

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİLENEBİLİR KAYNAKLARDAN ELDE EDİLEN MATRİS VE REAKTİF
INTERKELANTA SAHİP POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özlem ALBAYRAK

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2013

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİLENEBİLİR KAYNAKLARDAN ELDE EDİLEN MATRİS VE REAKTİF
INTERKELANTA SAHİP POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Özlem ALBAYRAK
(105101004)**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

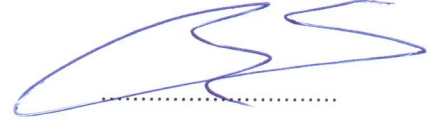
Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Sinan ŞEN


TEMMUZ 2013

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **105101004** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Özlem ALBAYRAK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**YENİLENEBİLİR KAYNAKLARDAN ELDE EDİLEN MATRİS VE REAKTİF INTERKELANTA SAHİP POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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



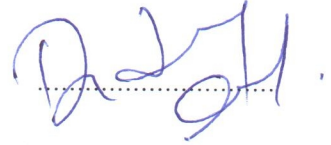
Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Sinan ŞEN**
Yalova Üniversitesi



Doç. Dr. İ. Gökhan TEMEL
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Didem OMAV
Yalova Üniversitesi



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

Her düştüğümde elimden tutmaya hazır olan babama, Őekkat ve sevgisini sabrının arkasında gizleyen anneme ve hep yanımda olacak olan olan biricik kardeşime,

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, soya yağından elde edilen polimer matrisi ve montmorillonit (MMT) kili bazlı yüksek performanslı polimer nanokompozitlerin in situ serbest radikal reaksiyonu ile sentezlenmesi ve daha sonra sentezlenen nanokompozitlerin ısı, dinamik mekanik özellikleri ve morfolojisinin karakterize edilmesi amaçlanmıştır.

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Polimer Mühendisliği Programının desteği ile gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans çalışmam boyunca bilgisini, tecrübesini, hoşgörüsünü ve sabrını esirgemeyen, kendisi ile çalıştığım için kendimi şanslı saydığım değerli danışmanım Doç. Dr. Sinan ŞEN'e,

Tezimi değerlendiren sayın jüri üyeleri Doç. Dr. İ. Gökhan TEMEL ve Yrd. Doç. Dr. Didem OMA'ya

Çalışma hayatına ilk adım attığım ve birçok ilki yaşadığım Ermetal Şirketler Grubu'na,

Bu günlere gelmemde kuşkusuz büyük pay sahibi olan aileme ve dostlarıma, teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Temmuz 2013

Özlem Albayrak

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	3
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Polimer-Kil Nanokompozitler	5
2.1.1 Tabakasal silikat kellerinin yapısı	6
2.1.2 Organofilik tabakasal silikat kellerinin yapısı ve özellikleri	8
2.1.3 Polimer-kil nanokompozit yapıları	10
2.1.4 Polimer-kil nanokompozitlerinin sentezi	11
2.1.4.1 Eş-anlı (in-situ) polimerizasyon metodu	11
2.1.4.2 Çözelti metodu	12
2.1.4.3 Eriyik harmanlama (melt intercalation) metodu	12
2.1.5 Polimer-kil nanokompozitlerinin karakterizasyonunda kullanılan teknikler	13
2.1.5.1 X-ışını difraksiyonu (XRD)	13
2.1.5.2 Geçirimli elektrom mikroskobu (TEM).....	14
2.1.6 Polimer-kil nanokompozitlerin özellikleri ve uygulama alanları.....	15
2.2 Yenilenebilir Kaynaklardan Sentezlenen Polimerler ve Polimer Kompozitler	16
2.3 Yenilenebilir Kaynaklı Polimer-Tabakasal Silikat Nanokompozitleri	19
3. DENEYSEL YÖNTEM	23
3.1 Kullanılan Malzemeler	23
3.2 Na-Montmorillonit (Na-MMT) Kilinin Kuaternize Metil Oleat İle Modifikasyonu	25
3.3 Akrillenmiş Epoksidede Soya Yağı (AESO)-MMT Nanokompozitlerinin Eş-Anlı Polimerizasyon Yöntemi İle Sentezi	25
3.4 AESO-MMT Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu	25
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	27
4.1 Organofilik MMT Kilinin Karakterizasyonu	27
4.2 AESO-MMT Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu	29
4.2.1 X-ışını difraksiyonu (XRD) yöntemi	29
4.2.2 Geçirimli elektron mikroskop (TEM) analizi.....	30
4.3 Reaktif ve Biyo-Bazlı Interkalant Kullanımının Nanokompozitlerin Isıl, Mekanik ve Morfolojik Özelliklerine Etkisi	32
4.3.1 AESOPSM-C nanokompozitlerinin ısıl ve mekanik özellikleri	32
4.3.2 AESOPS nanokompozitlerinin kırık yüzey analizi.....	37

5. SONUÇLAR	39
KAYNAKLAR.....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	47

KISALTMALAR

MMT	: Montmorillonit
NaMMT	: Sodyum Montmorillonit
OrgMMT	: Organofilik Montmorillonit
QMO	: Kuaternize Metil Oleat
AESO	: Akrillenmiş Epokside Soya Yağı
AESOPS	: Akrillenmiş Epokside Soya Yağı / Polistiren Karışımı
AESOPS1M-C	: Ağırlıkça % 1 OrgMMT içeren AESOPS nanokompoziti
AESOPS2M-C	: Ağırlıkça % 2 OrgMMT içeren AESOPS nanokompoziti
AESOPS3M-C	: Ağırlıkça % 3 OrgMMT içeren AESOPS nanokompoziti
HDT	: Yük Altında Isıl Deformasyon Sıcaklığı
XRD	: X-Işın Difraksiyonu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskop
TGA	: Isıl Gravimetrik Analiz
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : En çok kullanılan 2:1 filosilikatların kimyasal yapısı	6
Çizelge 4.1 : MMT Killerinin ve AESOPS nanokompozitlerinin XRD analiz sonuçları.	28
Çizelge 4.2 : Saf haldeki AESOPS ve AESOPS nanokompozitlerinin TGA sonuçları.	34
Çizelge 4.3 : Saf haldeki AESOPS ve AESOPS nanokompozitlerinin DMA verileri.	37

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi	2
Şekil 2.1 : Naylon 6/kil nanokompozit sentezinin şematik gösterimi..	5
Şekil 2.2 : Montmorillonit kilinin yapısı..	7
Şekil 2.3 : Alkilamonyum iyonları ile kil tabaları arasındaki katyon-yerdeğiştirme prosesi	9
Şekil 2.4 : Polimer ve tabakasal killerin etkileşimi ile farklı kompozit yapıları.	11
Şekil 2.5 : In-situ polimerisasyon tekniği	11
Şekil 2.6 : Çözelti tekniği ile polimer nanokompozit hazırlanması.....	12
Şekil 2.7 : Eriyik harmanlama prosesi.....	13
Şekil 2.8 : X-ışını difraksiyonunun şematik gösterimi.	14
Şekil 2.9 : Trigliserit yapısı	17
Şekil 2.10 : Epokside soya yağı (ESO).....	18
Şekil 2.11 : Akrillenmiş Epokside Soya yağı (AESO).....	18
Şekil 2.12 : Maleik anhidrit ve akrilik asitle modifiye edilmiş epokside soya yağı (MAESO).....	18
Şekil 2.13 : Pentaeritritol maleat ile fonksiyonlandırılmış soya yağı (SOPERMA)	19
Şekil 2.14 : Alilik çift bağa sahip kuaternize metil oleat.....	21
Şekil 2.15 : Metakrilat fonksiyonlu kuaternize metal oleat interkelantının kimyasal yapısı.	21
Şekil 3.1 : Zeytinyağından metal oleat sentezi..	23
Şekil 3.2 : Alilik bromlanmış metil oleat sentezi..	24
Şekil 3.3 : Kuaternize ve reaktif metal oleat sentezi.	24
Şekil 4.1 : NaMMT ve OrgMMT killerinin X-ışını difraktogramları	27
Şekil 4.2 : NaMMT ve OrgMMT Killerinin TGA Termogramları..	28
Şekil 4.3 : AESOPS nanokompozitlerinin X-ışını difraktogramları	30
Şekil 4.4 : AESOPSM-C nanokompozitlerinin yüksek (skala: 20 nm, üst sıradaki görüntüler) ve düşük magnifikasyondaki (skala: 50 nm, alt sıradaki görüntüler) TEM görüntüleri; (a) AESOPS1M-C, (b) AESOPS2M-C, (c) AESOPS3M-C.	31
Şekil 4.5 : Saf haldeki AESOPS matrisinin ve nanokompozitlerinin TGA termogramları.....	33
Şekil 4.6 : Saf haldeki AESOPS matrisinin ve nanokompozitlerinin türetilmiş TGA termogramları.....	34
Şekil 4.7 : Saf AESOPS matrisi ve nanokompozitlerinin Tan δ - sıcaklık eğrileri. .	35
Şekil 4.8 : Saf AESOPS matrisi ve nanokompozitlerinin depolanan modül – sıcaklık eğrileri	36
Şekil 4.9 : (a) saf AESOPS, (b) AESOPS1M-C, (c) AESOPS2M-C, (d) AESOPS3M-C nanokompozitlerinin kırık yüzeylerine ait SEM görüntüleri	38

YENİLENEBİLİR KAYNAKLARDAN ELDE EDİLEN MATRİS VE REAKTİF INTERKELANTA SAHİP POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER

ÖZET

Son yıllarda polimer nanokompozitler, mikrokompozitler ve saf polimerlere nazaran sergiledikleri gelişmiş mekanik, ısı ve optik özelliklerden dolayı büyük ilgi toplamaktadır. Bu projede, soya yağından elde edilen polimer matris ve montmorillonit (MMT) kili bazlı ve yüksek performanslı polimer nanokompozitlerin *in situ* serbest radikal reaksiyonu ile sentezlenmesi ve daha sonra sentezlenen nanokompozitlerin ısı, dinamik mekanik özellikleri ve morfolojisinin karakterize edilmesi amaçlanmıştır. İlk aşamada, nano-boyutlu MMT kilinin modifikasyonu, reaktif metakrilat çift bağı içeren yenilenebilir kaynaklı ve biyo-bazlı interkelant ile yapılmıştır. Daha sonra, elde edilen organofilik MMT kili (OrgMMT), akrilatlanmış epoksida soya yağı (AESO)/stiren monomer karışımında dağıtılarak, serbest radikal başlatıcı ilavesi ile polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuç polimer nanokompozitlerinin yapısal karakterizasyonu, X-ışını difraksiyonu (XRD) ve geçirimsiz elektron mikroskop (TEM) teknikleri ile yapılmıştır. Polimer nanokompozitlerin ısı ve mekanik özelliklerine, nanodolgunun yüklem derecesinin etkisi, ısı gravimetrik analiz (TGA) ve dinamik mekanik analiz (DMA) yöntemleri ile araştırılmıştır. AESO bazlı nanokompozitlerin, saf AESO bazlı polimer matris ile karşılaştırıldığında, iyileşmiş ısı ve mekanik özelliklere sahip oldukları saptanmıştır. MMT dolgusu ağırlıkça % 1 ve % 2 oranında kullanıldığında, eksfoliye nanokompozit yapısı elde edilirken, % 3 dolgulama derecesi kısmi interkelasyona/eksfoliasyona yol açmıştır. %2 OrgMMT nanodolgusu içeren eksfoliye nanokompozitin, saf polimer matrise göre, camsı geçiş ve kauçuğumsu bölgelerde sırasıyla % 400 ve % 500 daha fazla depolama modülüne sahip olduğu bulunurken, % 3 dolgulama ile elde edilen kısmi interkele nanokompoziti ile en düşük ısı bozunma hızı elde edilmiştir.

POLYMER NANOCOMPOSITES FROM RENEWABLE MATRIX AND RENEWABLE-REACTIVE INTERCALANT

SUMMARY

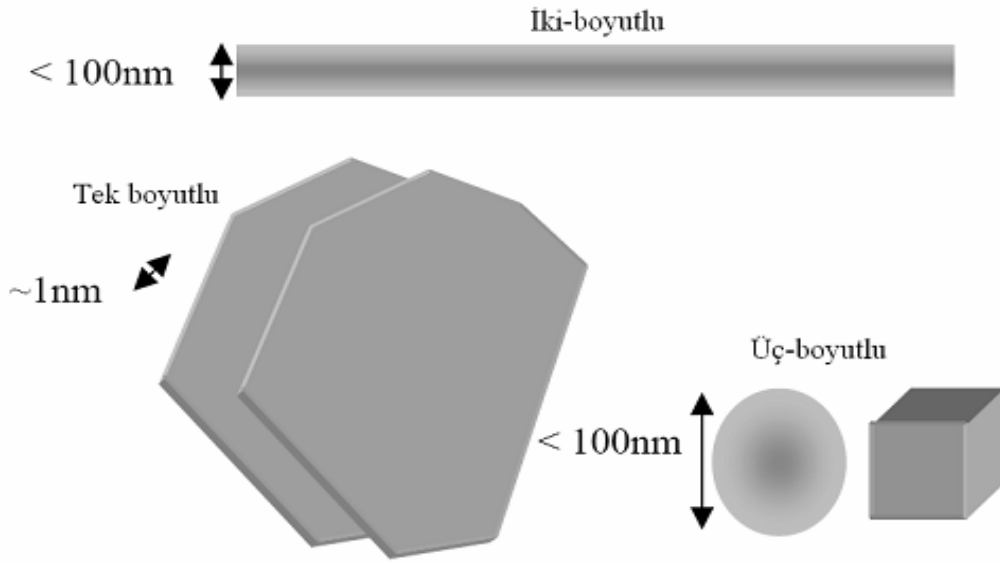
In recent years, polymer nanocomposites received large attention due to their improved mechanical, thermal and optical properties as compared to microcomposites and neat polymers. In this project, our objective was to synthesize high performance polymeric nanocomposites from soybean-oil-based polymer matrix and montmorillonite (MMT) clay using an *in situ* free radical polymerization reaction and characterize them in terms of thermal and dynamic mechanical properties as well as morphology. First, the modification of MMT clay was carried out in the presence of a renewable and bio-based intercalant with reactive methacrylate double bond. Then, the organophilic clay was dispersed in acrylated epoxidized soybean oil (AESO) / styrene monomer mixture to carry out polymerization reaction with the addition of free radical initiator. The resultant nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The effect of increased nanofiller loading in thermal and mechanical properties of the nanocomposites was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and dynamic mechanical analysis (DMA). The nanocomposites exhibited improved thermal and dynamic mechanical properties compared with neat acrylated epoxidized soybean oil based polymer matrix. The desired exfoliated nanocomposite structure was achieved when the OrgMMT loading was 1 and 2 wt% whereas partially exfoliated nanocomposite was obtained in 3 wt% loading. It was found that about 400 % and 500 % increments in storage modulus at glass transition and rubbery regions, respectively were achieved at 2 wt% clay loading compared to neat polymer matrix while the lowest thermal degradation rate was gained by introducing 3 wt% clay loading.

1. GİRİŞ

Kompozitler, genel olarak, iki veya daha fazla sayıda komponentin bir araya gelmesiyle oluşan malzemelerdir. Kompozitler kendisini meydana getiren bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden daha farklı ve üstün özelliklere sahiptir. Kompozit malzemeler, matris olarak adlandırılan ve hacimce daha fazla olan sürekli bir faz ile bunun içinde dağılmış olan ve takviye bileşeni olarak adlandırılan süreksiz bir fazdan oluşmaktadır. Fiber ve dolgu malzemeleri gibi takviye bileşenleri genellikle polimer, seramik ve metal gibi matris malzemelerden daha sert ve daha sağlamdır. Kompozit malzemelerden beklenen, bileşenlerinin en iyi özelliklerini bir arada bulundurması ve bir sinerji yaratmasıdır. Kalsiyum karbonat, mika, talk ve çeşitli mineraller dolgu malzemesi olarak polimer kompozit hazırlamada kullanılmışlardır. Konvansiyonel mikrokompozitlerde, dolgunun polimer matrise güçlendirici olarak katkıda bulunulması için yüksek dolgulama derecelerine ihtiyaç vardır. Ancak, mikron boyuttaki dolguları, güçlü parçacık etkileşime sahip olduklarından, polimer matris içinde dağıtmak zordur. Ayrıca, çok büyük dolgu parçacıkları polimer matris içinde aglomerleşmeye neden olacağından mekanik özellikleri de azaltır [1]. Bu nedenle, geçmişte konvansiyonel kompozitlerin hazırlanmasında, farklı tipte dolgu malzemeleri, polimer matrisi güçlendirmekten çok, ürün maliyetini azaltmak amaçlı kullanılmıştır [2]. Daha yakın bir geçmişte ise, bazı gelişmiş kompozit özellikleri, dolgu yüzeyinin, polimer matrise uyumlu silan kaplama malzemeleri ile kaplanmasıyla elde edilmiştir [3]. Son zamanlarda, bazı inorganik dolguların, polimer matris içinde nanometre ölçeğinde dağıtılması, elde edilen polimer kompozitlerin özelliklerinde önemli gelişmelere yol açmıştır [4-5]. Nanokompozitleri, bir fazın diğer ikinci bir faz içinde nanometre (10^{-9} m) ölçeğinde dağıldığı en az iki fazlı malzeme grubu olarak tanımlanmak mümkündür [6].

Nanokompozitlerin içinde dağılmış olan parçacıklar nano ölçekteki boyut sayısına göre sınıflandırılabilir [7] (Şekil 1.1).

1. Üç boyutta da nanometrik seviyede olan 'izometrik' nano-dolgular
2. Nanotüpler gibi iki boyutta nanometrik ve diğer boyutta daha büyük olan nano-dolgular
3. Sadece tek boyutta nanometrik seviyede ve diğer boyutlarda bir kaç yüz veya bin nanometre boyutunda olan olan nano-dolgular (tabakasal silikatlar)



Şekil 1.1 : Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi [8].

Polimer nanokompozitler; polimer matris içinde dağıtılmış en az bir boyutu nanometre ölçeğinde olan inorganik veya organik takviye malzemelerinden (amorf silika, silika tanecikleri, selülozik lifler, zeolitler, kil kristalleri ve tabakalı silikatlar vb.) oluşmaktadır. Nano boyuta sahip parçacıklarla takviye edilmiş polimer nanokompozitleri, saf haldeki polimerlerle veya geleneksel kompozitlerle karşılaştırıldıklarında mekanik, ısıl ve optik özelliklerinde iyileşme gözlenmiştir. Polimer matris içinde takviye malzemesi olarak dağıtılan tabakasal silikatlar, organik-inorganik nanokompozit oluşumunda yaygın olarak kullanılan nano-dolgulardır. Tabakasal silikatlar inorganik dolgu malzemeleridir ve burada en önemli nokta, polimer matris ile takviye malzemesinin arasında etkileşimin olabilmesi için organik polimer matris ile kullanılan inorganik dolgu malzemelerinin uyumlu olma

zorunluluğudur. Genellikle kullanılan nano-boyutlu dolgular hidrofilik, polimer matrisler ise hidrofobiktir. Aralarında uyumluluğun sağlanması için dolgu malzemesinin modifikasyonu gereklidir [9].

