

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOYMAMIŞ POLİESTER-TABAKASAL SİLİKAT NANOKOMPOZİTLERİN  
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Hatice Burçin GÜNDEM**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr Sinan ŞEN**

**TEMMUZ 2013**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOYMAMIŞ POLİESTER-TABAKASAL SİLİKAT NANOKOMPOZİTLERİN  
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Hatice Burçin GÜNDEM  
(105101005)**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Sinan ŞEN**

**TEMMUZ 2013**



YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **105101005** numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **H.BURÇİN GÜNDEM**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**DOYMAMIŞ POLİESTER-TABAKASAL SİLİKAT NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Doç. Dr.Sinan ŞEN**  
Yalova Üniversitesi



**Jüri Üyeleri :** **Doç. Dr. Sinan ŞEN**  
Yalova Üniversitesi



**Doç. Dr. M. Atilla TAŞDELEN**  
Yalova Üniversitesi



**Yrd. Doç. Dr. Demet AYDINOĞLU**  
Yalova Üniversitesi



**Teslim Tarihi : 16 Mayıs 2013**  
**Savunma Tarihi : 17 Temmuz 2013**



*Kıymetli aileme,*





## ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalında gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmam süresince bilgi birikimini, deneyimlerini esirgmeden paylaşan, her türlü konuda destek olan tez danışmanım Doç. Dr Sinan ŞEN' e,

Tezimi değerlendiren jüri üyeleri Doç. Dr. M. Atilla TAŞDELEN'e ve Yrd. Doç. Dr. Demet AYDINOĞLU'na,

Tüm eğitim, iş ve özel hayatımın her anında maddi manevi büyük desteklerini her zaman hissettiğim canım anneme, babama, ablama, abime teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Temmuz 2013

H.Burçin GÜNDEM



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>ix</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>xi</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>xiii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>xiii</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>xvii</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>xix</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>xxi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Çalışmanın Amacı .....	2
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>3</b>
2.1 Polimer-Tabakasal Silikat Nanokompozitleri .....	3
2.1.1 Tabakasal silikatlar.....	4
2.1.2 Polimer- tabakasal silikat etkileşimi ve uyumlaştırıcı ajanlar.....	5
2.1.3 Polimer-tabakasal silikat nanokompozit yapıları.....	7
2.2 Polimer-Tabakasal Silikat Nanokompozitlerinin Sentezi .....	8
2.2.1 Eş-anlı (In-situ) polimerizasyon metodu.....	8
2.2.2 Çözeltide harmanlama metodu.....	8
2.2.3 Eriyik harmanlama metodu (“Melt intercalation”) .....	9
2.3 Polimer-Tabakasal Silikat Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu.....	9
2.3.1 X-ışını kırınımı (Difraksiyonu) (XRD).....	9
2.3.2 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) .....	11
2.4 Polimer-Tabakasal Silikat Nanokompozitlerinin Özellikleri ve Uygulamaları	11
<b>3. LİTERATÜR ÖZETİ</b> .....	<b>15</b>
3.1 Doymamış Poliester (UPE) – Tabakasal Silikat Nanokompozitleri.....	11
<b>4. DENEYSEL YÖNTEM</b> .....	<b>21</b>
4.1 Kullanılan Malzemeler .....	21
4.2 Montmorillonit Kilinin Modifikasyonu.....	22
4.3 Doymamış Poliester (UPE) -MMT Nanokompozitlerinin Sentezi .....	22
4.4 Doymamış Poliester Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu .....	23
<b>5. SONUÇ VE TARTIŞMA</b> .....	<b>25</b>
5.1 Montmorillonit Kilinin Organofilik Modifikasyonu.....	25
5.2 Doymamış Poliester Nanokompozitlerin Karakterizasyonu ve Özellikleri ...	27
5.2.1 Yapısal karakterizasyon (XRD, TEM).....	27
5.2.2 Isıl kararlılık testi (TGA).....	31
5.2.3 Dinamik mekanik özellikler (DMA) .....	34
5.2.4 Kırık yüzey morfolojisinin incelenmesi (SEM) .....	38
<b>6. SONUÇLAR</b> .....	<b>41</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>43</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>47</b>



## **KISALTMALAR**

<b>CoCo-MMT</b>	: Kokoamin tuzu ile modifiye edilmiş MMT
<b>DMA</b>	: Dinamik Mekanik Analiz
<b>MEKP</b>	: Metil Etil Keton Peroksit
<b>MMT</b>	: Montmorillonit
<b>Na-MMT</b>	: Sodyum Montmorillonite
<b>Org-MMT</b>	: Organofilik Montmorillonite
<b>TEM</b>	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
<b>TGA</b>	: Termal Gravimetrik Analiz
<b>UPE</b>	: Doymamış Poliester
<b>XRD</b>	: X-Işını Kırınımı



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil 2.1</b>	: Filosilikat tabakasının genel yapısı.....	4
<b>Şekil 2.2</b>	: Montmorillonit kilinin kimyasal yapısı .....	5
<b>Şekil 2.3</b>	: Montmorillonit modifikasyonunun şematik gösterimi .....	6
<b>Şekil 2.4</b>	: Polimer-tabakasal silikat etkileşimi ve farklı kompozit yapıları .....	7
<b>Şekil 2.5</b>	: Eş- anlı polimerizasyon metodunun şematik gösterimi .....	8
<b>Şekil 2.6</b>	: Çözeltide harmanlama ile nanokompozit hazırlama metodunun şematik gösterimi .....	8
<b>Şekil 2.7</b>	: Eriyik harmanlama metodu şematik gösterimi .....	9
<b>Şekil 2.8</b>	: X- ışını difraksiyonu şematik gösterimi.....	10
<b>Şekil 2.9</b>	: Polimer–tabakasal silikat nanokompozitlerinde bariyer özelliği oluşumu .....	12
<b>Şekil 3.1</b>	: Doymamış poliester (UPE) sentezi.....	16
<b>Şekil 3.2</b>	: Doymamış poliester (UPE) reçinesinin çapraz bağlanma reaksiyonu .	17
<b>Şekil 3.3</b>	: Kokoamin tuzunun kimyasal yapısı.....	18
<b>Şekil 3.4</b>	: Reaktif olarak stiren içeren bir kuarterner kokoamintuzu varlığında eksfoliye nanokompozit eldesi .....	19
<b>Şekil 4.1</b>	: Vinilbenzilkokoamin tuzun' nun sentezi .....	21
<b>Şekil 4.2</b>	: Kuarterner kokoamin tuzu İle MMT kili arasında olması muhtemel iyon yerdeğiştirme reaksiyonu kokoamin tuzunun kil tabakaları arasına interkasyonu.....	22
<b>Şekil 5.1</b>	: X- ışını difraktogramları (a) NaMMT ,(b) OrgMMT .....	25
<b>Şekil 5.2</b>	: TGA termogramları (a) NaMMT (b) OrgMMT .....	26
<b>Şekil 5.3</b>	: X- ışını difraktogramları (a) NaMMT ,(b)OrgMMT .....	28
<b>Şekil 5.4</b>	: Tem görüntüleri (a) UPE1M-C (b) UPE2M-C (c) UPE3M-C.....	30
<b>Şekil 5.5</b>	: UPEM-C nanokompozitlerinin TGA termogramları.....	32
<b>Şekil 5.6</b>	: UPEM-C nanokompozitlerinin türevsel termogramları.....	33
<b>Şekil 5.7</b>	: UPE ve UPEM-C nanokompozitlerinin tan delta-sıcaklık eğrileri.....	35
<b>Şekil 5.8</b>	: UPE ve UPEM-C nanokompozitlerinin depolama modülü sıcaklık eğrileri .....	36
<b>Şekil 5.9</b>	: UPE ve UPEM-C nanokompozitlerinin kırık yüzeylere ait SEM görüntüleri .....	39





## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1</b>	: Yaygın olarak kullanılan silikatların kimyasal özellikleri ve bazı parametreleri.....	4
<b>Çizelge 5.1</b>	: NaMMT ve OrgMMT kellerinin XRD analiz sonuçları.....	26
<b>Çizelge 5.2</b>	: UPEM-C nanokompozitlerinin XRD analiz sonuçları.....	28
<b>Çizelge 5.3</b>	: UPE ve UPEM-C nanokompozitlerinin TGA analiz sonuçları.....	34
<b>Çizelge 5.4</b>	: UPE ve UPEM-C nanokompozitlerinin DMA analiz sonuçları. ....	37



## DOYMAMIŞ POLİESTER-TABAKASAL SİLİKAT NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

### ÖZET

Bu projede, in-situ serbest radikal polimerizasyon tekniği kullanılarak doymamış polyester (UPE) matrisi ve nano-boyutlu montmorillonit (MMT) kili ile polimer-kil nanokompozitlerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Organofilik MMT dolgusu, yapısında reaktif stiren grubu bulunduran, kuarterner kokoamin tuzunun interkalant olarak kullanılması ile elde edilmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin karakterizasyonu X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği ve geçirimli electron mikroskobu (TEM) ile yapılmıştır. Nanokompozitlerin ısı ve mekanik özelliklerine, nano-dolgu yükleme derecesinin etkisi incelenmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin, saf UPE ile karşılaştırıldıklarında, gelişmiş ısı ve mekanik özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. Bu özelliklerdeki iyileşmenin, nano-dolguya bağlı interkalantın çapraz bağlanma reaksiyonuna olan katkısından dolayı olduğu düşünülmüştür. Eksfoliye yapının baskın olduğu, kısmi eksfoliye nanokompozit yapısı, ağırlıkça % 1 oranında MMT dolgusu ilavesi ile sağlanmıştır. Bu nanokompozit, en yüksek derecede ısı kararlılık, dinamik mekanik özellik ve çapraz bağ yoğunluğu sergilemiştir. Elde edilen bu iyileşmelerin, stiren moleküllerinin, % 1 dolgulama derecesinde, optimum miktarda ve homojen bir dağılımla MMT tabakalarının arasında ve dışında var olmasından kaynaklandığı muhtemeldir.



## **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF UNSATURATED POLYESTER-LAYERED SILICATE NANOCOMPOSITES**

### **SUMMARY**

Polymeric nanocomposites were synthesized from unsaturated polyester (UPE) matrix and nano-sized montmorillonite (MMT) clay using an in situ free radical polymerization technique. Organophilic MMT was obtained using a quaternary salt of coco amine as intercalant having a styryl group making it a reactive intercalant. The resultant nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The effect of increased nanofiller loading on the thermal and mechanical properties of the nanocomposites was investigated. All the nanocomposites have improved thermal and mechanical properties as compared with neat UPE matrix, resulting from the contribution of nanolayer connected intercalant-to-crosslinker which allows a crosslinking reaction. It was found that the partially exfoliated nanocomposite structure with an exfoliation dominant morphology was achieved when the MMT loading was 1 wt.%. This nanocomposite exhibited the highest thermal stability, the best dynamic mechanical performance and the highest crosslinking density, most probably due to more homogeneous dispersion and optimum amount of styrene monomer molecules inside and outside the MMT layers at 1 wt. % loading.



## 1. GİRİŞ

Üreticiler, polimerleri sertlik güçlerini ve bariyer özelliklerini arttırmak, aleve ve tutuşmaya karşı dirençli hale getirmek ve fiyatını düşürebilmek amaçlı dolgulamaktadırlar. Ancak polimer matrise partiküllerin eklenmesi, bazen sonuç kompozitin kırılgenlik ve opaklık gibi önemli özelliklerinde problem yaratmaktadır. Nanokompozitler, içerdikleri partiküllerin en azından bir boyutunun nanometre aralığında olduğu malzemelerdir. Son yıllarda polimerik nanokompozitler, mikrokompazitler ve saf polimerlere nazaran sergiledikleri gelişmiş mekanik, ısı ve optik özelliklerden dolayı büyük ilgi toplamaktadır. Polimerik nanokompozitler, özellikle otomotiv endüstrisinden başlamak üzere, elektrik-elektronik malzeme sektöründen gıda sektörüne kadar geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmaktadır.

Bu projede, yüksek performansa sahip doymamış poliestere-montmorillonit (MMT) kili nanokompozitleri, eş anlı (in-situ) serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiş ve ısı ve dinamik mekanik özellikleri araştırılmıştır. Kil tabakalarının, polimer matris içindeki organizasyonuna bağlı olarak iki tür nanokompozit formasyonu söz konusu olmaktadır: polimer zincirlerinin kilin silika katmanlarının arasına girmesiyle oluşan interkelyasyon ve silika katmanlarının tamamen polimer matrisin içinde delamine olmasına dayananan eksfoliasyon.

Bu kapsamda, nanokompozitlerin sentezlenmesi için, önce kullanılacak katmanlı silika kili (dolgu malzemesi), reaktif bir çift bağ içeren kokoamin tuzu ile organofilik hale getirilmiştir. Daha sonra bu katyonla modifiye edilmiş MMT kili, stiren monomeri içeren doymamış poliestere reçinesi içinde homojen bir şekilde dağıtılarak serbest çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Polimer nanokompozitlerin dinamik mekanik ve ısı dayanımları ile morfolojik özellikleri; dinamik mekanik analiz (DMA), ısı gravimetrik analiz (TGA), X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopi (SEM), ve geçirimli elektron mikroskopi (TEM) teknikleri kullanılarak araştırılmıştır.

## 1.1 Çalışmanın Amacı

Projede, reaktif bir çift bağa sahip kuaternize amonyum tuzunun, katmanlı silika yapısına sahip nano-boyutlu montmorillonit (MMT) kilinin interkelant olarak kullanılması ve bu interkelant ile modifiye edilmiş MMT kilinin varlığında doymamış poliester (UPE) / MMT nanokompozitlerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, organofilik MMT kilinin, içerdiği vinil grupları aracılığı ile polimerizasyona ve çapraz bağlanma reaksiyonuna katılarak UPE matrisi içinde daha homojen bir şekilde dağılacığı ve eksfoliyasyon nanokompozit yapısının elde edileceği ve sonuç olarak daha iyi bir ısı ve mekanik performansa yol açacağı düşünülmüştür.

Nano-killerin varlığında in-situ radikal polimerizasyon yöntemi ile elde edilen nanokompozitlerin, morfolojik, ısı ve mekanik özelliklerinin; organofilik MMT kullanımının yanısıra, dolgulama yüzdesinin birer fonksiyonu olarak irdelenmesi ve elde edilen verilerin eksfoliyasyon / interkelasyon yapıları ile ilişkilendirilmesi çalışmanın başlıca hedefleridir.



