bir değere ulaşmakta ve daha yüksek OMMT içeriğinde azalmaktadır. Çekme dayanımı, 1,0 CEC'in %2'lik örneğinde artmakta, %5'lik örneğinde azalmakta ve %8'lik örneğinde ise maksimum bir değere ulaşmaktadır.

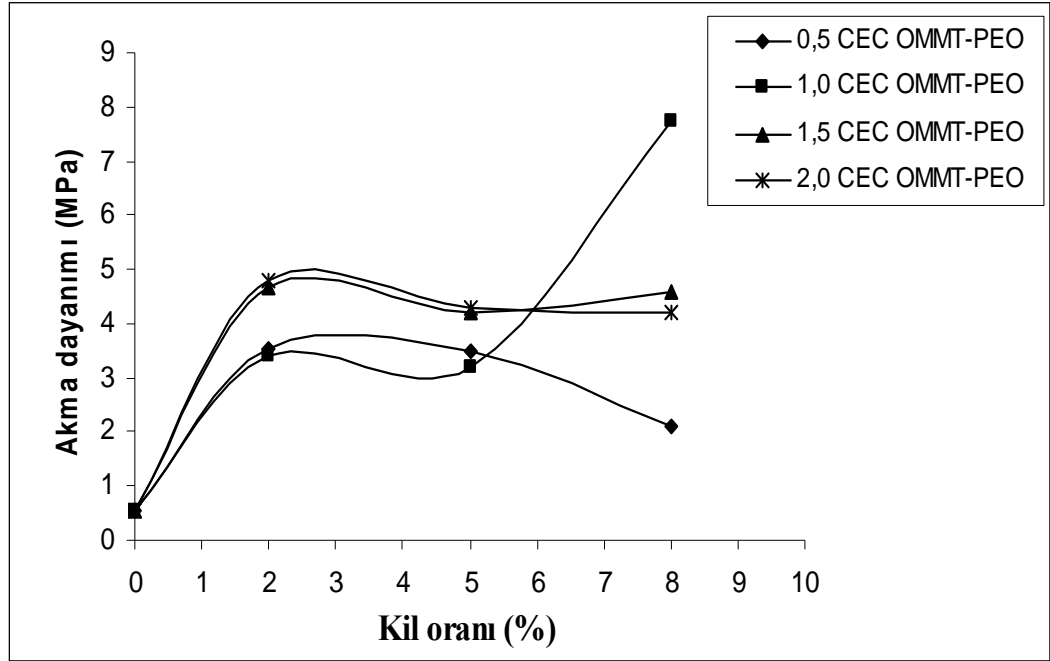
XRD difraktogramından da (Şekil 4.5) tamamen eksfoliye bir yapıda olduğu görülen 0,5 CEC'lik örneklerde çekme dayanımının kil oranına bağımlılığı beklenildiği gibi son derece yüksek olup, tüm kil yüzdeleri için ölçülen değerler saf PEO'e göre daha yüksektir.

1,0 CEC oranında hazırlanan örneklerde, çekme dayanımı değerleri %5 kil oranında bir minimumdan geçmekte ve %8 kil oranında maksimum değere ulaşmaktadır. Çekme

dayanımındaki artma, polimer birimlerinin kil tabakalarının bazal boşluklarında interkale olmasıyla (Şekil 4.6) meydana gelen rijit yapılanmayla açıklanabilir. %5 kil oranında eksfoliye dağılımının (Şekil 4.6) ağırlık kazanmasına karşılık çekme dayanımındaki düşme adeta rijit yapının kısmen bozulması sonucunu akla getirmektedir. %8 kil içeriğinde; artan kil taneciklerinin sayısına paralel olarak, katı hal kararlılığında (Çizelge 4.4) gözlenen azalmanın da işaret ettiği gibi, ilave tanecikler, köprülleme etkisi yaparak, çatlak ve boşlukların oluşmasını önlemekte ve böylece çekme dayanımında büyük bir artmaya yol açmaktadır.

1,5 CEC oranında hazırlanan örneklerde; %5 kil içeriğinde kristallenme oranındaki azalmaya (Çizelge 4.4) paralel olarak çekme dayanımı azalmaktadır. Bu durum taktoid veya taktoid parçalarının etrafını çevreleyen polimer birimlerinin organizasyonu ile ilişkilendirilebilir. Özellikle sözkonusu kil oranında, diğer kil oranlarına kıyasla %uzama değerlerinde gözlenen anormal artmaya karşılık çekme dayanımının en düşük değerde oluşu muhtemelen dikey bir dizilime işaret etmektedir. Çünkü heliks yapılı dikey dizilimler, çekme kuvveti uygulanması durumunda muhtemelen heliks merkezinde yoğunlaşmış benzer yüklü grupların karşı karşıya gelmesi ve böylece elektrostatik itmelerin çekme dayanımına olumsuz etkisi ağırlık kazanmış olabilmektedir. %8 kil oranında taktoid ve eksfoliye olmuş kil tabakalarındaki polimer kristallerinin yönelimi muhtemelen yatay dikey karışımı şeklinde olup, bu durum çekme dayanımı değerlerinde yükselmeye yol açmıştır.

2,0 CEC oranında hazırlanan örneklerde; artan kil yüzdesi ile çekme dayanımının azaldığı buna karşılık uzamanın ise arttığı görülmüştür. Buna göre tamamen eksfoliye dağılımlarının (Şekil 4.8) söz konusu olduğu her üç kil oranında da pozitif yüklü (+35mV) kil tabakalarının polimer birimlerinin oksijen gruplarıyla elektrostatik etkileşimlerinin mekanik özelliklere pozitif katkısından söz edilebilir. Ancak bu katkı, %2'nin üzerindeki kil yüzdelерinde özellikle çekme dayanımı açısından kil taneciklerinin sayısının artmasından kaynaklanan gevrekleşme durumunun negatif etkisiyle azalmaktadır.



Şekil 4.17. Saf PEO ve farklı CEC oranlarındaki PEO/OMMT nanokompozit örneklerinin akma dayanımı üzerine kil oranının etkisi.

Şekil 4.17'den; çeşitli CEC oranları için hazırlanmış tüm PEO/OMMT örneklerinin akma dayanımlarının saf polimerinkinden daha yüksek olduğu görülebilir. Yine bu şekilden görülebildiği gibi; 0,5; 1,5 ve 2,0 CEC oranlarında organokil kullanılarak hazırlanmış örneklerde, akma dayanımı %2 kil içeriğine kadar maksimum bir değere ulaştıktan sonra daha yüksek kil içeriklerinde azalma eğilimi göstermektedir. 1,0 CEC'lik OMMT örneğinde ise akma dayanımı %2 kil içeriğine kadar artmakta, %5 kil içeriğinde azalmakta ve %8 kil içeriğinde maksimum bir değere ulaşmaktadır.

0,5 CEC oranında hazırlanan örneklerde; tüm kil oranları için negatif yüklü kil tabakalarının polimer matrikste eksfoliasyonla dağıldığı (Şekil 4.5) gözlenmiştir. Çekme dayanım değerlerinin kil oranına son derece yüksek bağımlılığından da beklenildiği gibi; polimer birimlerinin, eksfoliye negatif yüklü ve bağlı hidrokarbon uçları bulk faza yönelmiş CTA⁺ iyonları içeren kil tabakalarına yönelimi metil grupları yönünde zig-zag formunda ve/veya heliks formunda olabilir. Düşük kil oranlarında muhtemelen helikslerin tabakalar arasındaki dizilimi dikey olup, böyle bir yapılanma

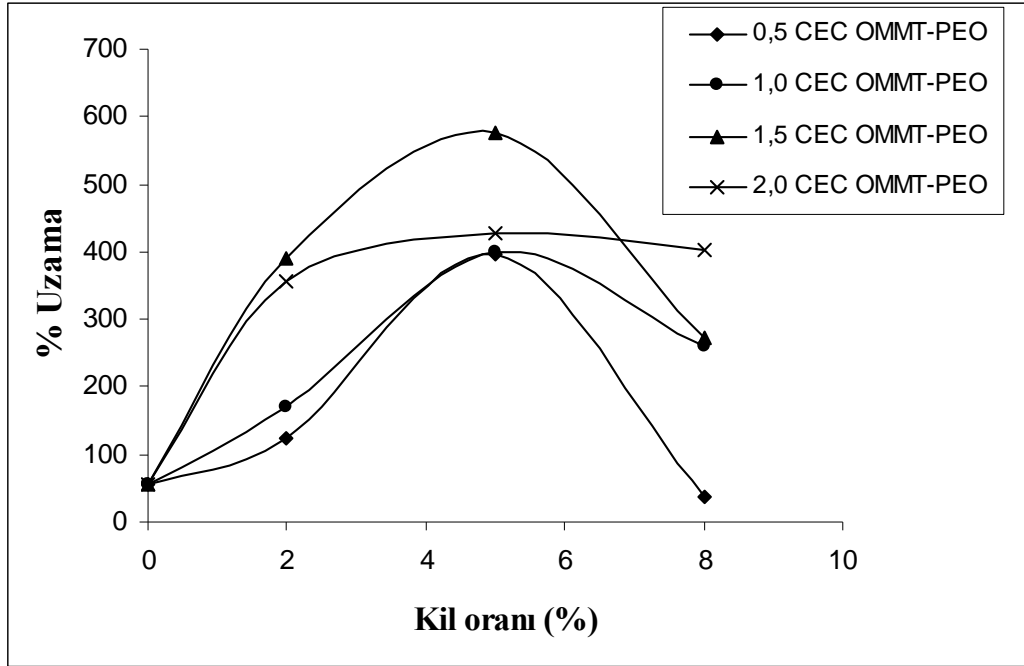
malzemeye hem çekme, hem akma hem de % uzama açısından avantajlar sağlar. Artan kil oranıyla dizilim yataya doğru yöneldikçe mekanik özelliklerde negatif yöndeki değişim beklenen bir sonuçtur.

1,0 CEC oranında hazırlanan örneklerde, akma dayanımı değerleri %5 kil oranında bir minimumdan geçmekte ve %8 kil oranında maksimum değere ulaşmaktadır. Akma dayanımındaki artma, polimer birimlerinin eksfoliye olmak yerine, kil tabakalarının bazal boşluklarında interkale olması (Şekil 4.6) bazal boşluklarda polimer birimlerinin oksi gruplarıyla pozitif yük kazanmış tabaka yüzeyi arasındaki nispeten kuvvetli elektrostatik çekimi ve bağlı CTA⁺ iyonlarının hidrofob kuyuklarıyla polimer birimlerinin metilen segmentleri arasındaki etkileşimleri işaret eder. Buna göre oluşmuş taktoidal parçalar ve polimer birimleri arasındaki benzeri etkileşmelerin akma dayanımı açısından avantaj oluşturacağı söylenebilir. %5 kil oranında taktoidal dağılımın (Şekil 4.6) ağırlık kazanmasıyla ortaya çıkan akma dayanımındaki düşme, kısmi kararlılık azalmasıyla açıklanabilir. %8 kil içeriğinde; artan kil taneciklerinin sayısına paralel olarak, katı hal kararlılığında (Çizelge 4.4) gözlenen azalmadan da anlaşılacağı gibi, ilave taneciklerin polimer birimlerinin interkale olmaya yönlendirmesiyle ve böylece ortaya çıkan köprüleme etkisinin çatlak ve boşlukların oluşmasını engellemesiyle, akma dayanımında belirgin artışlara yol açmaktadır.

1,5 CEC oranında hazırlanan örneklerde; %5 kil içeriğinde kristallenme oranındaki azalmaya (Çizelge 4.4) paralel olarak akma dayanımı azalmaktadır. Bu durum taktoid veya taktoid parçalarının etrafını çevreleyen polimer birimlerinin organizasyonu ile ilişkilendirilebilir. Özellikle sözkonusu kil oranında, diğer kil oranlarına kıyasla %uzama oranlarında gözlenen yüksek artışa karşılık akma dayanımının daha düşük değerde oluşu muhtemelen dikey bir dizilime işaret eder. Çünkü heliks yapıları dikey dizilimler, akma kuvveti uygulanması durumunda muhtemelen heliks merkezinde yoğunlaşmış benzer yüklü grupların karşı karşıya gelmesi ve böylece elektrostatik itmelerin çekme dayanımına olumsuz etkisi ağırlık kazanmış olabilmektedir. Bu kil oranında kuvvet uygulandığında ortaya çıkan elektrostatik itmeler, yapıda dönüşümsüz yeni konformasyonlara yol açarak elastikiyet kaybına sebep olabilir. %8 kil oranında

taktoid ve eksfoliyeye olmuş kil tabakalarındaki polimer kristallerinin yönelimi muhtemelen yatay dikey karışımı şeklinde olup, bu durum akma dayanımı değerlerinde artışa yol açabilir.

2,0 CEC oranında hazırlanan örneklerde; artan kil yüzdesi ile akma dayanımının azaldığı buna karşılık uzamanın ise sabit kaldığı görülmüştür. Buna göre tamamen eksfoliyeye dağılımların (Şekil 4.8) söz konusu olduğu her üç kil oranında da pozitif yüklü (+35mV) kil tabakalarının polimer birimlerinin oksijen gruplarıyla elektrostatik etkileşimlerinin mekanik özelliklere pozitif katkısından söz edilebilir. Ancak bu katkı, %2'nin üzerindeki kil yüzdesinde özellikle akma dayanımı açısından kil taneciklerinin sayısının artması sonucu kuvvet altında benzer yüklerin karşı karşıya gelmesi yapıda ve elastikiyet kaybına yol açacak yeni yönelimlere sebep olabilir.



Şekil 4.18. Saf PEO ve farklı CEC oranlarındaki PEO/OMMT nanokompozit örneklerinin uzama değerleri üzerine kil oranının etkisi.

Şekil 4.18'de PEO/OMMT örneklerinde artan kil yüzdesiyle uzamanın değişimi grafik edilmiştir. 0,5 CEC oranında organokil kullanılarak hazırlanmış örneklerde; uzama %5

kil içeriğinde maksimum bir değere ulaştıktan sonra %8 kil oranında saf PEO'e göre daha düşük bir değere ulaşmaktadır. 1,0 CEC'lik örneklerde artan kil yüzdesiyle %5'e kadar sarp bir artış daha sonra azalma eğilimi göstermektedir. 1,5 CEC'lik örneklerde artan kil yüzdesiyle %5'e kadar sarp bir artış daha sonra azalma eğilimi görülmektedir. 2,0 CEC'lik örneklerde ise artan kil yüzdesiyle %5'e kadar sarp bir artma daha sonra azalma eğilimi gözlenmiştir. Ancak %8'lik kil oranındaki uzama değerlerindeki düşüşler saf polimere ait değerlerin aşağısında değildir.

0,5 CEC oranında hazırlanan örneklerde; tüm kil oranları için negatif yüklü kil tabakalarının polimer matrikste eksfoliasyonla dağıldığı (Şekil 4.5) gözlenmiştir. Uzama değerlerinin kil oranına bağımlılığı kritik bir önem taşımaktadır. Çünkü polimer birimleri, eksfoliye negatif yüklü ve bağlı hidrokarbon uçları bulk faza yönelmiş CTA^+ iyonları içeren kil tabakalarına, hidrokarbon segmentleriyle zig-zag şeklinde ve/veya heliks formunda yaklaşabilmektedir. Düşük kil oranlarında muhtemelen helikslerin tabakalar arasındaki dizilimi dikey olup, böyle bir yapılanma malzemeye hem çekme, hem akma hem de uzama açısından avantajlar sağlar. Artan kil oranıyla dizilim dikeyden yataya doğru yöneldikçe, kuvvet altında muhtemelen heliks merkezinde yoğunlaşmış benzer yüklü grupların karşılaşma ihtimalinin artması uzama değerlerinde azalmaya yol açabilir.

1,0 CEC oranında hazırlanan örneklerde; artan kil oranıyla örneklerdeki taktoidal dağılım oranları artmaktadır. Yapıdaki taktoidler hem polimerfilik hem de polimerfobik yüzey özelliklerine sahiptir. Polimerfobik kısımlara bağlı CTAB molekülleri eksfoliasyon esnasında bağlı veya serbest olarak trans heliks yapıdaki polimer birimlerinin stabilitesini arttırabilir. Bu tarz trans heliks yapıdaki stabilize artışı örneğin uzama karakteristiğinde iyileşmeye yol açarken çekme dayanımında azalmaya sebep olabilir. Çünkü taktoidler ile polimer birimleri arasındaki etkileşmelerin bu örneklerde ağırlıklı olarak CTA^+ iyonlarının hidrofobik kuyruk kısımları üzerinden yürüdüğü ve sünek bir yapıya yol açtığı düşünülmektedir.