Akademik ve endüstriyel alanda yapılan çalışmalarda, üretilen polimer ve polimer kompozitlerin monomerlerinin çoğu petrol bazlıdır ve petrol bazlı kaynaklar tükenmekte olup, bu kaynakların fiyatlarında sürekli artışlar gözlenmektedir. Bunun sonucu olarak, petrol bazlı kaynaklar yerine, daha ucuz ve yenilenebilir kaynakların kullanılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, son yıllarda, yağ bazlı kaynaklar gibi farklı yenilenebilir kaynaklardan biyo-bazlı polimerik nanokompozitlerin sentezi için birçok araştırma grubunun çalışmaları devam etmektedir.

Bu çalışmada, soya yağı bazlı polimer nanokompozitlerin hazırlanması için, takviye malzemesi olarak zeytinyağından sentezlenmiş bir reaktif interkelant ile modifiye edilmiş montmorillonit kili kullanılmıştır.

1.1 Tezin Amacı

Bu projede, reaktif bir çift bağa sahip kuaternize metil oleat türevinin, katmanlı silika yapısına sahip ve nano-boyutlu montmorillonit (MMT) kilinin interkelantı olarak kullanılması ve bu interkelant ile modifiye edilmiş MMT kilinin varlığında, yenilenebilir kaynaklardan, in-situ polimerizasyon yöntemiyle polimerik nanokompozitlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Ayrıca, organofilik MMT kilinin, içerdiği metakrilat grubu aracılığı ile polimerizasyona ve çapraz bağlanma reaksiyonuna katılarak, polimer matris içinde daha homojen bir şekilde dağılacığı ve eksfoliye nanokompozit yapısının elde edileceği ve sonuç olarak daha iyi bir ısıl ve mekanik performansa yol açacağı düşünülmüştür. Özellikle, zayıf mekanik özelliklere sahip olduğu bilinen bir yağ matrisi kullanılarak, yüksek mekanik performansın elde edilmesi hedeflenen bu tez çalışmasında, polimerizasyona katılabilecek yağ bazlı monomerik bir yapı içeren nano-dolgunun daha çok katkıda bulunacağı beklenmiştir.

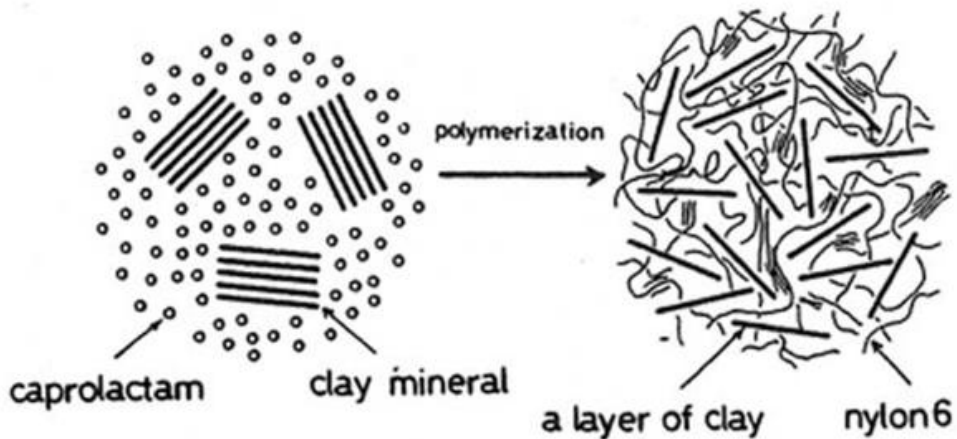
Nano-killerin varlığında, in-situ radikal polimerizasyon yöntemi ile elde edilen biyo-bazlı nanokompozitlerin, morfolojileri ve ısıl ve mekanik özellikleri; yenilenebilir kaynaklı interkelant ile modifiye edilmiş organofilik MMT kullanımının yanı sıra dolgulama yüzdesinin birer fonksiyonu olarak incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Polimer-Kil Nanokompozitler

Son yıllarda polimer-kil nanokompozitleri hem endüstride hem de akademik çalışmalarda büyük ilgi görmüştür. Bu yapılar saf polimerlerle ya da geleneksel mikro ve makro kompozitlerle karşılaştırıldıklarında malzeme özelliklerinde kayda değer iyileşmeler göze çarpmaktadır. Bu iyileşmeler yüksek modül, mukavemette ve ısı dayanımında artış, gaz geçirgenliğinde ve yanıcılıkta azalma ve biyobozunur polimerlerin biyodegradasyonunda artış şeklinde sıralanabilir [10].

Polimer nanokompozitler konusunda ilk çalışmalara Toyota araştırma grubunda başlanmış ve sentezlenen Naylon 6/doğal kil (montmorillonit) nanokompozitinin (Şekil 2.1), poliamid (PA) ve geleneksel dolgularla hazırlanan kompozitlere göre mekanik özelliklerinde, bariyer özelliklerinde ve yük altında eğilme veya deformasyon sıcaklığında (HDT), üstünlüklere sahip olduğu saptanmıştır. Bu üstünlüğün çok düşük bir kil miktarıyla (4 wt%) elde edilmesi daha da dikkat çekicidir [9].



Şekil 2.1 : Naylon 6/kil nanokompozit sentezinin şematik gösterimi [10].

2.1.1 Tabakasal silikat killerinin yapısı

İnorganik yapıdaki tabakalı dolgu malzemeleri büyük bir çeşitlilik oluşturmaktadır. Nanokompozit eldesinde yaygın olarak kullanılan killer 2:1 filosilikatlar (Çizelge 2.1) olarak bilinen tabakalı silikat ailesindedir. Bunlar arasında, montmorillonit, magadiite, laponit ve florohektorit gibi doğal ve sentetik tabakalı silikatlar, polimer nanokompozitlerin sentezinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan montmorillonit (MMT), tabakalar arası açılabilen (“expandable”) simektit ailesinden olan doğal bir kildir ve volkanik kayalardan elde edilir. Montmorillonit (MMT) dünyada en yaygın olarak kullanılan bir nanodolgudur ve genelde bentonit gibi volkanik küllerin, sünger taşının ve kayaların aşınmasından oluşur [11]. Nano dolgu olarak MMT'nin tercih edilmesinin sebebi, iyon yer değiştirme reaksiyonu ile modifikasyona izin veren tabakasal yük yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Doğal montmorillonit çeşitli miktarlarda kristobalit, zeolit, karamika, kuartz, feldispat, zirkon ve volkanik taş içermektedir. Bu sebeple nanokompozit sentezinden önce bu kilin saflaştırılması gerekmektedir.

Çizelge 2.1 : En çok kullanılan 2:1 filosilikatların kimyasal yapısı [7].

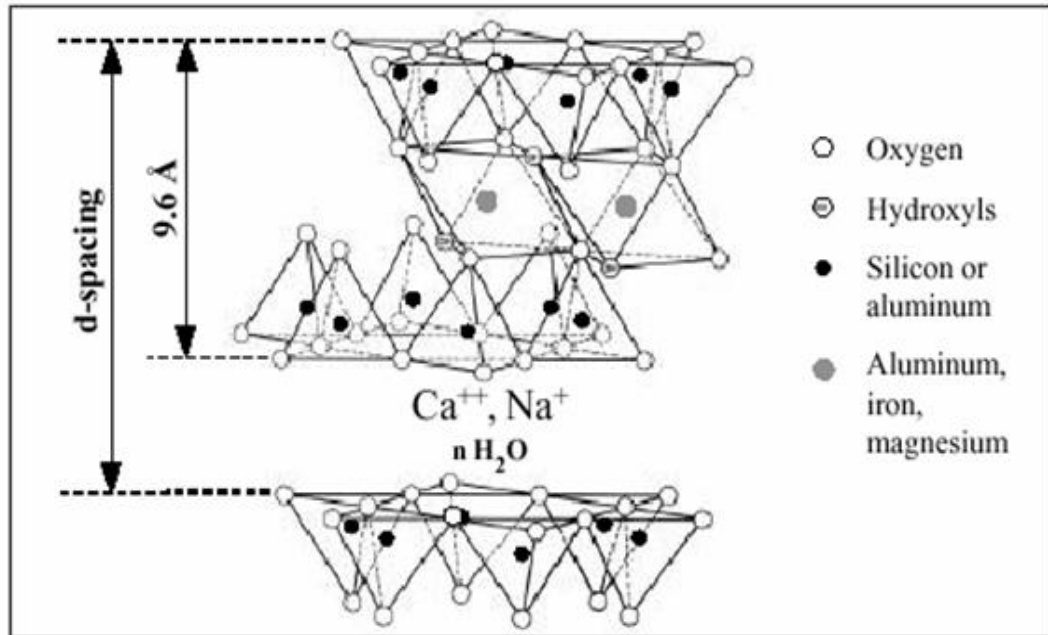
2:1 phyllosilicate	General formula
Montmorillonite	$M_x[Al_{4-x}Mg_x](Si_8)O_{20}(OH)_4$
Hectorite	$M_x[Mg_{6-x}Li_x](Si_8)O_{20}(OH)_4$
Saponite	$M_x[Mg_6](Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

M = monovalent charge compensating cation in the interlayer
x = degree of isomorphous substitution (between 0.5-1.3)

Montmorillonit'in yapısı, Şekil 2.2'de gösterilmiştir. MMT'nin kristal yapısı veya tabakası, iki tetrahedral katmanı ile bir oktahedral katmanın birleşmesinden meydana gelir. Tetrahedral bir katman, merkezinde bir silisyum atomu bulunan ve bu atomun dört oksijen atomuyla çevrilmesiyle oluşmuş bir düzgün dörtyüzlüdür ve ortak oksijen atomlarıyla oktahedral katmana bağlıdır. Oktahedral katman ise merkezinde bir alüminyum veya magnezyum bulunan ve bu atomun dört ya da altı oksijen atomuyla çevrilmesiyle oluşmuş düzgün sekizyüzlüdür. MMT kilinin bir tabakasının kalınlığı yaklaşık 1 nanometredir ve tabakalar düzenli bir şekilde istiflenmiştir.

Tabakalar arasındaki boşluklara galeri denir ve bu galerilerde, tabakaları bir arada tutan Van der waals kuvvetleri etkili olmaktadır. Kil tabakalarındaki iyonların birbirleri ile süstitüsüyonu sonucu (örneğin Al^{3+} iyonunun Mg^{2+} iyonu veya Fe^{+2} ile yerdeğiştirilmesi veya Mg^{2+} iyonunun Li^+ iyonu ile yerdeğiştirilmesi vb.) tabakalar arasında negatif yük oluşur ve bu eksi yükler alkali ve toprak alkali katyonlarla dengelenmiş haldedir. Tabakasal silikat kiler ile nanokompozit hazırlamada önemli olan bir nokta, kil tabakaları arasındaki elektrostatik etkileşimleri azaltmak ve tabakalar arası mesafeyi arttırmaktır. Böylece monomer veya polimer matris, kil tabakaları arasına yerleşerek daha fazla kil yüzeyi ile etkileşecektir. Bu işlem genelde polimer matris ile uyumlu bir amonyum tuzu ile iyon yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu gerçekleştirilir. Kil tabakalarını bir arada tutan kuvvet oldukça zayıftır ve bu sebeple küçük moleküller tabakalar arasına kolayca girebilir.

Tabakalar arası mesafe, silikat kili türünün, tabakanın yük yoğunluğunun, galerilerdeki iyon türünün ve kilin su ile şişebilme özelliğinin bir fonksiyonu olarak çeşitlilik gösterir. Montmorillonit tabakalarının su içinde yüksek derecede şişebilme özelliği ve katyonların hidrasyonu ile iyon yerdeğiştirme reaksiyonu sayesinde organofilik modifikasyonu, polimerin veya monomerin tabakalar arasına etkili bir şekilde girmesi için kolaylık sağlamaktadır. Bu tabakaların şişmesi diğer polar sıvılar ile de gerçekleşir.



Şekil 2.2 : Montmorillonit kilinin yapısı [12].

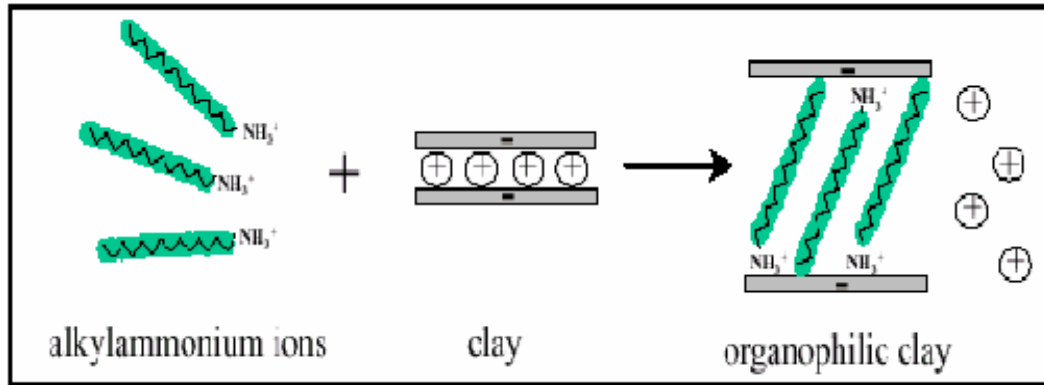
2.1.2 Organofilik tabakasal silikat killerinin yapısı ve özellikleri

Tabakalı silikat killeri organik polimer matrisi içinde dağıtmak genellikle çok zordur çünkü montmorillonit gibi tabakalı silikatlar doğal olarak hidrofiliktir. Bu onların polimer matrislerle karşılıklı etkileşimini ve karışmasını sınırlandırır. İstiflenmiş halde bulunan kil tabakaları elektrostatik çekim kuvvetiyle birarada tutulur ve kil tabakaları üzerindeki negatif yük karşı iyon olarak inorganik katyonlara sahiptir. Bu katyonlar iki komşu tabaka tarafından paylaşılır ve sonuç olarak tabakalar istiflenmiş olarak sıkıca bir arada tutulur. Bu nedenle, hidrofilik karakterdeki ve istiflenmiş silikat tabakalarından dolayı, dolgu malzemesi, nanokompozit hazırlanmasında kullanılmadan önce modifiye edilmelidir. Bu işlem için interkelant olarak da adlandırılan bir uyumlaştırıcı ajan kullanılmaktadır. Bu interkelant bir hidrofilik ve bir organofilik fonksiyonu olan bir moleküldür. Uyumlaştırıcı ajan kullanılarak, kil yüzeyini modifiye etmek ve böylece organik bir matris ile daha uyumlu hale getirmek için kullanılan en yaygın yöntem ise iyon yer değiştirme reaksiyonudur.

Montmorillonit gibi simektit killerin bir karakteristik özelliği belirli katyonları absorplayabilmek ve bunları değiştirilebilir konumda kalmasını sağlamaktır. En yaygın değişebilir katyonlar Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ ve NH_4^+ dur. Bu katyonlar kil yüzeyine kuvvetli bir şekilde bağlı değildir, bu yüzden onyım tuzları gibi katyonlar, kil üzerinde mevcut olan küçük katyonların yerini alabilir. Belirli bir kil için, kil tabakaları arasına iyon yer değiştirme reaksiyonu ile alınabilen katyonların maksimum miktarı sabittir ve katyon yer değiştirme kapasitesi (CEC) olarak da bilinir. Bu değer, gram başına (meq / g) veya daha sıklıkla 100 g başına (meq/100g) miliekivalan olarak ölçülür. Çeşitli organik katyonlarla, montmorillonit kili birçok farklı türde polimer matris ile uyumlu hale getirilebilir. Aynı zamanda, bu proses kil tabakalarının ayrılmasına yardımcı olacağından, istenen eksfoliye veya en azından interkele nanokompozit yapılarının oluşmasını kolaylaştırır. İlk kullanılan uyumlaştırıcı ajanlar amino asitlerdir ve poliamit 6-kil sisteminde, kil modifikasyonunda kullanılmıştır [13-14].

Kil tabakaları arasındaki inorganik iyonlarla kolayca yer değiştirebildiği için alkil amonyum iyonları oldukça popülerdir. Alkil amonyum iyonlarının katyon

yerdeğiştirme reaksiyonu ile kil tabakaları arasına yerleşmesi Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Organik katyonun apolar alkil zincirleri, silikat tabakaları arasındaki elektrostatik etkileşimi azaltarak, kil galerilerinin genişlemesini sağlar, yani kil tabakaları arasındaki mesafe (d-açıklığı) artar. Bu önceden tabakalar arası açılmış organofilik kil yapısı, nanokompozit hazırlama işleminde monomerin veya polimerin galeriler içine difüzyonunu kolaylaştırır. Uzun zincirli alkil amonyum iyonları ile modifiye edilmiş ve polar organik sıvılarda dağılabilen montmorillonit kili ilk defa Jordan [15] ve Weiss [16] tarafında rapor edilmiştir. Weiss tarafından yapılan çalışma ile alkil amonyum tuzlarının kil tabakaları arasına kolayca yerleşebildiği ve polimer bazlı nanokompozitlerin sentezinde aminoasitlere bir alternatif olarak kullanılabileceği bildirilmiştir. Kil modifikasyonunda kullanılan amonyum tuzlarının alkil zincirlerinin uzunluğu, hazırlanacak nanokompozitlerin yapısı üzerinde etkin bir rol oynamaktadır. Lan ve çalışma arkadaşları [17], kullanılan alkil amonyum tuzundaki zincir uzunluğunun sekiz karbondan daha büyük olmasının, kil tabakalarının tamamen delaminasyonuna neden olan eksfoliyeye nanokompozit yapısının oluşumuna katkıda bulunduğunu, daha kısa alkil zincirlerinin ise aralanmış tabakalı veya “interkele” nanokompozit yapısını oluşturduklarını rapor etmişlerdir.



Şekil 2.3 : Alkilamonyum iyonları ile kil tabakaları arasındaki katyon yerdeğiştirme prosesi [18].

