

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI POLİMETAKRİLAT TÜREVİ/KİL NANOKOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Ruhan Benlikaya

Balıkesir, Mart-2009

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI POLİMETAKRİLAT TÜREVİ/KİL NANOKOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Ruhan BENLİKAYA

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mahir ALKAN

Sınav Tarihi: 27.03.2009

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Mahir ALKAN (Danışman-BAÜ)

Prof. Dr. İsmet KAYA (ÇOMÜ)

Doç. Dr. Mehmet DOĞAN (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Taner TANRISEVER (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Fatih DOĞAN (ÇOMÜ)

Balıkesir, Mart-2009

‘‘Bu alışma TÜBİTAK tarafından TBAG-HD/186-106T453 ve Balıkesir Üniversitesi Rektrlg Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP 2006/01 Kodlu Projeler ile desteklenmiştir.Teşekkür ederiz.’’

ÖZET

BAZI POLİMETAKRİLAT TÜREVİ-KİL NANOKOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Ruhan Benlikaya
Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı

(Doktora Tezi / Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mahir ALKAN)

Balıkesir, 2009

Sepiyolit ve kaolinitin polialkil metakrilatlarla (PaMA) nanokompozitleri çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlandı. Nanokompozit örneklerini hazırlamada matriks olarak poli(metil metakrilat) (PMMA), poli(etil metakrilat) (PEMA), poli(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA), poli(bütül metakrilat) (PBMA), poli(benzil metakrilat) (PBzMA), poli(sikloheksil metakrilat) (PCHMA) ve poli(isobornil metakrilat) (PIBOMA) polimerleri seçildi. Elde edilen nanokompozitler X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR), termogravimetre (TG), diferansiyel termogravimetre (DTG) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri ile karakterize edildi. Seçilen bazı nanokompozit örneklerinin yapıları geçirimsiz elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Hazırlanan nanokompozit örneklerinin termal özellikleri üzerine çözücü ve kil morfolojisi, modifikasyonu ve yüzdesinin etkileri incelendi.

SEM görüntülerinde nanokompozit sisteminde homojen bir sistemin oluştuğu doğrulanırken, TEM görüntülerinde sepiyolit-PaMA nanokompozitleri için sepiyolit lif demetlerinin polimerde nanometre boyutunda dağıldığı, kaolinit-PaMA nanokompozitleri için kil tabakalarının polimerde aralanmış ve dağılmış yapıda bulunduğu görüldü. Bu sonuçların genelde XRD desenlerinden elde edilen verilerle uyum içinde olduğu belirlendi.

Sepiyolit-PaMA ve kaolinit-PaMA nanokompozitlerinin çoğu için TG ve DSC eğrilerinde, termal kararlılık ve camsı geçiş sıcaklığında artış meydana geldiği gözlemlendi. Kil yüzdesi ile bu artışlar arasında nanokompozitlerin tümü için anlamlı bir ilişki bulunamadı. Kaolinit modifikasyonlarının nanokompozitlerin termal özelliklerinde önemli değişiklikler meydana getirirken, sepiyolit 3-APTS ile modifikasyonunun PBMA ve PBzMA polimerleri dışında anlamlı bir farklılık oluşturmadığı görüldü. DTG eğrileri, polimerlerin çoğunun termal bozunma mekanizmalarında, sepiyolit ve kaolinit varlığında bazı değişiklikler meydana geldiğini gösterdi. Çözücü ortamı, kil morfolojisi ve kil modifikasyonunun, PaMA nanokompozitlerinin çoğunun termal kararlılığı, camsı geçiş sıcaklığı ve bozunma mekanizması üzerine etkisinin olduğu bulundu.

Anahtar kelimeler: Nanokompozit/ Polimer/Polialkil metakrilatlar /sepiyolit/ kaolinit/kil

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SOME POLYMETHACRYLATE DERIVATIVE-CLAY NANOCOMPOSITES

Ruhan Benlikaya
Balikesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(Ph. D. Thesis / Supervisor : Prof. Dr. Mahir ALKAN)

Balikesir-Turkey, 2009

Polyalkylmethacrylates' (PaMA) nanocomposites with sepiolite and kaolinite were prepared using the solvent casting method. Poly(methyl methacrylate) (PMMA), poly(ethyl methacrylate) (PEMA), poly(2-hydroxyethylmethacrylate) (PHEMA), poly(butyl methacrylate) (PBMA), poly(benzyl methacrylate) (PBzMA), poly(cyclohexyl methacrylate) (PCHMA) and poly(isobornyl methacrylate) (PIBOMA) were selected as matrix to prepare the nanocomposites. The obtained nanocomposites were characterized by the measurements of X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG) and differential scanning calorimetry (DSC). Transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) analysis were performed on some selected nanocomposite samples. The effects of solvent medium, morphology, modification and loading percent of clay on the thermal properties of the nanocomposites were examined.

It was concluded from TEM micrographs of the nanocomposites that the fiber bundles of sepiolite dispersed at nano scale and kaolinite layers exfoliated and intercalated in PaMAs, as confirmed by the existence of homogenous system in their SEM micrographs. These results regarding SEM and TEM micrographs were usually in agreement with the data obtained from XRD patterns.

The increase in the thermal stability and glass transition temperature was observed for most of sepiolite-PaMA and kaolinite-PaMA nanocomposites in their TG and DSC curves. No relationship between the increase and loading percent of clay was found for all nanocomposite samples. While modification of sepiolite with 3-APTS had a slight influence on the thermal properties of the nanocomposites except PBMA and PBzMA, kaolinite modifications caused significant differences for most of the nanocomposites. The DTG curves revealed that some changes occurred in the thermal degradation mechanism of most of the polymers in existence of sepiolite and kaolinite. It was found that morphology of clay, modification of clay and solvent medium had effect on thermal stabilities, glass transition temperatures and degradation mechanisms of the most of the PaMAs nanocomposites.