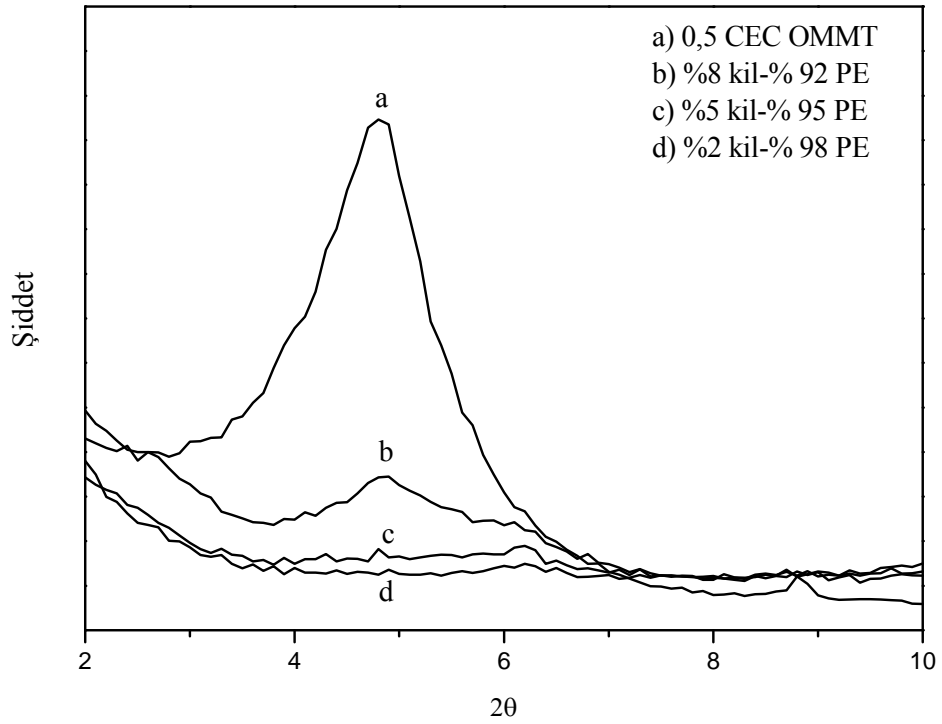
1,5 CEC oranında hazırlanan tüm örneklerde taktoidal dağılım oranının artması uzamayı düşürmektedir. %5'lik kil oranında diğer tüm kil yüzdelere göre gözlenen en yüksek uzama, muhtemelen daha düzenli taktoidal yapıların yoğunluğunun fazlalığıyla açıklanabilir. Eksfoliye olmak yerine homojen taktoidal dağılımın ortaya çıkışı, hem hidrofobik hem de elektrostatik etkileşmelerin etkinliğine işaret eder. Bu durum sünek, daha az elastik fakat uzama potansiyeli yüksek bir malzemenin oluşumuna yol açar. %2 kil oranında parafinik tek tabaka şeklinde adsorplanmış CTA^+ iyonlarını içeren tabakaların eksfoliye dağılımı (Şekil 4.7) polimer birimleriyle tabakalar arasında nispeten kuvvetli etkileşmelerin ortaya çıkması ihtimalini arttırmaktadır. Bu durum, heliks yapıları kristallerin oluşumunda ve böylece uzama değerinde artmaya yol açmaktadır. %5'lik kil oranında, diğer kil oranlarına kıyasla çekme dayanımının en düşük değerde olmasına karşılık uzama değerlerinin en yüksek değerde oluşu muhtemelen dikey bir dizilimin varlığına işaret etmektedir. Çünkü heliks yapıları dikey dizilimler, uzama açısından bir avantaj oluştururken, çekme kuvveti uygulanması durumunda muhtemelen heliks merkezinde yoğunlaşmış benzer yüklü grupların karşı karşıya gelmesi ve böylece elektrostatik itmelerin çekme dayanımına olumsuz etkisi ağırlık kazanmış olabilmektedir. %8 kil oranında taktoid ve eksfoliye olmuş kil tabakalarındaki polimer kristallerinin yönelimi muhtemelen yatay dikey karışımı şeklinde olup, bu durum uzama değerlerinde azalmaya yol açmıştır

2,0 CEC oranında hazırlanan örneklerde; artan kil yüzdesi ile uzamanın arttığı buna karşılık çekme dayanımının azaldığı görülmüştür. Buna göre tamamen eksfoliye dağılımların (Şekil 4.8) söz konusu olduğu her üç kil oranında da pozitif yüklü (+35mV) kil tabakalarının polimer birimlerinin oksijen gruplarıyla elektrostatik etkileşmelerinin mekanik özelliklere pozitif katkısından söz edilebilir. Bu katkı, %2'nin üzerindeki kil yüzdelere uzama açısından çok belirgin bir değişime sebep olmamakta ve muhtemelen sünek bir yapının ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Yüksek kil içeriklerinin genellikle eksfoliye olmamış agregat oranını arttırdığı ve bununla sünek yapıların oluşmasına yol açtığı rapor edilmektedir (Alexandre and Dubois 2000).

4.3. Polietilen/Organokil Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

4.3.1. PE/OMMT Nanokompozitlerin XRD Analizi

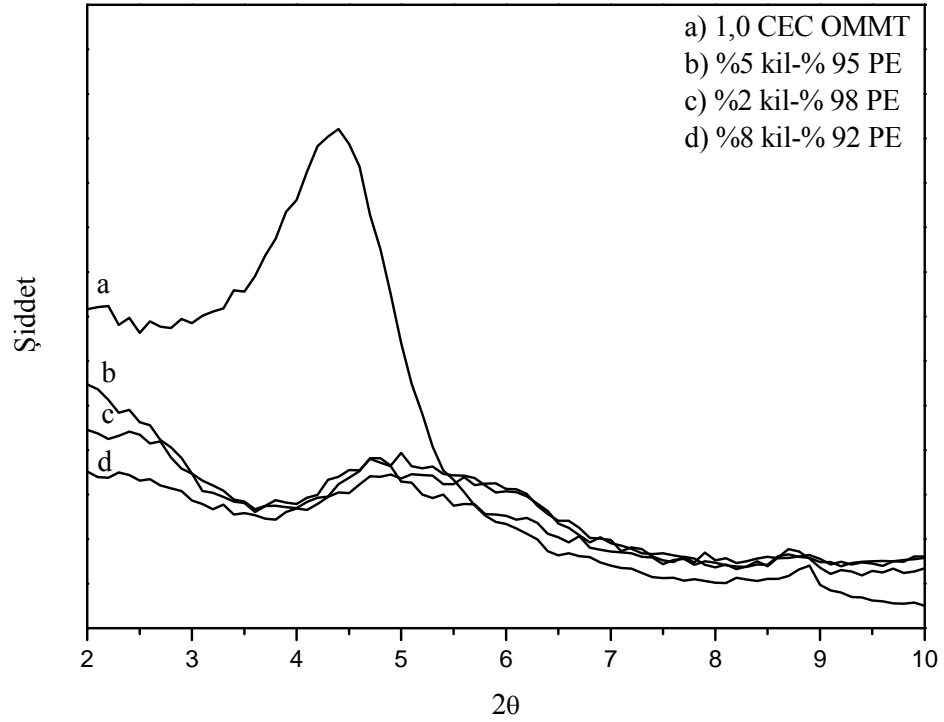
PE/OMMT nanokompozit örneklerinin XRD difraktogramları Şekil 4.19; Şekil 4.20; Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de verilmiştir. PE’e ait ilk pik 0,42 nm’de ikinci pik ise 0,3375 nm’de yer almaktadır. Tüm CTAB oranları için PE ile yapılan etkileşirme sonrasında PE’e ait piklerin aynı yerde fakat daha düşük şiddette görülmesi PE’nin kil ara tabakaları dışında kristallendiğini göstermektedir (Mandalia and Bergaya 2006).



Şekil 4.19. 0,5 CEC’lik PE/OMMT nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı.

0,5 CEC PE/OMMT nanokompozitlerde OMMT'ye ait 1,839 nm'deki d_{001} piki %92 oranında PE ilave edildiğinde hem daha geniş hem de birden fazla fakat çok iyi tanımlanamayan maksimuma sahip bir pik oluşturmuştur. Bu pikin merkezi daha büyük bazal boşluğa sahip olup, pikin şiddeti ise büyük ölçüde azalmıştır. Pikin birden fazla merkeze sahip olması ve bu merkezlerin çok belirgin olmaması nanokompozit konfigürasyonundaki heterojenliği göstermektedir. Pik şiddetinin azalması ve bazal boşluğun artması PE'in yatay çift tabaka düzenlenmesine sahip OMMT tabakaları arasında interkale olduğunun bir göstergesidir. Ancak bazal boşluk mesafesi artmış olsa da pikin bu görünümü OMMT'nin bir kısmının PE matriksle etkileşmeden orijinal haliyle kaldığını göstermektedir (Mandalia and Bergaya 2006).

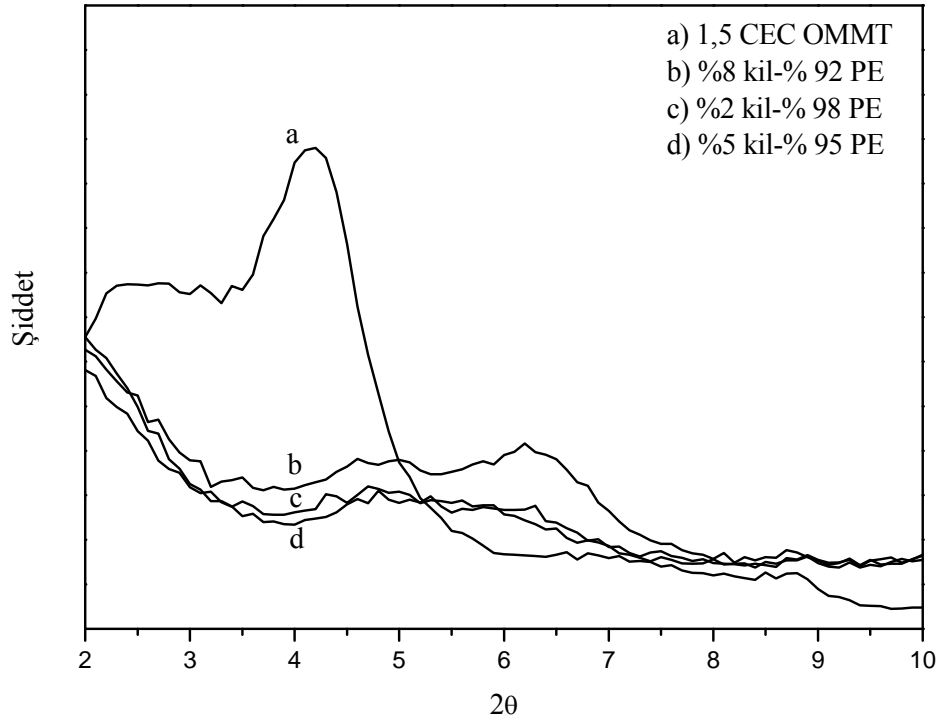
Ayrıca XRD difraktogramından, %95 ve %98 PE oranlı nanokompozitlerde OMMT'e ait herhangi bir pikin görülmemesi PE'in kil tabakaları arasına tamamen girerek bazal boşlukları en az 8 nm değerinde açtığını ve bunun sonucunda OMMT tabakalarının ayrılarak PE matriksi içerisinde dağıldığını göstermektedir (Pavlidou and Papaspyrides 2008). Yani %95 ve %98 PE oranları için silikat tabakalarının PE matriksi içerisinde dağılması sonucu eksfoliye yapıda nanokompozit oluştuğunu yani PE'in kil tabakaları arasına girme kabiliyetinin bir sınırı olduğunu göstermektedir. Bu durum bazal boşluktan çok kil yüzeyinin hidrofobisitesi ile PE'in hidrofobisitesinin termodinamik bir denge halinde olmasından etkilenmektedir (Wang *et al.* 2001)



Şekil 4.20. 1,0 CEC'lik PE/OMMT nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı.

1,0 CEC PE/OMMT nanokompozitlere ait XRD difraktogramı Şekil 4.20. 'de verilmiştir. 1,0 CEC'lik OMMT'ye ait pik 2,0044 nm'de iken nanokompozit örneklerdeki pikler daha büyük 2θ değerlerinde daha düşük şiddette ve daha geniş olarak görülmektedir. %95 oranında PE ile elde edilen nanokompozit örneği 1,839 nm'lik bazal boşluğa sahip keskin bir pik verip diğerlerinden farklılık göstermektedir. Nanokompozitlere ait piklerin daha büyük 2θ değerlerinde yer alması, PE ile karıştırma sonucu OMMT'nin bazal boşluğunda azalma olduğunu göstermektedir. Piklerin şiddetinde gözlenen azalma ise OMMT'nin PE ile etkileştiğini göstermektedir. Pikin geniş olması etkileşim sonucu homojen bir yapının oluşmadığının ve OMMT tabakalarının düzenli bir şekilde yığılmadığının bir göstergesidir. 2θ değerlerinde büyük değerlere kayma, eritme esnasında bağlı olmayan CTAB'ın kil galerisinden uzaklaşmasına atfedilebilir (Paul and Robesan 2008). Ayrıca pseudo üçlü tabaka

yapılanmasındaki 1,0 CEC'lik nanokompozit örneklerin oluşumunun son aşamasında dispers olmuş taktoidlerden PE difüzyonu esnasında üçlü tabaka yapılanmasının bir sonucu olarak PE difüzyonunun sterik engel ile karşılaşmış olabileceği düşünülebilir.



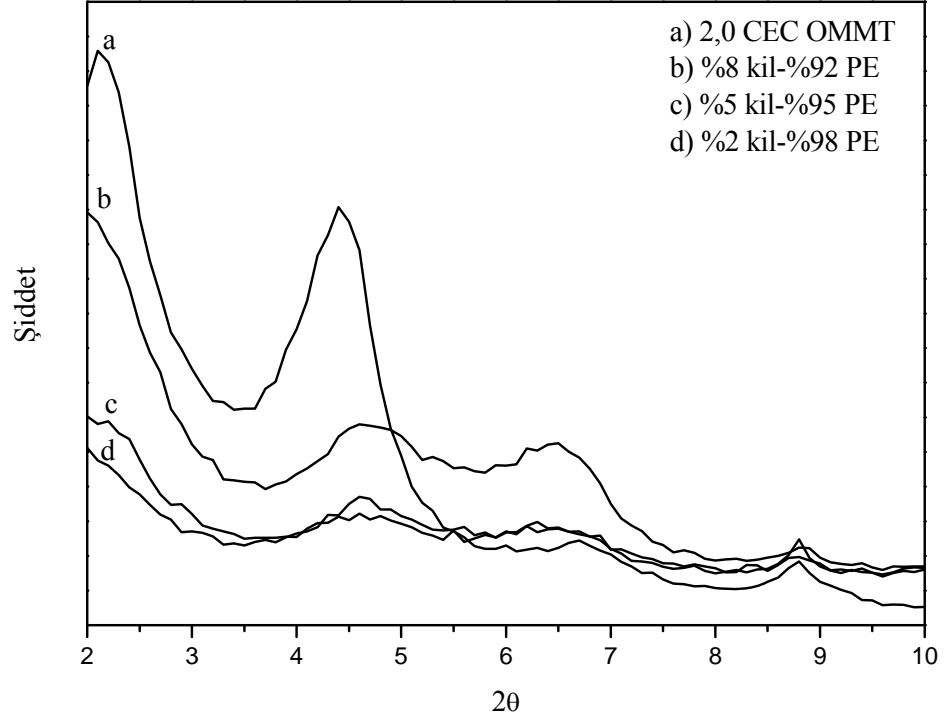
Şekil 4.21. 1,5 CEC'lik PE/OMMT nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı.

1,5 CEC PE/OMMT nanokompozitlere ait XRD difraktogramı Şekil 4.21'de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi her üç PE oranı için 2θ değeri OMMT örneğine göre daha büyük değerlere kaymıştır. 2θ değerindeki artma tabakalar arası mesafenin azaldığını göstermektedir. Ancak bu azalma d-bazal boşluğunu OMMT'ye göre daha küçük değerlere düşürmekle birlikte bu değer ham kile ait bazal boşluk değerinden (1,262 nm) daha büyüktür.

Organokil örneğine ait olan 2,148 nm'deki pikin PE ilavesinden sonra gözlenmemesi PE zincirlerinin eksfoliye olmuş kil tabakaları arasına yerleştiğini göstermektedir. Ancak yüksek 2θ değerlerinde görülen pikler tam bir eksfoliasyonun gerçekleşmediğini göstermektedir.

Organokil partikülleri yaklaşık 8 µm boyutunda olduğu zaman taktoid agregatlarından veya tabaka yığınlarından oluşmaktadır. Eritme ve karıştırma esnasında uygulanan stres (yük/birim alan) agregatları ve yığınları daha küçük birimlere ayırmaktadır. Ancak uygulanan mekanik güç ile kil partiküllerin dispers olmasının bir sınırı vardır. PE ile OMMT'nin birbirine ilgisi yüksek olduğunda ikisi arasındaki temas karıştırma esnasında tabakaların dispersiyonunu arttırmaktadır (Paul and Robesan 2008).