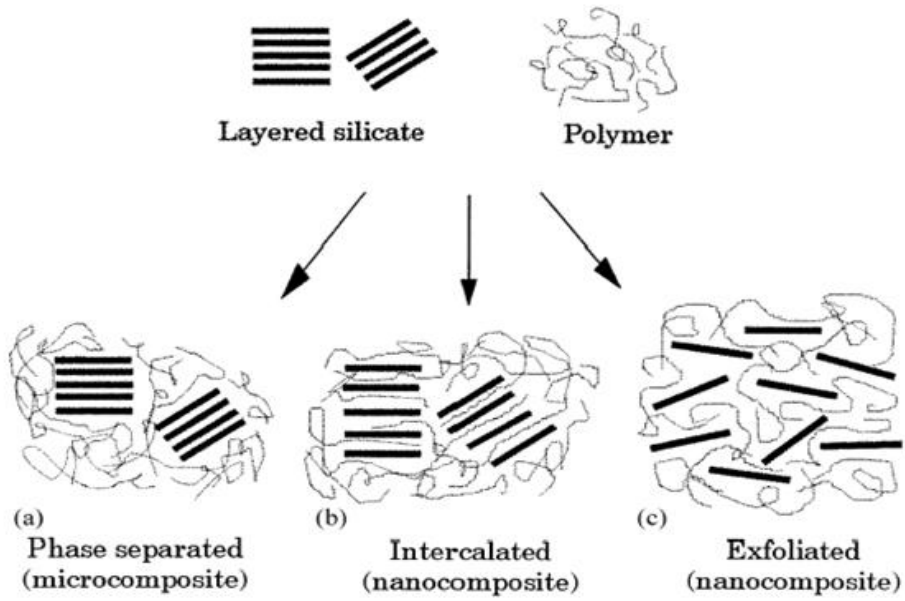
Polimer nanokompozitlerin sentezinde diğer farklı uyumlaştırıcı ajanlar da kullanılmıştır. Polistiren naokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan tabakasal kil, stiren grubu içeren amonyum katyonları ile modifiye edilmiştir [19-20].

Ayrıca, kontrollü serbest radikal polimerizasyon reaksiyonu başlatıcıları da kil modifikasyonunda kullanılmıştır. Böylece, kil yüzeyinden polimerizasyon reaksiyonunun başlaması veya bu sistemlerin polimerizasyona katılması sağlanmıştır [21]. Alternatif olarak, doymamış poliester nanokompozitlerinde, silan kaplama ajanlarının MMT modifikasyonunda kullanıldığı rapor edilmiştir. Silan kaplama ajanları, sadece kil yüzey ve köşe/kenarlarındaki hidroksil grupları ile reaksiyona girdiğinden, tabakaların ince katmanlar halinde polimer matris içinde dağılması sağlanamamıştır [22]. Farklı olarak, trimetoksi silan grubu içeren bir amonyum tuzu interkelantı, kil modifikasyonunda kullanılarak, polistiren nanokompozitleri hazırlanmıştır [23].

MMT dolgusunun modifikasyonunda kullanılan interkelantların aynı zamanda polimerizasyona katılacak olan monomer niteliğinde yapıları bulundurmasının yanı sıra, iyonik bloğun uzunluğunun bir fonksiyonu olarak galeriler arası boşlukların derecesini ayarlayabilecek iyonik blok kopolimerlerin, interkelant olarak kullanımının eksfoliasyon derecesine olan etkilerinin araştırıldığı ilk nanokompozit çalışmaları Nugay [24-25] ve Şen [26] tarafından yapılmış ve literatüre kazandırılmıştır.

2.1.3 Polimer-kil nanokompozit yapıları

Polimer kil kompozitleri, bileşenlerinin doğasına ve hazırlanma metoduna bağlı olarak üç ana gruba ayrılmaktadır (Şekil 2.4). Konvansiyonel kompozit (Şekil 2.4a), polimer zincirlerinin kil tabakalarının arasına giremediği, kilin nano boyutta dağılmadığı ve kilin sadece dolgu görevi gördüğü yapılardır. Bu yapılara, faz ayrılması gösteren mikro-kompozitler örnek verilebilir. Tabakalı ya da “aralanmış tabakalı” (“interkele”) nanokompozit (Şekil 2.4b), bir ya da daha fazla polimer zincirinin, kil tabakaları arasına girdiği polimer nanokompozit yapısıdır. Bu yapıda, tabakalar arası mesafe artmıştır, ama kil tabakaları kristal formdaki düzenini korumuştur. Dağılmış tabakalı veya “eksfoliye” (“delamine”) nanokompozit yapısı ise (Şekil 2.4c), kil tabakalarının polimer matris içinde tamamen dağılmış olduğu, mükemmel nano-boyutta bir dağılım gözlenen ve kil tabakalarının düzenli dizilişinin bozulduğu yapılardır [7].



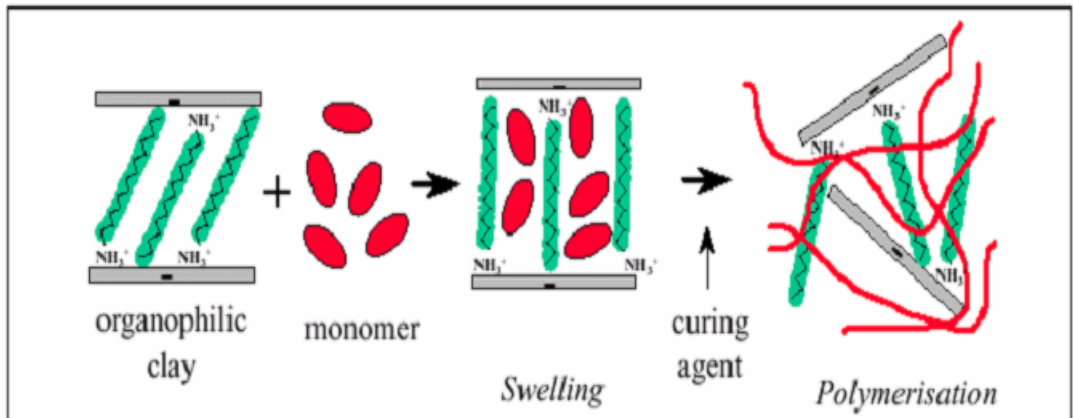
Şekil 2.4 : Polimer ve tabakasal killerin etkileşimi ile farklı kompozit yapıları [7].

2.1.4 Polimer-kil nanokompozitlerinin sentezi

Polimer-kil nanokompozitlerinin sentezinde üç farklı metot kullanılmaktadır. Bunlar; eş-anlı (in-situ) polimerizasyon metodu, çözelti metodu ve eriyik harmanlama metodlarıdır.

2.1.4.1 Eş-anlı (in-situ) polimerizasyon metodu

Eş-anlı polimerizasyon yöntemi, poliamid-6 esaslı polimer-kil nanokompozitlerinin sentezinde kullanılan ilk yöntemdir [13]. Eş-anlı metodu Şekil 2.5'te şematik olarak gösterilmektedir.

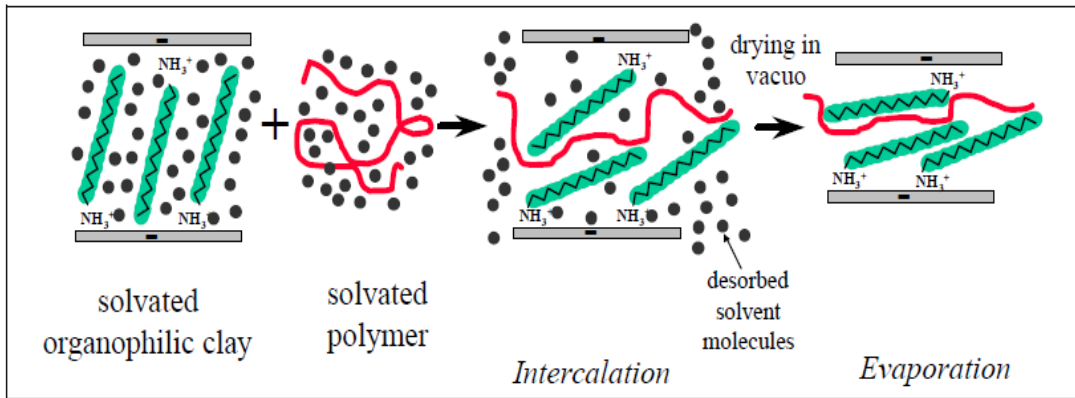


Şekil 2.5 : In-situ polimerizasyon tekniği [6].

Organofilik kil, sıvı monomer (veya monomer çözeltisi) veya termoset reçinesi içinde dağıtılarak, kil galerilerinin genişlemesi veya şişmesi sağlanır ve bu işlem, monomer moleküllerinin, silikat kili tabakaları arasına girmesi ile gerçekleşir. Monomer moleküllerinin kil tabakaları arasına difüzyonu, monomer moleküllerinin polarlığına, organofilik kilin yüzey davranışlarına ve sıcaklığa bağlıdır. Daha sonra polimerleşme, ısı ya da ışık altında ve uygun bir başlatıcı yardımı ile dolgu varlığında gerçekleştirilir. Literatürde bu yöntemle hazırlanan, epoksi [17], poliüretan [27,28] ve polietilen tereftalat [29] gibi termoset ve termoplastik esaslı polimer kil nanokompozitleri geniş ölçüde çalışılmaktadır.

2.1.4.2 Çözelti metodu

Polar çözücüler, interkele veya tabakalı polimer-kil nanokompozitlerinin sentezinde kullanılır. Bu yöntem "eş-anlı" polimerizasyon metoduna benzer. Organofilik kil ilk olarak çözücü içinde şişirilir ve daha sonra aynı çözücü içinde çözülmüş polimer, kil çözeltisine ilave edilir (Şekil 2.6). Son adım genelde, vakum altında buharlaştırma ile çözücünün uzaklaştırılmasıdır. Yüksek yoğunluklu polietilen [30], poliimit [31] ve nematik sıvı kristalin polimer [31] esaslı polimer-kil nanokompozitleri bu yöntem ile sentezlenen sistemlere örnek olarak verilebilir.

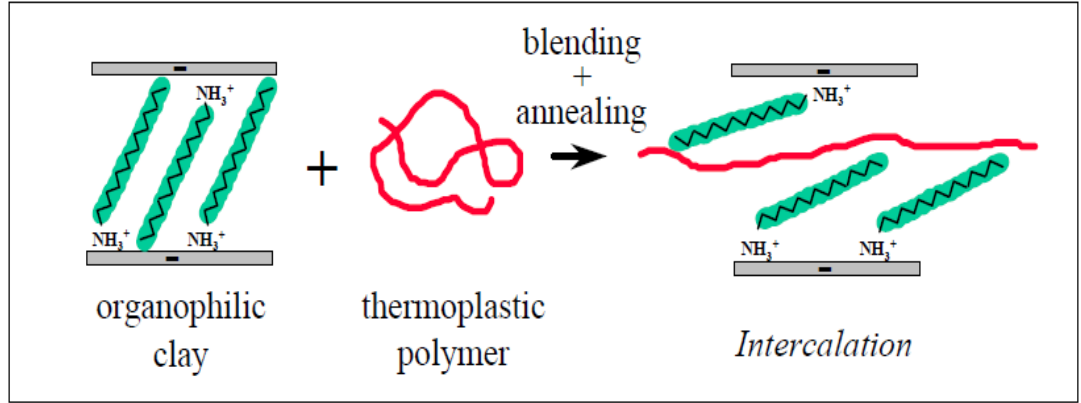


Şekil 2.6 : Çözelti tekniği ile polimer nanokompozit hazırlanması. Siyah küreler solvent moleküllerini göstermektedir [6].

2.1.4.3 Eriyik harmanlama (melt intercalation) metodu

Eriyik harmanlama prosesi (Şekil 2.7) ilk olarak Vaia ve çalışma arkadaşları tarafından 1993 yılında rapor edilmiştir [32]. Tabakasal silikat kili, erimiş haldeki polimer matris ile ekstruder gibi bir proses cihazında karıştırılır ve daha sonra uygun bir kalıplama tekniği kullanılarak polimer nanokompozitler hazırlanır. Bu teknik için

herhangi bir çözücüye ihtiyaç yoktur. Eğer kil tabakalarının yüzeyleri seçilen polimere yeterince uyumlu ise, polimer molekülleri tabakalar arasına girebilmekte ve eksfoliye veya interkele nanokompozit yapılarını oluşturmaktadır. Polar poliamit 6 [33] dan, apolar polistirene [34] kadar çok geniş bir aralıkta termoplastiklerden polimer nanokompozit hazırlanmaktadır.



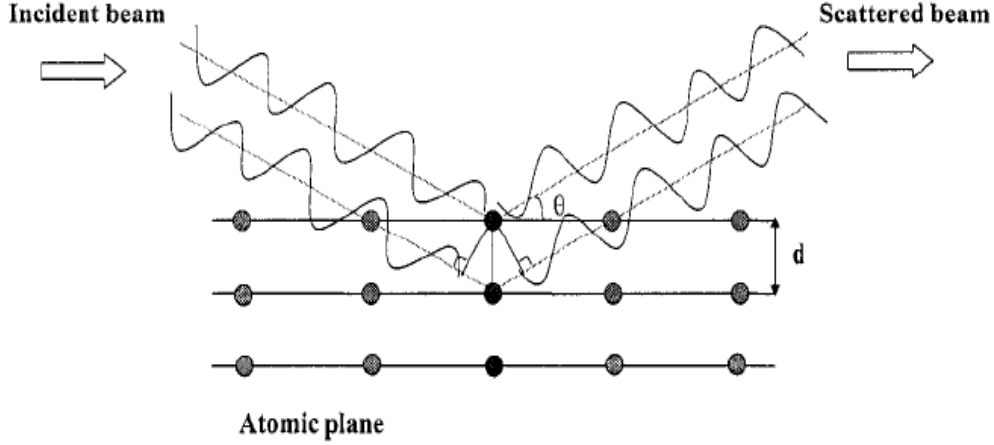
Şekil 2.7 : Eriyik harmanlama prosesi [6].

2.1.5 Polimer-kil nanokompozitlerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler

Polimer matris içinde kil partiküllerinin dağılımını incelemek için en çok kullanılan teknikler; X -Işını difraksiyonu (XRD) ve geçirimli elektron mikroskopudur (TEM).

2.1.5.1 X-ışını difraksiyonu (XRD)

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın, kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içinde kırması esasına dayanır. X-ışını kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar. Malzemeye gelen X-ışını demetlerinin bir kısmı absorbe edilirken bir kısmı da dağılmaya uğrar (Şekil 2.8). XRD, nanokompozitlerin yapılarını ortaya koymak için kullanılan genel bir tekniktir. Bu teknik sadece polimerlerin interkele ve eksfoliye yapıları saptamak için kullanılmaz, aynı zamanda tabakasal silikatların hidrofilik ve organofilik haldeki tabakalar arası mesafelerinin ölçümünde de kullanılır.



Şekil 2.8 : X-ışını difraksiyonunun şematik gösterimi.

X-ışını kırınımı yönteminde, kristal tabakalar arası uzaklık ile difraksiyon açısı arasındaki ilişki “Bragg” kuralı gereği aşağıdaki denklem ile gösterilir (2.1).

$$n.\lambda=2.d.\sin\theta \quad (2.1)$$

Bu bağıntıda, λ , difraksiyon deneyinde kullanılan X-ışınının dalga boyunu, d tabakalar arası uzaklığı, θ ise ölçülen difraksiyon açısını ifade etmektedir.

Polimer zincirlerinin kil tabakalarının arasına girmesi ve tabakalı silikatların organofilik modifikasyonu sonucu, kil tabakaların temel açıklığı (d -açıklığı) artar ve kilin kristal tabakalarına ait XRD piki daha düşük difraksiyon açısı değerlerine kayar. Dağılmış tabakalı (eksfoliye) nanokompozit yapılarında ise kil tabakaları polimer matris içinde kristal düzenden ayrılarak dağılmıştır ve X-ışını difraktogramında kristal piki gözlenmez.

2.1.5.2 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Polimer nanokompozitlerin yapısal morfolojik karakterisasyonunu belirlemede XRD yöntemine tamamlayıcı bir teknik olarak, geçirimli elektron mikroskobu kullanılır. Bu sebeple, TEM tekniği, polimer nanokompozit içindeki kil tabakalarının dağılımını gösteren XRD sonuçlarını doğrulamada kullanılmaktadır. XRD yöntemi, eksfoliye 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 [7].

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.

2.1.6 Polimer-kil nanokompozitlerinin özellikleri ve uygulama alanları

Polimer-tabakasal silikat nanokompozitleri, saf polimerlere nazaran, içerdikleri nano boyuttaki kilin sunduğu yüksek aspek oranı ve yüzey alanı sayesinde iyileşmiş fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedirler [7,10]. Bu gelişmiş özellikler, artan sertlik ve mukavemet [27-29,35,41] gibi mekanik özellikler, yüksek ısıl kararlılık ve alev geciktiricilik [36,37] ile düşük gaz geçirgenliğidir [38-40].

Polimer nanokompozitlerin modül değerleri, silikat tabakalarının polimer içindeki eksfoliasyon derecesine bağlıdır. Çekme dayanımı ve çekme modülündeki iyileşmeler ilk defa, poliamit 6-kil bazlı eksfoliye nanokompozitleri için, Toyota araştırmacıları tarafından rapor edilmiştir [13].

Poliamit 6'nın çekme dayanımı % 4 organofilik kil ilavesi ile % 55 oranında, modül değeri ise % 90 oranında artmıştır. Araştırmacılar çekme modülündeki artışın, dağılma fazı olan nano boyuttaki dolgu fazının yüksek aspek oranından kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Daha sonra Lan ve çalışma arkadaşları, kauçuğumsu epoksi matrisinin mekanik dayanım ve modül değerlerinde, % 15 organofilik kil ilavesi ile 10 kat daha fazla artış olduğunu rapor etmişlerdir [42]. Polimer kil nanokompozitlerinin, çekme mukavemetindeki bu iyileşmeler, kullanılan kilin polimer matris içindeki, polimer ve kil tabakaları arasındaki etkileşimi arttıran delaminasyon derecesi ile ilişkilendirilmiştir. Usuki ve çalışma arkadaşları [35] ise poliamit 6 ve silikat tabakaları arasındaki güçlü iyonik etkileşimin, polimer-kil yüzeyi arafazında kristalin bölgelerin oluşumuna yol açtığını ve dolgunun poliamit matrisine olan güçlendirici etkisinin bu şekilde açıklanabileceğini ileri sürmüşlerdir. Diğer bir çalışmada,

polimer ve kil arayüzeyinde oluşan etkileşimin, kil tabakaları etrafında hareketçe kısıtlı bir bölge oluşumuna neden olduğunu ve poliamit 6-kil hibrit nanokompozitinin elastik modülündeki artışın, polimer zincir hareketinin sınırlandığı bu bölgeden dolayı olduğu ileri sürülmüştür [43].