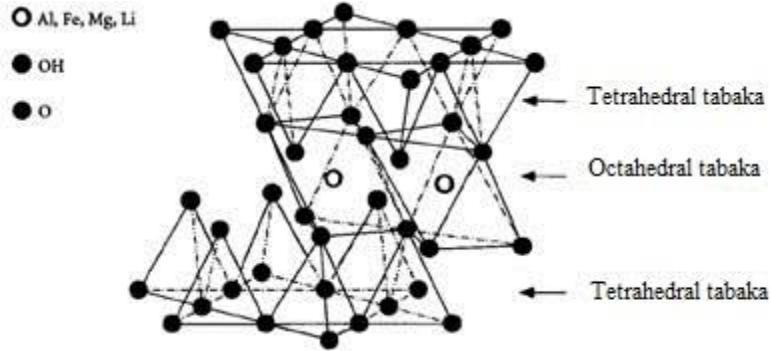
## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Polimer-Tabakasal Silikat Nanokompozitleri

Polimer nanokompozitleri son yıllarda geniş ölçüde çalışılmaktadır. Kullanılan dolguların nanometrik boyutta olması ve dolgu tabakaları arasındaki uzaklığın artırılarak, bu ara yüzeye polimerlerin yerleştirilebilmeleri ile nanokompozitlerin mikrokompozitlerden daha yüksek mekanik mukavemet ve ısıl dayanıklılık sağladığı gözlenmiştir [1]. Nanokompozit eldesinde kullanılan dolgu malzemeleri genel olarak polimerlerin dayanım, sertlik ve sağlamlık gibi özelliklerini geliştirmektedir. Nanokompozitler, mikrokompozitlerdeki yüzde 40-50 oranlarındaki dolgulama yüzdelere karşın yüzde 5 gibi çok küçük oranlarda dolgu kullanılarak daha yüksek mekanik ve ısıl performans sağlamaktadırlar [2]. Polimer nanokompozitlerinin sonuç performansları, dolgu malzemesinin partikül biçimi, boyutu ve polimer matris içerisindeki dağılımına bağlıdır. Aynı zamanda, kullanılan komponentlere ve sentez metodlarına bağlı olarak iki farklı nanokompozit yapısı vardır. Bunlardan ilki, “interkele” (intercalated) nanokompozit, dolgu tabakalarının arasındaki uzaklığın arttığı ve polimer zincirlerinin tabakalar arasına girerek oluşturduğu yapıdır. Diğeri, “eksfolye veya delamine” nanokompozit, dolgunun polimer içerisinde homojen bir şekilde dağılmasıyla elde edilir. Ayrıca, ikinci yapının polimerle dolgu arasındaki etkileşimi arttırdığı ve mekanik özellikleri iyileştirdiği bilinmektedir [1]. Literatürde, poliamit [1], polistiren [3-4], poliester [5] ve poliimit [6-7] gibi termoplastik bazlı; epoksi [8-9] ve poliüretan ve doymamış poliester (UPE) [10-11] gibi termoset bazlı nanokompozitler çalışılmış ve gelişmiş ısıl ve mekanik özellikler elde edilmiştir.

### 2.1.1 Tabakasal Silikatlar

Tabaka yapısına sahip filossilikatlar 2:1 yapısına, sahip tabakalı silikatlar olarak adlandırılırlar. 2:1 Filossilikatların kristalin tabaka yapısı, alüminyum veya mağnezyum oktahedral katmanına bağlanmış iki adet tetrahedral silika katmanından oluşmaktadır (Şekil 2.1).



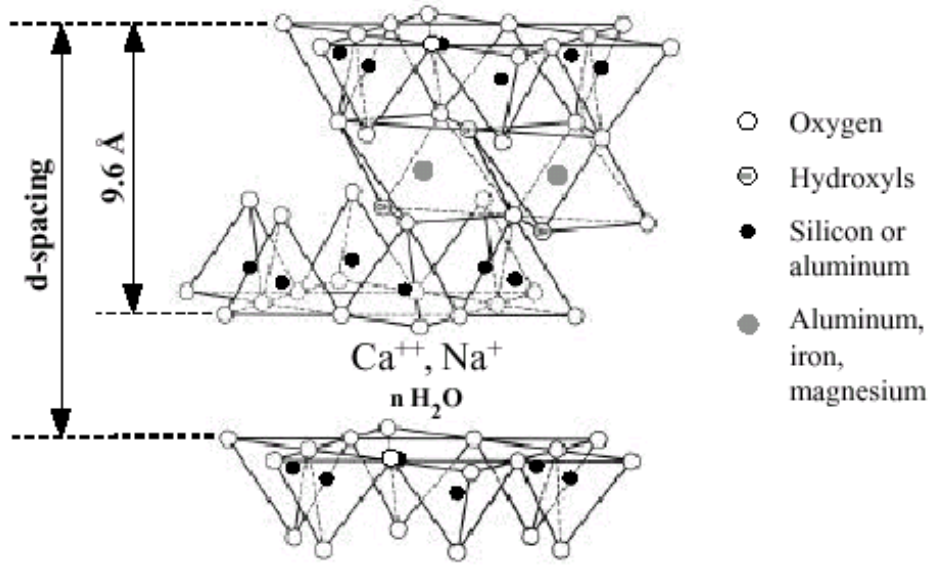
Şekil 2.1 : Filossilikat tabakasının genel yapısı.

Silikat galerisinde meydana gelen izomorfik süstitisyondan dolayı ( $Al^{+3}$ 'ün  $Mg^{+2}$  ile, ya da  $Mg^{+2}$ 'nin  $Li^{+1}$  ile süstitisyonu), galeri içinde negatif yük açığa çıkmakta ve açığa çıkan bu negatif yük yine tabakalar arasında yer alan alkali ya da toprak alkali metallere dengelenmektedir [12]. Montmorillonit, hektorit ve saponit killeri nanokompozit sentezinde en çok kullanılan filossilikatlardandır (Çizelge 2. 1).

**Çizelge 2. 1** : Yaygın olarak kullanılan bazı tabakalı silikatların kimyasal özellikleri ve bazı parametreleri [13].

SİLİKAT	Kimyasal Formül	K.D.K. meq/100g	Tabaka Geniřliđi, (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

Montmorillonit (MMT) dünyada en yaygın olarak kullanılan bir nano boyutlu dolgudur (Şekil 2. 2) ve genelde bentonit gibi volkanik küllerin, sünger taşının ve kayaların aşınmasından oluşur [14]. Montmorillonit, filossilikatların smektit sınıfına dahil olup suda şişme özelliği göstererek, monomer veya polimer moleküllerinin, galeri adı verilen kendi tabakaları arasındaki bölgeye difüzyonunu sağlar [15]. Böylece kil tabakaları arası mesafe (d-açıklığı) artmaktadır veya tabakalar tamamen delaminasyona uğramaktadır.



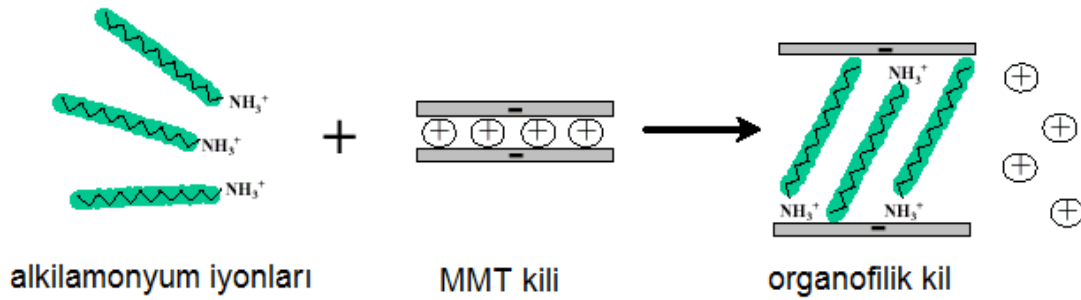
Şekil 2.2: Montmorillonit kilinin kimyasal yapısı [16].

### 2.1.2 Polimer- Tabakasal Silikat Etkileşimi ve Uyumlaştırıcı Ajanlar

Tabakasal silikat dolguları inorganik özelliğe sahip oldukları için bir çok organik polimerle uyumlu değildirler. Dolguların polimerlere aktif hale getirilmesi, dolgu tabakaları arasında bulunan katyonların, organik katyonlarla yer değiştirmesi ile sağlanır. Hidrofilik karakter gösteren tabakasal silikatları organofilik hale getirmek için alkilamonyum ya da alkilfosfonyum gibi katyonik onyum tuzları kullanılmaktadır. Kil tabakaları arasında yer alan  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  gibi katyonlar, bu yüzey aktif maddeler ile yer değiştirme reaksiyonu yaparlar.

Silikatların modifikasyonu sonucu tabakalar arası mesafe artmakta, tabakalar arası etkileşim azalmakta, yüzey enerjisi düşmekte ve organik polimerle kimyasal etkileşim artmaktadır. Organik polimerlerin dolgu tabakaları arasına girmesi, tabakalar arası uzaklığın artmasını sağlar. Kristal yapısından dolayı, montmorillonitin tabakaları arasındaki uzaklık, X-ışını Difraksiyon (XRD) yöntemi ile ölçülebilir [17].

Modifikasyon da kullanılan alkilamonyum tuzları, pozitif yüklü azot ve ona bağlı alkil zincirlerinden oluşmaktadır. Modifikasyon ajanı olarak kullanılan alkilamonyum iyonları, sahip olduğu katyonik gurubu ile silikat tabakasının yüzeyine iyon yerdeğiştirme reaksiyonu ile tutunurken, organik kısmı, tabakanın içine doğru salınarak galerilerin genişlemesine sebep olmaktadır (Şekil 2. 3) [18]. Literatürde bu işlem kuaterner amonyum tuzlarına dayalı birçok organik katyonla gerçekleştirilmiş olup elde edilen veriler detaylı incelenmiştir [1].

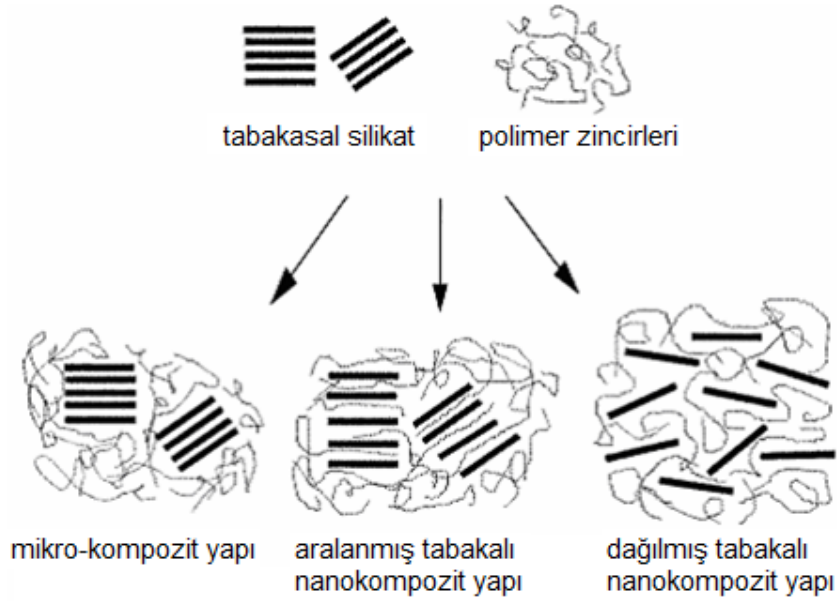


Şekil 2. 3: Montmorillonit modifikasyonunun şematik gösterimi [19].

Organofilik MMT kili elde etmede kullanılan diğer bir uyumlaştırıcı ajan ise silan kaplama malzemeleridir. İnorganik yapılar üzerinde etkili olan silan kaplama ajanının fonksiyonel grubu, inorganik yapıyı etkiler. Silan kaplama malzemesi ile yürüyen mekanizma, bu ajanın silanol gruplarının kil yüzeyindeki hidroksiller ile siloksan bağı oluşturan bir reaksiyon vermesi ve dolgu yüzeyinde bir tabaka oluşturmasıdır [20-21] .

### 2.1.3 Polimer-Tabakasal Silikat Nanokompozit Yapıları

Polimer kil nanokompozitler, “interkele” (aralanmış tabaka yapısı) ve “eksfoliye veya delamine” (dağılmış tabaka yapısı) olmak üzere iki yapıda sentezlenebilir. Ayrıca elde edilen yapılar kısmen eksfoliye veya kısmen interkele olabilir (Şekil 2. 4). Bu tür morfolojik yapılar, silikat tabakalarının arasına giren monomer veya polimer miktarına ve kilin almış olduğu şekle göre değişim göstermektedir [1].



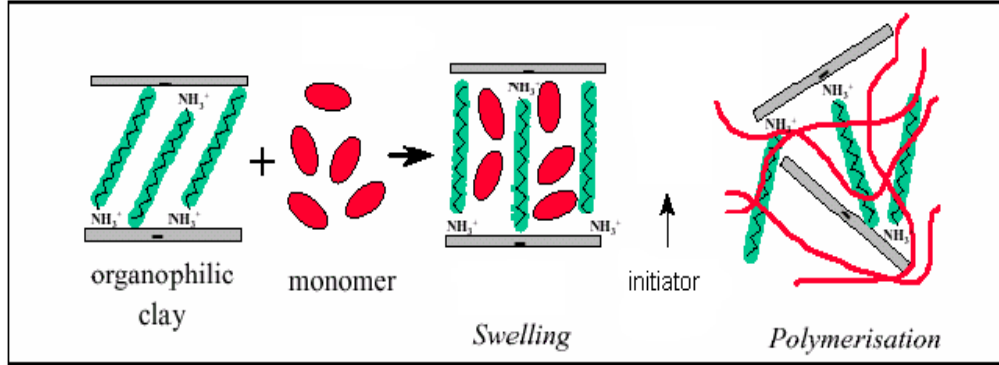
**Şekil 2. 4:** Polimer-tabakasal silikat etkileşimi ve farklı kompozit yapıları [1].

Polimer ve organofilik kilin birbirine karışmadığı durumda, polimer zincirleri silikat tabakalarının arasına giremez ve silikat tabakalarının yığın halinde birbirine tutunduğu mikro-kompozit yapısı oluşur. Şekil 2. 4 de görüldüğü gibi aralanmış tabakalı nanokompozit yapısında polimer zincirleri, tabakalar arasına girmiş ve tabakalar arası uzaklık artmıştır. Dağılmış tabakalı (eksfoliye) nanokompozit yapısında ise, kil tabakaları arasındaki düzenli yapı tamamen bozulmuş ve silikat tabakaları arasında polimer malzemeler yer almıştır. Kil tabakaları düzensiz bir şekilde dağılmış ve tabakalar maksimum açılma göstermiştir. Eksfoliye nanokompozit yapısında polimer – tabakasal silikat ara yüzey etkileşimleri çok yüksektir. Eksfoliye nanokompozitlerin fiziksel özellikleri, aynı oranda polimer/tabakasal silikat miktarına sahip düzenli (aralanmış tabakalı) yapılara göre daha yüksektir [1].

## 2.2 Polimer-Tabakasal Silikat Nanokompozitlerinin Sentezi

### 2.2.1 Eş-Anlı (In-Situ) Polimerizasyon Metodu

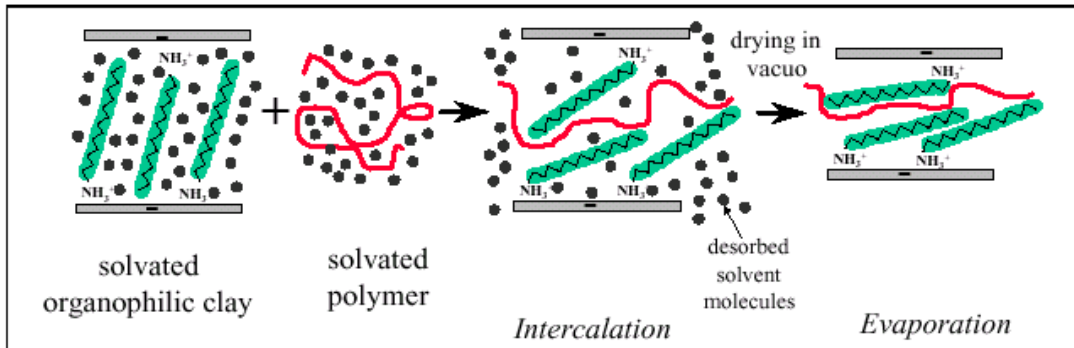
Sıvı monomer içinde tabakalı silikatın şişmesine dayanan bir polimerizasyon yöntemidir. Monomerler organofilik killerin arasına girerek tabakalar arası uzaklığı artırırlar. Polimerizasyonun başlaması için ısı ve uygun bir başlatıcı kullanılır ve polimerizasyon reaksiyonu silikat tabakalarının arasında gerçekleşir (Şekil 2. 5).



Şekil 2. 5: Eş-anlı (In-Situ) polimerizasyon metodunun şematik gösterimi [22].

### 2.2.2 Çözeltide Harmanlama Metodu

Bu yöntemde, polimer ve organofilik kilin dağılımını sağlamak için uygun bir çözücü kullanılır. Kullanılan çözücünün polimerin ve kilin yapısını bozmayan, yapıya uygun bir çözücü olması gerekmektedir. Polimerin kilin içine tamamen dağılımı sağlandıktan sonra çözücü madde uygun yöntemlerle ortamdaki uzaklaştırılır (Şekil 2.6). Böylece homojen bir yapıya sahip polimer karışımı ve tabakalı silikat elde edilmiş olur.