Key words: Nanocomposites/polymer/ poly(alkyl methacrylate)s / sepiolite/ kaolinite/ clay

İÇİNDEKİLER

ÖZET, Anahtar Sözcükler	iii
ABSTRACT, Keywords	iv
İÇİNDEKİLER	v
SEMBOL LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xii
TABLO LİSTESİ	xviii
ÖNSÖZ	xx
1. GİRİŞ	1
1.1 Nanokompozitte ana bileşenler.....	2
1.1.1 Dolgu Maddeleri.....	2
1.1.1.1 Lifli Nanodolgular.....	2
1.1.1.2 Tabakalı nanodolgular.....	3
1.1.1.3 Nanoparçacık dolgular.....	4
1.1.2 Polimer matriksler.....	6
1.2 Polimer-kil nanokompozitleri.....	6
1.2.1 Kil mineralleri.....	7
1.2.1.1 T: O yapısındaki killer ve kaolinit.....	7
1.2.1.2 T:O:T yapısındaki killer.....	8
1.2.1.3 Sepiyolit ve paligorskit.....	10
1.2.2 Polimerler:.....	11
1.2.3 Polimer-kil nanokompozit türleri.....	12
1.2.4 Nanokompozit hazırlamada kullanılan yöntemler.....	13
1.2.4.1 Yerinde polimerizasyon.....	14
1.2.4.2 Erimiş polimerle karıştırma.....	15
1.2.4.3 Çözelti ortamında etkileştirme.....	15
1.2.4.3.1 Uygun çözücünün belirlenmesi.....	17
1.3 Sepiyolit ve kaolinit ile yapılmış nanokompozit çalışmaları.....	19
1.3.1 Sepiyolit ile ilgili yapılmış nanokompozit çalışmaları.....	19
1.3.2 Kaolinit ile ilgili yapılmış nanokompozit çalışmaları.....	20
1.3.3 Polialkil metakrilatlarla yapılan nanokompozit çalışmaları.....	21
1.3.3.1 Poli (metil metakrilat) (PMMA).....	22
1.3.3.2 Poli (etil metakrilat) (PEMA).....	22
1.3.3.3 Poli (2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA).....	23
1.3.3.4 Poli (bütil metakrilat) (PBMA).....	23
1.4 Çalışmanın amacı.....	24
2. ARAÇ VE YÖNTEM	25
2.1 Kil minerallerinin temini ve karakterizasyonu.....	25
2.2 Kullanılan polimerler ve çözücüler.....	25

2.3	Kil minerallerinin modifikasyonu	27
2.3.1	Sepiyolit'in modifikasyonu.....	28
2.3.2	Kaolinit'in modifikasyonu.....	28
2.4	Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanması	29
2.5	Nanokompozit karakterizasyonu.....	30
3.	BULGULAR ve TARTIŞMA	32
3.1	Kil modifikasyonu ile ilgili elde edilen sonuçlar	32
3.2	Sepiyolit'in modifikasyonu.....	32
3.2.1	FTIR spektrumları	32
3.2.2	X-ışını difraksiyon desenleri	33
3.3	Kaolinit'in modifikasyonu	34
3.3.1	FTIR spektrumları	34
3.3.1.1	Kaolinit-NMF.....	35
3.3.1.2	Kaolinit-DMSO.....	36
3.3.1.3	Kaolinit-GA.....	37
3.3.1.4	Kaolinit-silan.....	38
3.3.1.5	Kaolinit-amin	39
3.3.2	XRD desenlerine ait sonuçlar	40
3.3.2.1	Kaolinit-NMF.....	41
3.3.2.2	Kaolinit-DMSO.....	42
3.3.2.3	Kaolinit-GA.....	43
3.3.2.4	Kaolinit-silan.....	43
3.3.2.5	Kaolinit-amin	45
3.4	Nanokompozitlerin karakterizasyonu.....	46
3.4.1	FTIR ölçümleri	46
3.4.1.1	Sepiyolit/modifiye sepiyolit-PaMA nanokompozitleri	46
3.4.1.1.1	PMMA.....	46
3.4.1.1.2	PEMA.....	47
3.4.1.1.3	PHEMA	48
3.4.1.1.4	PBMA	49
3.4.1.1.5	PCHMA.....	50
3.4.1.1.6	PIBOMA	51
3.4.1.1.7	PBzMA.....	52
3.4.1.2	Kaolinit-PaMA nanokompozitleri.....	53
3.4.1.2.1	PMMA.....	53
3.4.1.2.2	PEMA.....	55
3.4.1.2.3	PHEMA.....	56
3.4.1.2.4	PBMA	57
3.4.1.2.5	PCHMA.....	58
3.4.1.2.6	PIBOMA	59
3.4.1.2.7	PBzMA.....	60
3.4.2	X-ışınları difraksiyon desenleri	62
3.4.2.1	Sepiyolit/modifiye sepiyolit-PaMA nanokompozitleri	62
3.4.2.1.1	PMMA.....	62
3.4.2.1.2	PEMA.....	64
3.4.2.1.3	PHEMA.....	64

3.4.2.1.4	PBMA	67
3.4.2.1.5	PCHMA.....	67
3.4.2.1.6	PIBOMA	70
3.4.2.1.7	PBzMA.....	70
3.4.2.2	Kaolinit-PaMA nanokompozitleri.....	73
3.4.2.2.1	PMMA.....	73
3.4.2.2.2	PEMA.....	73
3.4.2.2.3	HEMA.....	74
3.4.2.2.4	PBMA	75
3.4.2.2.5	PCHMA.....	77
3.4.2.2.6	PIBOMA	78
3.4.2.2.7	PBzMA.....	79
3.4.3	TG/DTG ölçümleri	80
3.4.3.1	PaMA'ların termal bozunması	80
3.4.3.2	Sepiyolit/modifiye sepiyolit-PaMA nanokompozitleri	82
3.4.3.2.1	PMMA.....	82
3.4.3.2.2	PEMA.....	86
3.4.3.2.3	HEMA.....	90
3.4.3.2.4	PBMA	93
3.4.3.2.5	PCHMA.....	97
3.4.3.2.6	PIBOMA	100
3.4.3.2.7	PBzMA.....	105
3.4.3.3	Kaolinit-PaMA nanokompozitleri.....	112
3.4.3.3.1	PMMA.....	112
3.4.3.3.2	PEMA.....	114
3.4.3.3.3	HEMA.....	117
3.4.3.3.4	PBMA	120
3.4.3.3.5	PCHMA.....	122
3.4.3.3.6	PIBOMA	125
3.4.3.3.7	PBzMA.....	127
3.4.4	DSC ölçümleri	130
3.4.4.1	Sepiyolit/modifiye sepiyolit-PaMA nanokompozitleri	130
3.4.4.1.1	PMMA.....	130
3.4.4.1.2	PEMA.....	132
3.4.4.1.3	HEMA.....	133
3.4.4.1.4	PBMA	134
3.4.4.1.5	PCHMA.....	135
3.4.4.1.6	PIBOMA	137
3.4.4.1.7	PBzMA.....	138
3.4.4.2	Kaolinit-PaMA nanokompozitleri.....	139
3.4.4.2.1	PMMA.....	139
3.4.4.2.2	PEMA.....	141
3.4.4.2.3	HEMA.....	142
3.4.4.2.4	PBMA	144
3.4.4.2.5	PCHMA.....	145
3.4.4.2.6	PIBOMA	146