Toyota grubunun hazırladığı naylon 6 bazlı nanokompozitlerin, yük atındaki ısı deformasyon sıcaklığı (HDT)'nin saf polimere göre 87 °C arttığı rapor edilmiştir [13] ve bu sonuç, nylon 6 nanokompozitlerinin, araçların motor bölmesindeki kaput altı yapısal parçalarda kullanılmasına olanak sağlamıştır. Isıl deformasyon sıcaklığındaki iyileşme ve ısı genleşme katsayısında % 45 lere kadar gözlenen azalmanın, kullanılan organofilik kilin aspek oranı ve miktarı ile arttığı saptanmış ve bu artış, polimerdeki kısıtlanmış moleküler mobiliteye dayandırılmıştır [43]. Poli(dimetilsiloksan) bazlı nanokompozitlerin ısı kararlılığının termogravimetrik yöntemle araştırıldığı bir çalışmada [44], saf polimere göre, polimer nanokompozitte, % 50 ağırlık kaybının olduğu sıcaklık değerinde 60 °C artış gözlenmiştir. Polimer-kil nanokompozitleri, saf polimerlerine nazaran daha düşük yanıcılık özelliği gösterirler. Poliamit-kil nanokompozitlerinin “cone” kalorimetresi ile gerçekleştirilen yanma testinde, yanma sırasındaki ısı çıkış hızının, % 5 oranında bir kil ilavesi ile % 63 azaldığı saptanmıştır [45]. Ayrıca nanokompozit yapısının, bozunma veya yanma ile oluşan kömür tabakasına güçlendirici etki kazandırdığının öne sürüldüğü polieterimit bazlı bir nanokompozit çalışmasında [46], interkele nanokompozitlerin daha fazla kömür miktarı oluşumuna neden olduğu ve kendi kendini söndüren bir davranışta bulunduğu rapor edilmiştir. Böylece, polimer-kil nanokompozitlerinin kullanımının yanma direncini arttırmada, yeni bir çevreci yaklaşıma da neden olduğu söylenebilir.

Konvansiyonel kompozitler, içerdiği büyük elyaf veya dolgu parçacıkları nedeniyle optikçe opaklardır [47]. Nanokompozitlerde ise, parçacık büyüklüğü çok düşük değerlere çekilebildiğinde, oldukça şeffaf malzemeler elde edilebilir [48].

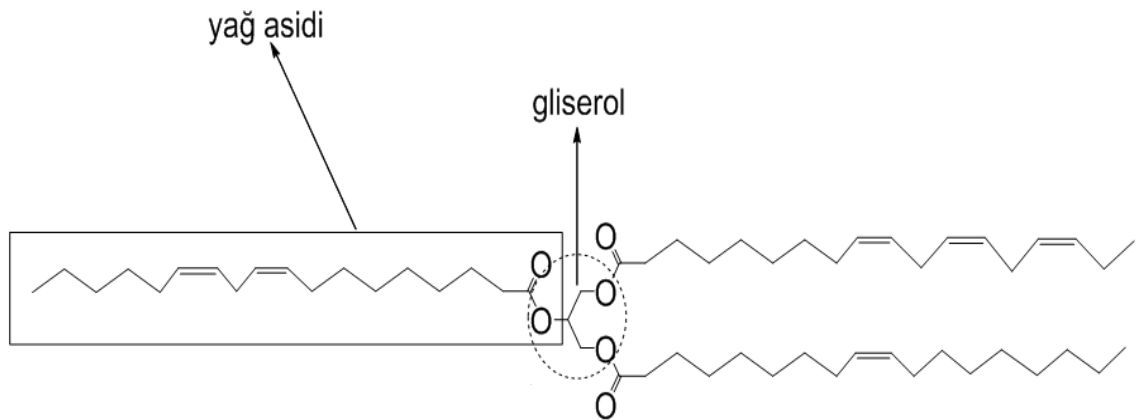
2.2 Yenilenebilir Kaynaklardan Sentezlenen Polimerler ve Polimer Kompozitler

Farklı yöntemlerle sentezlenen polimer-kil nanokompozitlerinde, çoğunlukla petrol türevi monomerlerden elde edilen termoplastikler ve termosetler yaygın olarak kullanılmaktadır [7,10].

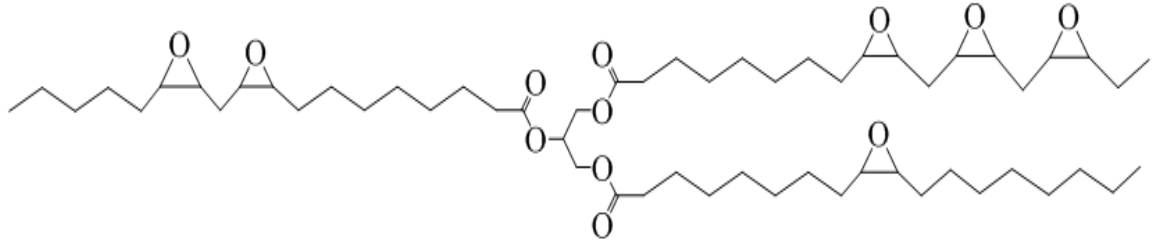
Ancak, bu petrol-bazlı monomerlerin kaynaklarının hızlı bir şekilde tüketiliyor olması, fiyatlarında da artışa neden olmaktadır. Sentetik petrol-bazlı polimerlerle karşılaştırıldığında, en azından bir biyo-bazlı bileşen içeren polimerlerin kullanımı, bozunabilirlik özellikleri ve düşük maliyet gibi avantajlar sergilemektedir [49].

Mühendislik uygulamalarında kullanılan biyo-bazlı polimerlerin özelliklerini geliştirmek için polimer matrise, kil ve fiber gibi takviye elemanları katılarak kompozit malzemeler hazırlanır [50]. Bu nedenle, son yıllarda, yenilenebilir kaynaklardan en az bir bileşen içeren polimerik nanokompozitlerin sentezi yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.

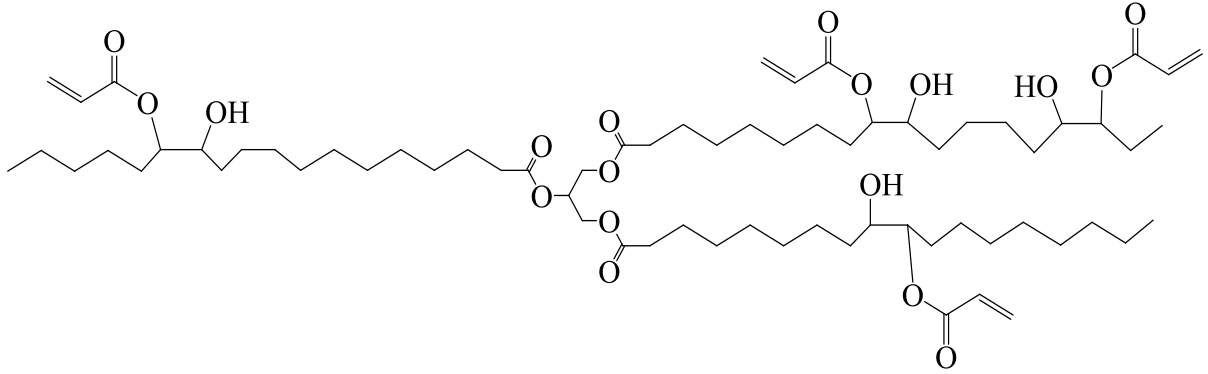
Yenilenebilir kaynaklar olarak bitkisel trigliseritler oldukça umut vaat eden moleküllerdir. Bitkisel trigliseritlerden çok çeşitli monomerler ve polimerler hazırlamak mümkündür. Dünyada en çok üretilen ve en ucuz olan trigliseritlerden biri de soya yağıdır. Bu nedenle bu çalışmada da soya yağından elde edilen monomer kullanılmıştır. Soya yağı, oleik, linoleik ve linolenik asitlerce zengin bir trigliserittir [51]. Trigliseritler, gliserinin yağ asitleriyle oluşturduğu bir triesterdir. Bir trigliseritte kabaca 4 reaktif pozisyondan bahsedilebilir. Bunlar i-çift bağlar, ii-alilik pozisyonlar, iii-alfa karbonu ve iv-ester gruplarıdır (Şekil 2.9). Bu reaktif grupları kullanarak polimerleşebilen gruplara sahip fonksiyonel trigliseritler elde edilebilir. Örneğin, doymamış trigliserit molekülünün çift bağının epoksitlenmesi ile epoksidede soya yağı (ESO) (Şekil 2.10) ve daha sonra ESO'nun epoksi halkasının, akrilik asit ile açılması sonucu akrillenmiş epoksidede soya yağı (AESO) (Şekil 2.11) elde edilir.



Şekil 2.9 : Trigliserit yapısı.

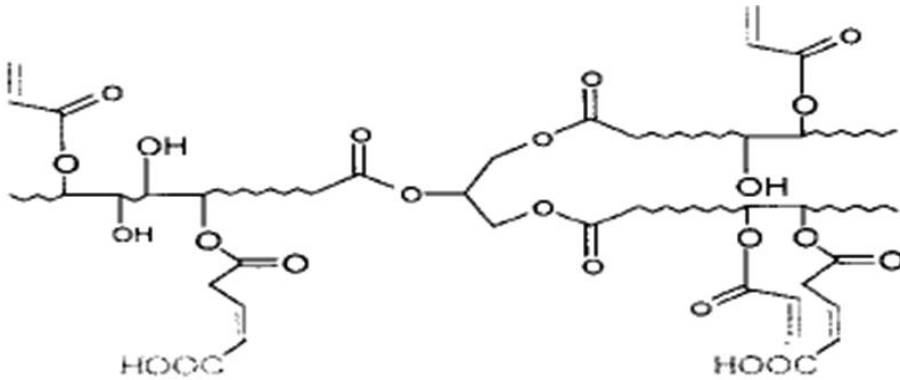


Şekil 2.10 : Epokside soya yağı (ESO).

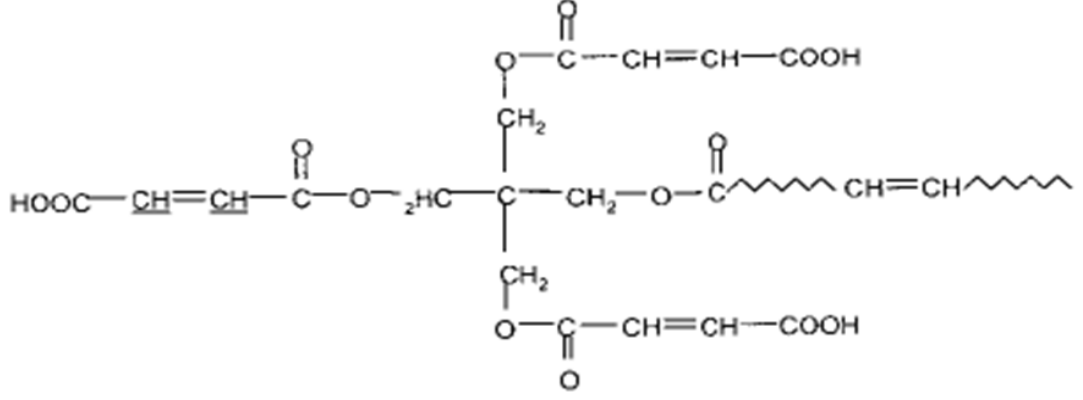


Şekil 2.11 : Akrillenmiş Epokside Soya yağı (AESO).

Diğer soya yağı bazlı monomerlerden, maleik anhidrit ve akrilik asitle fonksiyonlandırılmış epokside soya yağı [52] (Şekil 2.12) ve pentaeritritol maleat ile fonksiyonlandırılmış soya yağı [52] (Şekil 2.13), yenilenebilir kaynaklı polimer sentezinde kullanılmışlardır.



Şekil 2.12 : Maleik anhidrit ve akrilik asitle modifiye edilmiş epokside soya yağı (MAESO).



Şekil 2.13 : Pentaeritritol maleat ile fonksiyonlandırılmış soya yağı (SOPERMA).

Bitkisel yağ trigliseritleri, kimyasal uygulamaları ve tüm dünyada bulunabilmesi açısından en değerli, en çok kullanılan yenilenebilir kaynaklardır. Sert, dayanıklı ve yük taşıyabilen polimerik malzemeler bitkisel yağ trigliseritlerinden üretilebilir. Bunların arasında soya yağı, dünyanın en çok kullanılan bitkisel yağ türlerinden biridir ve bir grup araştırmacı yük taşıyan soya yağı bazlı mikro kompozitleri başarıyla hazırlamışlardır [53-54].

1990 lı yıllarda soya yağı ve mısır yağı bazlı doymamış poliester reçinesinden SMC hazır kalıplama bileşimleri hazırlanmıştır ve bu ürünlerden pres kalıplama yöntemi ile tarım makineleri üretilmiştir. John Deere firması, traktör kaportası ve yan paneli gibi ürünleri bu yöntemle ticarileştirmiştir. Bu çalışmalar, biyobazlı termoset kompozitlerin, bazı spesifik uygulamalarda, petrol bazlı kompozitlere eşdeğer özellikte olabileceğini göstermiştir. Biyobazlı malzemeler gibi, petrol bazlı kaynaklara alternatif olabilecek diğer hammaddelerle ilgili arayışlar endüstride devam etmektedir [55].

2.3 Yenilenebilir Kaynaklı Polimer – Tabakasal Silikat Nanokompozitleri

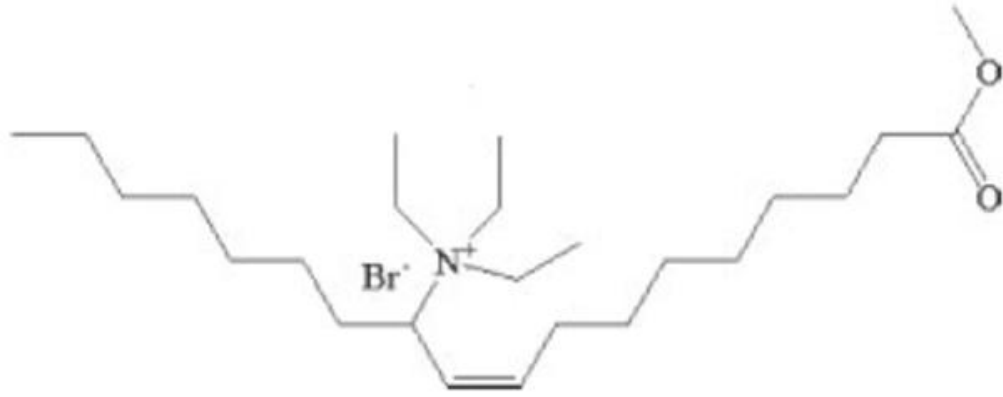
Sadece bitkisel yağ trigliserit-bazlı monomerlerden sentezlenen polimerik malzemeler uygulama alanına bağlı olarak yeterli sertlik ve dayanıklılık özelliklerini göstermezler. Gelişmiş fiziksel ve mekanik özelliklere sahip polimerler ise; stiren [52,56,57] ve bisfenol F'nin diglisidil eteri [58] gibi petrol-bazlı monomerler ile yenilenebilir kaynaklı monomerlerin karıştırılması sonucu hazırlanmıştır.

Literatürde, nanokompozitlerin sentezlenmesinde biyo-bazlı monomerlerin kullanımı oldukça sınırlıdır. Bu çalışmalarda, yenilenebilir bitkisel yağlara dayalı polimerik

matrislerin kil dolgulu nanokompozitleri, interkelant olarak davranan sentetik alkil amonyum varlığında hazırlanmıştır [59-62].

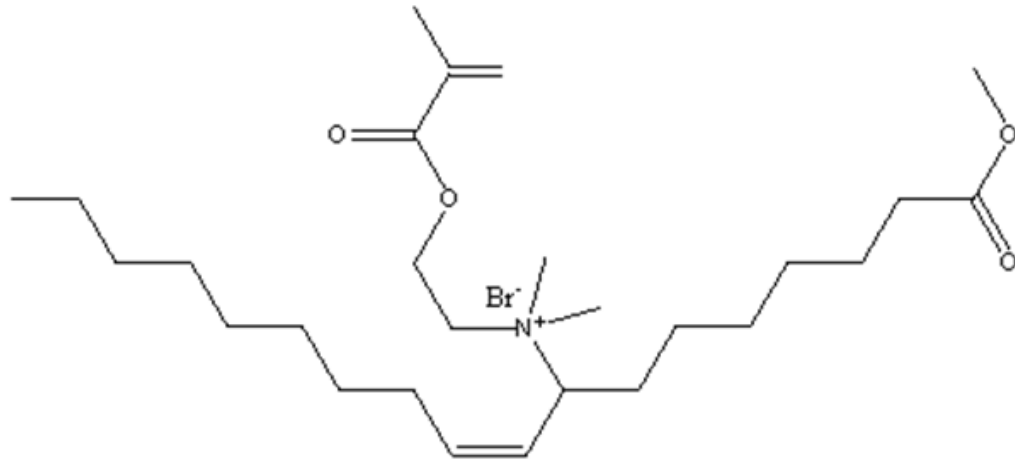
Uyama ve grubu [59] kuaternize alkil amonyum ile modifiye edilmiş MMT kilini, asit katalizörlü pişirme reaksiyonu ile, epoksida soya yağı ve epoksida keten tohumu yağı içinde dağıtmış ve gelişmiş mekanik ve ısı özelliklere sahip interkele ve eksfoliye nanokompozit yapıları elde etmişlerdir. Wool grubu [52] ise, bitkisel yağlardan ve kuaternize alkil amonyum ile modifiye edilmiş MMT kilinden in-situ polimerizasyon yöntemi ile hazırladıkları biyo-bazlı nanokompozitlerin, eğilme modülünde % 30'luk bir artışla, interkele ve kısmen eksfoliye yapıya sahip olduğunu rapor edilmiştir. Tüm bu çalışmalarda, MMT kilinin modifikasyonunda çok bilinen sentetik kuaterner alkil amonyum iyonları kullanılmıştır.

Akrilatlanmış epoksida soya yağı (AESO)-bazlı nanokompozitlerin sentezinde, MMT kilinin modifikasyonu için kullanılan ilk yenilenebilir interkelant AESO'nun kuaternize türevidir ve gelişmiş ısı ve mekanik özelliklere sahip eksfoliye nanokompozit yapıların elde edildiği rapor edilmiştir [63]. Son dönemde ise Şen ve grubu tarafından sentezlenen ve alilik çift bağa sahip kuaternize metil oleat interkelantı, MMT kilini modifiye etmede kullanılmıştır [64] (Şekil 2.14). Kullanılan interkelant, MMT kilinin tabakalar arası uzaklığını sadece 2 Angstrom kadar açabilmesine rağmen, matrise uyumlu olması nedeniyle polimerizasyon sırasında organofilik kilin matris içinde homojen dağılımına neden olmuş ve sonuç AESO bazlı nanokompozitler de % 2 dolgulama ile matris polimere göre daha yüksek dinamik camsı geçiş sıcaklığına ve sönümlenme değerine sahip eksfoliye kompozit elde edilmiştir. Alilik çift bağ içeren bu interkelant [64] ve bu çalışmada kullanılacak hem alilik hem de metakril [65] fonksiyonlu grup içeren interkelant 3 aşamada sentezlenmiş ve bu nedenle daha önce beş adımlı bir prosedürle sentezlenen quaternize AESO-bazlı interkelanta [63] göre avantaj sağlamaktadır.