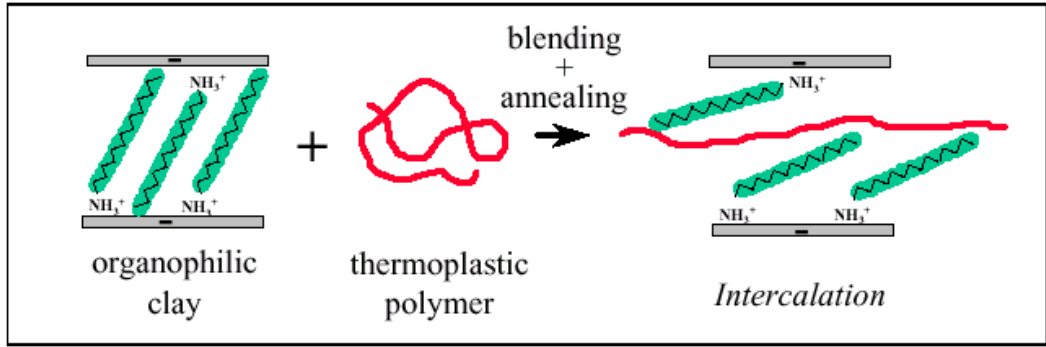


Şekil 2.6: Çözeltide harmanlama ile nanokompozit hazırlama metodunun

şematik gösterimi [22].

### 2.2.3. Eriyik Harmanlama Metodu (“Melt Intercalation”)

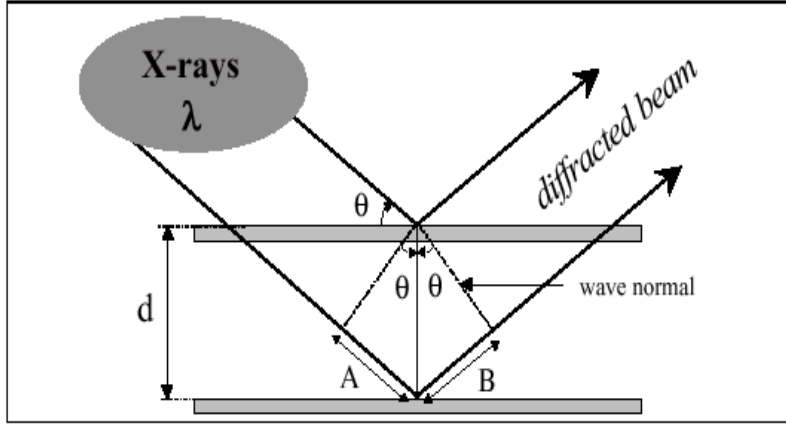
Eriyik harmanlama metodu, eriyik haldeki termoplastik polimerin kil tabakalarının arasına girerek, tabakalar arası mesafeyi arttırmasına dayanan polimer nanokompozit hazırlama tekniğidir (Şekil 2. 7). Termoplastik malzemenin kilin silikat tabakalarının arasına girmesinde, proses cihazındaki karıştırma hızı ve sıcaklık gibi faktörlerde etkili olur.



## 2.3 Polimer-Tabakasal Silikat Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

### 2.3.1 X-Işını Kırınımı (Difraksiyonu) (XRD)

X-Işını Kırınım (XRD) yöntemi, her bir kristalin fazın, kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içinde kırması esasına dayanır. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar. X-Işını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir. Polimer matris içindeki kristal yapıdaki silikat tabakalarının dağılımını incelemek için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) yanında en çok kullanılan metotlardan biridir. XRD yönteminde, malzemeye gelen X-ışını demetlerinin bir kısmı absorbe edilirken bir kısmı da dağılmaya uğrar (Şekil 2. 8).



Şekil 2. 8: X-ışını difraksiyonunun şematik gösterimi.

X-ışını kırınımı yönteminde, kristal düzendeki tabakalar arası uzaklık ile difraksiyon açısı arasındaki ilişki “Bragg” kuralı gereği aşağıdaki denklem ile gösterilir (Denklem 1):

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

Bu bağıntıda,  $\lambda$ , difraksiyon deneyinde kullanılan X-ışınının dalga boyunu,  $d$  tabakalar arası uzaklığı,  $\theta$  ise ölçülen difraksiyon açısını ifade etmektedir.

Aralanmış tabakalı (interkele) sistemlerde, tabakalar periyodik olarak düzenlenmiştir. Bu nedenle kil tabakaları arasındaki genişleme XRD yöntemiyle incelenebilir. Kil galerilerine polimer girişi artarsa, kil tabakaları arasındaki uzaklık ( $d$ -açıklığı) artar ve XRD difraktogramlarında, silikat tabakalarına ait kristal pik daha düşük difraksiyon açısı değerlerine kayar. Dağılmış tabakalı (eksfoliye) sistemlerde ise, kil tabakaları, polimer matrisinde rastgele dağılmıştır ve X-ışını difraktogramında bir kristal pik gözlenmez. Ayrıca, iki nanokompozit yapısı (interkele ve eksfoliye) yanında, her iki yapıyı da içinde barındıran ara organizasyonlarda gözlenebilir. Bu durumda göreceli daha geniş ve küçük bir difraksiyon piki elde edilir [1].



### **2.3.2 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)**

XRD yöntemi, eksfoliyeli nanokompozit yapısı söz konusu olduğunda, silikat tabakalarının dağılımını incelemeye yeterli olmamaktadır. XRD difraktogramında difraksiyon piklerinin gözükmemesi, sadece tam bir delaminasyondan değil aynı zamanda belli bir düzendeki kil tabakalarının d- açıklığının çok büyük (8 nm den büyük) olması durumundan da kaynaklanabilir. Bu nedenle XRD yanında, geçirimli elektron mikroskobu da tamamlayıcı bir teknik olarak nanokompozit yapılarının karakterizasyonunda kullanılmaktadır [1].

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ışık yerine elektronların kullanıldığı bir mikroskoptur. Malzeme içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır. TEM, yüksek elektron ışını saçan bir katot ve düzenleyici bir manyetik lensten oluşur. Kısmen iletilen elektron ışınları çok ince olan katı numunenin (50–200 nm) iç yapısı ile ilgili bilgiler verir. TEM analizi yapılacak numune, ışınların kolaylıkla etki edebilmesi için ince olmalı ve yüksek vakuma dayanıklı olması gerekir.

### **2.4 Polimer-Tabakasal Silikat Nanokompozitlerinin Özellikleri ve Uygulamaları**

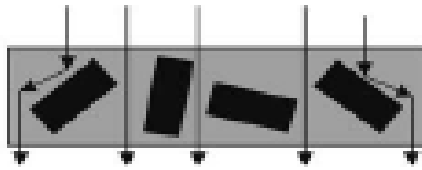
Bir polimer matris ile %10 dan daha az miktarda tabakasal silikat içeren nanokompozitler, saf polimerlere göre gelişmiş performans özellikleri sergilerler. Bu gelişmiş özellikler, yüksek mukavemet, yüksek ısı kararlılık, düşük gaz geçirgenliği ve alev geciktiricilik ile biyobozunur polimerlerde artan biyobozunurluk özelliğidir. Nanokompozitlerde bu gelişmiş özelliklerin ana nedeni, konvansiyonel dolgu ile harmanlanmış sistemlere nazaran, matris ve tabakasal silikat arasındaki güçlü arayüzey etkileşimidir. Polimer matris içindeki nanometre boyutundaki dolguların varlığı, saf polimere göre nanokompozitlerin mekanik özelliklerini artırır. Tabakasal silikatlar içeren nanokompozitlerde polimer matrisin çekme modülü büyük oranda artış gösterir. Çekme modülü yanında, polimer nanokompozitlerde eğilme modülü ve eğilme dayanımı değerlerinde de artış gözlenir.

Genel olarak, tabakasal silikatların polimer matris ile harmanlanması sonucu gelişmiş ısı kararlılık elde edilir. Bu gelişmiş ısı kararlılık, tabakasal silikatların iyi bir ısı yalıtkan malzeme olması ve bozunma sırasında meydana gelen uçucu

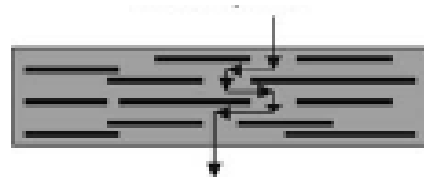
ürünlerin ortamdaki uzaklaşmasında bariyer özelliği göstermesinden kaynaklandığı rapor edilmiştir.

Polimerik malzemelerin alev alma ve alev geciktiricilik özelliklerini çalışmak için en etkin kullanılan metotlardan biri “Cone” kalorimetresidir. Nanokompozitlerin alev geciktiricilik özelliği, bozunma sırasında oluşan kömür tabakalarından kaynaklanır. Bu çok tabakalı silikat yapısı, uçucu bozunma ürünlerinin ortamdaki uzaklaşmasını yavaşlatan bir yalıtım malzemesi olarak davranabilir. Tabakasal silikatların bir labirent veya bariyer özelliği sağlayarak, gaz moleküllerinin polimer matrise difüzyonunu yavaşlattığı bilinir. Şekil 2. 9’da bahsedilen bu bariyer özelliğini şematize etmektedir. Tabakasal silikatların nanokompozit içinde oluşturduğu bu engebeli yolun etkisi, poliimit/kil nanokompozitlerindeki artan bariyer özelliği ve azalan ısı genleşme katsayısı ile gözlenmiştir [23]. Ayrıca, nano boyutlu silikat tabakalarının yüksek aspek oranına sahip olmasının, özellikle eksfoliyeli nanokompozitlerden elde edilmiş kompozit filmlerdeki gaz geçirgenliğinin ( $O_2$ ,  $H_2O$ , He ve  $CO_2$  gibi küçük moleküllü gazlar) yüksek oranda azalmasına neden olduğu saptanmıştır. Polimer nanokompozitleri hazırlamada kullanılan silikat tabakalarının uzunluğu mikron mertebesinde olsa da, kalınlıkları 1 nm civarındadır. Bu nedenle, bu dolgu malzemeleri tek tabaka halinde polimer içinde dağıldıkları zaman, optik olarak şeffaf nanokompozit malzemeler elde edilebilir.

Konvansiyonel Kompozitler



Tabakasal Silikat Nanokompozitler



**Şekil 2. 9:** Polimer-Tabakasal Silikat Nanokompozitlerinde

Bariyer Özelliği Oluşumu [24].

Nanokompozitlerden çeşitli enjeksiyon kalıplama ürünleri elde edilmektedir. Bu ürünlere örnek olarak, otomobil endüstrisinde; motor kapağı, trigger kayış kapağı, yağ deposu tankı, ve yakıt hortumu örnek verilebilir. Nanokompozitler, aynı zamanda inşaat alanında korkuluk malzemesi ve elektrik uygulamalarında çeşitli

konektörlerin yapımında kullanılmaktadır. Yüksek bir modül değeri ile ısı altında deformasyon sıcaklığına sahip olduğu için, Naylon 6/ tabakasal silikat nanokompozitleri, enjeksiyon kalıplama yöntemi ile elde edilen ve ilk ticari ürün olan triger kayış kapaklarının yapımında kullanılmıştır [25]. Naylon 6/ tabakasal silikat nanokompozitleri aynı zamanda düşük gaz ve su geçirgenliğine sahip olduğu için, yiyecek ambalaj filmlerinin üretiminde de kullanılmaktadır. Gelişmiş mekanik özellikler ve boyutsal kararlılık, nanokompozitlerin ayrıca inşaat malzemelerinde de kullanımını sağlamaktadır. Nanokompozit malzemeler kimyasallara karşı da dayanıklılık sergilemektedirler. Bu nedenle polimer nanokompozitlerden korozyona dirençli kaplamalar da üretilmektedir.



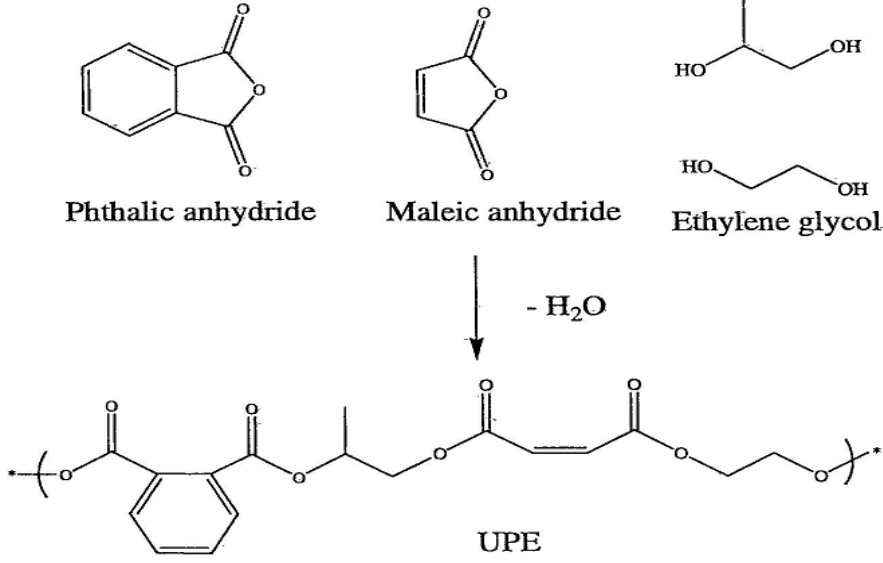
### 3. LİTERATÜR ÖZETİ

#### 3.1 Doymamış Poliester (UPE) – Tabakasal Silikat Nanokompozitleri

Doymamış poliester reçinesi, bir dikarboksilli asit veya anhidrit ile bir diolün kondensasyon reaksiyonu ile elde edilir (Şekil 3. 1). Eğer kullanılan asit veya anhidrit, doymamış asit veya anhidrit ise poliester zincirinde doymamışlık var demektir ve doymamış poliester reçinesi (UPE) elde edilir. Poliester ve epoksi gibi termoset reçinelerin pişirme reaksiyonu bir çapraz bağlanma reaksiyonudur (Şekil 3. 2). Doymamış poliester, stiren gibi bir olefinik monomer ile karıştırılır ve bir serbest radikal polimerleşmesi yapılırsa zincirler arası bağ içeren ağ yapılı termoset UPE elde edilir.

Stirenin aynı zamanda sulandırıcı (diluent) etkisi vardır. Çapraz bağlanmamış UPE reçinesi oda sıcaklığında yüksek viskozitelidir ve stirenle viskozitesi azalır ve reçine daha iyi işlenebilir bir hal alır ve dolgunun polimere kolayca yapışmasını sağlar. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen çapraz bağlanma reaksiyonunda, genellikle metil etil keton peroksit radikal başlatıcısı kullanılır. Co-Naftanat ise hızlandırıcı olarak görev görür. Hidrokinon inhibitör olarak kullanılır ve oluşan radikaller kısa bir süre bu inhibitör ile tükenir. Bu süre polimer ve diğer maddelerin karışmasına izin verir [26].

Doymamış poliester reçineleri kolay işlenebilirlik, uçucu madde gibi bir yan ürün olmadan hızlı pişirme reaksiyonu vermesi ve elektrikle ilgili uygulamalarda iyi özellikler göstermesine karşın, takviye edilmemiş, çapraz bağlanmış poliester reçineleri zayıf ve kolay kırılabilir bir yapıya sahiptir. Bu yüzden PE reçineleri özellikle yapısal uygulamalarda iyi mekanik özellikler sağlması için, takviye malzemelerine ihtiyaç duyar ve bu nedenle poliester bazlı kompozit malzemeler plastik endüstrisinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Cam elyaf dolgulu poliester reçinelerinden hazırlanan kompozit malzemeler, gemi ve otomotiv sanayiinde çok kullanılır. Aynı zamanda uçak sanayiinde, olta kamışında ve golf sopası yapımında farklı takviye malzemeleri ile güçlendirilmiş poliester kompozitler yer almaktadır [26].