3.4.4.2.7	PBzMA.....	147
3.4.4.3	SEM görüntüleri.....	149
3.4.4.3.1	Sepiyolit ve Sep/modsep-PaMA nanokompozitleri.....	149
3.4.4.3.2	Kaolinit ve Kaolinit-PaMA nanokompozitleri.....	151
3.4.4.4	TEM görüntüleri.....	154
3.4.4.4.1	Sepiyolit-PaMA nanokompozitleri.....	154
3.4.4.4.2	Kaolinit-PaMA nanokompozitleri.....	156
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ	158
4.1	Killerin modifikasyonu.....	158
4.2	Sepiyolit-PaMA türevi nanokompozitleri.....	158
4.3	Kaolinit-PaMA türevi nanokompozitleri.....	163
4.4	Kil morfolojilerindeki farklılığın nanokompozitlerin özelliklerine etkisi.....	167
4.5	Poli(alkil metakrilat) türevi polimerlerin fonksiyonel gruplarındaki.... farklılıkların nanokompozitlerin termal özelliklerine etkisi.....	169
4.6	Sonuçların genel olarak değerlendirilmesi.....	172
KAYNAKLAR		174

SEMBOL LİSTESİ

Sembol Adı	Tanımı
Sep:	Sepiyolit
Modsep:	Modifiye sepiyolit
3-APTS:	3-aminopropiltrioksisilan
PaMA:	Polialkil metakrilat
SepPaMA:	Sepiyolit içeren PaMA örneği
KaoPaMa:	Kaolinit içeren PaMA örneği
NMF:	N-metil formamid
KaoNMF:	Kaolinit-N-metil formamid ara bileşiği
DMSO:	Dimetil sülfoksid
KaoDMSO:	Kaolinit-dimetil sülfoksid ara bileşiği
GA:	Glutamik asit
KaoGA:	Kaolinit-glutamik asit ara bileşiği
3-TMPM:	3-(trimetoksisilil)propilmetakrilat
Kaosilan:	Kaolinit-3-(trimetoksisilil)propilmetakrilat ara bileşiği
ODA:	Oktadesil amin
Kaoamin:	Kaolinit-oktadesilamin ara bileşiği
PMMA:	Poli(metil metakrilat)
PEMA:	Poli(etil metakrilat)
PHEMA:	Poli(2-hidroksietil metakrilat)
PBMA:	Poli(bütil metakrilat)
PIBOMA:	Poli(isobornil metakrilat)
PBzMA:	Poli(benzil metakrilat)
PCHMA:	Poli(siklohekzil metakrilat)
DKM:	Diklor metan
THF:	Tetrahidrofur
EtOH:	Etanol

Sembol Adı	Tanımı
DEE:	Dietil eter
MeOH:	Metanol
XRF:	X-ışınları floresans spektroskopisi
FTIR:	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrofotometresi
TG:	Termogravimetre
DTG:	Diferansiyel termogravimetre
DSC:	Diferansiyel taramalı kalorimetre
XRD:	X ışınları kırınımı
JCPDS:	Joint committee on powder diffraction standarts
TEM:	Geçirimli elektron mikroskobu
SEM:	Taramalı elektron mikroskobu
SEM-EDX:	Taramalı elektron mikroskobu ile enerji dağıtımli X-ışını mikro-analizi
T _n :	% n kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık
Tg:	Camsı geçiş sıcaklığı
δ:	Çözünürlük parametresi
δ _D :	Çözünürlük parametresine dispersiyon kuvvetlerinin katkısı
δ _p :	Çözünürlük parametresine dipol-dipol etkileşimlerinin katkısı
δ _H :	Çözünürlük parametresine H-bağı etkileşiminin katkısı
PMAA:	Poli(metakrilik asit)
PMAN:	Poli(metakrilik anhidrit)
PaMA _t :	t sıcaklığına kadar ısıtılmış PaMA örneği
EvOH:	Etilen vinilalkol
PBA:	Polibütül akrilat
PEG:	Polietilen glikol
PEO:	Polietilen oksit
PCL:	Poli(ε-kaprolakton)
PLA:	Polilaktik asit
PVP:	Poli(vinil prolidon)
Bis-GMA:	2,2-bis[4-(3-metakriloksi-2-hidroksipropoksi) fenil] propan
TEGDMA:	Trietilenglikoldimetakrilat
MMT:	Montmorillonit

Sembol Adı	Tanımı
HDA:	Hekzadesilamin
DBS:	Dibenziliden sorbitol
M_w :	Kütlece-ortalama mol kütlesi
M_v :	Viskozite-ortalama mol kütlesi
PDI:	Mol kütlesi dağılım indeksi
POSS:	Polihedral oligomerik silseskuioksan
PVA:	Polivinil alkol
KEY:	Kohezif enerji yoğunluğu
SBR:	Stiren bütadien kauçuğu
N6:	Naylon-6