Şekil 2.14 : Alilik çift bağa sahip kuaternize metil oleat [64].

Bu çalışmada ise, MMT dolgusunun modifikasyonu için kullanılan interkelantın sadece alilik çift bağı değil daha reaktif bir radikal oluşturacak metakrilat çift bağı içermesi [65] nedeniyle (Şekil 2.15) kil katmanları arasında polimerleşme ve çapraz bağlanma reaksiyonuna daha çok katılacağı ve özellikle mekanik açıdan zayıf olan yağ matrisinin ısı ve mekanik özelliklerinde daha çok iyileştirme sağlanacağı düşünülmüştür.



Şekil 2.15 : Metakrilat fonksiyonlu kuaternize metal oleat interkelantının kimyasal yapısı [65].

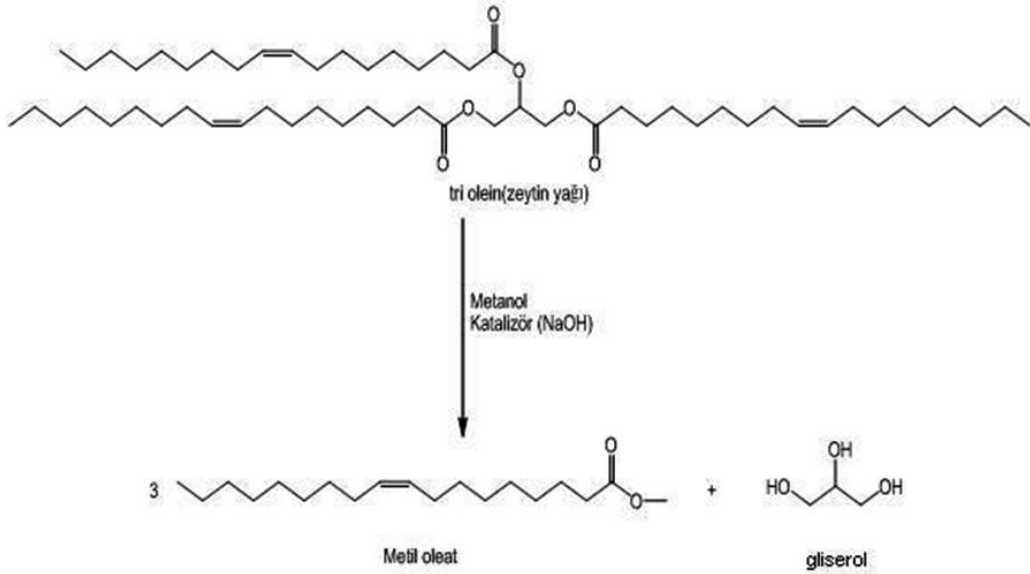
Diğer yandan, kuaterner amine bağlı daha büyük ve uzun bir metakril grubun varlığından dolayı, bu yeni interkelantın, MMT nin organofilik modifikasyonunda

daha etkin bir ara açıcı (“spacer”) olarak davranması ve daha geniş kil galerilerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Böylece, nano boyutlu kil katmanları arasında bulunan ve bu katmanlara bağılı olan reaktif ve matris uyumlu organik grubun veya interkelantın, katmanlar arasında ve dışında polimerleşme reaksiyonuna katılması, elde edilecek nanokompozitin eksfoliye yapıya sahip olması ve mekanik ve ısıl özelliklerini olumlu yönde etkilemesi söz konusu olacaktır.

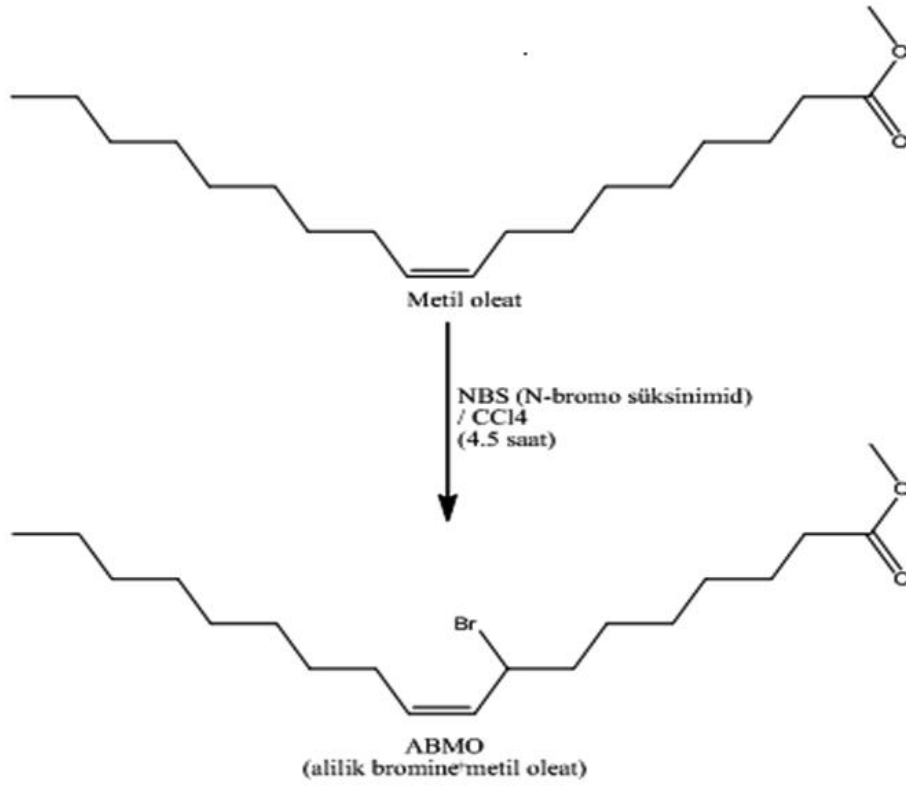
3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1 Kullanılan Malzemeler

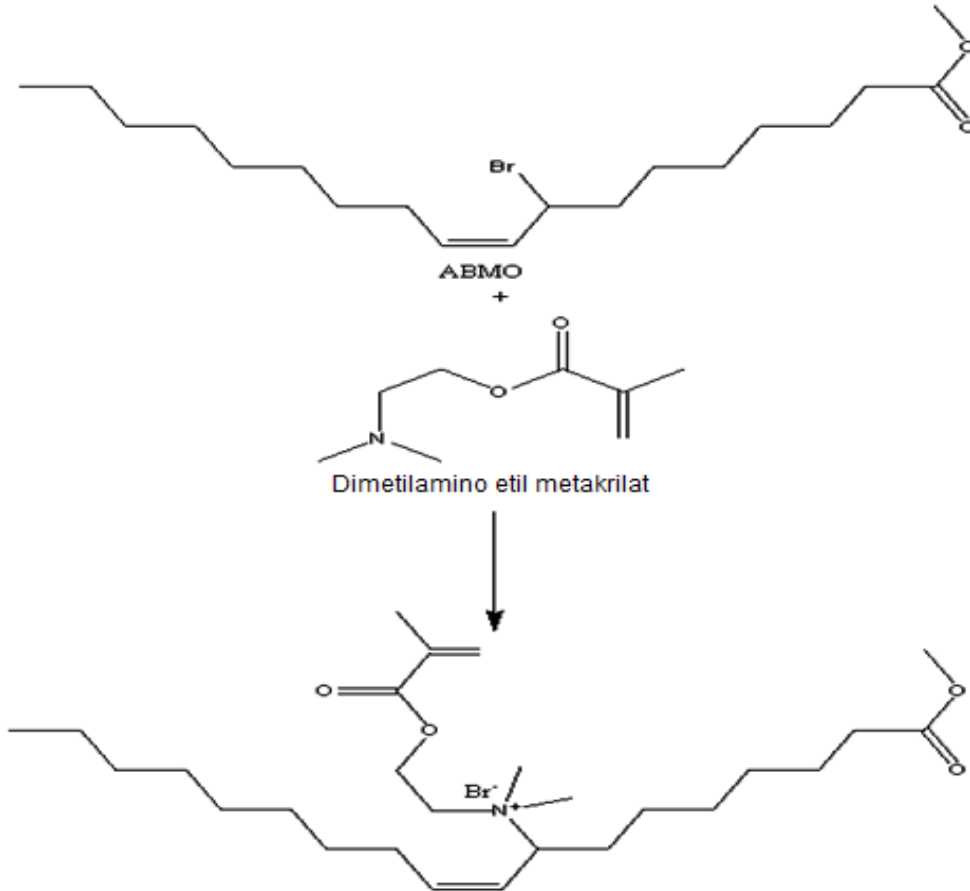
Akrillenmiş epokside soya yağı (AESO) Sartomer (Exton, PA) firması'ndan temin edilmiştir. AESO yaklaşık olarak trigliserit başına 3.5 akrilat grubu içerir ve ortalama molekül ağırlığı 1200 g/mol'dür. Stiren monomeri, Aldrich (Steinheim, Almanya) firmasından satın alınmış ve alındığı şekilde kullanılmıştır. Sodyum montmorillonit (NaMMT) kili (Nanofil 1080;) Süd Chemie (Moosburg, Almanya) firmasından temin edilmiştir ve katyonik (Na^+) iyon değişim kapasitesi 100 meq/100 g dır. 2,2'-Azobisizobütironitril (AIBN) (Merck, Darmstadt, Almanya) başlatıcı olarak kullanılmıştır. Zeytinyağı (Komili, İstanbul, Türkiye) kullanılarak, metil oleat (Şekil 3.1), alilik bromlanmış metil oleat (Şekil 3.2) [64] ve metakrilat grubu içeren kuaternize metil oleat (QMO) tuzunun (Şekil 3.3) [65] sentezleri daha önce gerçekleştirilmiş ve alındığı şekilde kullanılmıştır.



Şekil 3.1 : Zeytinyağından metil oleat sentezi.



Şekil 3.2 : Alilik bromlanmış metil oleat sentezi.



Şekil 3.3 : Kuaternize ve reaktif metil oleat sentezi.

3.2 Na-Montmorillonit (Na-MMT) Kilinin Kuaternize Metil Oleat İle Modifikasyonu

2 gram NaMMT, eşit miktarlarda THF ve deiyonize su içeren 300 ml'lik çözücü karışımı içinde dağıtıldı. 2 gram kuaternize metil oleat (QMO) aynı miktar ve oranlarda hazırlanmış THF ve deiyonize su karışımında karıştırıldı. Daha sonra QMO çözeltisi, MMT çözeltisine ilave edildi. Bu çözelti 50°C'de 4 saat karıştırıldıktan sonra süzme işlemi yapıldı ve elde edilen organofilik MMT (OrgMMT) THF-deiyonize su karışımı ile yıkandıktan sonra 50°C'de 48 saat vakum altında kurutuldu.

3.3 Akrillenmiş Epokside Soya Yağı (AESO) -MMT Nanokompozitlerinin Eş-Anlı Polimerizasyon Yöntemi ile Sentezi

Farklı miktarlarda (ağırlıkça %1, %2 ve %3) OrgMMT kili, ağırlıkça %50 AESO ve %50 stirenden oluşan monomer karışımı ile 50°C'de azot atmosferi altında 5 saat karıştırıldı. Daha sonra monomer-kil çözeltisine, monomer karışımının ağırlıkça %1'i kadar AIBN başlatıcısı ilave edilerek, 50°C'de 24 saat süreyle serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirildi. Reaksiyona 110°C'de 2 saat daha devam edildi. Elde edilen AESOPS nanokompozitleri, dolgulama yüzdesine göre sırasıyla AESOPS1M-C, AESOPS2M-C ve AESOPS3M-C olarak adlandırıldı.

3.4 AESO-MMT Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

NaMMT kilinin ve organofilik silika katmanlarının (OrgMMT) tabakalar arasındaki temel açıklığının veya uzaklığının ölçümü (001 kristal düzlemindeki pik pozisyonlarına karşılık gelen), X-ışını difraksiyonu (XRD) (Rigaku D/Max-Ultimate difraktometre, CuK_α ışınması, $\lambda = 1.54\text{\AA}$, Rigaku, Tokyo, Japan) tekniği ile 0.2 °/dakika tarama hızında 40mA ve 40kV çalışma koşullarında gerçekleştirildi. QMO tuzunun MMT kili katmanları ile etkileşimi ayrıca termogravimetrik analiz (TGA) tekniği ile de kanıtlandı. NaMMT ve OrgMMT 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 yapısal morfolojik karakterizasyonu X-Işını Difraksiyonu (XRD) ve Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM) ile araştırıldı. TEM analizi, FEI TecnaıTM G2F30

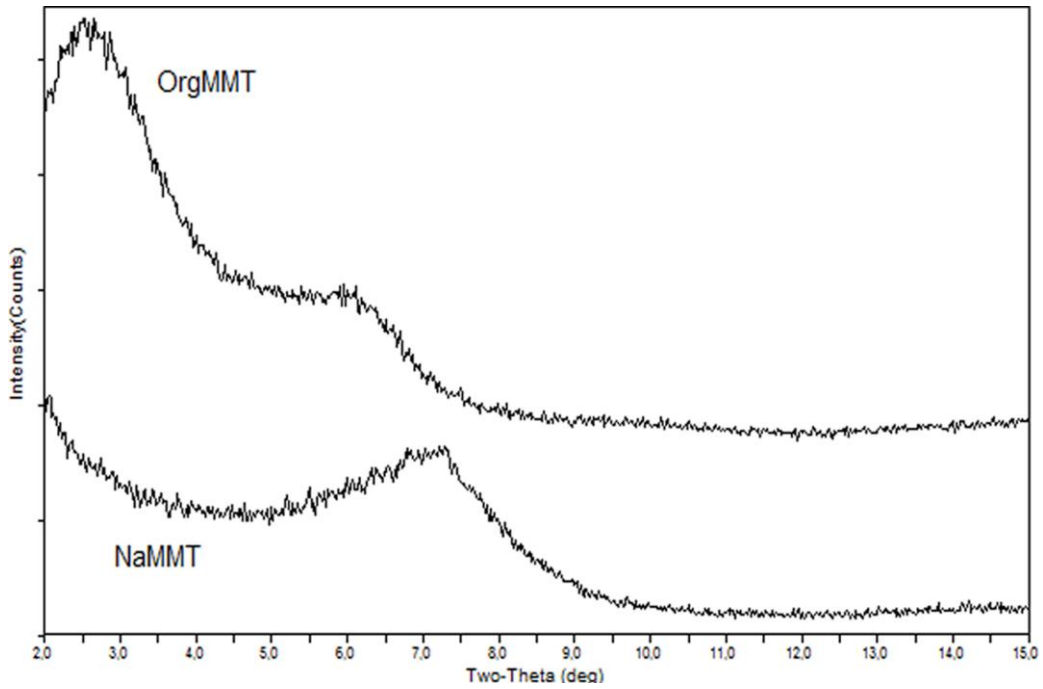
marka cihaz kullanılarak 200 kV da gerçekleştirildi. TEM numuneleri kriyojenik ortamda cryo-ultramicrotome (EMUC6 + EMFC6, Leica) cihazı ile ince kesitler halinde (yaklaşık 100 nm) kesilerek hazırlandı. AESOPS nanokompozitleri ile saf polimer matrisin, kırık yüzey görüntüleri, taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi (ESEM-FEG ve EDAX Philips XL-30, Philips, Hollanda) ile elde edildi.

AESOPS nanokompozitlerinin ısıl kararlılık testleri, TGA yöntemi ile 10  C/dakika ısıtma hızında ve azot örtüsü altında yapılmıştır. Polimer nanokompozitlerin dinamik mekanik özellikleri, dinamik mekanik analiz cihazı ile (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 llmřtr. Bu analiz için kompozit numuneleri ortalama olarak 12 x 30 x 2.5 mm³ (en x boy x genişlik) boyutlarında kalıplanmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Organofilik MMT Kilinin Karakterizasyonu

MMT kilinin modifikasyonu X-ışını difraksiyon tekniği ile incelenmiştir. XRD analiz sonuçları tabakalar arası temel açıklığı ya da d-açıklığı değerlerini vermektedir. NaMMT ve OrgMMT silikat tabakalarının 001 kristal yüzeyinden olan difraksiyonuna karşılık gelen pikler Şekil 4.1'deki difraktogramda gösterilmiştir. XRD analizi sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. NaMMT için tabakalar arası uzaklık (d_{001}) ve difraksiyon açısı (2θ) sırasıyla, 12.13 \AA ve 7.28° olarak bulunmuştur. Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi, NaMMT kili için bulunan 12.13 \AA luk tabakalar arası uzaklık değeri, modifiye edilmiş kilde (OrgMMT) 35.30 \AA değerine artmıştır ve difraksiyon açısı 2.5° gibi daha küçük bir değere düşmüştür. Böylelikle difraksiyon açısının azalması ve tabakalar arası mesafenin artması, organofilik modifikasyonun, yani kuaternize metil oleat (QMO) 'ın MMT kil tabakaları arasına iyon yerdeğiştirme reaksiyonu ile interkalyasyonun başarılı olduğunu göstermiştir.



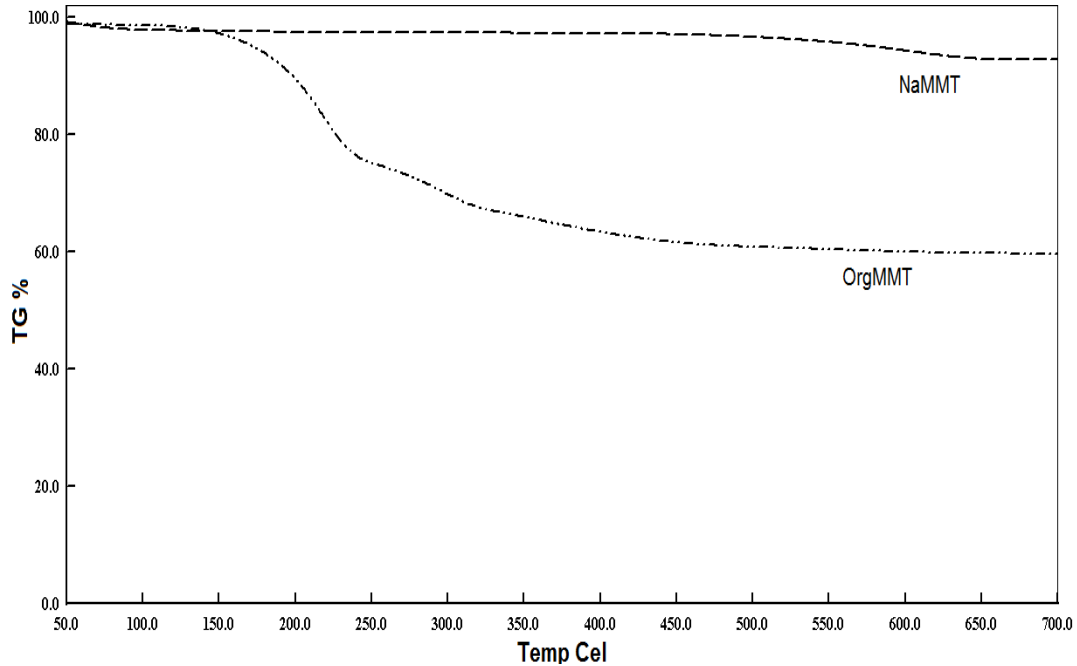
Şekil 4.1 : NaMMT ve OrgMMT kilerinin X-ışını difraktogramları.