Sonuç olarak; 1,5 CEC'lik OMMT ile elde edilen nanokompozit örneklerde hem düşük miktardaki taktoidlerin hem de büyük oranda PE ile etkileşmiş eksfoliye yapıların varlığından söz edilebilir. 1,5 CEC'lik OMMT ile tam bir eksfoliasyonun sağlanamaması kil tabakalarının tam olarak PE matriksi içerisinde dağılmamasından kaynaklanmaktadır. %92 PE oranında görülen iki farklı pik organokilde görülen farklı iki tip surfaktant düzenlenmesinden kaynaklanabilir. PE oranının arttırılması ile bu iki pik geniş ve tek bir pik halinde görülmüştür. %95 ve %98 PE oranları için görülen bu geniş pikler eksfoliye olmuş nanokompozit yanında düzensiz yapıya sahip olan taktoid yığınlarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.22. 2,0 CEC'lik PE/OMMT nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı.

2,0 CEC OMMT ile PE'nin etkileştirilmesinden elde edilen örneklerin XRD difraktogramı Şekil 4.22'de görülmektedir. OMMT öneğine ait 4,2037 nm'deki pik %92 oranındaki PE ilavesiyle daha küçük 2θ değerine kaymıştır. Bu durum parafinik tabakada üçüncü bir CTAB tabakasının oluşumunun söz konusu olabileceğini göstermektedir. Zeta potansiyeli değerinin (+32 mV) oluşu bunu desteklemektedir. PE ilave edildiğinde aradaki CTAB molekülleri çıkmakta ve PE molekülleri interkale olmaktadır. Bu durum diğer PE oranlarında görülmemektedir. OMMT'ye ait 2,148 nm'deki pikin PE ile muamele edilmesiyle oluşan örneklerde görülmemesi kil tabakalarının PE matrisi içerisinde eksfoliyeye olduğunu göstermektedir. Ancak her üç PE oranı için de çok belirgin olmayan geniş piklerin görülmesi nanokompozitlerin yapısında dispers olmamış tabaka yığınlarının olduğunu göstermektedir.

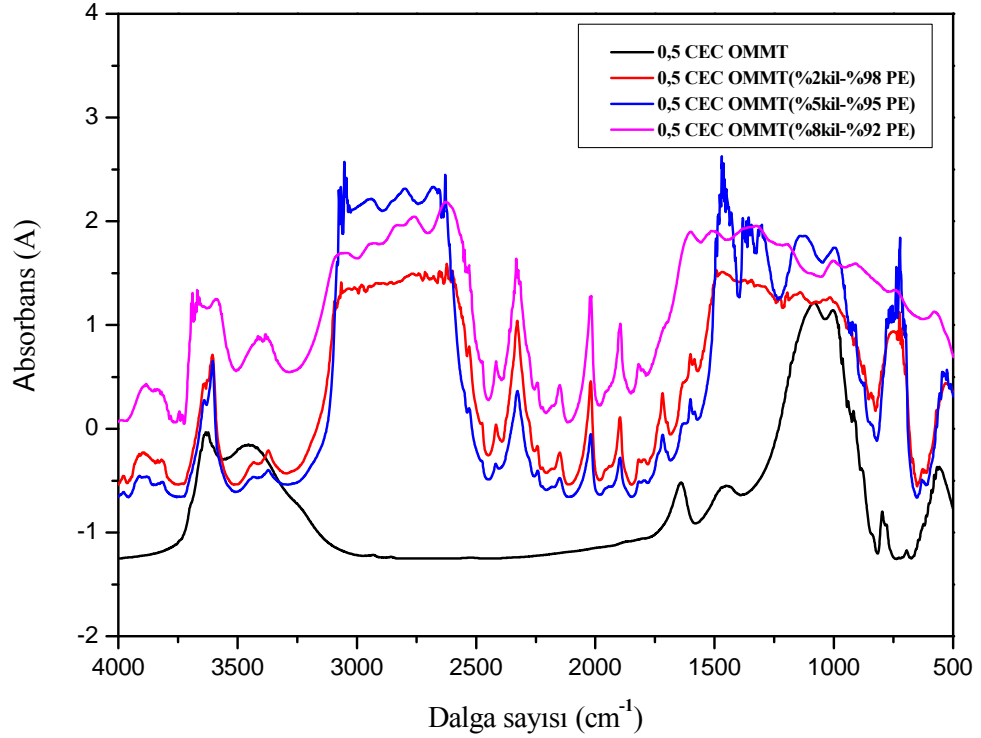
Sonuç olarak %92 PE oranında interkale, eksfoliyeli ve floküle yapının bir arada bulunduğu söylenebilirken, %95 ve %98 PE oranları için eksfoliyeli ve floküle yapının bir arada olduğu söylenebilir.

4.3.2. PE/OMMT Nanokompozitlere ait FTIR Spektrumları

Saf PE'in 4000 cm^{-1} ve 400 cm^{-1} arasındaki dalga sayısı değerlerine karşılık gelen bağ titreşim değerleri Çizelge 4.6'da, OMMT/PE (%92; %95 ve %98 oranlarında) nanokompozit örneklerin FTIR spektrumları ise Şekil 4.23; Şekil 4.24; Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Saf PE'ye ait bağ titreşim değerleri (Gulmine *et al.* 2002).

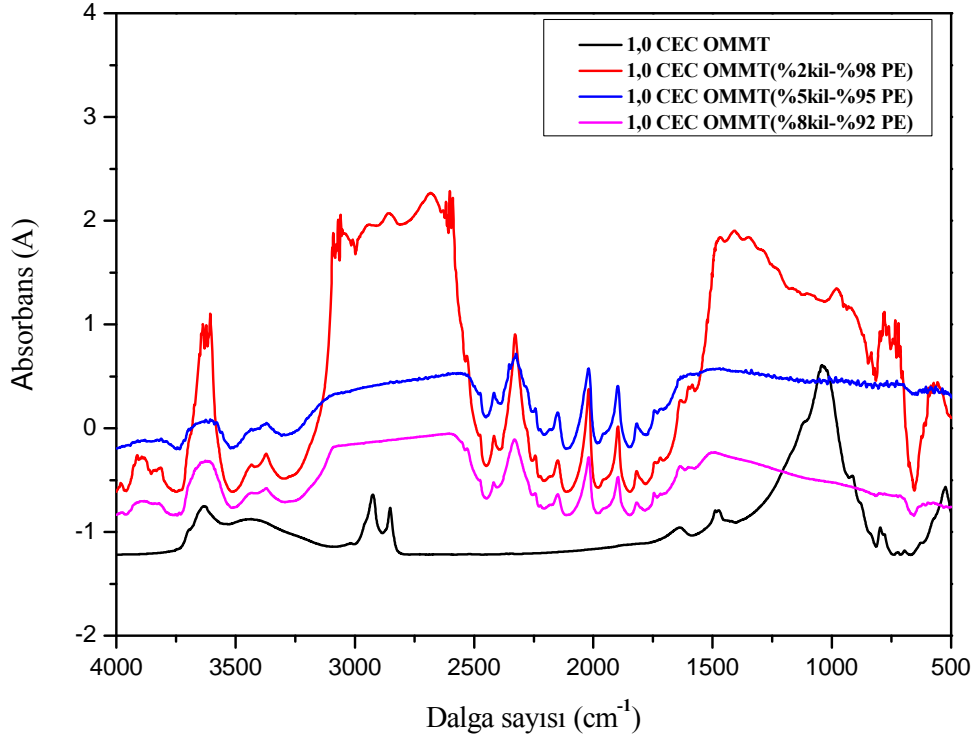
Bağ titreşim değerleri (cm^{-1})	Bağ titreşimi
2929	CH_2 asimetric gerilme (güçlü)
2851	CH_2 simetric gerilme (güçlü)
1473 ve 1463	Bükülme deformasyonu (güçlü)
1377	CH_3 simetric deformasyon (zayıf)
1366 ve 1351	Sallanma (wagging)deformasyonu (orta)
1306	Bükülme(twisting) deformasyonu (zayıf)
1176	Sallanma (wagging)deformasyonu (çok zayıf)
731 ve 720	Sallanma(rocking) deformasyonu (orta)



Şekil 4.23. 0,5 CEC'lik PE/OMMT nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumu.

0,5 CEC'lik OMMT örneği ile hazırlanan PE/OMMT nanokompozit örneklerin FTIR spektrumunda $3435,9 \text{ cm}^{-1}$ ve $3633,09 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki OMMT'nin simetrik ve yapısal OH gerilim titreşim pik şiddetinde %98 PE ilavesinden sonra bir miktar artma olduğu, %95 PE ilavesinde şiddette artma olduğu ve küçük yarılmaların meydana geldiği, %92 PE ilavesinde ise pikin genişlediği ve küçük yarılmaların meydana geldiği anlaşılmaktadır. Yine PE'nin 1463 cm^{-1} ve 1473 cm^{-1} de yer alan eğilme titreşim piki, 1355 cm^{-1} de yer alan sallanma titreşimi piki ve 1275 cm^{-1} ve 1503 cm^{-1} 'de yer alan geniş piki; %5 kil ilavesi için belirgin yarılmalar şeklinde bir değişime uğramış, %2 ve %8 kil ilavesinde ise çok daha geniş bir pik haline dönüşmüş ve saf PE'e ait bazı pikler kaybolmuştur. Yine saf PE'nin 994 cm^{-1} 'deki sallanma deformasyon piki (wagging) ve 734 cm^{-1} 'deki sallanma (rocking) deformasyon pikinin %8 kil ilavesinde tamamen kaybolduğu, %2 ve %5 kil ilavesinde ise herhangi bir değişimin olmadığı görülmüştür.

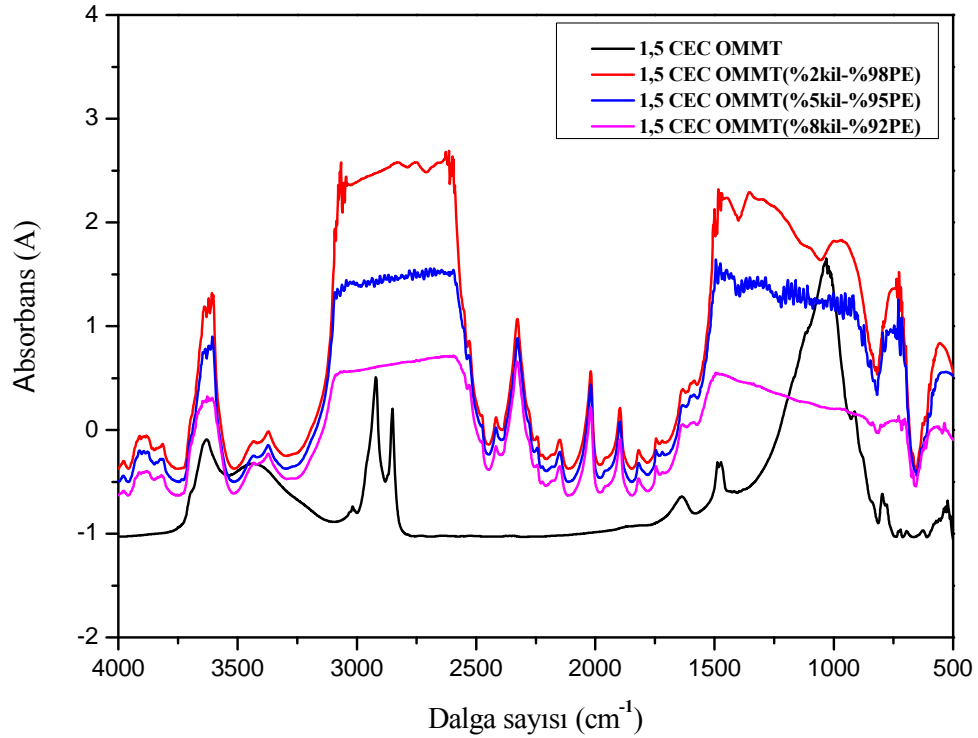
Bu sonuç PE'nin OMMT'nin tabakaları arasına girerek CTAB'ın kuyruk kısımlarıyla etkileştiğini ve bu etkileşimin en fazla %8'lik kil içeriğinde gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 4.24. 1,0 CEC'lik PE/OMMT nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumu.

1,0 CEC'lik OMMT örneği ile hazırlanan PE/OMMT nanokompozit örneklerin 3560 cm^{-1} ve 3596 cm^{-1} bölgesinde yer alan yapısal simetrik ve asimetrik OH gerilim titreşim pikleri %95 ve %92 PE ilavesinde fazla bir değişikliğe uğramazken, %2 kil ilavesinde şiddetinin bir miktar arttığı ve daha fazla yarılmaya meydana geldiği görülmüştür. PE'nin 2525 cm^{-1} ve 3090 cm^{-1} 'deki geniş CH_2 asimetrik ve simetrik gerilim titreşim piki %2 kil ilavesinde fazla bir değişikliğe uğramamış fakat bazı yarılmalar gözlenmiş, %5 ve %8 kil ilavesinde ise hem şiddetinin oldukça azaldığı hem de yarılmaların kaybolduğu ve yine OMMT'nin simetrik ve asimetrik CH_2 gerilim titreşimlerinin kaybolduğu görülmüştür.

PE'nin 1463 cm^{-1} ve 1473 cm^{-1} 'deki eğilme, 994 cm^{-1} 'deki sallanma (wagging) deformasyon ve 734 cm^{-1} 'deki sallanma (rocking) titreşim pikleri, 1314 cm^{-1} 'deki bükülme (twist) ve titreşim piklerinin OMMT ilavesinden sonra önemli ölçüde değişikliğe uğradığı şekilden görülmüştür. %5 ve %8 kil oranlarında PE'e ait yarılmaların tamamen kaybolduğu ve düşük şiddette çok geniş bir pik haline dönüştüğü, %2 kil ilavesinde ise sallanma titreşiminde çok fazla bir değişiklik olmadığı, eğilme, sallanma ve bükülme titreşimlerinin kaybolarak sadece geniş bir pik olduğu ve şiddetinde de bir miktar azalma olduğu görülmüştür. Bu sonuç PE'nin her üç kil oranında da OMMT ile etkileştiğini fakat özellikle %5 ve %8 kil oranı için PE'nin çok fazla deformasyona uğradığını göstermektedir.

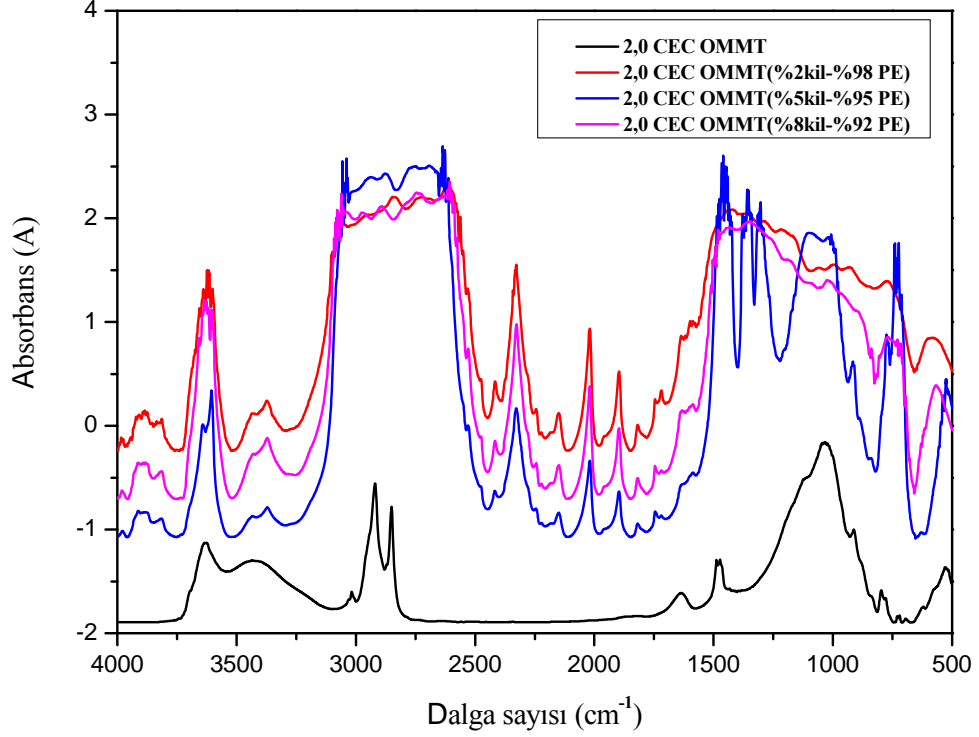


Şekil 4.25. 1,5 CEC'lik PE/OMMT nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumu.

1,5 CEC'lik OMMT ve PE'nin etkileştirilmesiyle elde edilen nanokompozitlerin FTIR spektrumunda 3560 cm^{-1} ve 3596 cm^{-1} bölgesindeki pik yarılmalarının PE ilavesiyle kaybolduğu yine PE'nin 2525 cm^{-1} ve 3090 cm^{-1} deki pikinin %2 kil ilavesinde değişmediği, %5 ve %8 kil ilavesinde bazı yarılmaların kaybolup şiddetinin azaldığı şekilden anlaşılmaktadır.