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1.1 T:O killerinin yapısı.....	8
Şekil 1.2 T:O:T killerinin yapısı	9
Şekil 1.3 Sepiyolitün tünel ve kanallarını gösteren yapısal model	11
Şekil 1.4 Polimer-kil nanokompozit türleri.....	12
Şekil 1.5 Yerinde polimerizasyon yöntemi.....	14
Şekil 1.6 Erimiş polimerle karıştırma yöntemi	15
Şekil 1.7 Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi.....	16
Şekil 1.8 Çalışmada kullanılan PaMA türevleri.....	21
Şekil 3.1 Sepiyolit ve modifiye sepiyolitün FTIR spektrumları	33
Şekil 3.2 Sepiyolitün 3-APTS ile modifikasyonunun şematik gösterimi	33
Şekil 3.3 Sepiyolit ve modifiye sepiyolitün X-ışını difraksiyon desenleri	34
Şekil 3.4 Kaolinitün FTIR spektrumu.....	35
Şekil 3.5 Kaolinit-NMF ara bileşiğinin FTIR spektrumu	36
Şekil 3.6 Kaolinit-DMSO ara bileşiğinin FTIR spektrumu	37
Şekil 3.7 Kaolinit-GA ara bileşiğinin FTIR spektrumu	38
Şekil 3.8 Kaolinit-silan ara bileşiğinin FTIR spektrumu	39
Şekil 3.9 Kaolinit-amin bileşiğinin FTIR spektrumu.....	40
Şekil 3.10 Kaolinitün X-ışını difraksiyon deseni.....	41
Şekil 3.11 Kaolinit-NMF ara bileşiğinin X-ışını difraksiyon deseni	42
Şekil 3.12 Kaolinit-DMSO ara bileşiğinin X-ışını difraksiyon deseni	43

Şekil 3.13 Kaolinit-GA ara bileşiğinin X-ışını difraksiyon deseni	44
Şekil 3.14 Kaolinit-silan ara bileşiğinin X-ışını difraksiyon deseni	44
Şekil 3.15 Kaolinit-amin ara bileşiğinin X-ışını difraksiyon deseni	45
Şekil 3.16 Sep/modsep-PMMA nanokompozitlerinin FTIR spektrumları	47
Şekil 3.17 Sep/modsep-PEMA nanokompozitleri için FTIR spektrumları	48
Şekil 3.18 Sep/modsep-PHEMA nanokompozitleri için FTIR spektrumları.....	49
Şekil 3.19: Sep/modsep-PBMA nanokompozitleri için FTIR spektrumları	50
Şekil 3.20 Sep/modsep-PCHMA nanokompozitleri için FTIR spektrumları	51
Şekil 3.21 Sep/modsep-PIBOMA nanokompozitleri için FTIR spektrumları	52
Şekil 3.22 Sep/modsep-PBzMA nanokompozitleri için FTIR spektrumları.....	53
Şekil 3.23 FTIR spektrumları a) PMMA, b) KaoNMF-PMMA-Aseton, c) KaoNMF-PMMA-THF, d) KaoDMSO-PMMA-Aseton, e) KaoDMSO-PMMA-THF, f) KaoGA-PMMA-Aseton, g) KaoGA-PMMA-THF, h) Kaosilan-PMMA-Aseton, i) Kaosilan-PMMA-THF j) Kaoamin-PMMA-DKM, k) Kaoamin-PMMA-THF	54
Şekil 3.24 FTIR spektrumları a) PEMA b) KaoNMF-PEMA-DEE:EtOH, c) KaoDMSO-PEMA-DEE:EtOH, d) KaoGA-PEMA DEE:EtOH e) KaoGA-PEMA-THF, f) Kaosilan-PEMA-THF, g) Kaoamin-PEMA-DEE:EtOH, h) Kaoamin-PEMA-THF	55
Şekil 3.25 FTIR spektrumları a) PHEMA b) KaoNMF-PHEMA-EtOH, c) KaoDMSO-PHEMA-EtOH, d) KaoGA-PHEMA-EtOH, e) Kaosilan-PHEMA-EtOH, f) Kaoamin-PHEMA-EtOH, g) Kaoamin-PHEMA-THF:EtOH	56
Şekil 3.26 FTIR spektrumları a) PBMA, b) KaoNMF-PBMA-DKM, c) KaoNMF-PBMA-THF, d) KaoDMSO-PBMA-THF, e) KaoGA-PBMA-THF, f) Kaosilan-PBMA-THF, g) Kaoamin-PBMA-DKM, h) Kaoamin-PBMA-THF	58
Şekil 3.27 FTIR spektrumları a) PCHMA, b) KaoNMF-PCHMA-DKM, c) KaoNMF-PCHMA-THF d) KaoDMSO-PCHMA-THF, e) KaoGA-PCHMA-DKM, f) Kaosilan-PCHMA-THF, g) Kaoamin-PCHMA-DKM, h) Kaoamin-PCHMA-THF	59
Şekil 3.28 FTIR spektrumları a) PIBOMA, b) KaoNMF-PIBOMA-DKM, c) KaoNMF-PIBOMA-THF, d) KaoDMSO-PIBOMA-THF, e) KaoGA-PIBOMA-THF, f) Kaosilan-PIBOMA-THF, g) Kaoamin-PIBOMA-DKM, h) Kaoamin-PIBOMA-THF	60
Şekil 3.29 FTIR spektrumları a) PBzMA, b) KaoNMF-PBzMA-THF, c) KaoNMF-PBzMA-Aseton, d) KaoDMSO-PBzMA-DKM, e) KaoDMSO-PBzMA-Aseton f) KaoGAPBzMA-DKM g) KaoGA-PBzMA-Aseton, h) Kaosilan-PBzMA-THF, i) Kaosilan-PBzMA-Aseton j) Kaoamin-PBzMA-DKM, k) Kaoamin-PBzMA-THF.....	61
Şekil 3.30 Sep/modsep-PMMA nanokompozitleri için XRD desenleri a) Aseton b) THF	63