Çizelge 4.1 MMT killerinin ve AESOPS nanokompozitlerinin XRD analiz sonuçları.

Malzeme	d_{001} (dolgu) Å° ^a
NaMMT	12.13 (7.28°)
OrgMMT	35.30 (2.50°)
AESOPS1M-C	Kristal piki gözlenmedi
AESOPS2M-C	Kristal piki gözlenmedi
AESOPS3M-C	29.25 (3.01°)

^a Parantez içinde difraksiyon açıları (2θ) verilmiştir.

MMT kilinin organofilik modifikasyonunun karakterizasyonu TGA tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2’de NaMMT ve OrgMMT killerinin TGA termogramları gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi OrgMMT 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 %7,5’luk bir ağırlık kaybına sahiptir. Modifikasyon sonrası bu kayıp, MMT kilinin tabakaları arasına yerleşmiş veya kil ve yüzeylerine tutunmuş metakril-fonksiyonlu kuaternize metal oleat organik interkelantının bozunmasına bağlı olarak yaklaşık % 40 olarak bulunmuştur. Bu sonuç da, MMT kilinin başarılı bir şekilde modifiye edildiğini desteklemektedir.



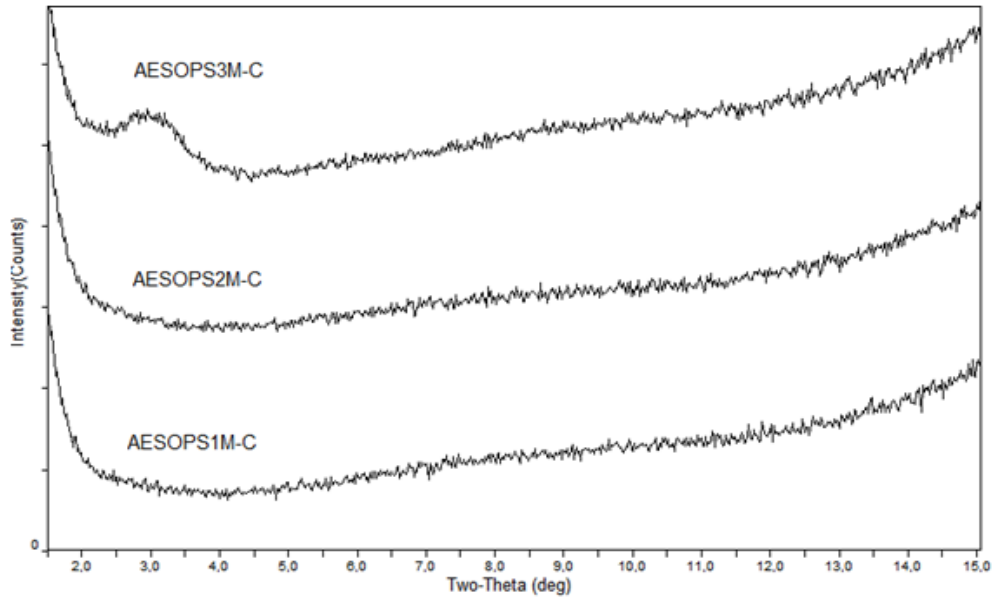
Şekil 4.2 : NaMMT ve OrgMMT killerinin TGA termogramları.

4.2. AESO - MMT Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

4.2.1 X-ışını difraksiyon (XRD) yöntemi

XRD analizi, hazırlanan AESOPS polimer nanokompozitlerin yapısal morfolojisinin araştırılması için kullanılmıştır. Şekil 4.3, ağırlıkça %1-3 oranında OrgMMT dolgusunun, AESO ve stiren monomer karışımına ilave edilmesi ile elde edilen AESOPS nanokompozitlerinin XRD eğrilerini göstermektedir. Polimer nanokompozitlerin XRD analizinden elde edilen sonuçlar ayrıca Tablo 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.3 ve Tablo 4.1’den görüldüğü gibi, AESOPS1M-C ve AESOPS2M-C nanokompozitleri için, 001 kristal düzlemine ait bir pik gözlenmediğinden bu yapıların eksfoliyel nanokompozit yapısına sahip olduğu söylenebilir.

Bu sonucun, OrgMMT silikat tabakalarının, % 1 ve % 2 dolgulama derecelerinde matris içinde daha fazla aralanması ve homojen ve ince bir dağılım göstermesinden kaynaklandığı muhtemeldir. Diğer taraftan, AESOPS3M-C nanokompozitin X-ışını difraktogramında tabakasal silikatların 001 düzlemindeki difraksiyonuna karşılık gelen bir pik gözlemlendi. Bu pikin varlığı, AESOPS3M-C nanokompozitinin interkele veya aralanmış tabakalı nanokompozit yapısına sahip olduğunu gösterir. Bu interkele nanokompozit, OrgMMT dolgusu ile polimer zincirlerinin oluşturduğu çok katmanlı yapıdan kaynaklanmaktadır. Bu sonuç, AESOPS3M-C nanokompozitinin kısmen eksfoliyel veya kısmen interkele nanokompozit yapıda olabileceğini göstermektedir [7]. Ayrıca, yüksek derecede dolgulamadan kaynaklanan kil tabakaları arasındaki artan çekim kuvvetlerinin, göreceli, daha geniş ve küçük olan bir XRD piki ile birlikte bir miktar interkele taktoidleri oluşturduğu da muhtemeldir [66].



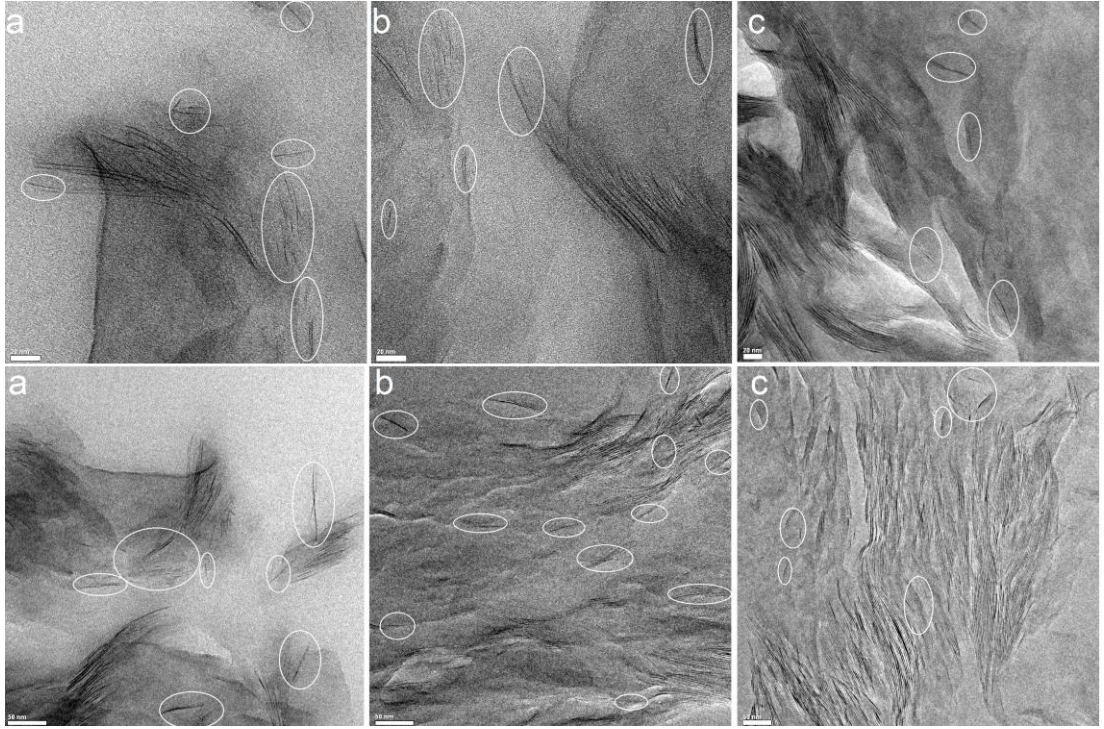
Şekil 4.3 : AESOPS nanokompozitlerinin X-ışını difraktogramları.

4.2.2 Geçirimli elektron mikroskop (TEM) analizi

AESOPS nanokompozitlerinin yapısal morfolojik karakterizasyonu için, XRD analizi yanında tamamlayıcı bir teknik olan TEM analizi gerçekleştirildi ve farklı magnifikasyon skalasındaki TEM görüntüleri Şekil 4.4'te verildi. TEM görüntülerinde gözlenen siyah çigiler tek silikat tabakasına karşılık gelmektedir ve tüm nanokompozitler düzensiz ve farklı yönlerde dağılmış silikat tabakalarına sahiptir. Şekil 4.4'den görüldüğü gibi silikat tabakalarının bir kısmı ince kil tabakaları halinde farklı yönlerde yönlenmiş tam bir eksfoliye yapı sergilerken (beyaz daireler), bir kısmında yönlenmiş interkele kil katmanları halinde dağılmıştır. AESOPS1M-C nanokompozitinde, MMT kil tabakalarının yaklaşık 1 nm kalınlıkta ve tabakaların birbirinden geniş bir tabakalar arası mesafe aralığında ($44-77 \text{ \AA}$) ayrılması, eksfoliye nanokompozit yapısının oluştuğunu gösterir (Şekil 4.4-a). AESOPS2M-C nanokompoziti için de eksfoliye olmuş MMT silikat tabakalarının yaklaşık 1 nm kalınlıkta ve geniş bir takalar arası mesafe aralığında ($50-70 \text{ \AA}$) dağıldığı gözlenmiştir (Şekil 4.4-b). AESOPS1M-C ve AESOPS2M-C nanokompozitleri için XRD analizi ile bir difraksiyon piki gözlenmemesine rağmen, bu nanokompozitlerin, AESOPS3 nanokompoziti ile kıyaslandığında, göreceli daha fazla eksfoliye ve az miktarda interkele silikat tabakalarından meydana gelmiş kısmi eksfoliye nanokompozit yapılarına sahip olduğu anlaşılmaktadır. X-ışını difraksiyon pikinin gözlenmemesi ve göreceli olarak tabakalar arası genişlemenin daha fazla

olduğu eksfoliye silikat tabakalarının varlığı, OrgMMT kilinin % 1 ve % 2 dolgulama derecelerinde polimer matris içinde daha homojen ve ince dağılım göstermesiyle açıklanabilir.

Diğer yandan, Şekil 4.4-c de ki TEM görüntüsünde, AESOPS3M-C nanokompozitinin, az miktarda ve 1 nm kalınlıkta eksfoliye ince silikat tabakalarının varlığı yanında, interkele bir nanokompozit yapı sergilediği gözlenmiştir. % 3 oranında polimer matrise ilave edilen OrgMMT'nin tabakalar arası uzaklığının 24.5-78 A° gibi geniş bir aralıkta olması da bu nanokompozitin XRD analizi ile elde edilen sonuçla uyum içindedir. Sonuç olarak bu nanokompozit içinde kısmi interkele veya kısmi eksfoliye yapıdan söz edilebilir [7].



Şekil 4.4 : AESOPSM-C nanokompozitlerinin yüksek (skala: 20 nm, üst sıradaki görüntüler) ve düşük magnifikasyondaki (skala: 50 nm, alt sıradaki görüntüler) TEM görüntüleri; (a) AESOPS1M-C, (b) AESOPS2M-C, (c) AESOPS3M-C.

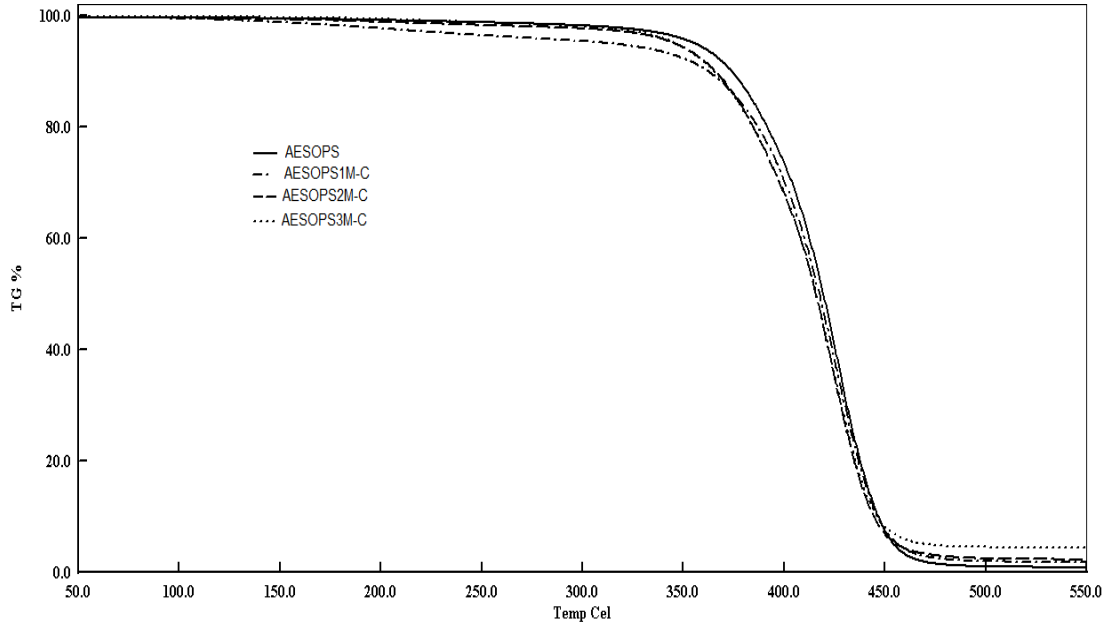
4.3 Reaktif ve Biyo-Bazlı Interkelant Kullanımının Nanokompozitlerin Isıl, Mekanik ve Morfolojik Özelliklerine Etkisi

4.3.1 AESOPSM-C nanokompozitlerin ısı ve mekanik özellikleri

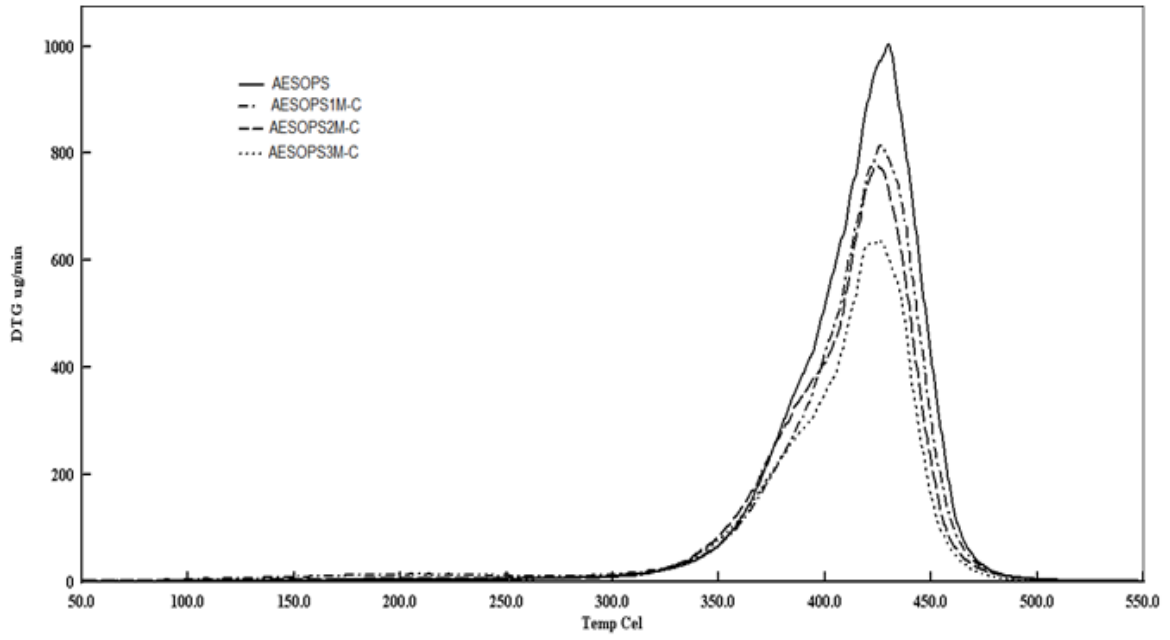
Saf AESOPS matrisinin ve AESOPS nanokompozitlerinin ısı kararlılıkları termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile araştırılmış ve elde edilen termogramlar Şekil 4.5 ve Şekil.4.6’da gösterilmektedir. Polimerlerin bozunmaya başladığı (T_{d5}) ve % 50 ağırlık kaybının gerçekleştiği (T_{d50}) sıcaklıklar kömür kalıntı miktarları ile birlikte Çizelge 4.2’de verilmiştir. TGA termogramlarından ve Çizelge 4.2’de gözlendiği gibi, tüm polimer nanokompozitler, saf polimer matris ile karşılaştırıldığında, 180-400 °C arasında çok az daha yüksek bir hızda bozunmaktadırlar. Nanokompozitler için bu sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybının, QMO interkelantının degradasyonundan ve kil yüzeyinde ve/veya tabakalar arasında bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklandığı muhtemeldir. AESOPS nanokompozitlerinin ısı bozunma hızı 425°C üzerinde ise azalmıştır. Ayrıca, Çizelge 4.2’den görüldüğü gibi, tüm nanokompozitlerin 500 °C de ki kömür kalıntısı miktarı saf AESOPS’ye göre daha yüksek bulunmuştur ve OrgMMT dolgulama yüzdesi ile artış göstermiştir. Isıl bozunma ile % 50 ağırlık kaybının olduğu sıcaklık değerleri (“mid-point” degradasyon sıcaklığı, T_{d50}) ise nanokompozitler için, saf AESOPS matrisin değerine yakın değerler göstermiştir.

Isıl bozunma ile ağırlık kaybının maksimum hızda olduğu sıcaklığa karşılık gelen ve ağırlık kaybı-sıcaklık termogramları türevinden (Şekil 4.6) elde edilen pik maksimum sıcaklıkları ile bu sıcaklıktaki bozunma değerleri de Çizelge 4.2 verilmiştir. AESOPS polimer matrisine OrgMMT ilavesi ile pik maksimum sıcaklığı fazla değişmezken, AESOPS nanokompozitlerinin, maksimum ağırlık kaybının olduğu sıcaklıklarda, saf polimere göre çok daha düşük bozunma hızlarına sahip oldukları gözlenmiştir. Ayrıca polimer nanokompozitlerin bozunma hızlarının, OrgMMT ‘nin dolgulama derecesi arttıkça azaldığı bulunmuştur. Polimer nanokompozitlerin, saf polimer matrise göre daha düşük bozunma hızları sergilemesinin, polimer matrisin, önceden kil katmanları arası uzaklığı arttırılmış ve geniş yüzey alanlı OrgMMT kili ile daha fazla etkileşmesinden kaynaklandığı muhtemeldir.