PE'nin 1463 cm^{-1} ve 1473 cm^{-1} de yer alan eğilime titreşiminin %2 ve %5 kil ilavesinde değişmeden kaldığı fakat şiddetinin bir miktar azaldığı, %8 kil ilavesinde ise bu piklere ait yarılmaların tamamen kaybolduğu görülmektedir. 1355 cm^{-1} 'deki sallanma deformasyon piki, 1314 cm^{-1} 'deki bükülme piki %5 ve %8 kil ilavesinde tamamen ortan kaybolmakta, %2 kil ilavesinde sallanma deformasyon piki görülmekte, bükülme piki ise kaybolmaktadır. 994 cm^{-1} 'de yer alan sallama deformasyon piki %2 ve %5 kil ilavesinde daha düşük frekanslara kaymakta, %8 kil ilavesinde ise tamamen kaybolmaktadır. 734 cm^{-1} 'deki sallanma deformasyon pikinin şiddeti %2 ve %5 kil ilavesinde azalmakta %8 kil ilavesinde ise yarılmaların tamamının kaybolarak geniş bir pik haine geldiği görülmektedir.

Bu sonuçlar, polietilenin (PE) farklı CEC oranlarına sahip organokil örneklerinin bazal boşluklarına girerek etkileştiğini göstermektedir.

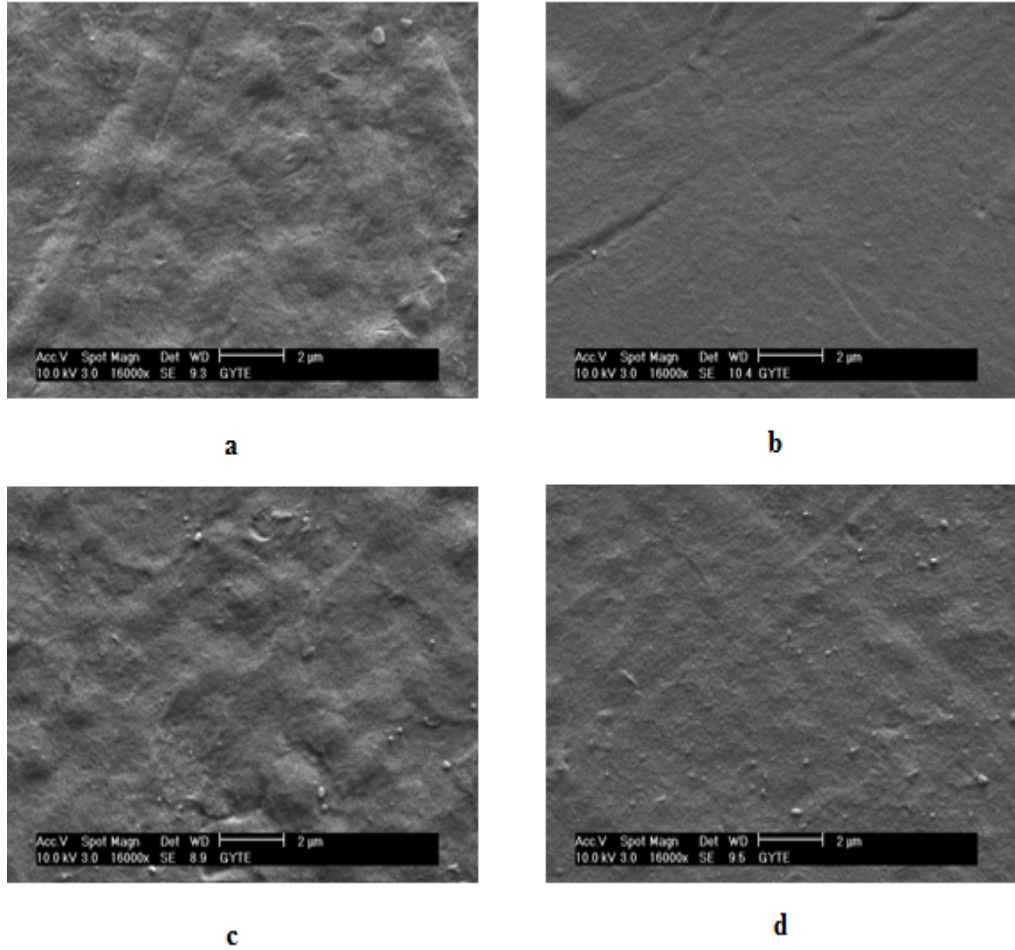


Şekil 4.26. 2,0 CEC'lik PE/OMMT nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumu.

2,0 CEC PE/OMMT nanokompozit örneklerin FTIR spektrumundan 3560 cm^{-1} ve 3596 cm^{-1} bölgesindeki pik yarılımlarının %5 kil ilavesinde bir miktar kaybolduğu, %2, %8 kil ilavelerinde bu yarılımların çok daha küçük yarılımlar şeklinde ortaya çıktığı ve bu bölgedeki pik şiddetinin arttığı anlaşılmaktadır. PE'nin, CH_2 asimetrik ve simetrik gerilim titreşim piklerinin yer aldığı geniş pikinin her üç OMMT oranında da değişikliğe uğradığı görülmüştür. Diğer yandan PE'nin 1463 cm^{-1} ve 1473 cm^{-1} 'deki eğilme deformasyon, 1355 cm^{-1} 'deki sallanma deformasyon ve 1314 cm^{-1} 'deki bükülme deformasyon piklerinin yer aldığı geniş pikte %5 kil ilavesinde son derece belirgin yarılımların meydana geldiği, %8 kil ilavesinde bu yarılımların kaybolduğu ve pikin 830 cm^{-1} ve 1514 cm^{-1} arasında yer alan geniş bir pik haline dönüştüğü, %2 kil ilavesinde ise hem bu yarılımların kaybolduğu hem de bu pikin 734 cm^{-1} 'deki sallanma deformasyon pikinide kapsayan oldukça geniş bir pik haline dönüştüğü anlaşılmaktadır.

4.3.3. PE/OMMT Nanokompozitlerin SEM Analizi

0,5; 1,0; 1,5 ve 2,0 CEC'lik OMMT/PE (%92 PE içeren) nanokompozit örneklerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27. PE ve farklı OMMT örneklerini içeren nanokompozitlere ait SEM görüntüleri.

*a) 0,5 CEC OMMT b) 1,0 CEC OMMT c) 1,5 CEC OMMT d) 2,0 CEC OMMT.

0,5 CEC'lik nanokompozit örneğinin SEM görüntüsünde homojen taktoidal bir dağılım eksfoliye bir yapı yanında açıkça görülmektedir. XRD (Şekil 4.19) gözlemlerinden, 0,5 CEC ile karşılaştırıldığında %8 kil içeren nanokompozitteki taktoid formunun

şiddetinde %80 oranında azalma görülmüştür. Buna göre oluşan nanokompozitlerdeki taktoid sayısının da %80 oranında azaldığı söylenebilir. Bu durum ilgili örneğin SEM görüntüsünde açıkça görülmektedir.

1,0 CEC'lik nanokompozitin SEM görüntüsünde taktoidal parçaların farklı bölgelerde fakat homojen bir dağılımı eksfoliye yapıyla açıkça görülmektedir. Bu homojen bölgesel dağılım kompozitte, boyut bakımından farklı fakat homojen olarak dağılmış yumuşak çatlakların oluşumu faz ayrılmalarının varlığına işaret olarak kabul edilebilir. Bu durum çekme dayanımı ve uzamanın azalmasını destekler niteliktedir.

1,5 CEC'lik nanokompozit örneğinde 1,0 CEC'lik örneğin aksine çatlakların ortadan kalktığı, taktoidal dağılımın daha heterojen olarak ortaya çıktığı ve taktoid yapılarda polimer kristallerinin komprison etkisinin hissedildiği bir topografik görüntü ortaya çıkmıştır. Taktoid gruplarına karşılık gelen topografik yükselti beklenenden daha yüksek görülmektedir. Bu durumun bazal bölgeden uzaklaşmış CTA^+ iyonlarının PE birimleri ile etkileşimi sonucu ortaya çıkmasının muhtemel elektrostatik itmelerden kaynaklandığı düşünülebilir.

2,0 CEC'lik nanokompozit örneğin SEM görüntüsünden iki farklı taktoidal yapının ve eksfoliye olmuş yapıların homojen dağılımı görülmektedir. Bazal boşluk bakımından dominant iki farklı dağılımın olduğu ve bunun da SEM görüntüsüne yansıdığı söylenebilir. Bu örneklerde polimer birimlerinin komprison etkisi daha az, serbest CTA^+ iyonlarının uzama ve çekme dayanımındaki artmaya katkısı daha fazladır (Şekil 4.28 ve Şekil 4.30).

4.3.4. PE/OMMT Nanokompozit Örneklerinin Termal Özelliklerinin CEC ve Kil Oranlarıyla Değişimi (DSC Analizi)

Kil yüzey modifikasyonunun ve ağırlıkça kil oranının nanokompozit örneklerin termal özellikleri üzerine etkisini incelemek için PE ve OMMT/PE nanokompozit malzemelerin DSC analizi yapılmıştır. DSC deneylerinden elde edilen saf PE ve PE/organokil nanokompozitlerin kristalizasyon davranışları (erime ve kristalizasyon sıcaklığı, erime entalpisi ve kristallik oranı) Çizelge 4.7’de verilmiştir. (ΔH_{mo}) %100 kristalin PE için erime entalpisi değeri 293 Jg^{-1} ’dir (Arauja *et al* 2007).

Polietilen yapısında hiç polar grup içermeyen ve en çok kullanılan poliolefin grubu polimerlerden bir tanesidir (Zhai *et al.* 2004). Yarı-kristalin bir yapıya sahip olan PE ortorombik düzende kristallenmektedir. Polimerlerin kristallenmesini etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar moleküler yapı, molekül ağırlığı, proses şartları, kullanılan çekirdeklenme yardımcı maddesinin (dolgu maddesi) miktarı, türü ve ortamdaki safsızlıklar olarak sıralanabilir.

Kristallenme iki kademedeyi gerçekleştirmektedir. Çekirdeklenme (ilk kristal çekirdeklerinin oluşması) ve küresel çekirdek yapı (spherulit) büyümesi. Kristallenmenin iki adımından biri olan çekirdeklenme homojen veya heterojen olabilir. Homojen çekirdeklenmede kristal çekirdekleri uygun şartlarda eriyik haldeki polimerden rastgele oluşurken, heterojen çekirdeklenmede polimer eriyik içerisindeki safsızlıklardan, tam olarak erimemiş bölgelerden veya dolgu maddelerinden oluşur (Guo *et al.* 1999; Durmuş 2001).

Çizelge 4.7. Saf PE ve PE/OMMT örnekleri için DSC analizlerinden elde edilen sonuçlar

Örnek	T _m (°C)	ΔH _m (J g ⁻¹)	χ (%)	T _c (°C)
Saf PE	127,36	89,40	30,512	223,73
0,5 CEC OMMT				
%2 kil	129,14	93,16	31,79	225,52
%5 kil	127,89	86,77	29,61	226,93
%8 kil	125,36	89,42	30,52	235,19
1,0 CEC OMMT				
%2 kil	125,36	86,29	29,45	235,19
%5 kil	126,07	80,20	27,37	230,65
%8 kil	127,00	83,21	28,39	231,26
1,5 CEC OMMT				
%2 kil	126,14	87,51	29,87	230,75
%5 kil	125,92	79,90	27,27	223,11
%8 kil	124,44	80,46	27,46	225,61
2,0 CEC OMMT				
%2 kil	127,50	81,29	27,74	222,46
%5 kil	126,38	84,03	28,68	225,65
%8 kil	126,02	81,58	27,84	220,10

*erime sıcaklığı (T_m), erime entalpisi (ΔH_m), kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ve kristallenme oranı (X)

Çizelge 4.7’de görüldüğü gibi saf PE’nin kristalizasyon sıcaklığı 223,73 °C iken kil ilavesiyle bu değer artmıştır. Bu durum nanokilin çekirdeklenme etkisine atfedilmektedir. Ayrıca farklı organokil oranları için PE matriksinin erime sıcaklığında anlamlı bir farklılık gözlenmemiştir (Arauja *et al.* 2007).

0,5 CEC’lik organokil örneğinde %2 kil oranında eksfoliye yapı söz konusudur ve %2 oranında kilin polimere ilavesi matriksin stabilitesini arttırmıştır. Bu da kompozit malzemenin T_m, ΔH_m ve χ değerlerinde artışa yol açmıştır. %8’lik kil oranında mikro

yapının baskın olması kristallenme oranının PE ile yaklaşık aynı değerde olmasını sağlamaktadır. Kristal yapıların varlığı sıvı-katı geçiş sıcaklığında T_c 'nin artmasına yol açmıştır. Mikro yapı dağılımları kil varlığının çekirdekleştirici etkisinin baskın olmadığını, ancak organokilde mevcut olan hidrofob grupların daha yüksek sıcaklıkta bile etkilenmediğini göstermektedir. %5'lik kil oranında kompozitteki mikroyapıların azalmasına paralel olarak χ oranında da kısmi bir azalma meydana gelmektedir. Bu durum çekirdeklenme yapısı yerine daha fazla amorf yapının oluşmasına yol açmaktadır.

1,0 CEC'lik organokil örneğinde; %2 kil oranında kompozit oluşumunda termal hareketlilikteki artışın kohezif kuvvetleri baskın kılabilecek şekilde yüksek olduğu, aynı CEC kapasitesinde belirgin şekilde yüksek kristallenme sıcaklığından görülmektedir. Ayrıca her üç kil oranında da CTA^+ iyonlarının heterojen çekirdeklenmeye katkı sağlamadığı, saf polimerin kristallenme oranında anlaşılmaktadır. %2 kil oranında erime entalpisinin diğerlerine göre yüksek oluşu kohezif etkileşimlerin etkin olduğunu göstermektedir. Erime sıcaklığının düşük olması taktoidlerdeki bazal boşluk daralmasını doğuran bağlı CTA^+ iyonlarının uzaklaşmasının (kuyruk kısımları ile bağlı olan) bir sonucu olarak bazal boşlukların daralması ve uzaklaşan CTA^+ iyonlarının ise polimer birimleri ile kuyruk kısımlarıyla etkileşmesi ve özellikle amorf yapılarda lokalize olduklarına atfedilebilir. Polimer zincirleri tarafından taktoidlerin sarılmasıyla ortaya çıkan sıkışma etkisi bağlı bulunan CTA^+ iyonlarının bazal boşluktan uzaklaşmasını kolaylaştırabilir. Bu kolaylaşma hem entalpik hem de entropik yönlüdür. %5 kil oranında kristallikte ortaya çıkan yüksek düşüş bazal bölgeden uzaklaşan CTA^+ iyonlarının polimer yüzeyi ile hidrofobik etkileşmesi sonucunda katı faza geçişte amorf yapılanmayı baskın kılmaktadır. T_m 'nin düşmesi kristal yapıdaki moleküller arası etkileşimlerin zayıfladığını göstermektedir. Ayrıca amorf yapının artması T_c 'de artmaya buna karşılık χ oranında azalmaya yol açmaktadır. %8 kil oranında taktoid parçaları kristallenme oranında kısmi bir artışa yol açmakta buna paralel olarakta ayrı bir faz oluşturacak şekilde de dağılmaktadır.

1,5 CEC'lik organokil örneğinde; %8 kil oranında erime entalpisi, kristallenme oranı ve kristallenme sıcaklığı 1,0 CEC'lik %2 kil oranıyla karşılaştırıldığında önemli ölçüde bir düşme olduğu görülmektedir. Parafinik yapıli taktoidler eksfoliye olduğunda daha polimerfilik tabakalar ortaya çıkmakta ve ayrılan surfaktant iyonları kristallenme oranında düşmeye yol açmaktadır. Pseudo üçlü tabakalı yapıli taktoidler ise 1,0 CEC'lik kompozitlerdeki %2'lik kompozitlerdeki davranışa benzer davranış sergilemektedirler. Diğer taraftan taktoid sayısındaki artışa paralel olarak kristallenme sıcaklığı düşmektedir (kolligatif etki). Erime entalpisinin düşmesi ise bu kil oranında daha fazla serbest CTA⁺ iyonunun polimer incirlerine bağlanması ile kristallenme oranındaki düşüşe paralel olarak olası elektrostatik itmelerin dominant olması ile açıklanabilmektedir. 1,5 CEC %2 kil oranında kristallenme oranındaki artma ve kristallenme sıcaklığındaki yükselme parafinik yapılar üzerinden eksfoliasyona dayandırılabilir. Erime sıcaklığı ve erime entalpisindeki yüksek değerler adesif kuvvetlerin etkinliğine işaret eder.

2,0 CEC'lik organokil örneklerinde polimer matriksine katılan serbest CTA⁺ iyonlarının sayısındaki artma her üç örnekte de kristallenme oranında beklenen azalmaya yol açmaktadır. %5 kil oranında taktoidal yapının az oluşu kristallenme oranındaki artmaya ve buna bağlı olarak eksfoliye olmuş tabakaların daha düzenli dağılımına atfedilebilmektedir. Ayrıca her üç kil oranında da çekme mukavemetinin oldukça yüksek oluşu polimer matriks içerisindeki taktoidal dağılımın önemli ölçüde homojen olduğunu gösterir.