Şekil 3.31 Sep/modsep-PEMA nanokompozitleri için XRD desenleri a) DEE:EtOH b) THF ...	65
Şekil 3.32 Sep/modsep-PHEMA nanokompozitleri için XRD desenleri a) EtOH b)THF:EtOH	66
Şekil 3.33 Sep/modsep-PBMA nanokompozitleri için XRD desenleri a) DKM b) THF	68
Şekil 3.34 Sep/modsep-PCHMA nanokompozitleri için XRD desenleri a) DKM b) THF	69
Şekil 3.35 Sep/modsep-PIBOMA nanokompozitleri için XRD desenleri a) DKM b) THF	71
Şekil 3.36 Sep/modsep-PBzMA nanokompozitleri için XRD desenleri a) DKM b) THF	72
Şekil 3.37 Kaolinit-PMMA nanokompozitlerinin XRD desenleri.....	74
Şekil 3.38 Kaolinit-PEMA nanokompozitlerinin XRD desenleri.....	75
Şekil 3.39 Kaolinit-PHEMA nanokompozitlerinin XRD desenleri	76
Şekil 3.40 Kaolinit-PBMA nanokompozitlerinin XRD desenleri.....	77
Şekil 3.41 Kaolinit-PCHMA nanokompozitlerinin XRD desenleri.....	78
Şekil 3.42 Kaolinit-PIBOMA nanokompozitlerinin XRD desenleri	79
Şekil 3.43 Kaolinit-PBzMA nanokompozitlerinin XRD desenleri.....	80
Şekil 3.44 Sep/modsep-PMMA (Aseton) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri.....	84
Şekil 3.45 Sep/modsep-PMMA (THF) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri.....	85
Şekil 3.46 Sep/modsep-PMMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları.....	86
Şekil 3.47 Sep/modsep-PEMA (DEE:EtOH) nanokompozitlerinin a) TG b) DTG eğrileri	87
Şekil 3.48 Sep/modsep-PEMA (THF) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri.....	88
Şekil 3.49 Sep/modsep-PEMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları.....	89
Şekil 3.50 Sep/modsep-PHEMA (EtOH) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri	91
Şekil 3.51 Sep/modsep-PHEMA(THF:EtOH) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri..	92
Şekil 3.52 Sep/modsep-PHEMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları.....	93
Şekil 3.53 Sep /modsep -PBMA (DKM) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri.....	94
Şekil 3.54 Sep/modsep -PBMA (THF) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri.....	95
Şekil 3.55 Sep/modsep-PBMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları	96
Şekil 3.56 Sep/modsep-PCHMA (DKM) nanokompozitlerinin TG (a) ve DTG (b) eğrileri	98

Şekil 3.57 Sep/modsep -PCHMA (THF) nanokompozitlerinin TG (a) ve DTG (b) eğrileri	99
Şekil 3.58 Sep/modsep-PCHMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları.....	100
Şekil 3.59 PIBOMA'ın termal bozunması.....	101
Şekil 3.60 Sep/modsep-PIBOMA (DKM) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri.....	102
Şekil 3.61 Sep/modsep -PIBOMA (THF) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri	103
Şekil 3.62 Sep/modsep-PIBOMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları	104
Şekil 3.63 Sep/modsep-PBzMA (DKM) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri	106
Şekil 3.64 Sep/modsep-PBzMA (THF) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri.....	107
Şekil 3.65 Sep/modsep-PBzMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları.....	108
Şekil 3.66 Isıtılmış PEMA, PHEMA ve nanokompozitlerinin FTIR spektrumları	110
Şekil 3.67 Isıtılmış PIBOMA, PCHMA ve nanokompozitlerinin FTIR spektrumları.....	111
Şekil 3.68 Isıtılmış PBzMA ve nanokompozitlerinin FTIR spektrumları	111
Şekil 3.69 Kaolinit-PMMA nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri	113
Şekil 3.70 Kaolinit-PMMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları	114
Şekil 3.71 Kaolinit-PEMA nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri	115
Şekil 3.72 Kaolinit-PEMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları	117
Şekil 3.73 Kaolinit PHEMA nanokompozitleri için a) TG b) DTG eğrileri.....	118
Şekil 3.74 Kaolinit-PHEMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları	119
Şekil 3.75 Kaolinit -PBMA nanokompozitleri için a) TG b) DTG eğrileri	121
Şekil 3.76 Kaolinit -PBMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları.....	122
Şekil 3.77 Kaolinit -PCHMA nanokompozitleri için a) TG b) DTG eğrileri	123
Şekil 3.78 Kaolinit-PCHMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları	124
Şekil 3.79 Kaolinit -PIBOMA nanokompozitleri için a) TG b) DTG eğrileri.....	126
Şekil 3.80 Kaolinit-PIBOMA nanokompozitleri için kütle kaybı sıcaklıkları.....	127
Şekil 3.81 Kaolinit -PBzMA nanokompozitleri için a) TG b) DTG eğrileri	128
Şekil 3.82: Kaolinit-PBzMA nanokompozitleri için kütle kaybı sıcaklıkları	130

Şekil 3.83 Sep/modsep-PMMA nanokompozitlerinin DSC termogramları.....	131
Şekil 3.84 Sep/modsep-PEMA nanokompozitlerinin DSC termogramları.....	132
Şekil 3.85 Sep/modsep-PHEMA nanokompozitlerinin DSC termogramları.....	134
Şekil 3.86 Sep/modsep-PBMA nanokompozitlerinin DSC termogramları	135
Şekil 3.87 Sep/modsep-PCHMA nanokompozitlerinin DSC termogramları.....	136
Şekil 3.88 Sep/modsep-PIBOMA nanokompozitlerinin DSC termogramları	137
Şekil 3.89 Sep/modsep-PBzMA nanokompozitlerinin DSC termogramları.....	139
Şekil 3.90:Kaolinit-PMMA nanokompozitlerinin DSC termogramları a)THF b) Diğer çözücüler	140
Şekil 3.91: Kaolinit-PEMA nanokompozitlerinin DSC termogramları	142
Şekil 3.92 Kaolinit-PHEMA nanokompozitlerinin DSC termogramları	143
Şekil 3.93 Kaolinit-PBMA nanokompozitlerinin DSC termogramları	144
Şekil 3.94 Kaolinit-PCHMA nanokompozitlerinin DSC termogramları	146
Şekil 3.95 Kaolinit-PIBOMA nanokompozitlerinin DSC termogramları.....	147
Şekil 3.96 Kaolinit-PBzMA nanokompozitlerinin DSC termogramları	148
Şekil 3.97 Çalışmada kullanılan sepiyolit için elde edilen SEM mikrogafikleri ve SEM-EDX sonuçları.....	149
Şekil 3.98 Sepiyolit ve SepPEMA%2.5 için elde edilen SEM mikrogafikleri	150
Şekil 3.99 Modifiye sepiyolit içeren PBMA ve PIBOMA nanokompozitleri için elde edilen SEM mikrogafikleri	151
Şekil 3.100 Kaolinit ve Kaoamin için elde edilen SEM mikrogafikleri	152
Şekil 3.101 Kaolinit-PaMA nanokompozitlerinin SEM mikrogafiklerinden örnekler a) KaoNMF-PEMA, b) KaoNMF-PHEMA, c) KaoGA-PEMA, d) Kaoamin-PMMA, e) Kaoamin-PEMA, f) Kaoamin- PIBOMA g) Kaoamin-PBMA h) Kaoamin-PCHMA	153
Şekil 3.102 a) Sepiyolit ve b) modifiye sepiyolit için elde edilenTEM mikrogafikleri	154
Şekil 3.103 Sep-PaMA nanokompozitleri için TEM mikrogafikleri a) SepPHEMA b) ModsepPHEMA c)SepPEMA d) SepPCHMA e) SepPIBOMA f)SepPBzMA.....	155
Şekil 3.104 Kaolinit-PaMA nanokompozitleri için elde edilen TEM mikrogafikleri Kaoamin-PEMA (a-b), Kaoamin PHEMA (c), Kaoamin-PBMA (d-e), Kaoamin-PCHMA (f), Kaoamin-PIBOMA (g, h)	157