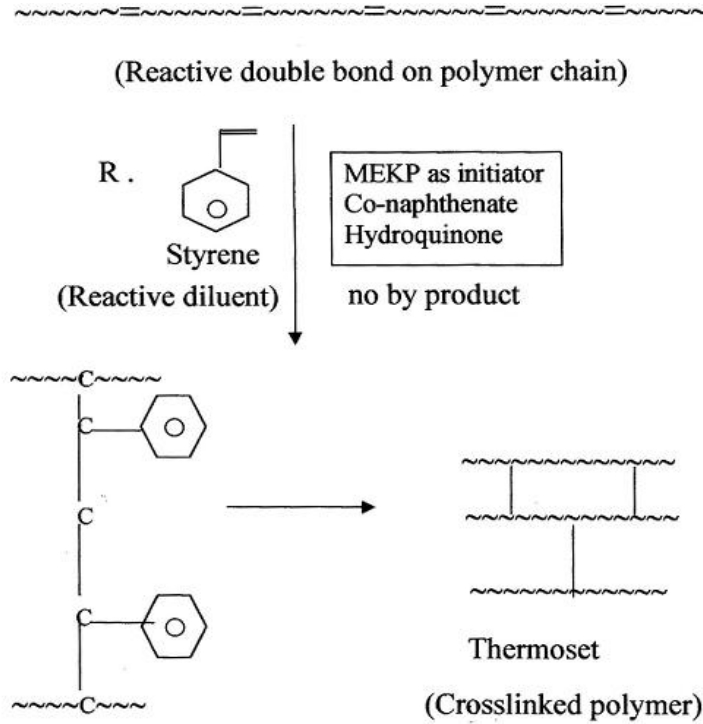


**Şekil 3. 1:** Doymamış poliestere (UPE) sentezi

Literatürde, doymamış poliestere bazlı termoset nanokompozitlerin hazırlanması geniş ölçüde çalışılmaktadır. Bharadwaj ve çalışma grubu, alkil amonyum tuzu ile modifiye edilmiş MMT kili kullanarak in-situ yöntemiyle kısmi eksfoliyasyon ("partial exfoliation") yapıda UPE nanokompozitleri sentezlemiş ve MMT kili miktarı artışı ile statik ve dinamik mekanik özelliklerde düşüş gözlemlendiğini belirtmişlerdir [27].

Yine in-situ polimerizasyon tekniği kullanılan başka bir çalışmada, Suh ve çalışma grubu [28] UPE, stiren ve organofilik MMT'nin birarada olduğu bir karıştırma sistemiyle ("simultane karıştırma") ve bu bileşenlerin ardıl katılması ile yapılan bir karıştırma sistemiyle ("ardıl karıştırma") 60 °C de UPE nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Aynı anda tüm bileşenlerin karıştırıldığı sistemde hazırlanan nanokompozitlerin, interkele yapısında olduğu ve saf UPE ile karşılaştırıldığında daha düşük cam geçiş sıcaklıklarına sahip olduğu rapor edilmiştir. Bu sonuç, nanokompozit sentezi sırasında, MMT kil tabakalarının arasına, UPE moleküllerine kıyasla, göreceli daha fazla miktarda stiren moleküllerinin yerleşmesi ve dolayısıyla tabakalar dışında UPE reçinesinin çapraz bağlanma reaksiyonuna daha az oranda katılması ile açıklanmıştır. Ardıl karıştırma metodunda ise, ilk önce MMT dolgusu UPE reçinesi içinde dağıtılmış ve böylece UPE moleküllerinin kil tabakaları arasına interkelasyonu sağlanmıştır. Daha sonra ise stiren monomeri UPE/MMT karışımına eklenmiştir. İki karıştırma adımlı bu ardıl karıştırma metodunda daha homojen bir

çapraz bağlı ağ yapı ile karıştırma zamanı aratışına paralel daha yüksek bir çapraz bağ yoğunluğu elde edilmiştir.



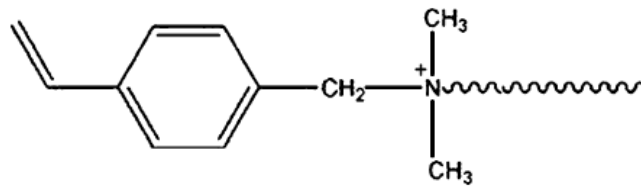
**Şekil 3. 2:** Doymamış poliester (UPE) reçinesinin çapraz bağlanma reaksiyonu.

Litetürde, organofilik MMT hazırlanması için alkil amonyum tuzlarından farklı ajanlarda kullanılmıştır. UPE [20] ve üretan [29] bazlı termoset nanokompozitlerin sentezinde, MMT modifikasyonu için alternatif olarak silan kaplama ajanları kullanılmıştır. Silan kaplama malzemeleri, kil tabakalarının yüzeyindeki ve kenarlarındaki hidroksil grupları ile reaksiyona girebilme yeteneğine sahiptirler. Berglund ve grubu [20], UPE nanokompozitlerinin hazırlanmasında, metakrilat fonksiyonlu silan kaplama ajanları kullanmış ve yüksek tokluk değerlerine sahip ve az oranda delaminasyon içeren interkele nanokompozit yapılarını elde etmişlerdir. Modifikasyon ajanı olarak silan kaplama malzemesinin tek başına kullanılması sonucu, bir iyon yerdeğiştirme reaksiyonu olmadığı için kil tabakalarının yeterince aralanmadığı ve bunun eksfoliye yapının daha az oranda olmasına neden olduğu vurgulanmıştır.

UPE/MMT nanokompozitleri ile ilgili yapılan son çalışmalardan birinde [30], yukarıda bahsedilen dezavantajları ortadan kaldırmak için, MMT kilinin organofilik

modifikasyonu, iki farklı ajan kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MMT dolgusunun tekli ve ikili modifikasyonu, “cetyl trimetil amonyum bromür” ve vinil silan kaplama ajanının hem ayrı ayrı hem de birlikte kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. MMT'nin ikili modifikasyonu, silan kaplama malzemesi içeren etanol-su karışımına, amonyum tuzu içeren sulu çözeltinin ilave edilmesi ve yüksek hızda karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Eksfoliye nanokompozit yapısı, kullanılan MMT kilinin ikili modifikasyonu ile elde edilirken, tekli modifikasyonlar interkele nanokompozit yapılara yol açmıştır. İkili modifikasyonla hazırlanmış organofilik MMT dolgusunun ağırlıkça % 3 oranında ilave edilmesi ile elde edilen eksfoliye nanokompozitin, göreceli daha yüksek mekanik ve ısıl özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. Bu sonucun, kullanılan iki uygun modifikasyon ajanından, amonyum tuzunun kil galerindeki katyonlarla iyon yer değiştirme reaksiyonuna selektif olması, vinil silan'ın ise kil yüzey/kenarlarında bulunan hidroksil grupları ile etkileşmesi ve polimerizasyon reaksiyonuna katılabilesinden dolayı olabileceği raporlanmıştır.

Bu çalışmada literatürden farklı olarak, reaktif bir çift bağa sahip kuaternize amonyum tuzunun (Şekil 3. 3), katmanlı silika yapısı olan ve nano-boyutlu montmorillonit (MMT) kilinin modifikasyonunda tek başına bir interkelant olarak kullanılması ve bu interkelant ile modifiye edilmiş MMT varlığında doymamış poliester nanokompozitlerinin elde edilmesi hedeflenmiştir. MMT kili, reaktif stiren grubu içeren kokoamin tuzu ile organofilik kılınmıştır.

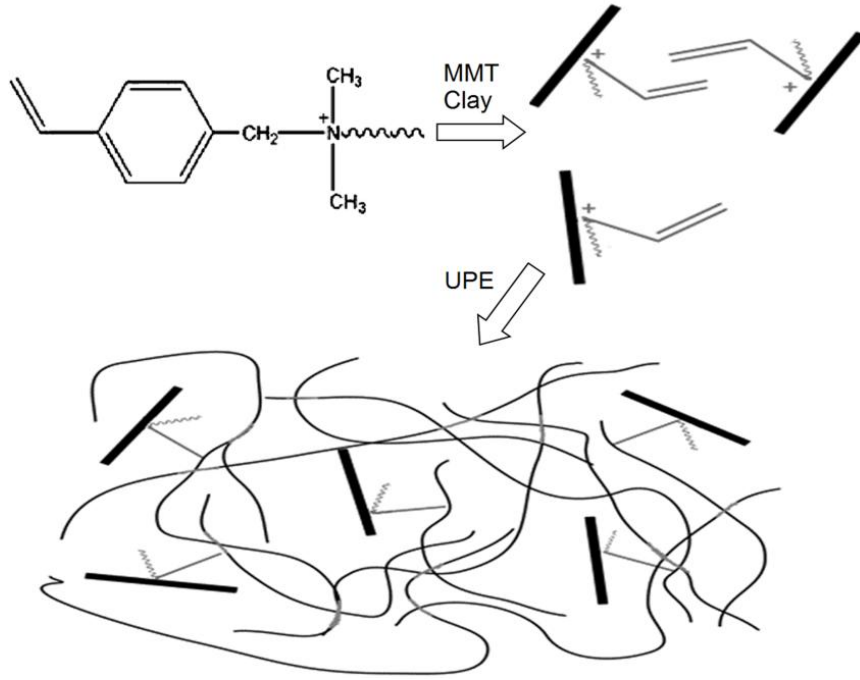


**Şekil 3. 3:** Kokoamin tuzu' nun kimyasal yapısı

Nano-boyutlu kil katmanları arasında ve yüzey/kenarlarında bulunan ve bu katmanlara bağlı ve reaktif çift bağ içeren organik grubun, çapraz bağlanma reaksiyonuna katılması (Şekil 3. 4) ile böylece daha yüksek ısıl ve mekanik performans özellikler sergileyen bir eksfoliye nanokompozit yapısının elde edileceği düşünülmüştür. Kullanılan kokoamin tuzunun kil tabakaları arasında polimerizasyon



reaksiyona katılabilecek olması, yukarıda bahsedilen ve sadece kil tabakalarının kenar ve yüzeylerinden reaksiyona giren ikili modifikasyonla elde edilmiş MMT kiline [30] göre avantaj sağlamaktadır. Nano- boyutlu killerin varlığında in-situ radikal polimerizasyon yöntemi ile çapraz bağlanma reaksiyonu sonucu elde edilecek nanokompozitlerin, morfolojileri, ve ısı özellikleri ile mekanik performanslarının; organofilik MMT kullanımının yanı sıra, dolgulama yüzdesinin birer fonksiyonu olarak irdelenmesi bu projenin önemli adımlarıdır.



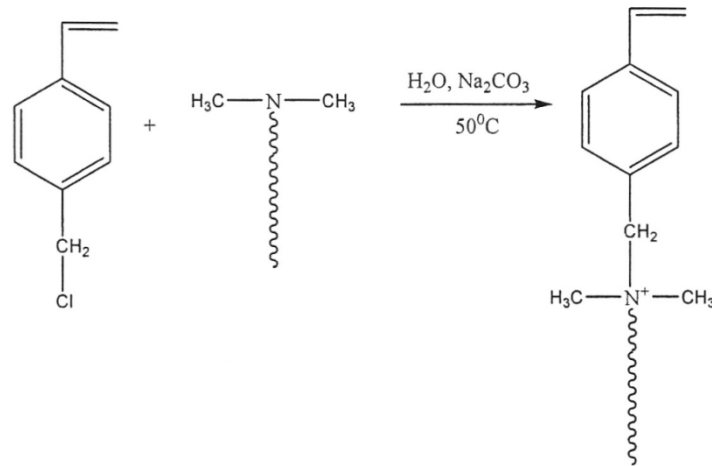
**Şekil 3 4:** Reaktif olarak stiren içeren bir kuarterner kokoamin tuzu varlığında eksfoliye nanokompozit eldesi.



## 4. DENEYSEL YÖNTEM

### 4.1 Kullanılan Malzemeler

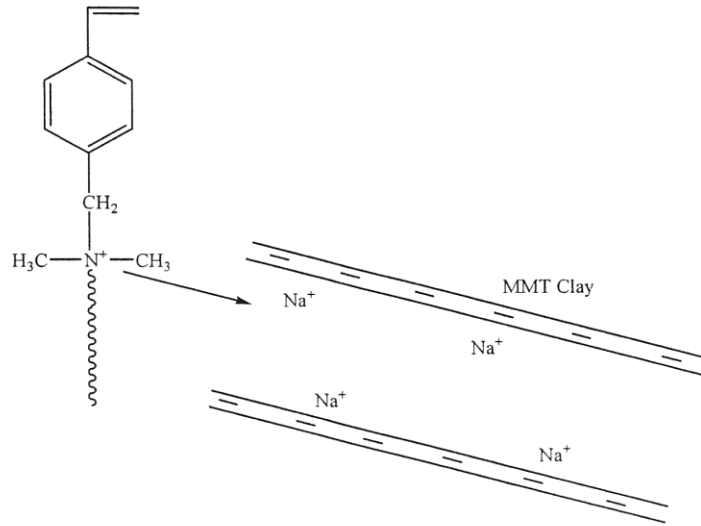
Ortoftalik doymamış poliester (UPE) reçinesi (Polipo1<sup>TM</sup> 3553), Poliya Poliester A.Ş (İstanbul, Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Bu reçine ağırlıkça % 37 stiren monomeri içermektedir. Metil etil keton peroksit (MEKP, % 50 lik çözelti), başlatıcı olarak kullanılmıştır. Co-naftanat hızlandırıcısı ise % 6 kobalt içermektedir ve Aldrich (Steinheim, Almanya) firmasından satın alınmıştır. Sodyum montmorillonit (NaMMT) kili (Nanofil 1080;) Süd Chemie (Moosburg, Almanya) firmasından temin edilmiştir ve kationik (Na<sup>+</sup>) iyon değişim kapasitesi 100 meq/100 g dır. Doymamış poliester nanokompozit hazırlanmasında takviye malzemesi olarak kullanılan MMT dolgusunun modifikasyon ajanı vinil benzil kokoamin tuzu (kokoamin tuzu), vinil benzil klorür ile kokoamin'in nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu ile daha önce sentezlenmiş [31] ve bu çalışmada kullanılmıştır (Şekil 4.1). Kokoamin tuzu iki metil grubu ile 18 karbona kadar farklı uzunluklarda olan bir alkil zinciri içermektedir. Kokoamin'in içerdiği bu uzun alkil gruplarının yüzdesi yaklaşık, % 6 C<sub>8</sub>, % 4 C<sub>10</sub>, % 48 C<sub>12</sub>, % 21 C<sub>14</sub>, % 11 C<sub>16</sub> ve % 10 C<sub>18</sub> alkil zinciri şeklindedir [32-33].



Şekil 4.1: Vinilbenzilcocoamin tuzu' nun sentezi.

## 4.2 Montmorillonit Kilinin Modifikasyonu

Montmorillonit yüzeyindeki ve tabakalar arasındaki katyonların, kuarternize kokoamin tuzu ile iyon yerdeğiştirme reaksiyonu gerçekleştirildi ve böylece organik özellik taşıyan montmorillonit elde edildi. 1 gram NaMMT, 200 ml saf su içinde 80°C de yüksek hızda karıştırıldı. 1 gram kokoamin tuzu yine 100 ml saf su içinde karıştırıldı. Daha sonra kokoamin tuzu çözeltisi, MMT çözeltisine ilave edilerek, 600 ml'ye saf su ile tamamlandı. Bu çözelti 80 °C de 1 saat karıştırıldıktan sonra, süzme işlemi yapıldı ve sıcak saf su ile yıkama sonrası, elde edilen organofilik MMT kili (CocoMMT) 50°C de 48 saat vakum altında kurutuldu. İyon yerdeğiştirme reaksiyonu şematik olarak Şekil 4.2 de verilmiştir.