DSC analizlerinden kil içeriğinin artmasıyla erime sıcaklığının azalma eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir ki buda kil varlığında kristal sınırlandırılmasına dayanan kristallik derecesinde bir azalma meydana getirmektedir. Sonuçta polimer matriksteki kristallerin oluşumu kısıtlanmakta ve kristalizasyon esnasında yeniden oluşumu engellemektedir (Pavlovido and Papaspyrides 2008).

4.3.5. PE/OMMT Nanokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin CEC ve Kil Oranlarıyla Değişimi

Kil yüzey modifikasyonunun ve ağırlıkça kil oranının nanokompozit örneklerin mekanik özellikleri üzerine etkisini incelemek için PE/OMMT nanokompozit malzemelere çekme testleri uygulanmıştır. Nanokompozit örneklerinin mekanik özellikleri Çizelge 4.8’de verilmiştir. Çekme ve akma dayanımı ve % uzama değerlerinin PE/OMMT oranlarıyla değişimine ait sonuçlar sırasıyla Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30’da verilmiştir.

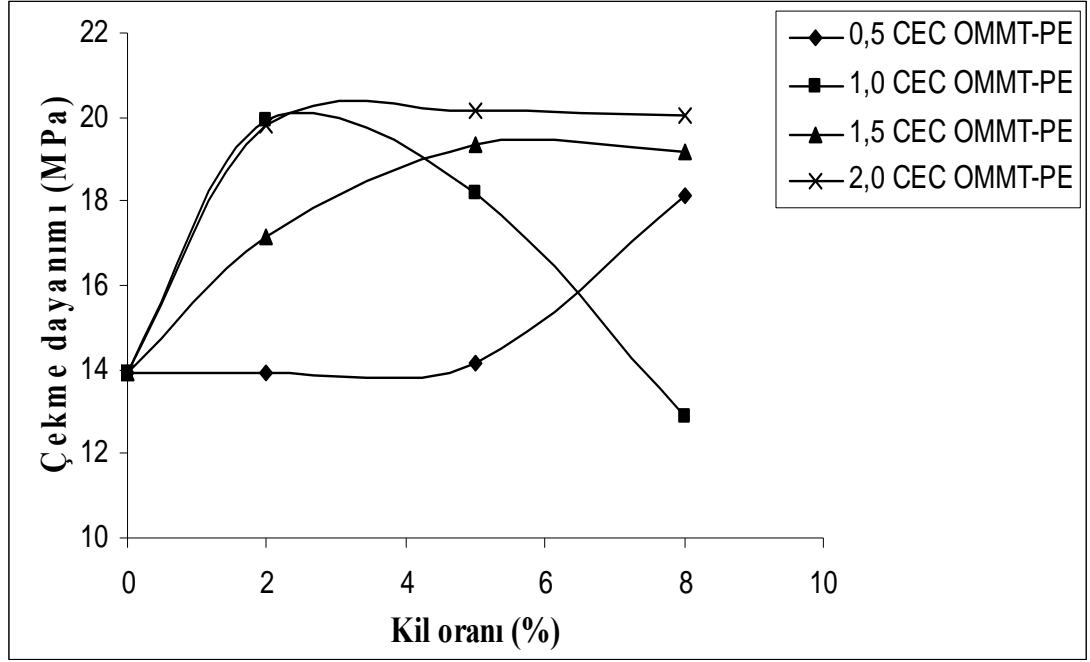
Çizelge 4.8’de Saf PE ve PE/OMMT kompozitlerinin bazı mekanik özellikleri sunulmuştur. Bu tablodan nanokompozit örneklerinin çoğunun artan organokil içeriğiyle çekme ve akma dayanımı değerlerinin saf polimere göre arttığı görülmektedir.

Polimer/kil nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin, polimerik matrikste kil tabakalarının deagregasyonu ve eksfoliasyonu ile doğrudan ilişkili olduğu belirlenmiştir. Eriyik polimerde kil tabakalarının dispersiyonu polimer moleküllerinin kil tabakalarının bazal boşluklarına difüzyonuna ve deagredasyon derecesine bağlıdır. Termal difüzyon sonucu bazal boşluklara giren polimer moleküllerinin buradaki aktif merkezlerle uygun yönelimlerle etkileşimi yüzey aktif maddeler ile sağlanmaktadır. Hazırlanan malzemelerin mekanik özellikleri matrikste kil tabakalarının dispers olma derecesiyle yakın ilişkilidir. Ancak bu malzemelerin genellikle saf polimerik maddelere göre darbe dayanımı ve sünekliğinin (yumuşaklığın) önemli ölçüde azalma eğiliminde olduğu belirlenmiştir (Tjong 2006).

Çizelge 4.8. Saf PE ve PE/OMMT nanokompozit örneklerinin bazı mekanik özelliklerinin CEC ve kil oranıyla değişimine ait sonuçlar.

Örnek	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Uzama %
Saf PE	13,15	5,17	529
0,5 CEC OMMT			
%2 kil	13,93	5,485	452,5
%5 kil	14,13	5,835	641
% 8kil	18,125	5,305	812
1,0 CEC OMMT			
%2 kil	19,95	6,01	751
%5 kil	18,21	5,46	876
%8 kil	12,88	6,395	444
1,5 CEC OMMT			
%2 kil	17,13	6,8	643
%5 kil	19,33	5,93	677,5
%8 kil	19,15	6,11	729
2,0 CEC OMMT			
%2 kil	19,785	6,42	634
%5 kil	20,175	7,11	862,5
%8 kil	20,06	6,575	719

Şekil 4.28'den görüldüğü gibi CEC değerlerinin bir fonksiyonu olarak kil oranıyla çekme dayanımlarının değişimi farklı eğilimler ortaya koymaktadır. 0,5 CEC değerinde %5'lik kil oranına kadar çekme dayanımı sabit kalmakta daha sonra belirgin şekilde artmaktadır. 1,0 CEC'lik örneklerde ise kil oranının artması çekme dayanımında önce ciddi bir artmaya (%2 kil oranı) daha sonra azalmaya yol açmaktadır. Diğer yandan 1,5 CEC'lik örnekte %5'lik kil oranına kadar çekme dayanımının arttığı daha sonra sabit kaldığı görülmektedir. 2,0 CEC'lik örnekte ise %2'lik kil oranına kadar artma daha sonra sabit kalma eğiliminin olduğu yine bu şekilde görülmektedir.



Şekil 4.28. Saf PE ve farklı CEC oranlarındaki PE/OMMT nanokompozit örneklerinin çekme dayanımı üzerine kil oranının etkisi.

Buna göre 0,5 CEC'lik örneklerde çekme dayanımının kil oranına bağımlılığı beklenildiği gibi daha yüksektir. Bu örneklerin XRD spektrumlarından (Şekil 4.1) ve organokilin zeta potansiyeli değerinden (-15 mV) görülebileceği gibi hidrokarbon kuyruklar ve negatif yüklü merkezler içeren kil tabakalarının tamamen eksfoliyeye olduğu anlaşılmaktadır. Eksfoliyeye olmuş tabakalardan negatif yüklü merkezlerinin ve hidrokarbon kuyruklarının tabakalarda birlikte yer alması hidrokarbon kuyruklarına (polimerfilik) van der Waals etkileşmesi ile bağlanacak olan polimer zincirlerinin dikey yönelimine yol açar. %8'lik kil içeriğine sahip örneğin XRD difraktogramından (Şekil 4.19) nanokompozitte eksfoliyeye olmuş kil tabakaları ve onların taktoidal dağılımlarının birlikte mevcut olduğu anlaşılmaktadır. Çekme dayanımında meydana gelen ciddi artış açıkça eksfoliyeye olmuş tabakalara ilaveten taktoidal dağılımların ortaya çıkması ile ilişkilendirilebilir. Muhtemelen dağılmış taktoidler eksfoliyeye olmuş ve dikey yönelimle eksfoliyeye tabakaların hidrokarbon kısımlarıyla etkileşmiş polimer zincirleri arasında bağlayıcı görevi görerek daha sağlam kafes yapının oluşmasına yol açmaktadır.

1,0 CEC'lik OMMT kullanılarak hazırlanmış farklı organokil oranlarındaki nanokompozitlerde, %2'lik kil oranlarındaki nanokompozitin XRD difraktogramları (Şekil 4.20) ve bu CEC'de hazırlanmış organokilin zeta potansiyel değeri (+25 mV) polimer matriksinde eksfoliyeye olmuş kil tabakalarının pozitif yüklü gruplar ve bağlı hidrokarbon kuyruklar (polimerfilik) içerdiği ve dağılmış olan taktoidal parçaların ve ayrıca dağılmış olan taktoidal parçaların bazal boşluklarının daraldığı anlaşılmaktadır. Çekme dayanımında meydana gelen artma hemen hemen 0,5 CEC'de ve %8 kil oranındaki nanokompozitin çekme dayanımı değerine yakındır. Buna göre taktoidal olarak dağılmış parçaların eksfoliyeye olmuş dikey yönelimle bağlanmış polimer zincirlerinin eksfoliyeye yapılarıdaki pozitif yüklü gruplar arasındaki elektrostatik itmeleri minimum yapacak bir yönelimle birbirilerine yaklaşmalarına yol açmaktadır. %5'lik kil içeriğinde hazırlanmış örnekte; hem hidrokarbon kuyruk kısmı hem de pozitif yüklü ucu matrikse yönelmiş CTA^+ iyonları bağlanmış taktoid parçalarının, benzer özellikte eksfoliyeye olmuş kil tabakalarının birlikte homojen olarak dağıldığı, bunun sonucunda çekme dayanımının azaldığı görülmektedir. %8'lik kil oranında hem bağlı hidrokarbon kuyruklar hem de yüklü gruplar içeren taktoid parçalarının polimer matriksindeki oranlarının artması buna paralel olarak muhtemelen bazal bölgeden uzaklaşmış ve polimerle van der Waals kuvvetleri ile etkileşmiş (CTA^+) iyonlarının gerilime bağlı olarak yüklü gruplarının karşılaşma ihtimallerinin artmasından dolayı çekme dayanımı azalmaktadır.

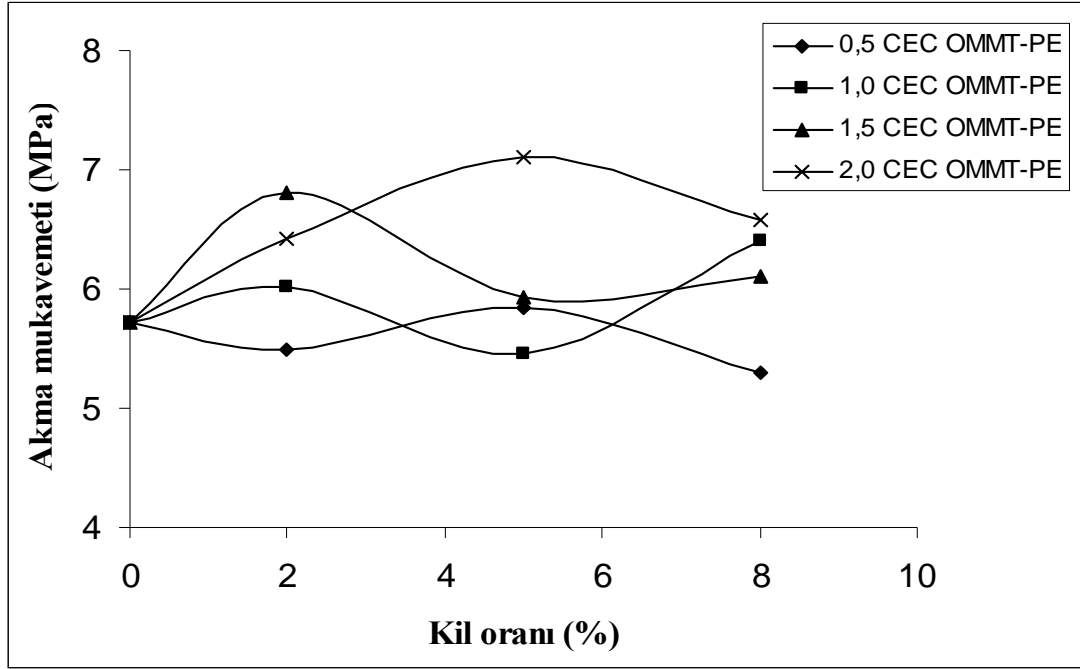
1,5 CEC oranında farklı organokil yüzdelerinde (%2; %5 ve %8) organokil dağılımının, tabaka yüzeylerinde elektrostatik etkileşmelerle bağlanmış CTA^+ iyonlarının kuyruk kısımlarına kooperatif adsorpsiyonla tutunması sonucu yüksekçe pozitif yük kazanmış eksfoliyeye kil tabakaları ve benzer özellikte taktoid parçalarının dispersiyonu şeklinde olduğu, XRD (Şekil 4.21) analizlerinden bu CEC'de hazırlanmış organokilin zeta potansiyel değerinden (+32 mV) anlaşılmaktadır. %5 kil oranına kadar çekme dayanımlarında gözlenen artmanın, taktoid parçalarının eksfoliyeye olmuş tabakalarla polimer zincirlerinin etkin dispersiyon etkileşmelerinin olacağı şekilde yönelmelerinde etkili olmalarından kaynaklandığı söylenebilir. %8'lik kil oranında ise farklı mesafeli bazal boşluklara sahip taktoid parçalarının mevcut olduğu ilgili XRD difraktogramından

(Şekil 4.21) görülmekte olup artan taktoidal parça yoğunluğuna karşılık polimer matriksinde polimer zincirleri ile etkileşmek üzere dağılmış serbest CTA^+ iyonlarının beklenen çekme dayanımı artışını engellediği düşünülebilir. Ayrıca %5 ve %8'lik kil oranındaki örneğin çekme dayanımlarının 1,0 CEC'de %2'lik organokillerle hazırlanmış nanokompozitlerin çekme dayanımlarıyla hemen hemen yakın değerlere sahip olması bu CEC oranında yüzey aktif maddelerin bazal boşluklarda parafinik yapılanmasından dolayı, taktoidlerin eksfoliasyonunun nispeten polimerfilik yani polimer zincirleri ile daha etkin dispersiyon etkileşmesi doğuracak yapılara ve bunların bazal boşluklarından uzaklaşmış ve polimer zincirleri ile etkileşmiş CTA^+ iyonlarının dayanım üzerindeki olumsuz etkisini azalttığı tahmin edilebilir. Öte yandan pseudo üçlü tabaka yapılı taktoidler 1,0 CEC'lik %2'lik kompozitlerdeki davranışa benzer davranışlar sergilemektedirler. Sonuç olarak çekme dayanımlarındaki düzenli artışın sorumlusunun parafinik yapılı surfaktant içeren taktoid parçalarının kendilerinin ve eksfoliye olmuş hallerinin olduğu söylenebilir.

2,0 CEC'lik organokillerle hazırlanmış nanokompozit örneklerinde, yüksekçe pozitif yük içeren taktoid parçalarının hem eksfoliye oldukları hem de taktoid parçaları halinde polimer matriksinde dağıldıkları XRD difraktogramından (Şekil 4.22) ve organokilin zeta potansiyeli değerinden (+35 mV) anlaşılmaktadır. %2'lik kil oranına kadar yüzeye elektrostatik olarak bağlanmış ve dikey yönelmiş halde kuyruk kısımlarında bağlı CTA^+ iyonları taşıyan eksfoliye kil tabakaları ve polimer zincirleri arasında yoğun dispersiyon etkileşmelerinin olduğu açıktır. Artan kil oranına rağmen yüksek bir dispersif etkileşim potansiyeline sahip kil tabakaları uygun yönelimle muhtemel elektrostatik itmeleri karşılayabilmektedir.

Şekil 4.29'dan CEC'in bir fonksiyonu olarak organokil örneklerinin akma dayanımlarının değişimi grafik edilmiştir. 0,5 CEC'lik örnekte akma dayanımının önce azalma sonra artma ve daha sonra azalma eğilimi gösterdiği, 1,0 CEC'lik örnekte ise önce artma sonra azalma ve daha sonra artma eğiliminin olduğu görülmektedir. Yine aynı şekilden 1,5 CEC'lik örnekte akma dayanımının önce ciddi anlamda arttığı, sonra azaldığı ve daha sonra hafifçe arttığı, 2,0 CEC'lik örnekte ise %5'lik kil oranına kadar

artma daha sonra azalma olduğu görülmektedir. Buna göre örneklerin akma dayanımı karakteristiğinin hem kil oranına hem de CEC'e yüksek bir bağımlılık gösterdiği söylenebilir.



Şekil 4.29. Saf PE ve farklı CEC oranlarındaki PE/OMMT nanokompozit örneklerinin akma dayanımı üzerine kil oranının etkisi.