Şekil 4.1 Sepiyolit ile PaMA'lar arasındaki etkileşimler	159
Şekil 4.2 Düz zincirli polialkil metakrilatların yapısı	170
Şekil 4.3 Halkalı polialkil metakrilatların yapısı	171

TABLO LİSTESİ

Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1.1 Nanoboyuttaki dolgu maddelerin polimerlere kazandırabilecekleri özellikler ve uygulama alanlarından örnekler.....	5
Tablo 2.1 Sepiyolit ve kaolinitin kimyasal bileşimi.....	25
Tablo 2.2 Çözücü ve polimerlerin çözünürlük parametreleri	26
Tablo 2.3 Kil modifikasyonunda kullanılan kimyasallar ve yapıları.....	27
Tablo 2.4 Dolgu maddeleri ve polimerlere göre kullanılan çözücüler.....	30
Tablo 3.1 PaMA'larla ilgili karakteristik pikler.....	46
Tablo 3.2 PMMA ve sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları.....	83
Tablo 3.3 PEMA ve sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları.....	89
Tablo 3.4 PHEMA ve sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları.....	90
Tablo 3.5 PBMA ve sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları.....	96
Tablo 3.6 PCHMA ve sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları.....	97
Tablo 3.7 PIBOMA ve sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları.....	101
Tablo 3.8 PBzMA ve sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları.....	105
Tablo 3.9 Kaolinit-PMMA nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları	112
Tablo 3.10 Kaolinit-PEMA nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları.....	116
Tablo 3.11 Kaolinit-PHEMA nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları.....	119

Tablo 3.12 Kaolinit-PBMA nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları	120
Tablo 3.13 Kaolinit-PCHMA nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları	124
Tablo 3.14 Kaolinit-PIBOMA nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları	125
Tablo 3.15 Kaolinit-PBzMA nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları.....	129
Tablo 3.16 Sep/modsep-PMMA nanokompozitleri için Tg sıcaklıkları	131
Tablo 3.17 Sep/modsep-PEMA nanokompozitleri için Tg sıcaklıkları	133
Tablo 3.18 Sep/modsep-PHEMA nanokompozitleri için Tg sıcaklıkları	133
Tablo 3.19 Sep/modsep-PBMA nanokompozitleri için Tg sıcaklıkları.....	135
Tablo 3.20 Sep/modsep-PCHMA nanokompozitleri için Tg sıcaklıkları	136
Tablo 3.21 Sep/modsep-PIBOMA nanokompozitleri için Tg sıcaklıkları.....	138
Tablo 3.22 Sep/modsep-PBzMA nanokompozitleri için Tg sıcaklıkları	138
Tablo 3.23 Kaolinit-PMMA nanokompozitlerinin Tg sıcaklıkları	141
Tablo 3.24 Kaolinit-PEMA nanokompozitlerinin Tg sıcaklıkları	142
Tablo 3.25 Kaolinit-PHEMA nanokompozitlerinin Tg sıcaklıkları	143
Tablo 3.26 Kaolinit-PBMA nanokompozitlerinin Tg sıcaklıkları	145
Tablo 3.27 Kaolinit-PCHMA nanokompozitlerinin Tg sıcaklıkları	145
Tablo 3.28 Kaolinit-PIBOMA nanokompozitlerinin Tg sıcaklıkları.....	147
Tablo 3.29 Kaolinit-PBzMA nanokompozitlerinin Tg sıcaklıkları	148

ÖNSÖZ

Uygulamalarını hayatımızda görmeye başladığımız ve malzeme biliminde geleceğe damgasını vuracak nanokompozitler konusunda çalışma fırsatı bulduğum için gerçekten çok mutluyum. Yeni bir konu olduğu için bazen çok sıkıntı çektim ama *rahmetli anneannemin dediği gibi sonu güzel olunca, çekilen zahmetler unutuluyormuş.*

Çalışmam sırasında her zaman cesaret veren danışmanım Sayın Prof. Dr. Mahir Alkan'a, tez jürimde bulunmasını büyük bir lütuf saydığım Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi'ndeki Sayın Prof. Dr. İsmet Kaya'ya, TG ölçümleri için Sayın Doç.Dr. Mehmet Doğan'a, SEM analizlerine katkıları için Sayın Prof. Dr. Vural Bütün'e ve Nanospek firmasına, TEM analizlerinde yardımcı olan UNAM'a ve Sayın Orhan İpek'e, yardımına ihtiyaç duyduğum anlarda hep yanımda olan Necatibey Eğitim Fakülte'sindeki Sayın Yrd. Doç. Dr. Erol Asker'e, XRD ölçümlerinde yardımcı olan Fen-Edebiyat Fakültesi'ndeki Sayın Doç. Dr. Halil Güler'e, XRF analizleri için SET Çimento Fabrikası'na, Fen-Edebiyat Fakültesi'nde başım her sıkıştığında yanımda olan Mevlüt Almaçık abime, yine analizlerde yardımcı olan sevgili arkadaşlarım Dilek Şenol Bahçeci, Mehmet Yıldırım, Kürşat Osman Ay, Özgür Duygulu, Kemal Taştumur, ve İrfan Doğan'a, her zaman yanımda olan can dostum Özlem Karakoç'a, desteklerini benden esirgemeyen ve haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim *aileme* tüm kalbimle teşekkür ediyorum.

Çalışmamı maddi açıdan destekleyen ve bu sayede bana yeni ufuklar açan TÜBİTAK (Proje no: TBAG-HD/186-106T453) ve Balıkesir Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje no: 2006/01) sonsuz teşekkürler ediyorum.