Ayrıca bu sonuç, OrgMMT dolgusundaki reaktif metakril çift bağının polimerizasyona katılması ve polimer moleküllerinin kil yüzeyine yakın yerlerde degradasyon hızının azalması ile ilişkilendirilmiştir. Diğer taraftan, AESOPS3M-C nanokompozitinin sergilediği minimum bozunma hızı, çok katmanlı interkele yapılarıdaki daha sıkı silika-matris yapısından dolayı kil tabakaları arasında bulunan bozunmaya uğramış moleküllerin geçirgenliğinin ya da difüzyonunun gecikmesinden ileri geldiği düşünülmüştür [25]. Bu nedenle, AESOPS3 nanokompozitinin, sahip olduğu en düşük bozunma hızı, makul bir bozunma başlama sıcaklığı ile “mid-point” degradasyon sıcaklığı ve maksimum kömür kalıntısı değeri ile diğer nanokompozitlere ve saf polimere nazaran en yüksek ısıl kararlılığa sahip olduğu söylenebilir. Buna ek olarak, AESOPS nanokompozitlerinin, AESOPS matrisine göre gelişmiş ısıl kararlılık göstermesi, polimer matrisin, nano boyutta dağılmış OrgMMT kili ile daha fazla etkileşmesinden ve kil yüzeyine yakın yerlerde polimerin moleküler hareketliliğinin kısıtlanmasına ve böylece bu bölgelerde bozunmaya uğramış matrisin difüzyonunun gecikmesine dayandırılabilir [67].



Şekil 4.5 : Saf haldeki AESOPS matrisinin ve nanokompozitlerinin TGA termogramları.



Şekil 4.6 : Saf haldeki AESOPS matrisinin ve nanokompozitlerinin türetilmiş TGA termogramları.

Çizelge 4.2 Saf haldeki AESOPS ve AESOPS nanokompozitlerinin TGA sonuçları.

Malzeme	Td_5 (°C) ^a	Td_{50} (°C) ^a	Bozunma Hızı ve Pik Maksimum Sıcaklığı ^b ($\mu\text{g} / \text{dk}, ^\circ\text{C}$)	500°C deki kalıntı miktarı (%) ^a
AESOPS	373.80	419.50	1004.00 (430.00 °C)	0.99
AESOPS1M-C	362.20	417.50	814.80 (426.00 °C)	1.98
AESOPS2M-C	365.80	415.80	775.50 (424.70 °C)	2.44
AESOPS3M-C	365.00	416.00	635.70 (426.10 °C)	4.50

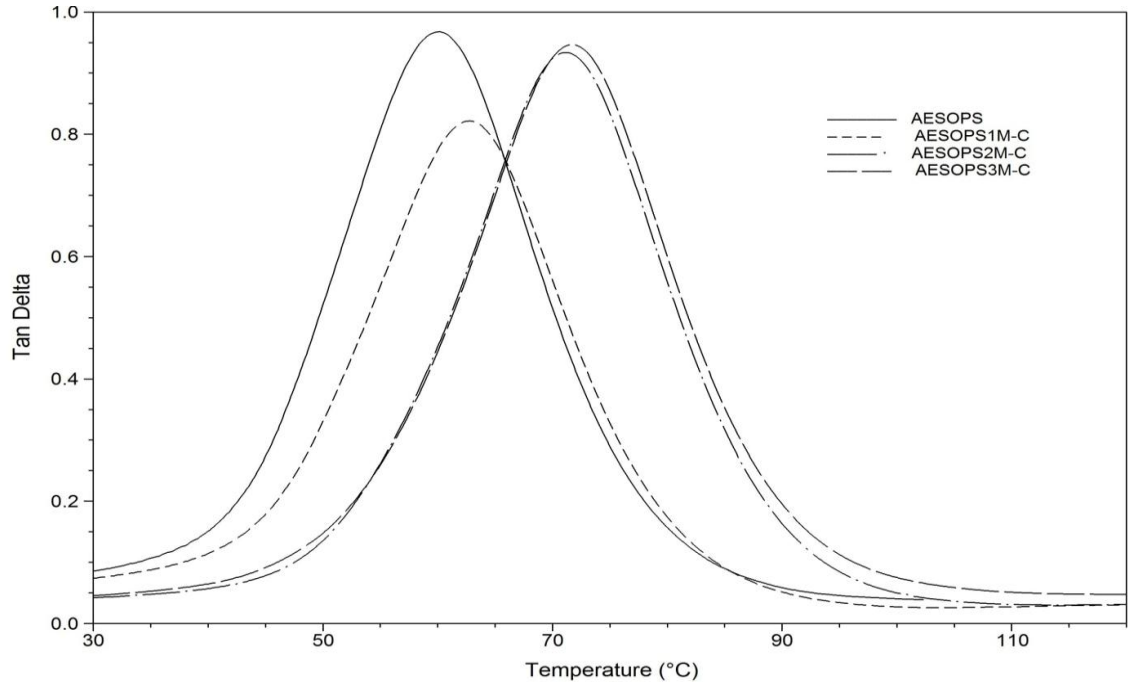
^a TGA termogram eğrilerinden elde edilmiştir.

^b Türevsel termogravimetri termogramlarından elde edilmiştir.

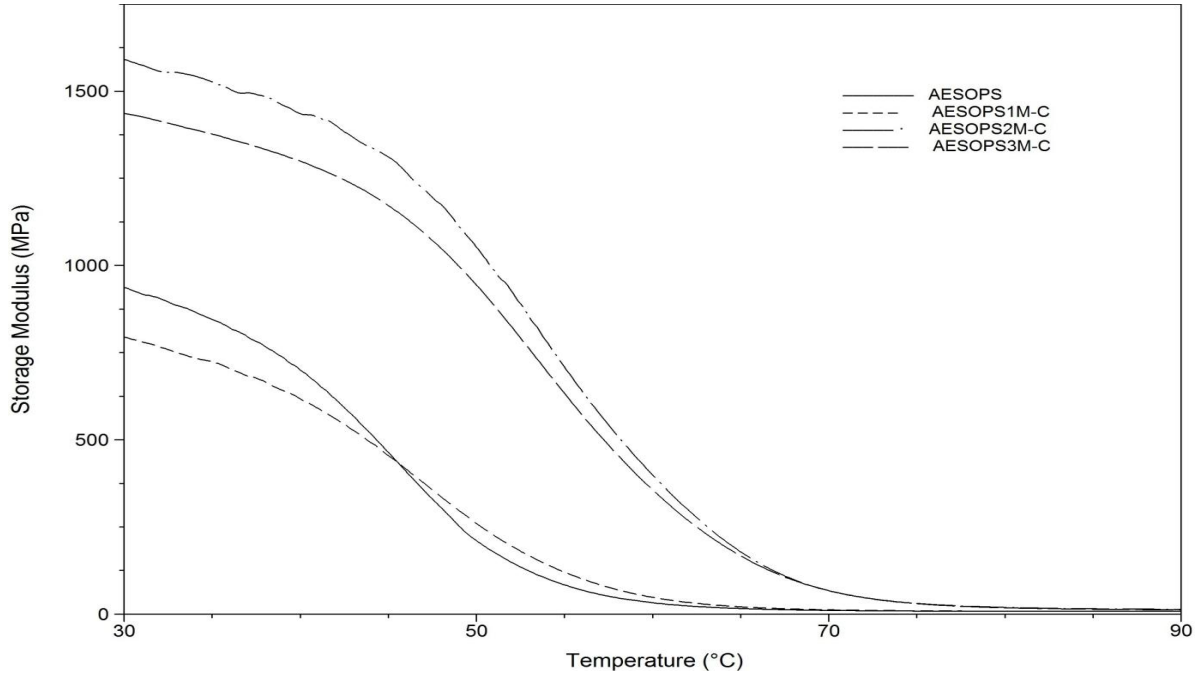
AESOPS ve nanokompozitlerinin dinamik ortamdaki mekanik performansları, dinamik mekanik analiz (DMA) yöntemi ile araştırılmıştır. DMA yönteminde bilindiği gibi, sinusoidal olarak uygulanan bir kuvvet karşısında polimerin sıcaklığa bağlı deformasyonu ölçülmektedir. DMA ile malzemenin depolama modülü ve kayıp modülü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi ölçülmektedir. Bahsi geçen modüllerin oranı ise, tan delta yani sönümlenme faktörü olması açısından önem taşır. Tan delta değerinin yüksek olması ve dahası bu değerin yüksek olduğu sıcaklık aralığının geniş

olması malzemeye bu sıcaklıklarda efektif bir damper (sönümleyici) özelliği kazandırır. Diğer bir deyişle malzeme, bu sıcaklık aralığında darbeyi rahatlıkla sönümler, periodik olarak tekrarlanan kuvvetlere direnç gösterir. Frekansın 1 Hz olarak seçildiği DMA testlerinde maksimum tan δ pik sıcaklığı, aynı zamanda polimerde ana zincirin harekete geçtiği sıcaklık olarak da bilinen camsı geçiş sıcaklığıdır [25,67-68]. Bu nedenle tan delta pikinin daha yüksek sıcaklıklara kayması camsı geçiş sıcaklığındaki artış ile iyileşmiş ısıl-mekanik özelliklerin göstergesidir [69-70].

Sıcaklığın fonksiyonu olarak iki farklı parametre belirlenmiştir. Tan delta değeri ve depolama modulünün (E') sıcaklığa karşı grafikleri sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir. Saf haldeki AESOPS ile karşılaştırıldığında, tüm nanokompozitlerin daha yüksek maksimum tan delta sıcaklığı veya Tg sıcaklığına sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.7 : Saf AESOPS matrisi ve nanokompozitlerinin Tan δ – sıcaklık eğrileri.



Şekil 4.8 : Saf AESOPS matrisi ve nanokompozitlerinin depolanan modül – sıcaklık eğrileri.

AESOPS2M-C ve AESOPS3M-C nanokompozitlerinin, AESOPS1M-C ile karşılaştırıldıklarında, daha yüksek tan delta pik maksimum sıcaklıklarına sahip oldukları gözlenmiştir. Bu sonuç, aynı nanokompozitler için elde edilen daha yüksek depolama modülü değerleri ile de uyum içindedir (Şekil 4.8). % 2 ve % 3 dolgulama dereceleri ile artan dinamik mekanik özelliklerin, yüksek doldulama oranlarında kil yüzeyindeki reaktif metakril grubunun göreceli polimerleşme reaksiyonuna daha fazla katılmasından ve dolayısıyla kil tabakaları ile polimer matris arasında güçlü bir etkileşime yol açmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Saf polimer matris ile polimer nanokompozitlerinin 50 °C ve 70 °C'de ki depolama modülü değerleri Çizelge 4.3'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 (50 °C) ve Tg üzerindeki (70°C) depolama modülü değerleri, saf polimer matris ile karşılaştırılmış ve maksimum tan delta pik değerlerindeki düşüşe de paralel olarak, daha yüksek oldukları bulunmuştur (Şekil 4.7). Bu sonucun, yukarıda bahsedilen ve kil ile polimer matris arasında maksimum etkileşime neden olan, kuaternize metal oleat interkelantındaki reaktif metakril ve allilik grubunun polimerizasyona olan katkısından kaynaklandığı muhtemeldir [71-72].

Çizelge 4.4 Saf haldeki AESOPS ve AESOPS nanokompozitlerinin DMA verileri.

Malzeme	E', MPa (50°C)	E', MPa (70°C)
AESOPS	210.40	10.68
AESOPS1M-C	260.10	12.31
AESOPS2M-C	1053.00	67.13
AESOPS3M-C	948.30	64.35

AESOPS polimer matrisine, ağırlıkça % 2 ve % 3 oranında OrgMMT ilavesiyle, Tg civarında depolama modülünde sırasıyla yaklaşık % 400 ve % 350 artış elde edilmiştir. Şen ve çalışma grubunun daha önceki çalışmasında, alilik grup içeren metal oleat interkelantı ile modifiye edilmiş MMT'nin % 2 lik kullanımı ile depolama modülünde % 140 lık bir artış gözlenmesine rağmen [64] bu çalışmada metakril fonksiyonlu grup içeren interkelanttan kaynaklanan daha yüksek orandaki depolama modülü artışının kayda değer olduğu söylenebilir.

Ayrıca AESOPS2M-C ve AESOPS3M-C nanokompozitlerinin 70°C'deki kauçuğumsu bölge depolama modüllerinin, saf haldeki AESOPS matrisinden yaklaşık altı kat daha yüksek olduğu saptanmıştır. AESOPS nanokompozitlerinin, camsı geçiş sıcaklığı üzerinde bile, saf polimere nazaran, yüksek depolama modüllerine sahip olmaları, önemli bir avantaja sahip olduklarını gösterir.

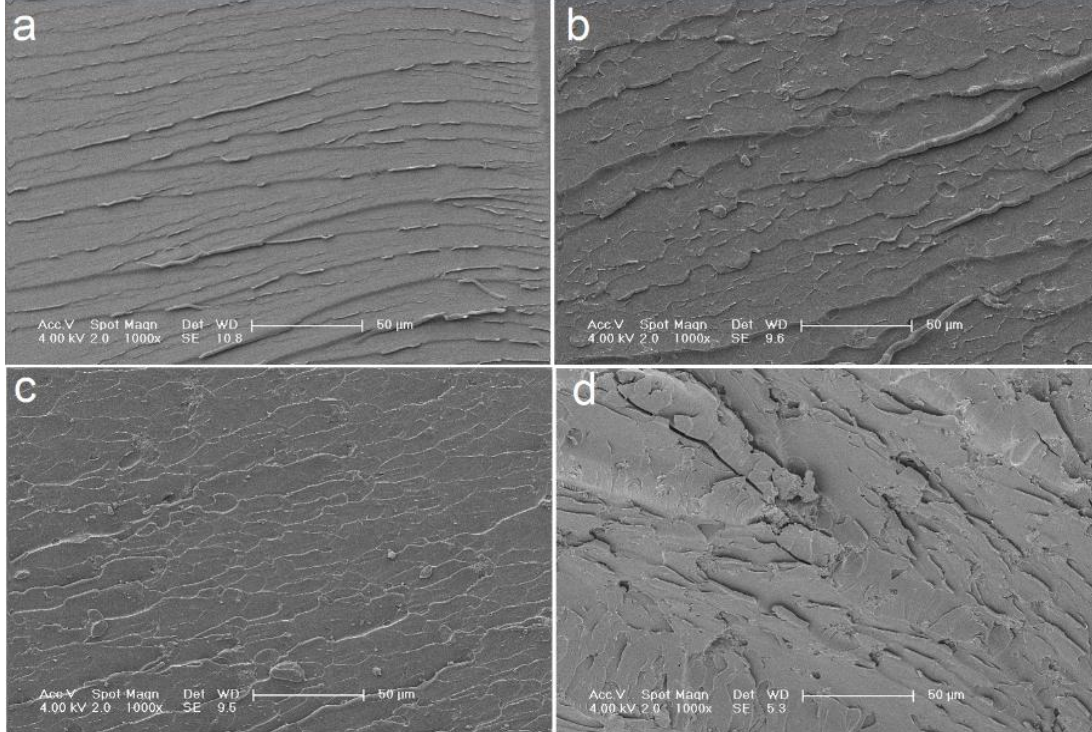
AESOPS2M-C nanokompoziti için elde edilen depolama modülü değerinin maksimum olması, bu sistemde kil tabakalarının polimer matris içinde daha homojen dağılarak eksfoliyeye nanokompozit yapısını oluşturmasından ileri gelmektedir. Ayrıca, bu iyileşmenin, polimer matris ile etkileşen kil yüzey alanının daha büyük olması ve böylece matrise daha fazla sertlik sunması ve ayrıca kil yüzeyine yakın yerlerde polimer ana zincir hareketinin sınırlanmasından kaynaklandığı düşünülebilir. [69,73] Bu sonuç aynı nanokompozitin exfoliyeye yapıya sahip olduğunu gösteren XRD ve TEM (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4) dataları ile de uyumludur.

4.3.2 AESOPS nanokompozitlerinin kırık yüzey analizi

AESOPS matris ve nanokompozitlerinin kırık yüzey morfolojisi SEM tekniği ile incelenmiş ve görüntüler Şekil 4.9'da verilmiştir. Saf AESOPS'de camsı malzelerdeki gibi kırılma bir kırılmayı gösteren uzun çatlaklar gözlenmiştir.

AESOPS3M-C'nin SEM görüntüsü incelendiğinde, farklı uzunluklarda çatlakların olduğu ve hatta bazı yörelerde hiç kırılma olmamış yüzeylerin var olduğu gözlenmiştir. Bu heterojen kırık yüzey görüntülerinin, bu kompozitlerin, eksfoliye yapıya nazaran, polimer-kil arasındaki yüzey temasını azaltan interkele yapısından (Şekil 4.3) ileri geldiği düşünülebilir [25,70]. Kısmen eksfoliye nanokompozit yapısına (Şekil 4.4) sahip ve X-ışını difraksiyon piki vermeyen (Şekil 4.3) AESOPS1M-C nanokompoziti, saf AESOPS ve AESOPS3 nanokompoziti ile kıyaslandığında daha iyi bir çatlak dağılımına sahip olduğu görülmektedir.

AESOPS2M-C nanokompozitinin kırılma mekanizması incelendiğinde, SEM görüntüsünde (Şekil 4.9) bu nanokompozitin daha pürüzlü bir çatlak yayılmasına ve homojen bir kırık yüzey görüntüsüne sahip olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, OrgMMT kilinin, % 2 dolgulamada, polimer matris içinde daha homojen ve nano-boyutta dağılarak eksfoliye bir yapı sergilemesine (Şekil 4.3) ve polimer matrisle daha iyi bir adhezyon sağladığına dayandırılabilir. Ayrıca, AESOPS2M-C nanokompozitinin mekanik bir yük altında deformasyona karşı daha yüksek bir dirence sahip olması da (Şekil 4.8) bu sonucu destekler niteliktedir.



Şekil 4.9 : (a) saf AESOPS, (b) AESOPS1M-C, (c) AESOPS2M-C, (d)

AESOPS3M-C nanokompozitlerinin kırık yüzeylerine ait SEM görüntüleri.