0,5 CEC'lik örnekte %2'lik kil oranında saf polimere göre çekme dayanımı değişmezken uzama miktarına paralel olarak akma dayanımında azalma olmaktadır. Bu durum adezyonel etkileşimlerin etkinliğinin daha az olmasıyla açıklanır. %5'lik kil oranında ise yine çekme dayanımının değişmemesine karşılık uzamadaki artıştan sorumlu olan eksfoliyasyon tabakalarının uygun yönelimiyle ortaya çıkmış artan adezyonel etkileşimin beklenen sonucudur. %8'lik kil oranında ise taktoidal olarak dağılmış birimler çekme ve uzamada pozitif etki yaparken akma dayanımı değerinde azalmaya yol açmaktadır.

1,0 CEC'lik %2 kil oranındaki OMMT örneğinin akma dayanımı mekanik karakter bakımından çok benzer olduğu 0,5 CEC %8'lik örneğinin akma dayanımına göre nispeten

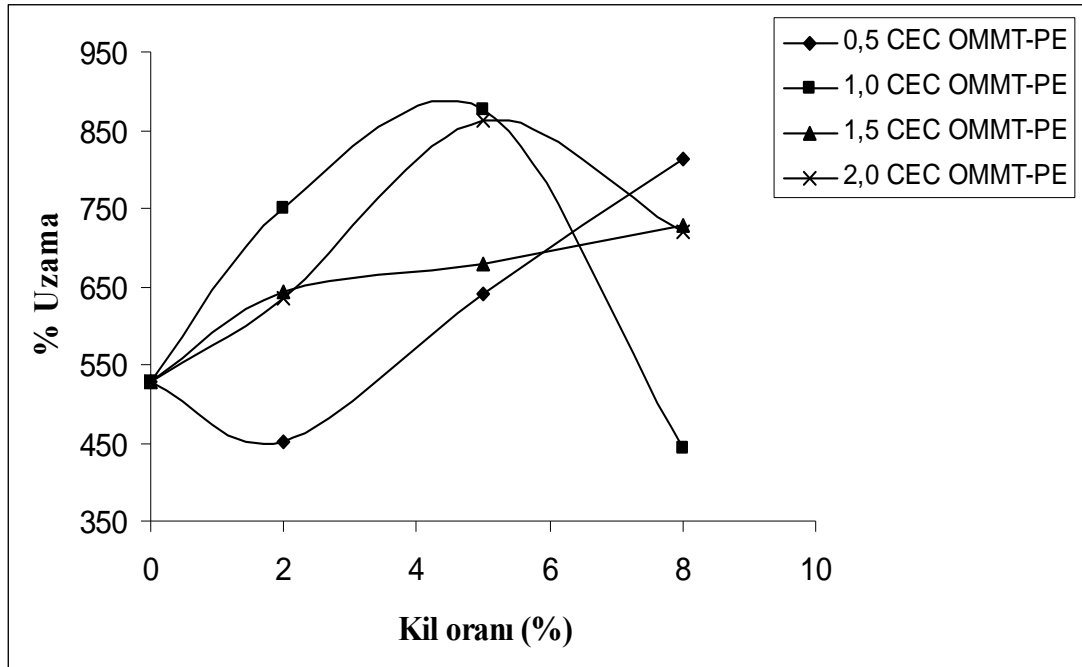
yüksek oluşu 0,5 CEC'lik örneklerde negatif yüklü grupların doğrudan eksfoliye olmuş taktoid parçalarının yüzeyinde yer almasına karşılık 1,0 CEC'lik örnekte kooperatif adsorpsiyonla eksfoliye tabakalara ve taktoid parçalarına bağlanmış CTA^+ iyonlarından kaynaklanmasıyla ilişkilendirilebilir. %5'lik kil örneğinde ise çekme dayanımındaki kısmi azalmaya paralel şekilde akma dayanımında azalmaktadır. Artan kil oranıyla artan taktoidal olarak dağılmış parçaların matriksteki yoğunluklarındaki artma hidrokarbon zincirlerin karşılıklı etkileşim ihtimalini arttırdığından dolayı özellikle %8'lik kil oranında akma dayanımında anlamlı bir artma olduğu söylenebilir. Ayrıca bu sinüzoidal değişim bu CEC'deki organokillerle hazırlanmış farklı bileşimlerdeki nanokompozitlerin akma dayanımı karakteristiğinin dispersiyon etkileşimlerine daha duyarlı olduğu sonucu çıkarılabilir.

1,5 CEC'lik örnekte %2'lik kil oranındaki akma dayanımı 1,0 CEC %8'lik örneğin akma dayanımı değerine oldukça yakındır. Tamamen zıt yönelimli CTA^+ iyonlarının kooperatif adsorpsiyonu sonucunda pozitif yük kazanmış eksfoliye kil tabakaları ve benzer özellikte taktoid parçalarının dağılımını içeren 1,0 CEC'lik %8'lik örneğin etkin dispersiyon etkileşmelerine polimer zincirlerine bağlı CTA^+ iyonlarının pozitif etkisini yansıtmaktadır. Benzer davranış düşük kil oranında muhtemelen yüklü ve yüksüz eksfoliye olmuş tabakalar ve taktoidler içeren 1,5 CEC %2'lik örneklerde ortaya çıkmaktadır. Bu benzerlik 1,5 CEC'lik örnekte parafinik yönelimli yüzey aktif madde içeren taktoid parçalarının eksfoliasyonu ve polimer zincirlerine bağlı CTA^+ iyonlarının miktarındaki nispi artışla açıklanabilir. Daha yüksek kil oranlarında beklenildiği gibi taktoidal parça oranının artması akma dayanımını azaltmakta yani, etkin dispersif etkileşmeler daha kompakt bir yapının ortaya çıkmasına yol açmaktadır.

2,0 CEC'lik örneklerin akma dayanımı %5'lik kil oranında bir maksimuma erişmektedir. Kil oranlarındaki kısmi artışa rağmen akma dayanımının yüksek oluşu nanokompozit matriksin bulk davranışının yüksek bir dispersif etkileşme potansiyeli taşıyan eksfoliye tabakaların taşıdıkları yüzey aktif madde zincirlerine bağlı olduğu açıktır. Yani tabakaların birbirine yaklaşım mesafesi ve yönelimleri tabaka yüzeyine bağlı gruplarca yönlendirilmektedir. %8'lik kil oranında ise bu elektriksel olmayan

tölerans artan taktoid parça oranına bağlı olarak elektriksel itmelerin de ağırlık kazanması ile önemli ölçüde azalmakta ve dolayısıyla akma dayanımı da kısmen düşmektedir.

Şekil 4.30'da CEC'in bir fonksiyonu olarak organokil oranıyla uzamanın değişimi grafik edilmiştir. 0,5 CEC'lik örneklerde %2'lik kil oranında uzama saf polimere göre düşmüş, daha sonra artan kil oranıyla çok yüksek % uzama değerlerine erişilmiştir. 1,0 CEC'lik örneklerde ise artan kil oranıyla %5 kil oranında bir maksimuma erişecek şekilde yüksek bir artma, daha sonra saf polimerinkinden daha düşük değerlere düşecek kadar bir azalma gözlenmiştir. Diğer yandan 1,5 CEC'lik örnekte ise artan kil oranıyla %2 kil oranına kadar sarp bir artış daha sonra düşük bir artma eğilimi görülmektedir. 2 CEC'lik örneklerde ise %5kil oranına kadar daha düşük eğilimli bir artışla maksimuma erişilmiş daha sonra azalma gözlenmiş fakat %8'lik kil oranındaki uzama değeri yine de saf PE'den daha yüksek bir değerdedir.



Şekil 4.30. Saf PE ve farklı CEC oranlarındaki PE/OMMT nanokompozit örneklerinin uzama değerleri üzerine kil oranının etkisi.

0,5 CEC'lik örnekte %5 kil oranına kadar çekme dayanımının sabit kalma eğilimine karşılık uzama değerinde görülen değişim muhtemelen negatif yüklü merkezler ve hidrokarbon kuyruklar içeren eksfoliye tabakaların kil oranındaki artışa bağlı olarak yüklü grupların birbirlerine yaklaşım mesafelerinin değişmesi ile ilgilidir. Muhtemelen kil oranının artması matrikste eksfoliye tabakalar ve polimer zincirlerinin adezyonel etkileşimleri baskın kılacak bir tarzda yönelmelerine yol açmaktadır. %8'lik kil oranında gözlenen ciddi uzama artışında eksfoliye olmuş tabakaların yüklü gruplarından kaynaklanan elektrostatik itmeler taktoidal olarak dağılmış birimlerin perdeleme etkisi yaptığını açıkça ortaya koymaktadır. Buna göre eksfoliye olmuş yapılarıdaki negatif yüklü grupların malzemenin mekanik özelliklerine belirleyici bir etkiye sahip olduğunu buna karşılık taktoidal dağılmış birimlerin malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirme yönünde bu etkiyi azalttığı söylenebilir.

1,0 CEC'lik örnekte %2'lik kil örneğinde uzama değeri beklenildiği gibi 0,5 CEC %8 kil oranındaki nanokompozitin uzama değerine yakındır. Bu durum taktoid parçalarının yüklü gruplar arasındaki elektrostatik itmeleri perdelemesinden kaynaklanmaktadır. %5'lik kil içeriğinde hazırlanmış örnekte; hem hidrokarbon kuyruk kısmı hem de pozitif yüklü ucu matrikse yönelmiş CTA^+ iyonları bağlanmış taktoid parçalarının, benzer özellikte eksfoliye olmuş kil tabakalarının birlikte homojen olarak dağıldığı, bunun sonucunda % uzamanın önemli miktarda arttığı görülmektedir. Hem taktoid birimleri arasında hem de polimer taktoid arasında van der Waals etkileşimleri etkin olduğu için % uzama daha fazladır. %8'lik kil oranında hem bağlı hidrokarbon kuyruklar hem de yüklü gruplar içeren taktoid parçalarının polimer matriksindeki oranlarının artması buna paralel olarak muhtemelen bazal bölgeden uzaklaşmış ve polimerle van der Waals kuvvetleri ile etkileşmiş (CTA^+) iyonlarının gerilime bağlı olarak yüklü gruplarının karşılaşma ihtimallerinin artmasından dolayı uzama azalmaktadır.

1,5 CEC'lik OMMT'de yüzey aktif maddenin bazal boşluklardaki yönelimi parafinik tek tabaka ve pseudo üçlü tabaka şeklindedir. Nanokompozitlerin mekanik özellikleri incelendiğinde %8'lik kil oranında çekme mukavemeti ve uzama değerlerinin 1,0 CEC'lik kompozitlerin %2'lik kil oranına karşılık geldiği görülmektedir. Parafinik

yapılı taktoidler eksfoliye olduğunda daha polimerlilik yapılar ortaya çıkmakta ve ayrılan surfaktant iyonları kristallenme oranında azalmaya yol açmaktadır. Pseudo üçlü tabaka yapılı taktoidler ise 1,0 CEC'lik kompozitlerdeki %2'lik kompozitlerdeki davranışa benzer davranış sergilemektedirler.

2,0 CEC'lik OMMT ile üretilen nanokompozitte yüzey aktif maddenin bazal boşluklardaki yönelimi pseudo üçlü tabaka ve parafinik çift tabaka şeklindedir. Her üç kil oranında da çekme mukavemetinin ve uzama değerinin oldukça yüksek oluşu polimer matriks içerisinde taktoidal dağılımın önemli ölçüde homojen olduğunu göstermektedir. %5'lik kil oranında uzama miktarında ve çekme mukavemetinde gözlenen nispi iyileşme taktoidal yapının daha az oluşuna ve eksfoliye olmuş tabakaların daha düzenli dağılımına atfedilmektedir.

Phang *et al.* (2005), nanokompozitlerin çekme mukavemetini geliştirmek için kil içeriğinin ortalama bir değerde olması gerektiğini önermektedir. Kil yükünde ilave bir artma olması durumunda çekme mukavemetinde hafif bir azalma olabileceğini ileri sürmüşlerdir. Çünkü çekme mukavemeti genellikle kilin dağılıma derecesine duyarlıdır (Phang *et al.* 2005).

Kil içeriğinden başka eksfoliasyon derecesinde benzer şekilde nanokompozitlerin modül ve mukavemet özelliklerini etkilemektedir (Pavlidou and Papaspyrides 2008). Silikat tabakaları arasındaki çekim kuvvetlerinin azalması d-mesafesinin genişlemesine yol açar ki bu kuvvetler polimer matriksle kilin etkileşmesi esnasında makaslama kuvvetleriyle yenilebilir. d_{00} mesafesinin artması eksfoliasyonu artırır ve bu durumda nanokompozitlerin mukavemet özelliklerini iyileştirir. Eksfoliasyonun artmasıyla akma mukavemetinde tek düze bir artış gözlenmektedir ki buda kompozit malzemelerin daha sünek (yumuşak) olabileceğini gösterir. Nanokompozitlerin akma dayanımı saf polimer örneği ile karşılaştırıldığında artan organokil içeriğiyle az miktarda bir artış göstermektedir. Bu durum organokil örnekleri ve PE arasında zayıf çekim kuvvetleri olduğuna atfedilmektedir (Maged *et al.* 2005).

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada 2:1 tabaka yapısına sahip olan MMT kili, farklı CEC oranlarında CTAB kullanılarak modifiye edilmiş ve böylece polimerlerle nanokompozit oluşturmak üzere polimer/kil arayüzey enerjisinin düşürülmesine çalışılmıştır. Daha sonra bu organokillerin her biri iki farklı polimerin (PEO ve PE) değişen oranları ile çözelti interkalasyon ve eritme ekstrüksiyon yöntemleriyle karıştırılmıştır. Bu şekilde hazırlanan nanokompozit örneklerin karakterizasyonu yapılmış ve bazı fiziksel özelliklerinin değişimi incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Kil örneğinin ağırlıklı olarak Na-MMT yapısında olduğu ve katyon değişim kapasitesinin de 107 meq/100 g'a karşılık geldiği belirlenmiştir.
- Modifiyer olarak kullanılan CTAB'ın kil tabakaları arasındaki yöneliminin yatay çift tabaka, pseudo üçlü tabaka, patafinik tek tabaka ve parafinik çift tabaka şeklinde veya bunların kombinasyonu olarak gerçekleştiği, CEC oranlarının yönelim mekanizması üzerinde etkin olduğu ve XRD difraktogramlarından, artan CEC oranıyla kil tabakaları arasındaki bazal boşlukların arttığı bulunmuştur.
- Ham kil ve organokil (OMMT) örneklerinin zeta potansiyeli değerleri ölçülmüş ve artan CEC oranına paralel olarak artan CTAB miktarıyla, örneklerin zeta potansiyeli değerlerinin ham kile oranla yüksek pozitif değerlere kaydığı, özellikle 1,0 CEC' lik OMMT örneğinde sarp bir artıştan sonra 1,5 ve 2,0 CEC'lik OMMT'lerde artma eğiliminin kısmen azaldığı gözlenmiştir. Bu ölçümlerden CTAB ilavesi ile kilin yüzey yükünün değiştiği anlaşılmaktadır. Ham kilin negatif yüzey yükünün 0,5 CEC için değerinin azalmakla birlikte yine negatif olması kil yüzeyinde CTAB molekülleri ile etkileşmemiş merkezler olduğunu göstermektedir. 1,0 CEC için zeta potansiyeli değerinin pozitif değer alması kil yüzeyindeki bütün aktif merkezlerin surfaktant molekülleri tarafından işgal edildiğini ve ayrıca ara tabakalarda dispersiyon etkileşmeleri ile bağlı CTA⁺ iyonlarının varlığını göstermektedir. 1,5 ve 2,0 CEC'lik

örneklerde yüzey yükünün kısmen yüksekçe pozitif olması, dispersiyon etkileşmeleri ile CTAB'ın kuyruk kısımlarına bağlanmış CTA⁺ iyonlarının varlığına işaret etmektedir.

- Organokillerin FT-IR spektrumlarından ham kilde olmayıp organokil örneklerinde 2850 cm⁻¹ ve 2855 cm⁻¹ bölgesinde görülen simetrik CH₂ gerilim titreşimine ait pikler CTAB moleküllerinin kil tabakaları arasına interkale olduğunu göstermiştir. İlave edilen CTAB miktarı arttıkça titreşim piklerinin şiddetinin de arttığı görülmüştür. Ayrıca CTAB'ın kil tabakaları arasında yüksek konsantrasyonlarda trans konformasyonunda, düşük konsantrasyonlarda ise gauche konformasyonunda yerleştiği tahmin edilmektedir. FT-IR spektrumlarından su moleküllerine ait simetrik ve asimetric OH gerilim titreşim piklerinin ve H-O-H eğilme titreşim piklerinin frekans değerlerinde gözlenen kaymalar kil tabakaları arasından suyun uzaklaştığını ve bu durumun kilin hidrofilik karakterinde azaltıcı etki yaptığı belirlenmiştir.