Ruhan Benlikaya
Balıkesir, 2009

1. GİRİŞ

İnorganik ya da organik dolgu maddeleri kullanılarak polimerlerin güçlendirilmesi modern plastik üretiminde kullanılan bir yoldur. Polimerik nanokompozitler ya da daha kapsamlı ele alırsak polimer nanoyapılı malzemeler, geleneksel dolgulu polimerler ya da polimer karışımlarına radikal bir alternatif sunmaktadır [1]. Nanokompozitlerin yapılarını ve özelliklerini daha iyi anlayabilmek için nanodolgular ile mikro boyuttaki geleneksel dolgular arasındaki farklılıkların bilinmesi gerekmektedir. En belirgin farklılık dolgu maddelerinin boyutudur. Örneğin; çok küçük nanoparçacıklar ışığı önemli derecede saçılmaya uğratmazlar ve bu nedenle optik berraklığın korunduğu, farklı elektriksel ve mekaniksel özelliklere sahip nanokompozitlerin elde edilmesi mümkündür. Nanodolgu maddelerinin boyutu parçacıkların kendilerinin eşsiz özelliklere sahip olmasına da neden olur. Örneğin tek duvarlı karbon nanotüpler, kusurlardan uzak moleküllerdir ve 1TPa'a kadar yüksek modülüse ve 500GPa'a kadar dayanıklılığa sahiptirler. Parçacık özellikleri üzerine boyutun etkisine ek olarak, dolgu maddelerinin küçük boyutu nanokompozitlerde olağanüstü geniş ara yüzeyinin oluşmasına neden olur. 100 nm altındaki küresel parçacıklar için yüzey alanında etkileyici bir artış meydana gelmektedir [2]. Yine tabakalı silikatların polimerdeki dispersiyonlarında $700 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 'e yaklaşan ara yüzey meydana gelmektedir. Bu durum, bir yağmur damlası içindeki futbol sahası ile karşılaştırılabilir [1]. Ara yüzey, polimer ve dolgu maddesi arasındaki etkileşimin derecesini ve özellikleri kontrol ettiği için önem taşımaktadır.

Nanokompozit terimi, fazlardan birinin diğerinde nanometre düzeyinde (10^{-9} m) dağıldığı iki fazlı malzemeyi ifade etmektedir. Bu terim yaygın olarak malzeme biliminin seramik ve polimerler olmak üzere iki farklı alanında kullanılmaktadır [3]. Polimer nanokompozitler, genelde polimer matriks reçine ile en azından bir boyutta

(uzunluk, genişlik veya kalınlık) nanometre büyüklüğüne sahip katkı maddelerinin kombinasyonu olarak tanımlanır [4].

1.1 Nanokompozitte ana bileşenler

1.1.1 Dolgu Maddeleri

Polimerik nanokompozitler, en azından bir boyutu 1-100 nm aralığında olan dolgu maddelerinin organik polimer matriks içerisinde dağıldığı malzemelerdir [4]. Birçok şekil ve boyutta nanodolgu maddeleri bulunmaktadır. Nanodolgu maddeleri geometrilerine göre; parçacıklar (silika, metal ve diğer organik ve inorganik parçacıklar), tabakalı materyaller (grafit, tabakalı silikat ve diğer tabakalı mineraller) ve lifli materyaller (nanolifler ve nanotüpler) olmak üzere üç kategoriye ayrılmaktadır [5]. Nanolifler ve karbon nanotüpler lifli dolgu maddelerinin örneklerini oluştururken, karbon siyahı, silika nanoparçacığı, POSS (polihedral oligomerik silseskuioksan) nanoparçacık dolgu maddeleri olarak sınıflandırılabilirler. Dolgu maddesi nm kalınlığında, yüksek en/boy (30-1000) oranına sahip ve tabaka benzeri yapıda olduğunda tabakalı nanomalzemeler olarak sınıflandırılırlar [5, 6]. Kullanılan metotlar ve kazanılan özellikler dolgu maddelerinin geometrisine bağlı olduğu için, bu tür bir sınıflandırmanın polimer nanokompozitlerini tartışmada en etkili yol olduğu belirtilmektedir [2].

1.1.1.1 Lifli Nanodolgular

Nanolifler ve nanotüpler bu gruba girmektedir. Nanotüp deyince akla ilk olarak karbon nanotüp gelmektedir. Karbon nanotüp yapı olarak tüp şeklinde katlanmış grafitten oluşmaktadır ve 1 nm-10 nm aralığında yarı çapa ve santimetrelere kadar giden uzunluğa sahiptir. Yüksek modülüs ve elektrik/termal iletkenlik özellikleri nedeniyle çok dikkat çekmektedir [4].

Karbon nanolifler, geleneksel karbon lifler (5-10 μm) ve karbon nanotüpler (1-10 nm) arasında fiziksel özelliklerdeki boşluğu doldururlar. Yarıçapları 100-200 nm

aralığında değişirken, uzunlukları 100 µm'den birkaç santimetreye kadar olabilmektedir [4]. Buzlanmayı engelleyen motor, yanmayı geciktirici kaplamalar, katı roket motor enjektörleri, iletken uzay yapışkanları, termo-oksidatif dayanıklı yapılar gibi farklı uzay uygulamaları için Pyrograf-III karbon nanolif geliştirilmiştir [7].

Diğer nanotüpler: Yapı ve özellikler açısından karbon nanotüplere en yakın yapı hekzagonal B/N nanotüpleridir. BN'un modülüs ve dayanıklılığı karbon nanotüplere çok benzerdir. Daha iyi oksidasyon dayanıklılığına, bazı dielektrik uygulamaları için elektriği yalıtan doğaya sahip olmaları BN nanotüplerinin avantajlarını oluşturmaktadır. Karbon nanotüp kafesi belli düzeylerde B ve N ile modifiye edilebilir ve çok çeşitli BCN yapıları elde edilebilir. Azot da karbon nanotüp yapısına eklenebilir, fakat bu ekleme katlı nanotüp yapılarının oluşumuna neden olur. Nanotüplerin kafesinde doymamış azot atomunun bulunması, yapıyı daha kolay çözünebilir hale getirir ve böyle nanotüpler belli polimerlerle iyi ara yüzey oluştururlar. Bu yüzden modifikasyon nanotüplerin yüzey reaktivitesini arttırmaktadır.