**Şekil 4. 2:** Kuarterner kokoamin tuzu ile MMT kili arasında olması muhtemel iyon yerdeğiştirme reaksiyonu ve kokoamin tuzunun kil tabakaları arasına interkelyasyonu.

## 4.3 Doymamış Poliester (UPE) -MMT Nanokompozitlerinin Sentezi

Farklı miktarlarda (ağırlıkça %1, %2 ve %3) CocoMMT kili, ağırlıkça % 0.25 Co-naftanat ve % 37 stiren içeren UPE reçinesi içinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra, UPE reçinesi-MMT kili çözeltisine, reçinenin ağırlıkça %2'si kadar MEKP başlatıcısı ilave edilerek karıştırıldı ve reçine karışımı silikon kalıplara döküldü. In-situ serbest radikal çapraz bağlanma reaksiyonu oda sıcaklığında 24 saat süreyle gerçekleştirildi. Reaksiyona 120°C'de 3 saat daha devam

edildi. Elde edilen UPE nanokompozitleri, dolgulama yüzdesine göre sırasıyla UPE1M-C, UPE2M-C ve UPE3M-C olarak adlandırıldı.

#### 4.4 Doymamış Poliester Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

NaMMT kilinin ve organofilik silika katmanlarının (CocoMMT) tabakalar arasındaki uzaklıkların ölçümü ( $d_{001}$  kristal düzlemindeki pik pozisyonlarına karşılık gelen temel açıklık), X-ışını difraktometresi (XRD) (Rigaku D/Max-Ultimate difraktometre,  $\text{CuK}_\alpha$  ışınması,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , Rigaku, Tokyo, Japan) tekniği ile 0.2 °/dakika tarama hızında 40mA ve 40kV çalışma koşullarında gerçekleştirildi. Kuaterner kokoamin tuzunun, MMT kili katmanları ile etkileşimi ayrıca termogravimetrik analiz (TGA) tekniği ile de kanıtlandı. NaMMT ve CocoMMT killerinin TGA (Seiko TG/DTA 6300 , Seiko Instruments Inc., Tokyo, Japonya) analizi 30 °C ile 750 °C aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızında ve azot örtüsü altında yapıldı.

Nanokompozitlerin morfolojik karakterizasyonu, X-ışını Difraksiyonu (XRD) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile araştırıldı. TEM analizi, FEI TecnaiTM G2F30 marka cihaz kullanılarak 200 kV da gerçekleştirildi. TEM numuneleri kriyojenik ortamda cryo-ultramicrotome (EMUC6 + EMFC6, Leica) cihazı ile ince kesitler halinde (yaklaşık 100 nm) kesilerek hazırlandı. AESOPS nanokompozitleri ile saf polimer matrisin, kırık yüzey görüntüleri, taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi (ESEM-FEG ve EDAX Philips XL-30, Philips, Hollanda) ile elde edildi.

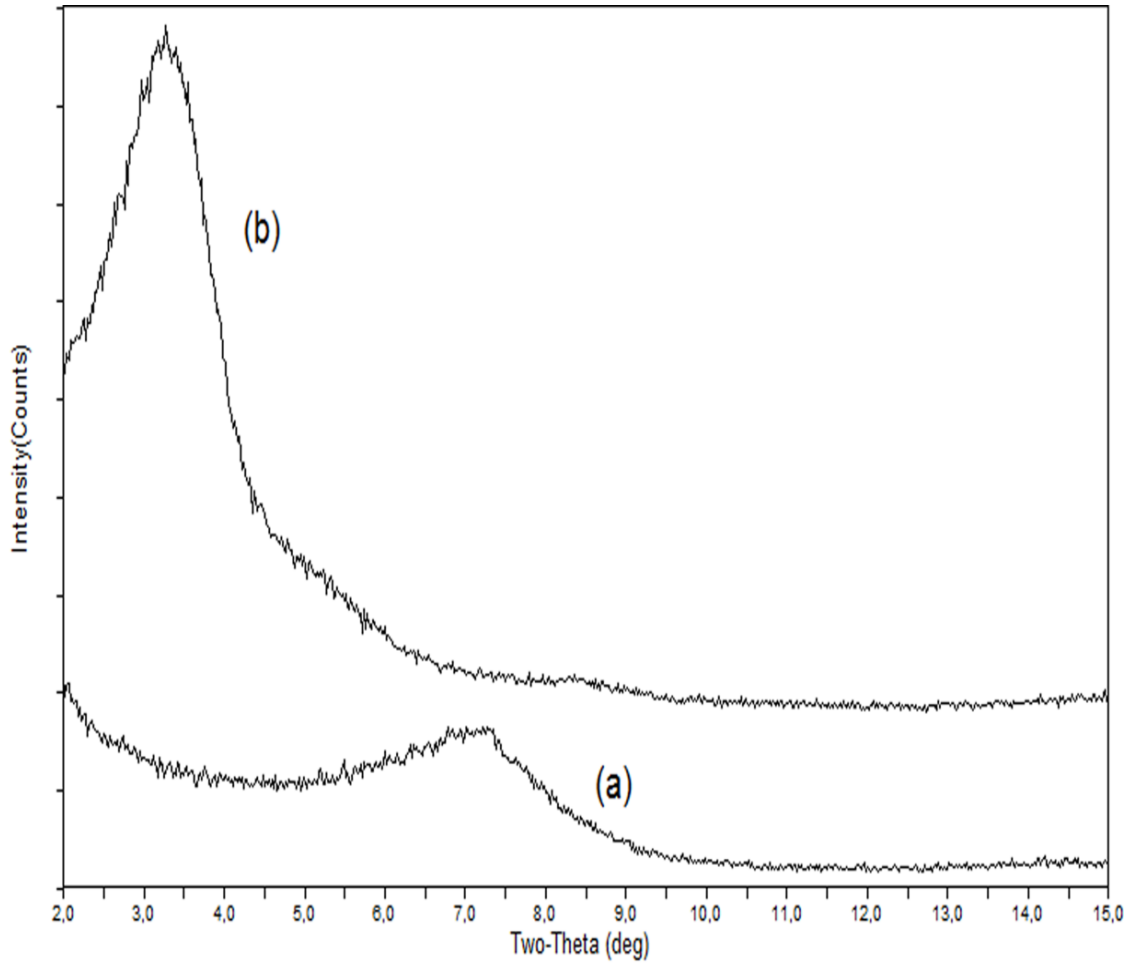
UPE nanokompozitlerinin ısıl kararlılık testleri, TGA yöntemi ile 10 °C/dakika ısıtma hızında ve azot örtüsü altında yapıldı. Polimer nanokompozitlerin dinamik mekanik özellikleri, dinamik mekanik analiz cihazı (DMA Q800, TA Instruments, New Castle, DE, Amerika) ve tekli kantilever modu kullanılarak, azot atmosferi altında, 1 Hz sabit frekansta ve 3 °C/min hızda ölçüldü. Bu analiz için kompozit numuneleri ortalama olarak 12 x 30 x 2.5 mm<sup>3</sup> (en x boy x genişlik) boyutlarında kalıplandı.



## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 5.1 Montmorillonit Kilinin Organofilik Modifikasyonu

MMT kilinin modifikasyonu, X-ışını difraksiyon tekniği ile incelendi. XRD analiz sonuçları tabakalar arası temel açıklığı ya da d-açıklığı değerlerini vermektedir. NaMMT ve CocoMMT silikat tabakalarının  $d_{001}$  kristal yüzeyinden olan difraksiyonuna karşılık gelen pikler Şekil 5. 1 deki difraktogramda gösterilmiştir. XRD analizi sonuçları, difraksiyon açıları ile birlikte Çizelge 5.1. de verildi. NaMMT için tabakalar arası uzaklık ( $d_{001}$ ) ve  $2\theta$  açısı sırasıyla  $12.13^\circ$  ve  $7.28^\circ$  olarak bulundu.



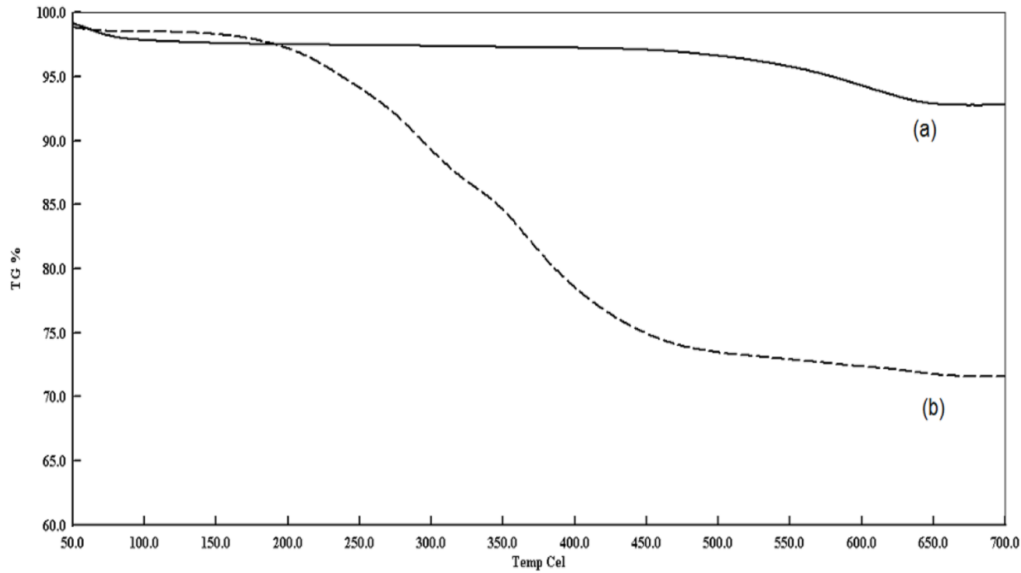
Şekil 5. 1: X-İşını Difraktogramları (a) NaMMT, (b) OrgMMT.

Çizelge 5.1 ve Şekil 5. 1 'den de görüldüğü gibi, NaMMT kili için bulunan 12.13 A° luk tabakalar arası uzaklık değeri, modifiye edilmiş kilde (CocoMMT) 25.96 A° değerine artmıştır ve difraksiyon açısı 2.5° gibi daha küçük bir değere düşmüştür. Böylece, difraksiyon açısının azalması ve tabakalar arası mesafenin artması, organofilik modifikasyonun, yani kokoamin tuzunun MMT kil tabakaları arasına iyon yerdeğiştirme reaksiyonu ile olan interkelyasyonunun başarılı olduğunu göstermiştir.

**Çizelge 5. 1 :** NaMMT ve OrgMMT kilerinin XRD Analiz Sonuçları.

Kil	d <sub>001</sub> A°
NaMMT	12.1 (7.28°)
CocoMMT	25.9 (3.40°)

MMT kilinin organofilik modifikasyonunun karakterizasyonu, TGA tekniği ile gerçekleştirildi. Şekil 5. 2'de NaMMT ve CocoMMT kilerinin TGA termogramları gösterilmektedir.



**Şekil 5. 2:** TGA termogramları (a) NaMMT, (b) OrgMMT.

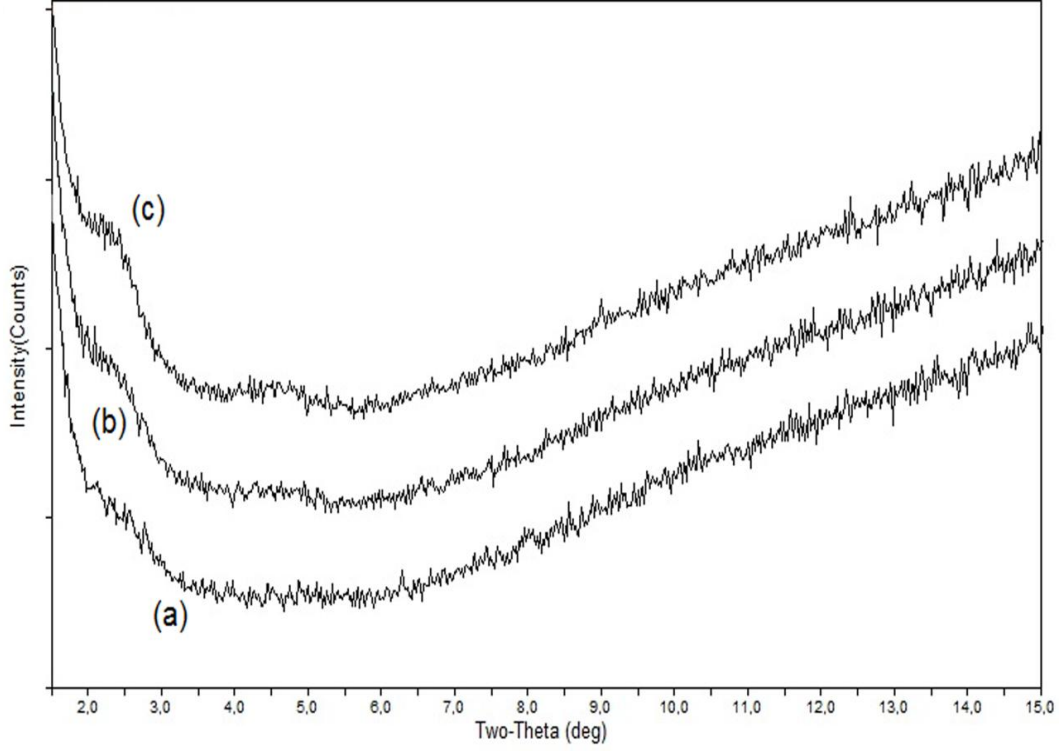


Şekil 5.2 de görüldüğü gibi CocoMMT kili daha düşük bir bozunma sıcaklığı, ve saf haldeki NaMMT ile karşılaştırıldığında, daha yüksek oranda bir ağırlık kaybı sergilemektedir. Saf haldeki NaMMT kili, su uzaklaşmasına bağlı olarak sadece %7,2'lik bir ağırlık kaybına sahiptir. Modifikasyon sonrası bu kayıp, MMT kilinin tabakalar arasında yerleşmiş veya kenar ve yüzeylerine tutunmuş kokoamin tuzu interkalantının bozunmasına bağlı olarak yaklaşık % 29 olarak bulunmuştur. Bu sonuç da, MMT kilinin başarılı bir şekilde modifiye edildiğini desteklemektedir.

## **5.2 Doymamış Poliester Nanokompozitlerin Karakterizasyonu ve Özellikleri**

### **5.2.1 Yapısal Karakterizasyon (XRD, TEM)**

CocoMMT kilinin, doymamış poliester nanokompozitlerindeki dağılımının derecesi XRD analizleri ile saptanmıştır. Şekil 5. 3, UPE nanokompozitlerinin X-ışını difraktogramlarını göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, UPE1M-C nanokompoziti için  $d_{001}$  kristal düzlemine ait bir pik gözlenmediğinden eksfoliyel nanokompozit yapısına sahip olduğu söylenebilir. Bu sonucun, CocoMMT silikat tabakalarının % 1 dolgulama derecesinde matris içinde daha homojen ve ince bir dağılım göstermesinden kaynaklandığı muhtemeldir. X-ışını difraktogramında, pik gözlenmemesi, bu nanokompozit içinde dağılmış silikat tabakalarının kristal bir düzende olmamasından kaynaklandığı, bu nedenle eksfoliyel bir yapı sergilediği düşünülebilir. Ayrıca bu durum, kristal yapısı bozulmamış kil tabakalarının, tabakalar arası mesafesinin çok fazla (X-ışını dalga boyundan daha büyük) olmasından da kaynaklanabilir [1].



**Şekil 5. 3:** X- Işını Difraktogramları (a) UPE1M-C, (b) UPE2M-C (c) UPE3M-C.

Diğer taraftan, UPE2M-C ve UPE3M-C nanokompozitlerinin X-ışını difraktogramlarında tabakasal silikatların 001 düzlemindeki difraksiyonuna karşılık gelen pikler gözlemlendi. Bu piklere karşılık gelen d-açıklığı değerleri sırasıyla 37.41 Å ve 36.48 Å olarak bulunmuştur (Çizelge 5. 2). Bu piklerin varlığı, UPE2M-C ve UPE3M-C nanokompozitlerinin, CocoMMT nanodolgunu ile polimer zincirlerinin oluşturduğu çok katmanlı taktoid yapısına sahip olduğunu gösterir.