5. SONUÇLAR

Akrillenmiş epokside soya yağı (AESO) bazlı nanokompozitler, montmorillonit (MMT) kili varlığında, AESO-stiren monomer karışımının eş-anlı (in-situ) serbest radikal polimerizasyonu ile başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında, farklı dolgulama derecelerinde, organofilik ve fonksiyonlandırılmış montmorillonit dolgusu kullanılmıştır. Sodyum montmorillonit (NaMMT) kilinin organofilik modifikasyonu, yenilenebilir kaynaklı bir interkelant olan ve reaktif grup olarak metakril fonksiyonuna sahip kuaternize metal oleat (QMO) ile gerçekleştirilmiştir. Yenilenebilir kaynaklı ve reaktif çift bağ içeren interkelantın, AESO bazlı polimerik nanokompozitlerin özelliklerine olan etkisi, yapısal, mekanik ve ısıl özellikler açısından incelenmiştir. QMO interkelantının, MMT kil tabakaları arasına iyon-yerdeğiştirme reaksiyonu ile yerleşmesi ve organofilik kilin polimer matrisi içinde nano-boyuttaki dağılımı XRD, TGA ve TEM analizleri ile araştırılmıştır. Hazırlanan nanokompozitlerin kısmi eksfoliye nanokompozit yapısına sahip olduğu bulunmuştur. XRD ve TEM analizlerinin sonuçlarına göre % 1 ve % 2 kil dolgulama derecesine sahip AESOPS nanokompozitleri, 001 düzleminde difraksiyon piki göstermediğinden ve göreceli olarak daha fazla delaminasyona uğramış silikat tabakalarına sahip olduğundan, daha yüksek derecede eksfoliye yapı sergiledikleri gözlenmiştir. AESOPS nanokompozitleri, saf AESOPS polimer matrisi ile karşılaştırıldığında, daha yüksek ısıl kararlılık ve daha iyi dinamik mekanik özellikler sergilemişlerdir. Elde edilen bu iyileşmelerin, silikat tabakaları arasında ve yüzey ve köşelerine bağlanmış durumda olan reaktif interkelantın polimerizasyona olan katkısından kaynaklandığı muhtemeldir. Dinamik mekanik analiz verileri, ağırlıkça % 2 OrgMMT içeren eksfoliye AESOPS2M-C nanokompozitinin en yüksek depolama modülüne ve sönümlenme sıcaklığına sahip olduğunu göstermiştir. Aynı nanokompozitin kırık yüzey morfolojisi incelendiğinde, saf polimer matrise göre, homojen ve nano-boyutta dağılmış kil katmanları nedeniyle çok daha pürüzlü bir çatlak oluşumuna veya ilerlemesine neden olduğu saptanmıştır. % 3 OrgMMT nanodolgusu içeren AESOPS nanokompoziti için ise interkelasyon yapılarının varlığını gösteren ve 001 kristal düzlemine karşılık gelen bir x-ışını difraksiyon piki

gözenmiştir. Bu interkele yapıdaki nanokompozitin (AESOPS3M-C) en düşük bozunma hızı ve en yüksek kül miktarı değerleri ile maksimum ısı kararlılık gösterdiği bulunmuştur.

Sonuç olarak, farklı eksfoliasyon derecelerine sahip ve iyi bir ısı kararlılık ile yüksek mekanik dayanım sergileyen AESOPS nanokompozitlerinin, yenilenebilir kaynaklı, organofilik ve polimerizasyon reaksiyonuna katılacak reaktif grup içeren nano-boyutlu kilin ağırlıkça % 1-3 oranında kullanılması ile hazırlanabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Ferrigno, T. H.**, 1987: Principles of Filler Selection and Use, in H.S. Katz and J.V. Milewski, Handbook of Fillers for Plastics, pp.5-13, New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc.
- [2] **Strong, A. B.**, 1996: Plastic-Materials and Processing, New Jersey: Prentice.
- [3] **Berger, S. E., and Petty, H. E.**, 1987: Organofunctional Silanes, in H.S. Katz and J.V. Milewski, Handbook of Fillers for Plastics, pp.65-76, New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc.
- [4] **Gleiter, H.**, 1992: “Nanostructured Materials”, Advanced Materials, Vol. 4, pp. 474-481.
- [5] **Novak, B. M.**, 1993: “Hybrid Nanocomposite Materials between Inorganic Glasses and Organic polymers”, Advanced Materials, Vol. 5, pp. 422-433.
- [6] **Kornmann, X.**, 2000: “Synthesis and Characterisation of Thermoset - Clay Nanocomposites”, Division of Polymer Engineering, Lulea University of Technology, Lulea, Sweden, <http://atmsp.whut.edu.cn/resource/pdf/3802.pdf>.
- [7] **Alexandre, M., and Dubois, P.**, 2000: “Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials”, Materials Science and Engineering, Vol. 28, pp. 1-63.
- [8] **Ajayan, P. M., Schadler L. S., and Braun, P. V.**, 2003: Nanocomposite Science and Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2,77-153.
- [9] **Şen, S.**, 2005: ‘‘A study on polymer-clay nanocomposites’’, Boğaziçi University, Chemistry, Ph. D. Thesis.
- [10] **Ray, S. S. and Okamoto, M.**, 2003: “Polymer / Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing”, Prog. Polym. Sci., Vol. 28, pp. 1539-1641.
- [11] **Deer, W. A., Howie, R. A., and Zussman J.**, 1992: An Introduction to the Rock Forming Minerals, ISBN-10: 0582300940, Prentice Hall; 2 edition, New York. Pp:357
- [12] **Hoffman, U., Endell K., and Wilm, D.**, 1993: “Kristallstruktur and Quellung Von Montmorillonit”, Z. Krist., Vol. 86, pp. 340-348.
- [13] **Okada, A., Kawasumi M., Usuki, A., Kojima, Y., Kurauchi, T., and Kamigaito, O.**, 1990: “Nylon 6-Clay Hybrid”, Mater. Res. Soc. Proc., Vol. 171, pp. 45-50.

- [14] **Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., Karauchi, T., and Kamigaito, O.**, 1993: *J Mater Res* 8:1179.
- [15] **Jordan, J. W.**, 1949: "Organophilic Bentonites", *J. Phys. Colloid Chem.*, Vol. 53, pp. 294-306.
- [16] **Weiss, A.**, 1963: "Organic Derivatives of Mica-Type Layer Silicates", *Angew. Chem. Internat. Edit.*, Vol. 2, pp.134-143.
- [17] **Lan T., Kaviratna, P. D., and Pinnavaia, T. J.**, 1995: "Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites", *Chem. Mater.*, Vol. 7, pp. 2144-215.
- [18] **Lagaly, G.**, 1986: "Interaction of Alkylamines with Different Types of Layered Compounds", *Solid State Ionics*, Vol. 22, pp. 43-51.
- [19] **Laus, M., Camerani, M., Lelli, M., Sparnacci, K., Sandrolini, F., and Francescangeli, D.**, 1998: *J Mater Sci* 33:2883.
- [20] **Zhu, J., Morgan, A. B., Lamelas, F. L., and Wilkie, C. A.**, 2001: *Chem Mater* 13:3774.
- [21] **Weimer, M.W., Chen, H., Giannelis, E. P., and Sogah DT**, 1999. *J AmChem Soc* 121:1615.
- [22] **Kornmann, X., Berglund, L. A., and Sterte, J.**, 1998: *Polym Eng Sci* 38:1351.
- [23] **Zhu, J., Start, P., Mauritz, K. A., and Wilkie, C. A.**, 2002: *J Polym Sci Polym Chem Ed* 40:1498.
- [24] **Sen, S., Nugay, T., and Nugay, N.**, 2003: Synthesis and properties of poly(4-vinylpyridine)/montmorillonite nanocomposites, *e-Polymers*, 49.
- [25] **Sen, S., Nugay, T., and Nugay, N.**, 2006: Structural effects of type of intercalant in poly (4-vinylpyridine) nanocomposites: compatible homopolymer or block copolymer, *Polm.Int.*, 55 (5), 552-557.
- [26] **Sen, S., Nugay, T., and Nugay, N.**, 2009: Effects of the Nature and Combinations of Solvents in the Intercalation of Clay with Block Copolymers on the Properties of Polymer Nanocomposites *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 112, 52–63.
- [27] **Wang, Z., and Pinnavaia, T. J.**, 1998: "Nanolayer Reinforcement of Elastomeric Polyurethane", *Chem. Mater.*, Vol. 10, pp. 3769-3771.
- [28] **Zilg, C., Thomann, R., Mulhäupt, R., and Finter, J.**, 1999: "Polyurethane Nanocomposites Containing Laminated Anisotropic Nanoparticles Derived from Organophilic Layered Silicates", *Adv. Mater.*, Vol. 11, pp. 49-51.
- [29] **Ke, Y., Long, C., and Qi, Z.**, 1999: "Crystallization, Properties and Crystal and Nanoscale Morphology of PET-Clay Nanocomposites", *J. Appl. Polymer. Sci.*, Vol. 71, pp. 1139-1146.
- [30] **Jeon, H. G., Jung, H. T., and Hudson, S. D.**, 1998: "Morphology of Polymer/Silicate Nanocomposites", *Polymer Bulletin*, Vol. 41, pp. 107-113.

- [31] **Yano, K., Usuki A., Okada, A., Kurauchi, T., and Kamigaito, O.**, 1993: "Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid", *J. Polym. Sci. Part A*, Vol. 31, pp. 2493-2498.
- [32] **Vaia, R., Ishii, A. H., and Giannelis, E. P.**, 1993: "Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates", *Chem. Mater.*, Vol. 5, 1694-1696.
- [33] **Liu, L., Qi, Z., and Zhu, X.**, 1999: "Studies on Nylon 6/Clay Nanocomposites by Melt-Intercalation Process", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 71, pp. 1133-1138.
- [34] **Vaia, R.A., Jandt, K. D., Kramer, E. J., and Giannelis, E. P.**, 1996: "Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer-Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites", *Chem. Mater.*, Vol. 8, pp. 2628-2635.
- [35] **Usuki, A., Koiwai, Y., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., and Kamigaito, O.**, 1995: "Interaction of Nylon-6 Clay Surface and Mechanical Properties of Nylon-6 Clay Hybrid", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 55, pp. 119-123.
- [36] **Gilman, J. W.**, 1999: "Flammability and Thermal Stability Studies of Polymer Layered-Silicate (clay) Nanocomposites", *Applied Clay Science*, Vol. 15, pp. 31-49.
- [37] **Su, S., and Wilkie, C. A.**, 2003: Exfoliated Poly(Methyl Methacrylate) and Polystyrene Nanocomposites Occur When the Clay Cation Contains a Vinyl Monomer", *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 41, pp. 1124-1135.
- [38] **Messersmith, P. B., and Giannelis, E. P.**, 1995: "Synthesis and Barrier Properties of Poly(Epsilon-Caprolactone)-Layered Silicate Nanocomposites", *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 33, pp. 1047-1057.
- [39] **Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., and Kamigaito, O.**, 1993: "Synthesis and Properties of Polyimide Clay Hybrid", *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 31, pp. 2493-2498.
- [40] **Lan, T., Kaviratna, P. D., and Pinnavaia, T. J.**, 1994: "On the Nature of Polyimide-Clay Hybrid Composites", *Chemistry of Materials*, Vol. 6, pp. 573-575.
- [41] **Lan T., Kaviratna, P. D., and Pinnavaia, T. J.**, 1995: "Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites", *Chemistry of Materials*, Vol. 7, pp. 2144-2150.
- [42] **Lan T., and Pinnavaia, T. J.**, 1994: "Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites", *Chem. Mater.*, Vol. 6, pp. 2216-2219.
- [43] **Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., and Kamigaito, O.**, 1993: "Mechanical Properties of Nylon 6-Clay Hybrid", *J. Mater. Res.*, Vol. 8, pp. 1185-1189.
- [44] **Wang, S., Long, C., Wang, X., Li, Q., and Qi, Z.**, 1998: "Synthesis and Properties of Silicone / Organo-Montmorillonite Hybrid Nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 69, pp. 1557-1561.

- [45] **Gilman, J. W., Kashiwagi, T., and Lichtenhan, J. D.**, 1997: “Nanocomposites: A Revolutionary New Flame Retardant Approach”, *SAMPE J.*, Vol. 33, pp. 40-46.
- [46] **Less, J., Takekoshi, T., and Giannelis E. P.**, 1997: “Fire Retardant Polyetherimide Nanocomposites”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 457, pp. 513-518.
- [47] **Novak, B. M.**, 1993: “Hybrid Nanocomposite Materials between Inorganic Glasses and Organic polymers”, *Advanced Materials*, Vol. 5, pp. 422-433.
- [48] **Lan, T. and Pinnavaia, T. J.**, 1996: “Nanolayer reinforcement in polymer-clay nanocomposites”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 435, pp. 79-84.
- [49] **Kaplan, D.L.**, 1998: *Biopolymers from Renewable Resources*, New York, USA: Springer.
- [50] **Liu, Z., and Erhan, S.Z.**, 2008: *Mater. Sci. Eng. A*, 483-484, 708.
- [51] **Liu, K.**, 1997: *Soybeans: Chemistry, Technology, and Utilization*, London, UK: Chapman & Hall.
- [52] **Lu, J., Hong, C. K., and Wool, R.P.**, 2004: Bio-based nanocomposites from functionalized plant oils and layered silicate, *J Polym Sci B: Polym Phys*, 42 (8),1441-1450.
- [53] **Williams, G. I., and Wool, R.P.**, 2000: Composites from natural fibers and soy oil resins, *Applied Comp. Mater.*, 7 (5-6), 421-432.
- [54] **O’donnell A., Dweib, M. A., and Wool, R. P.**, 2004: Natural fiber composites with plant oil-based resin, *Comp. Sci. and Tech*, 64 (9), 1135-1145.
- [55] **Shah M., Seat, R.**, 2007: Applications & Markets for Renewable Resource Based Sheet Molding Compound, Continental Structural Plastics, Ashland Inc., Technical Papers by Session Advances in Thermoset Composites, SPE Automotive-Composites Divisions and The Annual Composites Conference Exhibition, http://www.speautomotive.com/SPEA_CD/SPEA2007/pdf/b/thermosets_part1_paper2_seats_ashland_replacement.pdf.
- [56] **Hong, C. K., and Wool, R. P.**, 2005: Development of a bio-based composite material from soybean oil and keratin fibers, *J Appl Polym Sci.*, 95 (6),1524-1538.
- [57] **Lu, J., Khot, S., and Wool, R. P.**, 2005: New sheet molding compound resins from soybean oil. I. Synthesis and characterization, *Polymer* 46 (1), 71-80.
- [58] **Miyagawa, H., Mohanty, A., Drzal, L. T., Misra, M.**, 2004: Effect of clay and alumina-nanowhisker reinforcements on the mechanical properties of nanocomposites from biobased epoxy: A comparative study, *Ind Eng Chem Res*, 43 (22), 7001-7009.
- [59] **Uyama, H., Kuwabara, M., Tsujimoto, T., Nakano, M., Usuki A., and Kobayashi, S.**, 2004: Organic-inorganic hybrids from renewable plant oils and clay, *Macromol Biosci*, 4 (3), 354-360.

- [60] **Song, B., Chen, W., Liu, Z., and Erhan, S.**, 2006: Compressive properties of epoxidized soybean oil/clay nanocomposites, *Int J Plasticity*, 22 (8),1549-1568.
- [61] **Haq, M., Burgueno, R., Mohanty, A. K., and Misra, M.**, 2008: Hybrid bio-based composites from blends of unsaturated polyester and soybean oil reinforced with nanoclay and natural fibers, *Compos Sci Technol*, 68 (15-16), 3344-3351.
- [62] **Liu, Z., Erhan, S. Z., and Xu, J.**, 2005: Preparation, characterization and mechanical properties of epoxidized soybean oil/clay nanocomposites, *Polymer*, 46 (23),10119-10127.
- [63] **Altuntas, E., Cayli, G., Kusefoglu, S., and Nugay, N.**, 2008: Designed Monom. Polym., 11, 371.
- [64] **Sen, S., and Cayli, G.**, 2010: Synthesis of Bio-Based Polymeric Nanocomposites from Acrylated Epoxidized Soybean Oil and Montmorillonite Clay in the Presence of a Bio-Based Intercalant, *Polymer International*, 59, 1122-1129.
- [65] **Albayrak, O., Sen, S., Cayli, G., and Ortac, B.**, 2013: ‘‘Bio-Based Polymer Nanocomposites Based on Layered Silicates Having A Reactive and Renewable Intercalant’’ *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.39391.
- [66] **Koo, C. M., Ham, H. T., Choi, M. K., Kim, S. O. and Chung, I.**, 2003: *J. Polymer*,44,681.
- [67] **Leszczynska, A., Njuguna, J., Pielichowski K., and Banerjee, J.K.**, 2007: *Thermochimica Acta*, 453, 75.
- [68] **Kim, H. G., Oh, D. H., Lee, H. B., and Min, K. E.**, 2004: *J Appl Polym Sci*, 92, 238.
- [69] **Noh, M. W., and Lee, D. C.**, 1999: Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposites by emulsion polymerization, *Polymer Bulletin*, 42, 619-626.
- [70] **Sen, S., Memesa, M., Nugay, N., and Nugay, T.**, 2006: Synthesis of Effective Poly(4-vinylpyridine) Nanocomposites: In-situ Polymerization from Edges/Surfaces and Interlayer Galleries of Clay, *Polymer International*, 55, 216-221.
- [71] **Paris, R., De la Fuente, J. L.**, 2007: *React. Funct. Polym.*,67,264.
- [72] **Venkatesh, R., Vergouwen, F., Klumperman, B. J.**, 2004: *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 42,3271.
- [73] **Landry, C. J. T., Coltrain, B. K., and Landry, M. R.**, 1993: *Macromolecules*, 26, 3702. [1] **Abrahart, R. J., and See, L.**, 1998: Neural Network vs. ARMA Modelling: Constructing Benchmark Case Studies of River Flow Prediction. In *GeoComputation '98. Proceedings of the Third International Conference on GeoComputation*, University of Bristol, United Kingdom, 17–19 September (CD-ROM).

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Özlem ALBAYRAK
Doğum Yeri ve Tarihi: Bulgaristan / 23.01.1985
Adres: Demirtaş Beldesi Sakarya Mahallesi 34.Cadde No:26
Osmangazi / BURSA
E-Posta: ozlemal85@hotmail.com
Lisans: Uludağ Üniversitesi (2004-2008)
Yüksek Lisans: Osmangazi Üniversitesi (2009-2010)
Yalova Üniversitesi (2010-2013)
Mesleki Deneyim ve Ödüller:
Bursa Ermetal Şirketler Grubu, Proje Lideri
(Mart.2011-devam etmekteyim)

Yayın ve Patent Listesi:

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Albayrak, O., Sen, S., Caylı, G., and Ortac, B., 2013: "Bio-Based Polymer Nanocomposites Based on Layered Silicates Having A Reactive and Renewable Intercalant" Journal of Applied Polymer Science, DOI: 10.1002/app.39391.