- OMMT örneklerinin SEM görüntülerinden; 0,5 CEC'lik örnekte taneciklerin ham örneğe göre daha kompakt bir yapı oluşturma eğiliminde olduğu, artan agregasyon eğiliminin, çatlak ve diğer morfolojik kusurların büyük ölçüde azalmasına yol açtığı, 1,0 CEC'lik örnekte yapılanmanın üç boyutlu genişleme şeklinde meydana geldiği, 1,5 CEC'lik örnekte CTAB'ın parafinik tek tabaka ve pseudo üçlü tabaka yapılanmasını yansıtan düzlemsel yapılanmalar sonucu küresel agregatların oluştuğu ve 2,0 CEC'lik organokil örneğinde ise parafinik çift tabaka yöneliminin varlığı malzemenin topografyasından anlaşılmaktadır.

- Nanokompozit örneklerin XRD difraktogramlarının incelenmesinden 0,5 CEC'lik nanokompozitlerde kil tabakalarının her üç polimer oranında da tamamen eksfoliyeye olduğu, 1,0 CEC'de %92 PEO için eksfoliyeye, interkale ve taktoidal yapıların birlikte bulunduğu, %95 PEO oranında miktarı iyice azalan taktoidal yapılarla eksfoliyeye yapı, %98 PEO'da ihmal edilecek düzeyde taktoidal ve eksfoliyeye yapıların birlikte mevcut olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, 1,5 CEC'de %92 ve %95 PEO oranlarında, taktoidal ve eksfoliyeye yapıların mevcut olduğu, %98'lik PEO oranında ise interkale yapılara ait

piklerin kaybolduğu ve benzer şekilde 2,0 CEC'lik örnekte de tam bir eksfoliasyonun olduğu belirlenmiştir.

- PEO/OMMT nanokompozitlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde PEO'e ait olan 2750 cm^{-1} ve 3000 cm^{-1} 'de gözlenen geniş pik; 0,5 CEC'lik örneklerinde %2'lik kil ilavesinde orta şiddette iki pike ayrılmıştır. Bu durum PEO'in kilin ara yüzeyinde bulunan katyonlarla oksitilen birimleriyle iyon-dipol etkileşmeleri meydana getirdiğini düşündürmektedir. %5 ve %8 kil ilavesinde bu pikin geniş bir pik olarak görölmesi PEO'in ara tabakadaki yüklü gruplarla etkileştiğine işaret eder. 1,0 CEC'lik örneklerde bu geniş polimer piki %2 ve %5 kil ilavesinden sonra genişlemiş, %8 kil ilavesinde ise şiddeti azalmıştır. Bu değişim, PEO'in kil tabakaları arasında interkale olduğunu akla getirmektedir. 1,5 CEC'lik örnekte ise söz konusu pikin hem şekil hem de şiddet ačíısından değişiklik sergilediği ve %2 kil ilavesinde genişleme, %5 ve %8 kil ilavelerinde ise şiddet azalması olduğu belirlenmiştir. Bu durum PEO'in asimetrik CH_2 gruplarının gerilme titreşimlerinin kil ile etkileşim sonucunda değiştiği anlamına gelmektedir. 2,0 CEC'lik örnekte de benzer sebeplere dayalı olarak, sözü gečen pikin hem şekil hem de şiddet bakımından değişim sergilediği düşünölmektedir. Ayrıca tüm OMMT örnekleriyle elde edilen nanokompozitlerde OMMT'nin yapısal ve simetrik OH gerilim pikine ait yarılmaların ortadan kalkması ve pik şiddetinin azalması PEO'in her üç kil oranında da OH gruplarıyla etkileştiğini göstermektedir.

- PEO/OMMT nanokompozitlerinin SEM görüntülerinin incelenmesinden; 0,5 CEC'lik örneğin heliksiyal yapıdaki deformasyonları içerdđi açıkça görölürken, 1,0 CEC'lik örnekte interkale ve eksfoliye yapıların topografyaya yansıdığı, 1,5 CEC'lik örnekte taktoidal yapılanmaların ortaya çıktığı ve 2,0 CEC'lik örnekte ise eksfoliye olmuş kil tabakalarının belirgin ardışık yapılanmalar meydana getirdiği anlaşılmaktadır.

- PEO/OMMT nanokompozitlerin termal özellikleri incelendiğinde ham polimere göre önemli farklılıkların olduğu görölebilmektedir. PEO ilavesiyle tüm CEC oranlarında erime sıcaklığının, erime entalpisinin ve kristallenme oranının ham polimere göre arttığı fakat kristallenme sıcaklığının ham polimere göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Erime sıcaklıklarının artması, kil varlığında PEO'in kararlılığının arttığına işaret eder. Kristalizasyon sıcaklıklarının düşmesi ise PEO matriksinin zincir hareketliliğinin azaldığını ve kristalizasyonu başlatmak için daha fazla sıcaklık düşüşüne ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir.

- Nanokompozit örneklerinin çekme dayanımı, akma dayanımı ve % uzama gibi mekanik özellikleri üzerine organokil oranının etkisi incelenmiş; tüm CEC oranlarında ve tüm polimer yüzdelerinde, hem çekme dayanımı, hem akma dayanımı hem de % uzamanın ham polimere göre arttığı gözlenmiştir.
- PE kullanılarak hazırlanmış örneklerin XRD difraktogramlarının incelenmesinden; 0,5 CEC'lik örnekte %95 ve %98'lik polimer oranlarında tamamen eksfoliyeye bir yapı, %92'lik polimer oranında ise eksfoliyeye yapının yanında bir miktar mikrokompzit yapının varlığı anlaşılmıştır. 1,0 ve 1,5 CEC'lik örneklerde hem taktoidal hem de eksfoliyeye yapıların bir arada bulunduğu, 2,0 CEC'lik örneklerde ise büyük oranda eksfoliyeye olmuş yapıların yanında çok az miktarda da taktoidal yapıların olduğu tahmin edilmiştir.
- PE/OMMT nanokompozitlerin FTIR spektrumlarının incelenmesinden; 0,5 CEC'lik örnekte kile ait olan 3560 cm^{-1} ve 3596 cm^{-1} 'deki OH gerilim titreşim pik şiddeti %98'lik polimer ilavesi ile artmış, %95'lik polimer ilavesinde şiddet artışına paralel olarak birtakım yarılmalar meydana gelmiş, daha az (%92) polimer ilavesinde ise pik genişlemesi gözlenmiştir. 1,0 CEC'lik örnekte OH gerilim titreşim pik şiddeti, %95 ve %92 polimer ilavesi ile fazla bir değişim göstermezken %98 polimer ilavesi pik şiddetinde artmaya ve yarılmalara yol açmıştır. 1,5 CEC'lik nanokompozitte OH gerilim titreşim pikindeki yarılmaların polimer ilavesiyle ortaya çıkması polimerin kil tabakalarının arasına interkale olduğunu göstermiştir 2,0 CEC'lik nanokompozitte ise OH gerilim titreşim pikine ait şiddet ve yarılmalar artan polimer miktarıyla artmıştır. Bu durum daha yüksek oranda CTA^+ içeren ve yüksekçe pozitif yüklü OMMT ve PE molekülleri arasındaki etkileşmelerin etkinliğinin değişimi ile ilgilidir.

- PE/OMMT örneklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde; 0,5 CEC'lik örnekte homojen taktoidal bir dağılım ile eksfoliye yapının bir arada bulunduğu, 1,0 CEC'lik örnekte taktoit parçalarının boyut bakımından heterojen dağılım açısından homojen olduğu, 1,5 CEC'lik örnekte taktoidal dağılımın heterojen olarak ortaya çıktığı ve taktoidlere PE kristallerinin komprisyon etkisinin hissedildiği bir topografik görünümün olduğu ve 2,0 CEC'lik örnekte ise iki farklı taktoidal ve eksfoliye yapının homojen olarak mevcudiyeti görülmektedir.
- PE/OMMT örneklerinin DSC analiz sonuçlarından; kil içeriğinin artmasıyla erime sıcaklığının azalma eğiliminde olduğu görülmüştür. Bu durum kil varlığında çekirdeklenmedeki kısıtlanmaya paralel olarak, kristalizasyon oranında bir azalma olduğuna işaret eder. Ayrıca kilin polimer matriksindeki dispersiyonunun eksfoliasyon ve taktoidal tarzlarda gerçekleşme ihtimallerine göre kristalizasyon sıcaklıklarında düşüşler gözlenmekte ve bu durum kolligatif etki ile açıklanabilmektedir. Benzer yorumlar erime sıcaklıkları ve erime entalpilerinin değişimi için de söz konusudur.
- PE/OMMT örneklerinin mekanik test sonuçlarından; çekme dayanımı 1,0 CEC'lik örnek hariç diğer örneklerde kil içeriğinin artması ile arttığı görülmektedir. Bu durum, polimer ile eksfoliye ve/veya taktoidal yığınlar arasındaki adezyonel etkileşmeler ve polimer zincirlerinin sıvı katı faz değişimi esnasındaki yönelim ve hareketliliklerinin değişimi ile açıklanabilir. Nanokompozitlerin akma dayanımı saf PE örneği ile karşılaştırıldığında artan OMMT içeriğiyle az miktarda bir artış göstermiştir. Bu durum OMMT örnekleri ve PE arasındaki zayıf çekim kuvvetlerinin varlığına atfedilebilir. Ayrıca örneklerin akma dayanımı karakteristiğinin hem kil hem de CEC oranına yüksek bir bağımlılık gösterdiği de söylenebilir. Farklı OMMT içerikli örneklerin % uzama değerleri saf PE'e kıyasla artan kil yüküyle artma göstermiştir. Diğer gerilim özellikleri gibi % uzama da genel olarak kritik bir OMMT yükünden sonra azalma eğilimi sergilemektedir.

Tüm bu sonuçlardan; hazırlanan nanokompozitlerin topografik özelliklerinin hem kil hem de CEC oranına yüksek bir bağımlılık gösterdiği, nanokompozitlerin mekanik

özelliklerinde belirgin iyileşmeler sağlandığı ve değişimlerin yine kil yüzdesine ve CEC oranına önemli ölçüde bağımlı olduğu söylenebilir. Ayrıca hazırlanan nanokompozitlerin termal ve mekanik davranışlarının kullanılan organokilin yüzey yüküne bağlı olduğu da açıktır.

6. KAYNAKLAR

- Aksoy, S., 2003. Suda Çözünen Polimerler. Polimer Teknolojisi Yüksek Lisans Ders Ödevi. Ankara.
- Alexandre M. and Dubois P. 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Material Science Engineering*, 28, 1-63.
- Alexandre M., Dubois P., Sun T., Garces J. M., Jerome R., 2002. Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties. *Polymer*, 43 (8), 2123-2132.
- Aranda, P. and Ruiz-Hitzky, E., 1992. Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials. *Chemical Material*, 4, 1395-1403.
- Aranda, P. and Ruiz-Hitzky, E., 1994. New polyelectrolyte materials based on smectite polyoxyethylene intercalation compounds. *Acta Polymer*, 45, 59-67.
- Aranda, P. and Ruiz-Hitzky, E., 1999. Poly(ethylene oxide)/NH⁺₄-smectite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 15 119-135.
- Aranda, P., Mosqueda, Y., Perez-Cappe, E., Ruiz-Hitzky, E., 2003. Electrical characterization of PEO-clay nanocomposites prepared by microwave irradiation. *J Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 41, 3249-3263.
- Araujo, E.M., Barbosa, R., Morais, C.R.S., Soledade, L.E.B., Souza, A.G., and Vieira, M.Q., 2007. Effect of organoclay on the thermal processing of PE/clay nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 90 (3),841-848.
- Arimitsu, U., Hasegawa, N., Kato, M., 2005. Polymer-Clay Nanocomposites. *Adverb Polymer Science*. 179, 135-195.
- Aydın, H., 2004. PVC Üretimi ve Katkı Maddeleri.Eskişehir.
- Barbosa, R., Araújo. E.M., Melo, T.J.A., Ito, E.N., 2007. Comparison of flammability behavior of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites and polyethylene/flame retardants. *Materials Letter*. 61, 2575–2578.
- Bayhan, A.Y., 2006. Maleik anhidritle Graftlanmış Oligomerlerin ve i-PP/Silikat Nanokompozitlerin Tepkimeli Ekstrüzyon Yöntemiyle Sentezi ve Karakterizasyonu, (Yüksek Lisans Tezi), Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Beneke, K. and Lagaly, G., 1982. The brittle mica-like KNiAsO₄ and its organic derivatives, *Clay Minerals* 17, 175-183.
- Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., 2006. *Handbook of Clay Science*, First Edition. Elsevier.
- Beyer, G., 2002. Nanocomposites: A New Class of Flame Retardants for Polymers. *Plastics, Additives and Compounding*, 4(10), 22-28.
- Bishop, J.L., Pieters, C.M., Edwards, J.O., 1994. Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite. *Clays Clay Miner*, 42, 702-716.
- Biswas, M and Ray, S.S., 2001. Recent progress in synthesis and evaluation of polymer-montmorillonite nanocomposites. *Adverb Polymer Science*. 155, 167-221.
- Breakwell, K.I., Homer, J., Lawrence, M.A.M., McWhinnie, W.R., 1995. Studies of organophilic clays: the distribution of quaternary ammonium compounds on clay surfaces and the role of impurities. *Polyhedron* 14, 2511–2518.

- Brown, S.B., 1992. In: *Reactive Extrusion: Principles and practice: "A survey of chemical reactions of monomers and polymers during extrusion processing"*, Hensen Publications. New York, USA.
- Calvert, P., 1997. Potential applications of nanotubes. In *Carbon Nanotubes*, Ebbesen, T.W., Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, 277-292.
- Canbaz, E.G., 2008. *Biyopolimer/Kil nanokompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu. (Doktora Tezi)*, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi. İstanbul
- De Paiva, L.B., Morales, A.R., Díaz, F.R.V., 2008. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, 42, 8–24.
- Deng, Y., Dixon J.B., White G.N., 2006. Bonding mechanisms and conformation of poly(ethylene oxide)-based surfactants in interlayer of smectite. *Colloid Polymer Science*, 284, 347-356.
- Demirbaş, Ö., 2006. *Kil Mineralleri Yüzeyine Bazı Biyomoleküllerin İmmobilizasyonu ve Elektrokinetik Özellikleri. (Doktora Tezi)*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Demirkol, E.A. and Kalyon, D.M., 2007. Batch and Continuous Processing of Polymer Layered Organoclay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 104, 1391-1398.
- Deveci, S., 2005. *Plastik Boru Üretimine Değişik Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi)*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, 5-16.
- Dolizer, D.M., Orwoll, R.A., Cahoon, J.F., Johnston, N.J., Smith Jr, J.G., Connell, J.W., 2002. Preparation and characterization of polyimide/organoclay nanocomposites. *Polymer* 43 (3), 813-822.
- Drits, V.A., 2003. Structural and chemical heterogeneity of layered silicates and clay minerals. *Clay Minerals* 38, 403-432.
- Durmuş, A., 2001. *Şekillendirilmiş poliolefinlerin DSC(diferansiyel scanning calorimetry) ile incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi)*. İstanbul Üniversitesi. İstanbul.
- Durmuş, A., 2006. *Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması. (Doktora Tezi)*, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi. İstanbul.
- Ejder, M., 2004. *Ham ve Kalsine Edilmiş Dolomit Yüzeyine Sulu Çözeltilerden Fosfat Adsorpsiyonu. (Yüksek Lisans Tezi)*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi. Erzurum.
- Ezdesir, A., Erbay, E., Taşkıran, I., Yağcı, M.A., Cöbek, M. ve Bilgiç, T., 1999. *Polimerler(I)*, Pagev Yayınları, İstanbul.
- Fischer, H.R., Gielgens, L.H. and Koster, T.P.M., 1999. Nanocomposites from polymers and layered minerals. *Acta Polymer*. 50, 122-126.
- Fornes, T.D., and Paul, D.R., 2003. Crystallization behavior of nylon-6 nanocomposites. *Polymer*, 44 (14), 3945-3961.
- Fornes, T.D, Yoon PJ, Keskkula H, Paul DR. 2001. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. *Polymer* 42 (25), 9929-9940.
- Gao, F., 2004. Clay/polymer composites: the story. *Materials Today*, 7 (11), 50-55.
- Gianellis, E.P., 1996. Polymer-layered silicate nanocomposites. *Adverb Material*. 8, 29-35.
- Grim, R.E., 1968. *Clay mineralogy*. Mc.Graw-Hill Book Company, New York, USA.
- Grimshaw, R.W., 1980. *The Chemistry and Physics of Clays*. 4th edition, J. Wiley & Sons, New York, USA.