**Çizelge 5. 2 :** UPEM-C Nanokompozitlerinin XRD Analiz Sonuçları.

Nanokompozit	$d_{001}$ Å°
UPE1M-C	Pik gözlenmedi
UPE2M-C	37.4 (2.35°)
UPE3M-C	36.4 (2.42°)

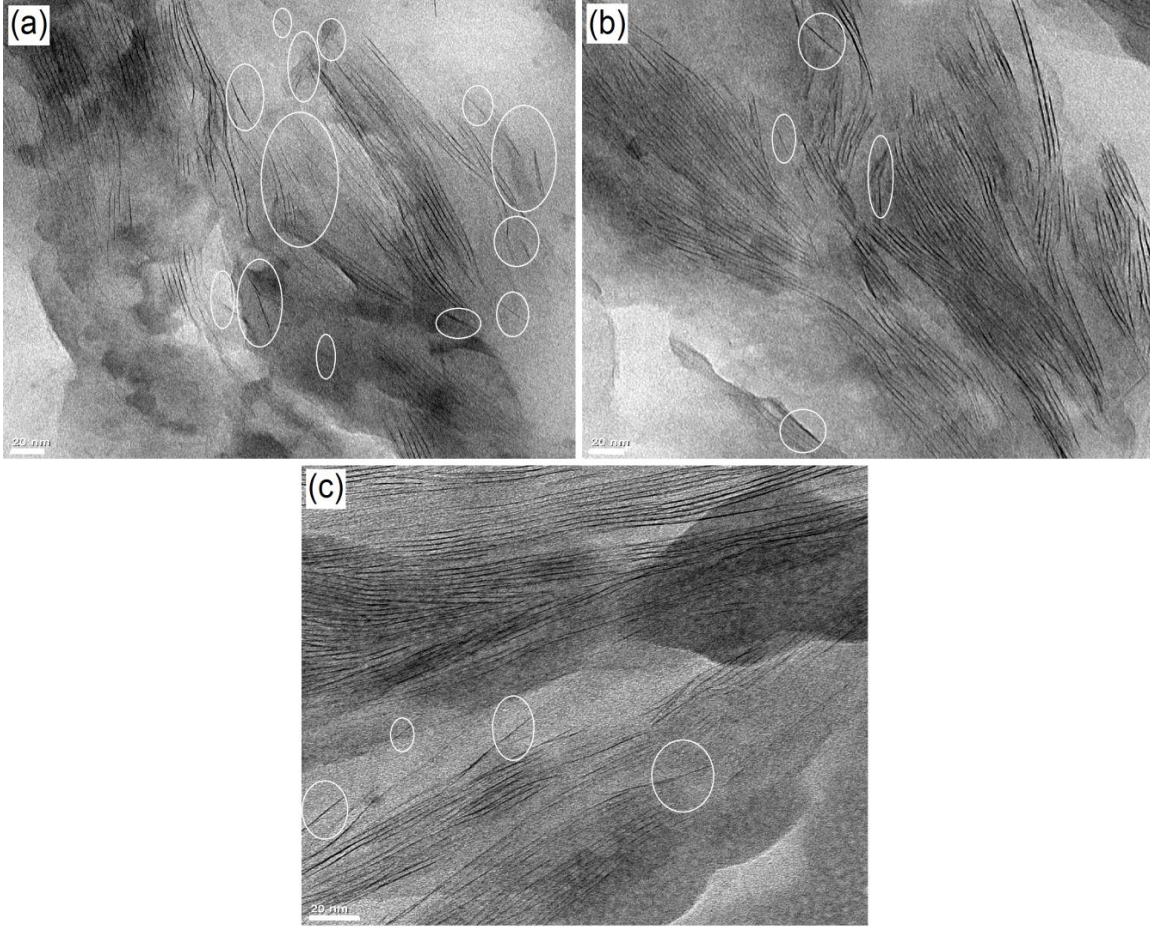
Bu katmanlı taktoid yapıları, interkele veya eksfoliyeye nanokompozit yapılarına karşılık gelmektedir. Ayrıca, UPE2M-C ve UPE3M-C nanokompozitlerinin CocoMMT'nin XRD pikine nazaran sergilediği göreceli daha

küçük ve geniş olan XRD pikleri, bu yapıların kısmen eksfoliye veya kısmen interkele nanokompozit yapıda olabileceklerini de göstermektedir [1].

UPE nanokompozitlerinin içerdiği CocoMMT dolgusunun nano ölçekteki dağılımı, TEM analizleri ile incelendi (Şekil 5. 4). TEM görüntülerinde gözlenen siyah çigiler, tek silikat tabakasına karşılık gelmektedir ve tüm nanokompozitler düzensiz ve farklı yönlerde dağılmış silikat tabakalarına sahiptir. Ayrıca, şekilden görüldüğü gibi, bazı CocoMMT tabakaları polimer içinde farklı yönlerde yönlenmiş halde ve 1 nm'lik kalınlıkta ince katmanlar halinde tam bir delaminasyon (beyaz daireler) sergilemekte iken, bir kısımda yönlenmiş ve genişlemiş halde polimer matris ile çoklu tabakalı (interkele) yapı göstermektedirler.

Şekil 5.4 den de görüldüğü gibi UPE1M-C nanokompoziti eksfoliye bir yapıya sahiptir denilebilir. CocoMMT'nin UPE reçinesine % 1 oranında katılması ile, nano-boyutlu silikat tabakalarının 1 nm lik kalınlıkta ve 30-115 Å° gibi geniş bir d-açıklığı aralığında ayrılması eksfoliye nanokompozit yapısının yanında interkele nanokompozit yapısının da oluştuğunu gösterir. UPE1M-C nanokompoziti için XRD analizi ile bir difraksiyon piki gözlenmemesine rağmen, bu nanokompozitin, diğer nanokompozitlere kıyasla, göreceli daha fazla eksfoliye ve az miktarda interkele silikat tabakalarından meydana gelmiş kısmi eksfoliye nanokompozit yapısına sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Diğer yandan, UPE2M-C ve UPE3M-C nanokompozitleri için, çok katmanlı kil taktoidlerin varlığı, interkele nanokompozit yapısını göstermektedir. Aynı zaman da bu nanokompozitlerin TEM görüntülerinde, 1 nm kalınlığında tekli tabakaların dağılımı gözlenmektedir. MMT tabakalarının d-açıklığı değerleri, UPE2M-C ve UPE3M-C nanokompozitlerinde sırasıyla 38-112 Å° and 39-82 Å° gibi geniş bir aralığa sahiptir. Bu nanokompozitlerin TEM görüntüleri, XRD analizleri (Şekil 5. 3) ile de uyum içindedir. Sonuç olarak UPE2M-C ve UPE3M-C nanokompozitleri için de kısmi interkele veya kısmi eksfoliye yapıdan söz edilebilir [1].



**Şekil 5. 4:** TEM görüntüleri (a) UPE1M-C, (b) UPE2M-C (c) UPE3M-C, (ölçek: 20 nm).

UPE1M-C nanokompozitinde eksfoliye olmuş tabakasal silikatların göreceli daha fazla olması ve XRD piki gözlenmemesi, bu sistemde, kil tabakaları arasında göreceli daha az ve optimum miktarda stiren monomerinin, UPE reçinesi ile birlikte yer almasına dayandırılabilir. Bu optimum şartların ise, kil tabakalarının içinde ve dışında, daha homojen bir ortamda, çapraz bağlanma reaksiyonu na neden olduğu düşünülebilir. Ancak CocoMMT nano-dolgununun yükleme derecesi arttıkça, göreceli daha küçük stiren moleküllerinin, kil galerileri arasına, daha yüksek oranda penetrasyonu muhtemeldir. Çünkü stiren monomer moleküllerinin, organofilik MMT tabakalarının arasına olan difüzyonu, UPE polimer zincirlerinin difüzyonundan daha hızlıdır [28]. Bu nedenle, UPE2M-C ve UPE3M-C nanokompozitlerinde, kil

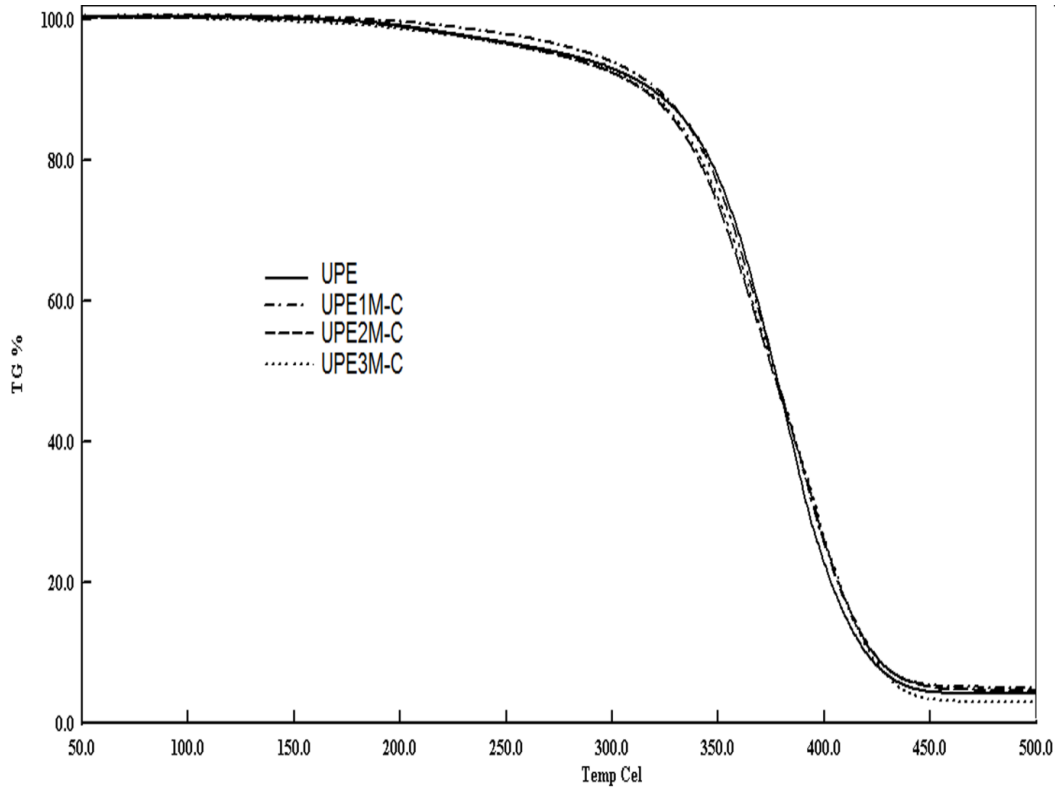
tabakaları arasında göreceli daha az miktarda daha büyük olan UPE moleküllerinin yerleşmesinin göreceli daha düşük oranda delaminasyona neden olduğu söylenebilir.

### 5.2.2 Isıl Kararlılık Testi (TGA)

Polimerik malzemelerin ısıl kararlılığı termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile bulunur. Yüksek sıcaklıkta bozunma sonucu, uçucu ürünlerin ortamdan ayrılması ile kütle kaybı, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izlenir. Isıtma işlemi azot veya helyum gibi inert bir atmosfer altında yapıldığı zaman oksidatif olmayan degradasyon, eğer hava veya oksijen ortamında yapılırsa oksidatif degradasyon gerçekleşir.

Saf UPE matrisinin ve UPE nanokompozitlerinin ısıl kararlılık testleri inert azot atmosferi altında termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen termogramlar Şekil 5. 5 ve Şekil.5. 6'da gösterilmektedir. Polimerlerin bozunmaya başladığı ve % 5 ağırlık kaybının olduğu sıcaklık ( $Td_5$ ) ile % 50 ağırlık kaybının gerçekleştiği ( $Td_{50}$ ) sıcaklıklar Çizelge 5.3 de verilmiştir.

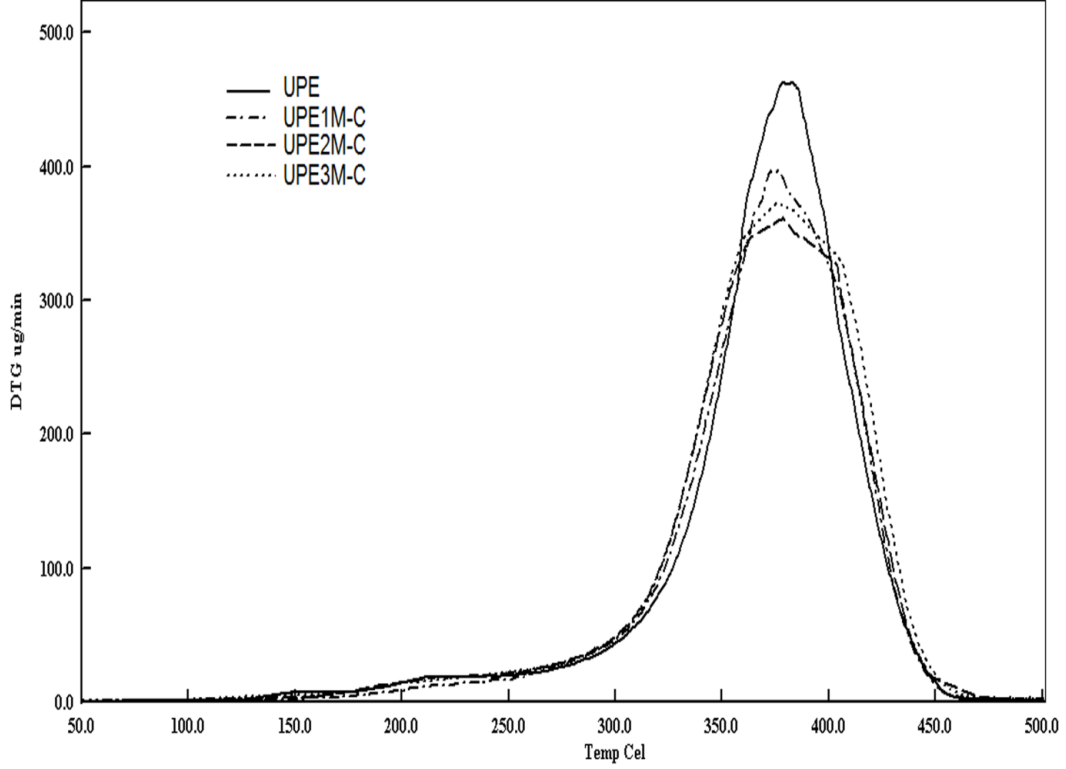
Şekil 5. 5 den gözlemlendiği gibi termogramlar arasındaki fark çok az da olsa, UPE2M-C ve UPE3M-C nanokompozitleri, saf UPE matrisine kıyasla 200-380 °C de arasında çok az daha hızlı bozunmaktadırlar. Daha sonra ise bu durum tersine dönmektedir. Bu nanokompozitler için bu sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı, muhtemelen CocoMMT interkelantının degradasyonundan ve kil yüzeyinde ve/veya tabakalar arasında bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Tüm UPE nanokompozitlerin, 380 °C üzerindeki ısıl bozunma hızı ise azalma göstermiştir. Ayrıca, Çizelge 5. 3 den görüldüğü gibi, UPE1M-C nanokompozitinin ısıl bozunma başlangıç sıcaklığı 13 °C artış gösterirken, diğer nanokompozitler ise saf polimere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamıştır. Isıl bozunma ile % 50 ağırlık kaybının olduğu sıcaklık değerleri ( $Td_{50}$ ) tüm nanokompozitler için, saf UPE matrise yakın değerler göstermiştir.



**Şekil 5. 5:** UPEM-C Nanokompozitlerinin TGA termogramları.

Isıl bozunma ile ağırlık kaybının maksimum hızda olduğu sıcaklığa karşık gelen ve ağırlık kaybı-sıcaklık termogramının türevinden (Şekil 5. 6.) elde edilen pik maksimum sıcaklıkları ile bu sıcaklıktaki bozunma hızı değerleri de Çizelge 5. 3 de verilmiştir. UPE nanokompozitlerinde, saf polimerle kıyaslandığında, pik maksimum sıcaklıkları fazla değişmezken, maksimum ağırlık kaybının olduğu sıcaklıklarda, saf polimere göre, daha geniş bir aralıkta çok daha düşük bozunma hızları gözlenmiştir. Bu sonucun, polimer matris ile etkileşen CocoMMT dolgusundaki reaktif stiren grubunun çapraz bağlanma reaksiyonuna katılması [33] ve bu nedenle polimer moleküllerinin kil yüzeyine yakın yerlerde degradasyon hızının azalmasından kaynaklandığı muhtemeldir. UPE2M-C nanokompozitinin maksimum ağırlık kaybının olduğu sıcaklıktaki degradasyon hızı ise saf polimere ve diğer nanokompozitlere nazaran en düşük değerde bulunmuştur. Diğer taraftan, UPE2M-C ve UPE3M-C nanokompozitinin degradasyon hızındaki azalmanın, bu nanokompozitlerde gözlenen çok katmanlı interkele yapılardan (Şekil 5. 3 ve Şekil 5.4) kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu tür aralanmış tabakalı nanokompozit yapılarıdaki

daha sıkı silika-matris sisteminden dolayı kil tabakaları arasında bulunan bozunmaya uğramış moleküllerin geçirgenliğinin ya da difüzyonunun gecikmesinin ısı kararlılığı arttırdığı rapor edilmiştir [34-36].



Şekil 5. 6: UPEM-C Nanokompozitlerinin türevsel termogramları

Ayrıca, UPE2M-C ve UPE3M-C nanokompozitleri, göreceli daha düşük degradasyon hızlarına sahip olmalarına rağmen, ağırlıklarının % 5 ini, UPE1M-C nanokompozitine göre daha düşük sıcaklıklarda kaybettikleri bulunmuştur (Çizelge 5.3). Bu nedenle, UPE1M-C nanokompozitinin saf polimere ve diğer nanokompozitlere göre en yüksek ısı kararlılığına sahip olduğu söylenebilir. Bu gelişmiş ısı kararlılık, eksfoliyeye olmuş CocoMMT silikat tabakalarının, UPE1M-C nanokompozitinde göreceli daha fazla bulunmasına dayandırılabilir. Eksfoliyeye nanokompozit yapısı daha baskın olan sistemde, polimer matrisin, nano boyutta dağılmış yüksek yüzey alanlı CocoMMT kili ile daha fazla etkileştiği ve kil yüzeyine yakın yerlerde polimerin moleküler hareketliliğinin kısıtlandığı ve böylece bu bölgelerde bozunmaya uğramış matrisin difüzyonunun geciktiği düşünülmüştür [37].

**Çizelge 5. 3 : UPE ve UPEM-C Nanokompozitlerinin TGA Analiz Sonuçları**

<b>Polimer Malzeme</b>	<b>Td<sub>5</sub> (°C)</b>	<b>Td<sub>50</sub> (°C)</b>	<b>Maksimum kütle kayıp hızı – Maksimum bozunma sıcaklığı (µg / dakika - °C)</b>
Saf UPE	277.30	376.90	463.18 - 380.00°C
UPE1M-C	290.30	377.00	397.42 - 376.30°C
UPE2M-C	273.70	375.70	362.18 - 377.40°C
UPE3M-C	273.00	346.70	386.51 - 375.90°C

### **5.2.3 Dinamik Mekanik Özellikler (DMA)**

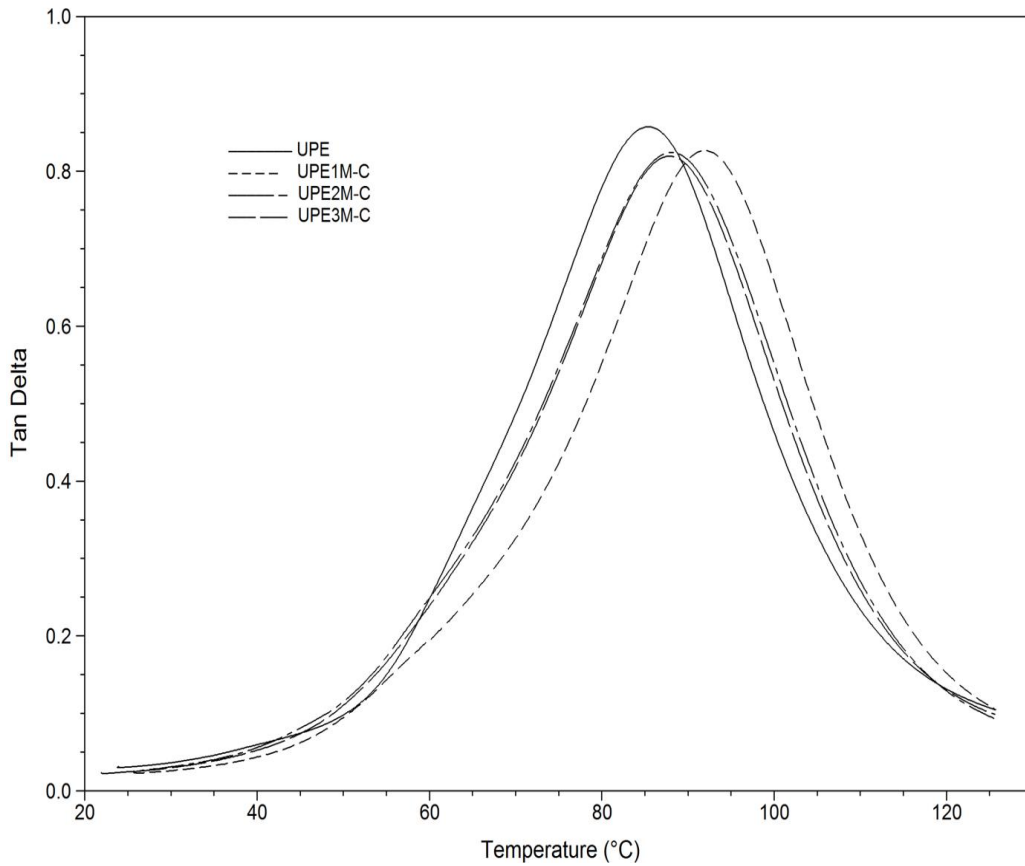
Kompozit malzemelerde dinamik mekanik özellikler önemle sorgulanmaktadır. Dinamik mekanik analiz (DMA), bir malzemenin belli bir frekans altında uygulanan gerilimle sergilediği deformasyonu ölçer. DMA sonuçları 3 ana parametreyi içerir : (a) deformasyonun elastik kısmına karşılık gelen depolama modülü (E'); deformasyonun viskoz kısmına karşılık gelen kayıp modülü (E''), ve bu iki modül değerinin oranına (E''/E') karşılık gelen tan delta. Tan delta değeri, sönümleme parametresi olup, dinamik camsı geçiş sıcaklığı değerini saptamada da kullanılır [37-38]. Bu nedenle tan delta pikinin daha yüksek sıcaklıklara kayması camsı geçiş sıcaklığındaki artış ile iyileşmiş ısıl-mekanik özelliklerin göstergesidir [39-40].

Saf UPE ve UPE nanokompozitlerinin dinamik ortamdaki mekanik performansları, dinamik mekanik analiz (DMA) yöntemi ile araştırılmıştır. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak iki farklı parametre saptanmıştır. Tan delta-sıcaklık ve depolama modülü-sıcaklık eğrileri sırasıyla, şekil 5. 7 ve şekil 5. 8 de verilmiştir.

Saf haldeki UPE ile karşılaştırıldığında, tüm nanokompozitlerin daha yüksek maksimum tan delta sıcaklığı veya Tg sıcaklığına sahip olduğu görülmüştür. Bu sonucun, CocoMMT kili ile polimer matris arasında maksimum etkileşime neden olan, interkelantın reaktif stiren grubunun polimerizasyona olan katkısından kaynaklandığı muhtemeldir [33]. UPE1M-C nanokompozitin, en yüksek tan delta pik maksimum sıcaklığına sahip olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, aynı nanokompozit için ölçülen en yüksek depolama modülü değeri ile de uyum içindedir (Şekil 5.8).



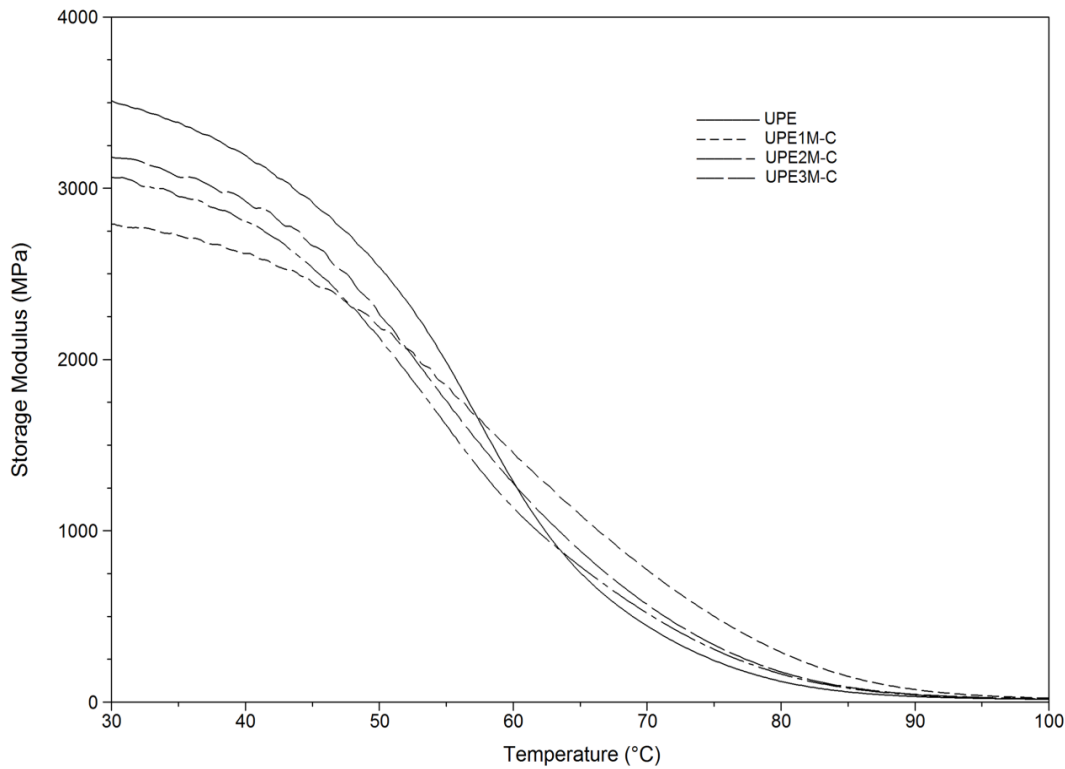
UPE1M-C nanokompoziti için elde edilen bu iyileşmenin, kil tabakalarının polimer matris içinde daha homojen dağılarak eksfoliye nanokompozit yapısını oluşturmasından ileri geldiği söylenebilir. Ayrıca, eksfoliye yapıda, polimer matris ile etkileşen kil yüzey alanının daha büyük olması ve böylece matrise daha fazla sertlik sunması ve böylece polimer-kil arayüzeyine yakın yerlerde polimer ana zincir hareketinin sınırlanması da mekanik performansı olumlu yönde etkileyen parametrelerdir [41-42].



**Şekil 5. 7:** UPE ve UPEM-C nanokompozitlerinin tan delta-sıcaklık eğrileri.

Saf polimer matris ile polimer nanokompozitlerinin 65 °C ve 80 °C'de ki depolama modülü değerleri Çizelge 5. 4 de verilmiştir. Camsı bölgede polimer zincirlerinin çok düşük enerjiye ve yüksek oranda kısıtlanmış zincir hareketlerine sahip olmalarından dolayı, statik veya dinamik mekanik testlerde, Tg altındaki modül değerleri, çok belirgin ve karşılaştırılabilir değildir. Bu nedenle, tüm nanokompozitlerin Tg civarındaki (65 °C) ve Tg üzerindeki (80 °C) depolama modülü değerleri, saf polimer matris ile karşılaştırılmış ve maksimum tan delta pik değerlerindeki

düşüşe (Şekil 5. 7) de paralel olarak, daha yüksek oldukları bulunmuştur. Ağırlıkça % 1 CocoMMT ilavesiyle, UPE'nin Tg civarındaki depolama modülünde yaklaşık % 44 artış elde edilmiştir. Ayrıca, UPE1M-C nanokompozitinin 80°C'deki kauçuğumsu bölge depolama modülünün, saf haldeki UPE matrisinden yaklaşık iki buçuk kat daha yüksek olduğu saptanmıştır. UPE nanokompozitlerinin, camsı geçiş sıcaklığı üzerinde bile, saf polimere nazaran, yüksek depolama modüllerine sahip olmaları, önemli bir avantaja sahip olduklarını gösterir. UPE1M-C nanokompozitinin bu davranışı, içerdiği CocoMMT kilinin delaminasyonu ile elde edilen ince tabaka dağılımı ve yüksek aspek oranı ile ilişkilendirilmiştir.



**Şekil 5. 8:** UPE ve UPEM-C nanokompozitlerinin depolama modülü-sıcaklık eğrileri

CocoMMT'nin, UPE polimerine ağırlıkça % 2 ve üzerinde ilave edilmesi ile, depolama modülü değerlerinde ve Tg değerlerinde, UPE1M-C nanokompozitine göre, düşme gözlenmiştir ancak yine de saf UPE den daha yüksek değerler elde edilmiştir. % 2 ve daha yüksek dolgulama derecelerinde gözlenen göreceli daha düşük mekanik özelliklerin, bu dolgu yüzdelerinde, silikat tabaları arasında göreceli daha fazla stiren monomerinin difüzyonundan ve dolayısıyla kil galerileri dışında reaksiyona girmemiş UPE zincirlerinin bulunması sonucu oluşan heterojen çapraz bağ yoğunluğundan kaynaklandığı muhtemeldir. Ayrıca UPE2M-C ve UPE3M-C

nanokompozitlerinin sergilemiş oldukları interkele yapılarında (Şekil 5.3 ve Şekil 5.4) bu sonucu desteklemektedir. Sonuç olarak, UPE1M-C nanokompoziti için en yüksek tan delta pik sıcaklığı ile en yüksek depolama modülü değerleri elde edilmiştir. Buna göre, ağırlıkça % 1 CocoMMT dolgusunun, polimer matrisin mekanik performansını arttırmada, diğer dolgulama derecelerine (% 2 ve 3) nazaran daha etkin olduğu söylenebilir.