- Gulmine, J.V., Janissek, P.R., Heise, H.M., Akcelrud, L., 2002. Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing*, 21 (5), 557-563.
- Guo, X., Isayev, A.I., Guo, L., 1999. Crystallinity and Microstructure in Injection Moldings of Isotactic Polypropylene. Part 1: A New Approach to Modeling and Model Parameters, *Polymer Engineering Science.*, 39 (10), 2096-2114.
- He, H.P., Ray, F.L., Zhu, J.X., 2004. Infrared study of HDTMA+ intercalated montmorillonite. *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 2853-2859.
- Homminga, D., Goderis, B., Hoffman, S., Reynaers, H., Groeninckx, G., 2005. Influence of shear flow on the preparation of polymer layered silicate Nanocomposites. *Polymer*, 46, 9941-9954.
- Hotta S., Paul D.R., 2004. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and Organoclays. *Polymer*, 45 (22), 7639-7654.
- Hou, S. S., Bonagamba, T. J., Beyer, F. L., Madison, P. H., Schmidt-Rohr, K., 2003. Clay Intercalation of Poly(styrene-ethylene oxide) Block Copolymers Studied by Two-Dimensional Solid-State NMR. *Macromolecules*, 36 (8), 2769-2776.
- Hsiao, S.H., Liou, G.S., Chang, L.M., 2001. Synthesis and Properties of Organosoluble Polyimide/Clay Hybrids. *Journal of Applied Polymer Science*, 80 (11), 2067-2072.
- İşçi, S., 2007. Kil/PVA ve Organokil/PVA Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. (Doktora Tezi), Fen Bilimleri enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi. İstanbul.
- Jordan, J., Jacob, K., Tannenbaum, R., Shara, M., Jasiuk, I., 2005. Experimental Trends in Polymer Nanocomposites-A Review. *Materials Science and Engineering*, 393 (1), 1-11.
- Ke, Y.C. and Stroeve, P., 2005. *Polymer-Layered and Silika Nanocomposites*. Elsevier, 394, Amsterdam.
- Kim, W.S., Jo, H.W., Lee, S.M., Ko, B.M., Jho, Y.J., (2001). Preparation of Clay-Dispersed Poly(styrene-co-acrylonitrile) Nanocomposites using Poly(ϵ -caprolactone) as a Compatibilizer. *Polymer*, 42, 9837-9842.
- Kokabi, M., Sirousazar, M., Hassan, M.Z., 2007. PVA-clay nanocomposite hydro-gels for wound dressing. *European Polymer Journal*, 43, 773-781.
- Kontou, E. and Niaounakis, M., 2006. Thermo-mechanical properties of LLDPE/SiO₂ nano-composites. *Polymer*, 47, 1267-1280.
- Kung, K.H.S. and Hayes, K.F., 1993. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of the Adsorption of Cetyltrimethylammonium Bromide and Cetylpyridinium Chloride on Silica. *Langmuir*, 9, 263-267.
- Kuyulu, A., 2001. *Polimerlerin İşlenmesi*. Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Lagaly, G., 1981. Characterization of clays by organic compounds, *Clay Minerals*, 16, 1-21.
- Lagaly, G., 1986. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*, 22, 43-51.
- Lagaly, G. and Mermut, A.R., 1994. Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals. *Clay minerals workshop lectures 6*, Boulder, USA, 1-46.
- Lagaly, G. and Zsesmer, S., 2003. Colloidal chemistry of clay minerals: the coagulation montmorillonite dispersion. *Advances in Colloid and Interface Science*, (100-102), 105-128.

- LeBaron, P. C., Wang, Z., Pinnavaia, T.J., 1999. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, 15, 11-29.
- Li, Y.Q., Ishida, H., 2003. FTIR investigation of CTAB–Al–montmorillonite complexes. *Langmuir*, 19, 2479.
- Loyens, W., Jannasch, P., Maurer H.J.F., 2005a. Effect of clay modifier and matrix molar mass on the structure and properties of poly(ethylene oxide)/Cloisite nanocomposites via melt-compounding. *Polymer*, 46, 903-914.
- Loyens, W., Jannasch, P., Maurer, H.J.F., 2005b. Poly(ethylene oxide)/Laponite nanocomposites via melt-compounding effect of clay modification and matrix molar mass. *Polymer*, 46, 915-928.
- Liu, L., Qi, Z., Zhu, X.J., 1999. Studies on Nylon 6/Clay Nanocomposites by Melt-Intercalation Process. *Journal of Applied Polymer Science*. 71(7), 1133-1138.
- Ma Yuehong, Zhu Jianxi , He Hongping, Yuan Peng, Shen Wei, Liu Dong., 2010. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 76 (2), 122-129
- Madejova, J., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1-10.
- Madejova, J., and Komadel. P., 2001. Baseline Studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Infrared Methods. *Clays and Clay Minerals*, 49 (5), 410-432.
- Maged A. Osman, Jõrg E.P. Rupp, Ulrich W. Suter. 2005. Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. *Polymer* 46 1653–1660.
- Mai, Y.W. and Yu Z.Z., 2006. *Polymer Nanocomposites*. Woodhead Publishing in Materials Limited, Cambridge, England, 3.
- Malucelli, G., Ronchetti, S., Lak, N., Priola, A., Dintcheva, N.T., La Mantia, F.P., 2007. Intercalation effects in LDPE/o-montmorillonites Nanocomposites. *European Polymer Journal*, 43, 328-335.
- Mandalia, T. and Bergaya, F., 2006. Organoclay mineral- melted polyolefin nanocomposites Effect of surfactant/CEC ratio. *Journal of Physics and Chemistry of Solid*, 67, 836-845.
- Mani, G., Fan, Q., Ugbohue, S. C., Yang, Y., 2005. Morphological Studies of Polypropylene-Nanoclay. *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 218-226.
- Mark, J.E., 1996. Ceramic reinforced polymers and polymer modified ceramics. *Polymer Engineering Science*, 36, 2905-2920.
- Mazumdar, S. K., 2002. *Composites Manufacturing: Materials, Product and Process Engineering*. CRC press, 392, USA.
- Mehrotra V, Giannelis EP. 1990. Conducting molecular multilayers: intercalation of conjugated polymers in layered media. *Materials Research Society Symposium Proceedings*;1, 71: 39–44.
- Miranda-Trevino, J.C. and Coles, C.A., 2003. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. *Apply Clay Science* 23,133-139.
- Mitchell, J.K., 1976. *Fundamentals of Soil Behavior*. John Wiley & Sons, Inc, New York, USA.
- Moad, G., 1999, The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Progress Polymer Science*. 24, 81-142.

- Morawiec, J., Pawlak, A., Slouf, M., Galeski, A., Piorkowska, E., Krasnikowa, N., 2005. Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*, 41, 1115-1122.
- Morgan, A.B. and Gilman, J.W., 2003. Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction: A Comparative Study. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 1329-1338.
- Nigam, V., Setua, D.K., Mathur, G.N., Kar, K.K., 2004. Epoxy-montmorillonite clay nanocomposites: synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 2201-2210.
- Ogata, N., Kawakage, S., Ogihara, T., 1997. Structure and thermal/mechanical properties of poly(ethylene oxide)-clay mineral blends. *Polymer*, 38 (20), 5115-5118.
- Ogawa, M., Handa, T., Kuroda, K., Kato, C., 1990. Formation of organoammonium-montmorillonites by solid-solid reactions. *Chemical Letters*, 19, 71-74.
- Osman, M.A., Rupp, J. E.P., Suter, U.W., 2005. Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. *Polymer*, 46, 1653-1660.
- Okada, A. And Usuki, A., 2006. Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 1449-1476.
- Özkoç, G., 2007. ABS/Polyamide-6 Blends, Their Short Glass Fiber Composites and Organoclay Based Nanocomposites: Processing and Characterization. (Doktora Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü. Orta Doğu Teknik Üniversitesi. Ankara
- Park, C.I., Park, O.O., Lim, J.G., Kim, H.J., 2001. The fabrication of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties. *Polymer*, 42 (17), 7465-7475.
- Paul, D.R. and Robeson, L.M., 2008. Polymer Nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49 (15), 3187-3204.
- Pavlidou, S. and Papaspyrides C.D., 2008. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33, 1119-1198.
- Phang, I.Y., Liu T., Mohamed, A., Pramoda, K.P., Chen, L., Shen, L., 2005. Morphology, thermal and mechanical properties of nylon 12/organoclay nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer International*, 54, 456-64.
- Pinnavaia, T.J. and Lan, T., 2000. Hybrid organic-inorganic nanocomposites and methods of preparation. US Pat., 6.017.632, Claytec, Inc.
- Quang, T.N. and Donald, G.B., 2006. Preparation of Polymer-Clay Nanocomposites and Their Properties. *Advances in Polymer Technology*, 4 (25), 270-285.
- Queiroz, M., Machado, J.C., Porto, A.O., Silva, G.G., 2001. Positron annihilation and differential scanning calorimetry studies of plasticized poly(ethylene oxide) *Polymer*, 42 (7), 3095-3101.
- Ratna, D., Divekar, S., Samui A.B., Chakraborty, B.C., Banthia, A.K., 2006. Poly(ethylene oxide)/clay nanocomposite: Thermomechanical properties and morphology. *Polymer*, 47 (11), 4068-4074.
- Ray, S.S. and Okamoto, M., 2003. Polymer/ Layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress Polymer Science*, 28, 1539-1641.

- Ren, C., Jiang, Z., Du, X., Men, Y., Tang, T., 2009. Microstructure and Deformation Behavior of Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposites with Strong Interfacial Interaction. *Journal of Physical Chemistry. B* 113, 14118-14127.
- Reynaud, E., Gauthier C., Perez, J., 1999. Nano phases in Polymers. *Revue de Metallurgie Cahiers D Informations Techniques*. 96 (2), 169-176.
- Rhoades, J. D., 1982. Cation Exchange Capacity. *Methods of Soil Analysis. Part 2*, Second edition American society of Agronomy, Inc., Wisconsin USA pp 149-157.
- Ruiz-Hitzky, E. and Van Meerbeek, A., 2006. *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science 1*, Published by Elsevier Ltd, 537.
- Saçak, M., 2002. *Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi*.
- Sarıkaya, Y., 2003. *Fizikokimya. Gazi Kitabevi*.
- Shen, Z., Simon, G.P., Cheng, YB., 2002. Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites. *Polymer*, 43 (15), 4251-4260.
- Sikdar, D., Katti, D., Katti, K., Mohanty, B., 2007. Effect of Organic Modifiers on Dynamic and Static Nanomechanical Properties and Crystallinity of Intercalated Clay-Polycaprolactam Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 790-802.
- Söylemez, A.E., 2007. *Kopolimer/organosilikat hibrit nanokompozitlerin lamellararası kopolimerizasyon yöntemiyle sentez ve karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü. Hacettepe üniversitesi. Ankara.*
- Strawhecker, K.E. and Manias, E., 2003. Crystallization Behavior of Poly(ethylene oxide) in the Presence of Na⁺ Montmorillonite Fillers. *Chemical Materials*, 15, 844-849.
- Şen, F., Palancıoğlu, H., Aldaş, K., 2010. Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7, 111-118.
- Tae, J.W., Janp, B. S., Kim, J.R., Kim, I. I., Park, D.W., 2004. Catalytic degradation of polystyrene using acid-treated halloysite clays. *Solid State Ionics*, 172, 129-133.
- Tamura, K. and Nakazawa, H., 1996. Intercalation of n-alkyltrimethylammonium into swelling fluoro-mica. *Clays and Clay Minerals*, 44, 501-505.
- Taşdelen, M.A. ve Yağcı Y., 2008. II. tip serbest radikal fotopolimerizasyonunda poli(etilen oksit)'in hidrojen verici olarak kullanılması. *İTÜ Dergisi/c Fen Bilimleri*. 6 (1), 120-127.
- Tjong. S. C., 2006. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering R*. 53, 73-197.
- Toth, R., Coslanich, A., Ferrone, M., Fermeglia, M., Pricl, S., Miertus, S., Chiellini, E., 2004. Computer simulation of polypropylene/organoclay nanocomposites: characterization of atomic scale structure and prediction of binding energy. *Polymer*, 45, 8075-8083.
- Tushar, M. and Faiza, B., 2006. Organo clay mineral-melted polyolefin nanocomposites Effect of surfactant/CEC ratio. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (4), 836-845.
- Uçar, E., 2007. *Ternary Nanocomposites Of High Density, Linear Low Density and Low Density Polyethylenes. (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.*

- Utracki, L.A., 2004. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. Volume 1. Rapra Technology Limited, 530.
- Üner, R., 2007. Nanopartiküller İle Hazırlanan Polimerik Nanokompozitlerin Özellikleri ve Uygulama Alanları. Bitirme Tezi.
- Vaia, R.A., Ishii, H., Giannelis, E.P., 1993. Synthesis and Properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemical Materials*, 5, 1694-1696.
- Vaia, R.A., Teukolsky, R.K., Giannelis E.P., 1994. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chemical Materials*, 6, 1017-1022.
- Wang, H. K., Choi, M. H., Koo, C. M., Choi, Y. S., Chung, I. J., 2001. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer*, 42 (24), 9819-9826.
- Watson, E.S., O'Neill, M.J., Justin, J., Brenner, N., 1964. A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis, *Analytical Chemistry*, 36, 1233.
- Wei, L. J., 2006. Development of Layered Silicates Montmorillonite Filled Rubber-Toughened Polypropylene Nanocomposites (RTPPNC). (Yüksek Lisans Tezi), Universiti Teknologi Malaysia, Malezya.
- Xiao, W., Zhan, M., Li, Z., 2003. Organically modifying and modeling analysis of montmorillonite. *Materials and Design*, 24, 455-462.
- Xue, W., He, H., Zhu, J., Yuan, P., 2007. FTIR investigation of CTAB-Al-montmorillonite complexes. *Spectrochimica Acta Part A* 67, 1030-1036.
- Wiley, J., 1971. *Encyclopedia of Polymer science and Technology*. vol.15, 79-509, New York.
- Wiley, J., 1993. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th ed., New York.
- Wu, J. and Lerner, M. M., 1993. Structural, Thermal, and Electrical Characterization of Layered Nanocomposites Derived from Na-Montmorillonite and Polyethers. *Department of Chemistry and Center for Advanced Materials Research*, 5, 835-838.
- Yang, H.H., Sung, T.L., Hyoung, J.C., Myung S.J., 2001. Rheology of Poly(ethylene oxide)/Organoclay Nanocomposites. *Macromolecules* 34, 8084-8093.
- Yang, H.M., Qiang, Z., Miao, D., 2006. Rheological Behavior Of The Melts For Polyethylene-Based Montmorillonite Nanocomposites. *Chemical Research in Chinese Universities*. 22 (5), 651-657.
- Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., 1993. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. *J. Poly. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 31(10), 2493-2498.
- Yayla, S., 2007. Production and Characterization of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites. (Doktora Tezi). Fen Bilimleri Enstitüsü. Orta Doğu Teknik Üniversitesi. Ankara.
- Yeh, J.M., Chen, C.L., Huang, C.C., Chang, F.C., Chen, S.C., Su, P.L., Kuo, C.C., Hsu, J.T., Chen, B., Yu, Y.H., 2006. Effect of Organoclay on the Thermal Stability, Mechanical Strength, and Surface Wettability of Injection-Molded ABS-Clay Nanocomposite Materials Prepared by Melt Intercalation. *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 1576-1582.

- Yu, Y.H., Yeh, J.M., Liou, S.J., Chen, C.L., Liaw, D.J., Lu, H.Y., 2004. Preparation And Properties Of Polyimide-Clay Nanocomposite Materials For Anticorrosion Application. *Journal Applied Polymer Science*, 92(6), 3573-3582.
- Yuehong, M.Z.J., Hongping, H., Peng, Y., Shen W., Dong, L., 2010. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. *Spectrochimica Acta Part A*. 76, 122–129.
- Zanetti, M., Lomakin, S., Camino, G., 2000. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Materials Engineering*, 279, 1-9.
- Zanetti, M., Bracco, P., Costa, L., 2004. Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 85, 657-665.
- Zhai, H., Xu, W., Guo, H., Zhao, Z., Shen, S., Song, Q., 2004. Preparation and characterization of PE and PE-g-MAH/montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*, 40, 2539-2545.
- Zhang, L.D. and Mo, Q.M., 1994. *Nanomaterials science*. Press of Liaoning Science and Technology, Shenyang.
- Zhang, Q., Fu, Q., Jiang, L., Lei, Y., 2000. Preparation and properties of polypropylene/montmorillonite layered nanocomposites. *Polymer International*, 49, 1561-1564.
- Zhao, C., Qin, H., Gong, F., Feng, M., Zhang, S., Yang, M., 2005. Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 87, 183-189.
- Zhu, J., He, H., Guo, J., Yang, D., Xie, X., 2003. Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA⁺ pillared montmorillonites. *Chinese Science Bulletin*, 48 (4), 368-372.
- Zhu, J.X., He, H., Zhu, L., Wen, X., Deng, F., 2005. Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and ¹³C NMR. *Journal Colloid Interface Science*, 286, 239-244.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Kars'ın Sarıkamış ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Sarıkamış'ta tamamladı. 1997 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü'nden 2001 yılında mezun oldu. Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Fizikokimya bilim dalında yüksek lisans eğitimini 2004 yılında tamamladı ve aynı bilim dalında 2004 yılından beri doktora eğitimine devam etmektedir.