**Çizelge 5. 4 : UPE ve UPEM-C Nanokompozitlerinin DMA Analiz Sonuçları**

Polimer Malzeme	E' (65°C) (MPa)	E' (80°C) (MPa)
UPE	757.10	121.00
UPE1M-C	1093.00	291.10
UPE2M-C	792.80	164.00
UPE3M-C	883.90	176.30

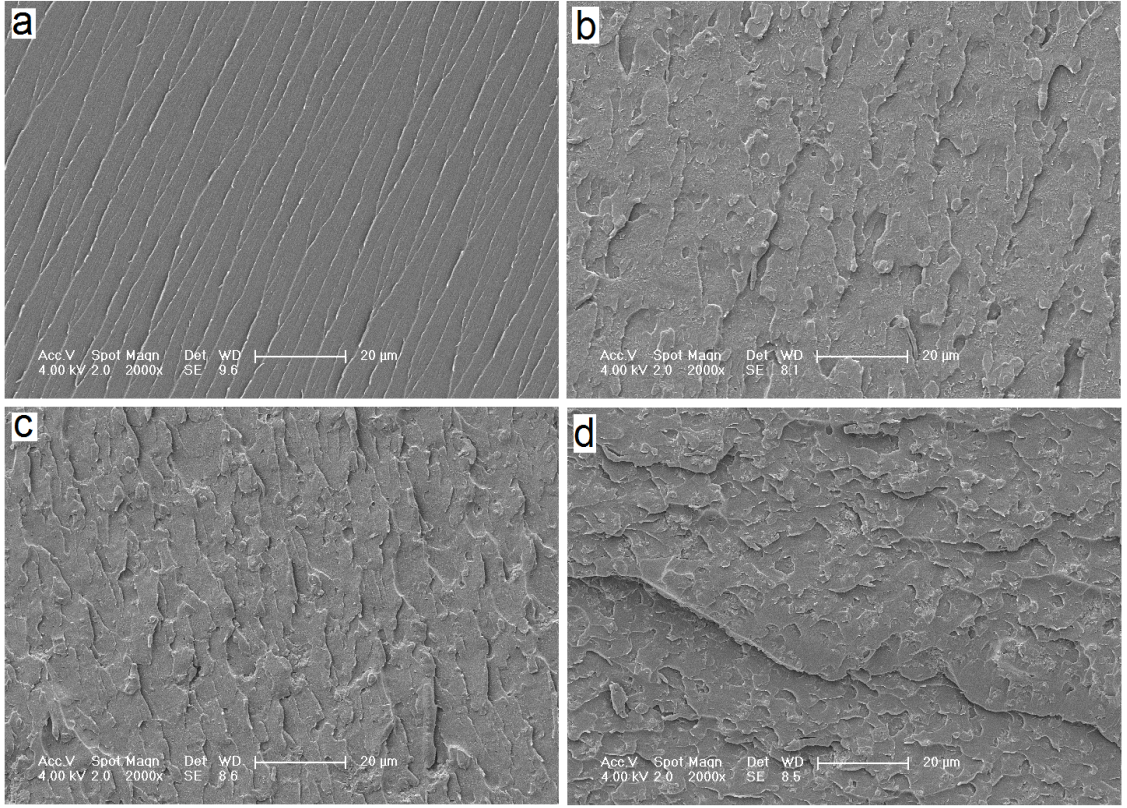
Polimerlerin çapraz bağ yoğunluğu, kauçuksal elastikiyet kuramına göre değerlendirilir [28, 43] ve çapraz bağ noktaları arasındaki zincirlerin sayıca ortalama molekül ağırlığının ( $M_c$ ) kauçuğumsu bölge modülü ile ters orantılı olduğu bilinir [44]. Bu kurama göre ayrıca, çapraz bağ yoğunluğu ( $\nu_c$ ),  $M_c$  ile ters orantılı olduğu için, kauçuğumsu bölge modülü ile doğru orantılı olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada, oda sıcaklığında hazırlanan UPE nanokompozitlerinin, saf UPE ye göre, kauçuğumsu bölgede daha yüksek depolama modülü değerlerine sahip olduğu bulunmuştur (Tablo 5. 4). Kauçuğumsu bölgedeki bu yüksek depolama modüllerinden dolayı, UPE nanokompozitlerinin, saf UPE matrisine nazaran daha yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğu ifade edilebilir. Artan çapraz bağ yoğunluğunun, kil galeri arasında ve kenar/köşelerinde bulunan reaktif interkelantın in-situ polimerizasyonuna katılmasından kaynaklandığı muhtemeldir [33].

UPE1M-C nanokompozitinin, diğer nanokompozitlerle kıyaslandığında en yüksek kauçuğumsu bölge depolama modülüne ve çapraz bağ yoğunluğuna sahip olması, stiren monomerinin bu dolgulama derecesinde daha homojen bir dağılım sergilemesi ve böylece UPE polimerinin kil tabakaları arasında ve dışında daha homojen bir çapraz bağlanma reaksiyonuna katılmasına dayandırılabilir [28]. Diğer taraftan,

UPE2M-C ile UPE3M-C nanokompozitlerinin, UPE1M-C nanokompozitine göre, mekanik ve ısı özelliklerindeki azalma, silikat tabakaları içinde olması muhtemel daha fazla miktardaki stiren monomerinden ve dolayısıyla daha heterojen bir çapraz bağ yoğunluğundan kaynaklanabilir. Ancak bu dezavantajın, kil tabakalarına bağlı bulunan interkelantın stiren reaktif grubunun, polimerizasyona katılmasıyla dengelendiği düşünülmektedir [45]. Saf UPE polimerine göre, bu nanokompozitlerde elde edilen iyileşmiş mekanik özellikler de bu katkıyı desteklemektedir.

#### **5.2.4 Kırık Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi (SEM)**

UPE matrisi ile nanokompozitlerinin kırık yüzey morfolojileri, SEM analizi ile incelenmiştir (Şekil 5. 9) . Saf UPE matrisi camsı bir malzemede gözlemlendiği gibi, uzun kırıklar içeren kırılma sergilemiştir (Şekil 5.9a). UPE nanokompozitlerinin kırılma mekanizması incelendiğinde ise daha pürüzlü bir çatlak büyümesine ve göreceli daha küçük ve homojen dağılmış kırıklar içeren yüzey görüntülerine sahip oldukları görülmüştür (Şekil 5. 9b-d). Bu sonuç, CocoMMT kilinin takviye malzemesi olarak polimer matris içinde nano-boyutta dağılması ve böylece güçlü bir adhezyon sağlamasına dayandırılabilir [30]. Ayrıca, UPE nanokompozitlerinin, saf polimere nazaran daha yüksek dinamik Tg ve depolama modülü değerlerine sahip olması (Şekil 5. 7 ve Şekil 5. 8), kırık yüzey analiz sonuçlarıyla uyum içindedir.



**Şekil 5. 9:** UPE ve UPEM-C nanokompozitlerinin kırık yüzeylerine ait SEM

görüntüleri. (a) Saf UPE, (b)UPE1M-C, (c) UPE2M-C, (d) UPE3M-C,



## 6. SONUÇLAR

Doymamış poliestere (UPE) – montmorillonit (MMT) nanokompozitleri, UPE reçinesinin stiren monomeri ile organofilik MMT kili varlığında, eş-anlı (in-situ) serbest radikal çapraz bağlanma reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Organofilik ve fonksiyonlandırılmış MMT dolgusu, nano-boyutlu güçlendirici olarak farklı dolgulama derecelerinde, nanokompozit hazırlamada kullanılmıştır. Organofilik MMT (CocoMMT), sodyum MMT (NaMMT) kilinin, reaktif stiren grubu içeren kokoamin tuzu interkelantı ile olan iyon yerdeğiştirme reaksiyonundan elde edilmiştir. UPE nanokompozitlerinin hepsinin kısmi eksfoliasyon yapısına sahip olduğu bulunmuştur. Ağırlıkça % 1 CocoMMT dolgusu içeren UPE nanokompozitinde (UPE1M-C), daha yüksek derecede delaminasyona uğramış daha fazla silikat tabakasının, polimer matris içinde ince katmanlar halinde dağıldığı gözlenmiştir. Aynı nanokompozit, daha yüksek ısı kararlılık ve daha iyi dinamik mekanik özellikler sergilemiştir. Bu sonuç muhtemelen, stiren monomeri moleküllerinin bu dolgulama derecesinde, MMT tabakalarının arasında ve dışında daha homojen dağılması ve optimum miktarda olması ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, nanokompozitlerin ısı ve mekanik özelliklerinde gözlenen iyileşmelerin, silikat tabakaları arasında ve yüzey/köşelerine bağlanmış durumda olan reaktif interkelantın polimerizasyona olan katkısından kaynaklandığı muhtemeldir. Nanokompozitlerin SEM görüntüleri ise UPE içinde homojen ve nano-boyutta dağılmış CocoMMT dolgusunun, daha pürüzlü bir yapıda çatlak yayılmasına neden olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, farklı eksfoliasyon derecelerine ve iyi bir ısı ve mekanik özelliğe sahip kısmi eksfoliyasyon yapıdaki UPE nanokompozitlerinin, ağırlıkça % 1-3 dolgulama oranında fonksiyonlandırılmış bir reaktif organofilik dolgu kullanımı ile hazırlanabileceği sonucuna varılmıştır.





## KAYNAKLAR

- [1] **Alexandre, M., and Dubois, P.,** 2000: Materials Science and Engineering, 28, 1-63.
- [2] **Okada, A., Kawasumi, M., Usuki, A., Kojima, Y., Kurauchi, T., and Kamigaito, O.,** 1990: Mater. Res. Soc. Proc., 171, 45-50.
- [3] **Vaia, R.A., Ishii, H., and Giannelis, E.P.,** 1993: Chem. Mater., 5, 1694-1696.
- [4] **Moet, A., Akelah, A., Hiltner, A., and Baer, E.,** 1994: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 351, 91-96.
- [5] **Ke, Y., Long, C., and Qi, Z.,** 1999: J. Appl. Polymer. Sci., 71, 1139-1146.
- [6] **Pinnavaia, T.J., Lan, T., Kaviratna, P.D., and Wang, M.S.,** 1994: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 346, 81-87.
- [7] **Yano, K., Usuki, A., and Okada, A.,** 1997: J. Polym. Sci. Part A, 35, 2289-2294.
- [8] **Kelly, P., Akelah, A., Qutubuddin, S., and Moet, A.,** 1994: J. Mater. Sci., 29, 2274-2280.
- [9] **Messersmith P.B., and Giannelis, E.P.,** 1994: Chem. Mater., 6, 1719-1725.
- [10] **Wang Z., and Pinnavaia, T.J.,** 1998: Chem. Mater., 10, 3769-3771.
- [11] **Suh, D.J., Lim, Y.T, and Park, O.O.,** 2000: Polymer, 41, 8557.
- [12] **Giannelis E. P.,** 1998: Polymer-layered silicate nanocomposites:synthesis, properties and applications. Appl Organomet Chem;12.675–80.
- [13] **Ray, S.S., Okamoto, M.,** 2003: Polymer/layered silicate nanocomposites:a review from preparation to processing. Prog. Polym. Sci. 28:1539-1641.
- [14] **Deer, W.A., and Howie, R.A.,** 1962: Rock-Forming Minerals, 3, p 240.
- [15] **Hoffmann, U.,** 1968: Angew. Chem. Internat. Edit., 7 (9), 681-692.
- [16] **Hoffman, U.,** 1933: Endell, K., Wilm, D. Z. Krist., 86, 340-348.
- [17] **Lagaly, G.,** 1986: Solid State Ionics, 22, 43-51.
- [18] **Ray, S.S, Okamoto, M.,** 2003: Polymer/layered silicate nanocomposites:a review from preparation to processing. Prog. Polym. Sci. 28, 1539–1641.

- [19] **Logaly, G.**, 1986: “Interaction of Alkylamines with Different Types of Layered Compounds”, *Solid State Ionics*, Vol. 22, pp. 43-51.
- [20] **X. Kornmann, L.A. Berglund, and J. Sterte.**, 1998: *Polym. Eng. Sci*, 38, 1351.
- [21] **K.M. Dean, S.A. Bateman, and R. Simons.**, 2007: *Polymer*, 48, 2231.
- [22] **Kornmann, X.**, 2000: “Synthesis and Characterisation of Thermoset-Clay Nanocomposites”, Division of Polymer Engineering, Lulea University of echnology, Lulea, Sweden  
<http://atmsp.whut.edu.cn/resource/pdf/3802.pdf>.
- [23] **Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.**, 1993: “Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid”, *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, Vol.31: 2493–8.
- [24] **Ray, S. S. and M. Okamoto.**, 2003: “Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation to Processing”, *Progress in Polymer Science*, Vol. 28, pp. 1539-1641.
- [25] **Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O.**, 1993: “Mechanical properties of nylon 6–clay hybrid”, *J Mater Res*, Vol.: 1185–9.
- [26] **Updegraff, I.H.**, 1985: “Unsaturated Polyester Resins,” in G. Lubin, *Handbook of Composites*, pp. 17-36, Van Nostrand Reinhold Company Inc.
- [27] **Bharadwaj, R. K.; Mehrabi A. R.; Hamilton, C.; Trujillo, C.; Murga, M.; Fan, R.; Chavira, A.; Thompson, A. K.** 2002: *Polymer*, 43, 3699.
- [28] **Suh, D.J., Lim, Y.T, and Park O.O.**, 2000: *Polymer*, 41, 8557.
- [29] **Dean, K. M.; Bateman, S. A. Simons, R.** 2007: *Polymer*, 48, 2231.
- [30] **Şen S.** 2010: “Effect of Both Silane-Grafted and Ion-Exchanged Organophilic Clay in Structural, Thermal, and Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Nanocomposites” *Polymer Composites*, 31, 482-490.
- [31] **Memeşa M.**, 2005: “Polymeric nanocomposites in different media, Boğaziçi University, Chemistry, M.S. Thesis.
- [32] **Memeşa, M.; Menceloğlu, Y.; Nugay, T.; Nugay N.**, 2004: *Polym Preprint Am Chem Soc Div Polym Chem*, 45, 806.

- [33] **Helvacioğlu, E.; Aydin, V.; Nugay, T.; Nugay, N.; Uluocak, B. G. Şen S.,** 2011: “High strength poly(acrylamide)-clay hydrogels” *J Polym Res* 18, 2341-2350.
- [34] **Sen S., N. Nugay, and T. Nugay.,** 2006: *Polym. Int.*, 55, 552.
- [35] **J.W.Gilman.,** 1999: *Applied Clay Science*, 15,31
- [36] **J. Lee, T. Takekoshi, E Giannelis.,** 1997: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 457, 513.
- [37] **Leszczynska, A.; Njuguna, J.; Pieliowski, K.; Banerjee., J. R.** 2007: *Thermochim Acta*, 453, 75.
- [38] **Kim, H. G.; Oh, D. H.; Lee, H. B.; Min, K. E.** 2004: *J Appl Polym Sci*, 92, 238.
- [39] **NOH M.W., Lee D.C.,** 1999: Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposites by emulsion polymerization, *Polymer Bulletin*, 42, 619-626.
- [40] **Şen S., Memeşa M., Nugay N., Nugay T.,** 2006: Synthesis of Effective Poly(4-vinylpyridine) Nanocomposites: In-situ Polymerization from Edges/Surfaces and Interlayer Galleries of Clay, *Polymer International*, 55, 16- 221.
- [41] **Noh, M. W.; Lee, D. C.,** 1999: *Polym Bull*, 42, 619.
- [42] **Landry, C. J. T.; Coltrain, B. K.; Landry, M. R.; Fitzgerald, J. J.; Long, V. K.** 1993: *Macromolecules* 26, 3702.
- [43] **Ferry J. D.,** 1980: *Viscoelastic properties of polymer*. 3rd ed., Wiley: New York,.
- [44] **Vandersanden, M. C. M.; Meijer, H. E. H.,** 1993: *Polymer*, 34, 5063.
- [45] **Sen S., Gündem H.B., Ortaç B.,** 2013: “Property Enhancement in Unsaturated Polyester Nanocomposites by Using a Reactive Intercalant for Clay Modification”, *Journal of Applied Polymer Science*, 129, 3247.



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** H.Burçin GÜNDEM  
**Doğum Yeri ve Tarihi:** Erzincan-26/06/1987  
**Adres:** Tekeler mh. 982. Sok Kahraman evler Ecem sitesi  
Kat:2 Daire:3 SAKARYA  
**E-Posta:** burcingundem@hotmail.com  
**Lisans:** Sakarya Üniversitesi (2006-2010)  
**Yüksek Lisans :** Yalova Üniversitesi (2010-2013)  
**Mesleki Deneyim ve Ödüller:**  
PAKSAN Paketlenmiş Kireç San.A.Ş.-Kalite-Kontrol Sorumlusu

### Yayın ve Patent Listesi:

#### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

1- Şen S, Gündem H. B, Ortaç B, “Property Enhancement in Unsaturated Polyester Nanocomposites by Using a Reactive Intercalant for Clay Modification”, Journal of Applied Polymer Science, 129,3247, 2013.