Çoğu tabakalı malzeme nanotüplere dönüştürülebilir. Yukarıda bahsedilenlerden başka MoS₂, WS₂ gibi kalkojen bileşiklerinden yapılan nanotüpler, birkaç oksitten yapılan nanotüpler ve organik nanotüpler vardır. Karbon nanotüp dışındaki nanotüpleri içeren nanokompozitlerin mekanik ve elektriksel özellikleri üzerinde çok az çalışma bulunmaktadır [2].

1.1.1.2 Tabakalı nanodolgular

Grafit, tabakalı silikatlar ve diğer tabakalı mineraller bu gruba girmektedir. En çok kullanılan iki boyutlu dolgu maddeleri tabakalı silikatlardır. En iyi bilinen tabakalı silikat mikadır. Mika tabakalar arasında kısmen güçlü bağların bulunduğu geniş silikat tabakalarından oluşurken, smektit killer ya da filosilikatlar tabakalar arasında kısmen zayıf bağlara sahiptir ve küçük ince tabakalar halindedir. Bu dolgu maddeleri için en/boy oranı çok önemlidir. Teorik olarak tabakalı silikatların yüksek en/boy oranı yükleri taşıma için onları etkili hale getirmektedir Böylece tabaka kalınlığı sayesinde,

kil tabakaları neredeyse gazları ve suyu geçirmemekte, bu da nanokompozitlere bariyer özellikleri kazandırmaktadır.

Tabakalı silisik asitler smektit killere alternatif sağlamaktadır. Interkalasyon kimyası smektit killere benzerdir ve yüksek saflıkta elde edilebilirler. Kanemit (NaHSi_2O_5), makatit ($\text{Na}_2\text{Si}_4)_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), oktosilikat ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), magadit ($\text{Na}_2\text{Si}_{13}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ve kenyait ($\text{Na}_2\text{Si}_{20}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) tabakalı silisik asit örnekleridir. Tabaka kalınlığı 0.5 nm'den 1.77 nm'ye kadar değişmektedir. Tabakalı silisik asitlerin genel yapısı bol hidroksi siloksan yüzeyli SiO_4 tetrahedra tabakalarını içerir.

Tabakalı çift hidroksitler örneğin $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tabakaları üzerinde pozitif yüke sahiptir. Sentetik olarak elde edilirler ve organik anyonlarla interkalasyon gerçekleştirilir. Çift tabakalı hidroksitler de nanokompozit hazırlamada başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [2].

1.1.1.3 Nanoparçacık dolgular

Nanoparçacıklar çoğunlukla çapı 100 nm'den az olan parçacıklar olarak tanımlanmaktadır. Polimer/inorganik nanokompozitleri hazırlamada farklı parçacıklar kullanılmaktadır [6]:

- Metal (Al, Fe, Au, Ag, vb.)
- Metal oksit (ZnO , Al_2O_3 , CaCO_3 , TiO_2 , vb.)
- Ametal oksit (SiO_2)
- Diğer (SiC)

Nanoparçacıkların seçimi, nanokompozitlerin istenen termal, mekanik ve elektriksel özelliklerine bağlıdır. Örneğin, Al parçacıkları genellikle yüksek iletkenliği, kalsiyum karbonat maliyetinin düşük olması ve SiC nanoparçacıkları yüksek sertlik, korozyon direnci ve dayanıklılığı nedeniyle seçilmektedir [6].

Denetimli boyut ve agregasyon derecesine sahip nanoparçacıkların üretimi birçok araştırmanın amacıdır. Çünkü parçacık boyutu maddenin bazı özelliklerini etkilemektedir. Örneğin altının optiksel absorpsiyon spektrometresi, altın parçacıklarının boyutu ile değişmektedir. Yarı iletken nanoparçacıklarının elektroluminesans özelliği de boyuta bağlıdır. Nanokompozit yapılarda nanoparçacıkların kullanılmasının avantajlarından biri parçacık boyutu ve dağılımının stabilize edilmesidir. Tek kristal olarak kolaylıkla büyümeyen malzemeler nano boyutta kullanılabilir ve tek kristalin özelliklerinden yararlanmak için polimerde dağıtılabilirler. Ayrıca parçacıklar, polimerlere tek başlarına ya da geleneksel dolgularla sahip olamayacakları özellikler verebilirler. Örneğin, nanoparçacık dolgulu polimerler modülüs ve dayanıklılıkta artışa neden olabilir ve aynı zamanda polimerin yumuşaklığını koruyabilirler [2]. İnorganik parçacıkların dolgu maddesi olarak kullanıldığı nanokompozitler mekanik, termal ve elektriksel özelliklerde önemli ilerleme göstermiştir [6].

Yukarıda üç grupta açıklanan dolgu maddelerinin polimer matrikse kazandırabileceği özellikler ve buna bağlı olarak elde edilen malzemenin kullanılabilceği uygulama alanlarına Tablo 1.1’de örnekler verilmiştir [8].

Tablo 1.1 Nanoboyuttaki dolgu maddelerin polimerlere kazandırabilecekleri özellikler ve uygulama alanlarından örnekler

Dolgu maddesi	Özellikler	Uygulama alanları
Kil	Alev dayanıklılığı, bariyer özellikleri, polimer karışımları için bağdaştırıcı	Elektrik kabloları, paketlenme
Karbon nanotüpler	Elektrik iletkenliği, yük taşıma	Elektrik/elektronik/optoelektronik
Gümüş	Antimikrobiyal	Sağlık
ZnO	UV adsorpsiyonu	UV ekranları
Silika	Viskozite modifikasyonu	Boya, yapıştırıcı
CdSe, CdTe	Yük taşıma	Fotovoltaik hücreler
Grafit	Elektriksel iletkenlik, bariyer yük taşıma	Elektrik/elektronik
POSS	Kararlılıkta artış	Sensörler, LED’ler

1.1.2 Polimer matriksler

Genelde polimerler, termoplastikler, termosetler ve elastomerler olarak isimlendirilen üç temel grupta sınıflandırılabilir. Termoplastik reçineler düşük sıcaklıklarda yüksek elastiklik modülü ve kayma modülü gösterirler. Bu tür polimerler gevrektiler, tekrar tekrar eritilebilir ve çözülebilirler. Bu polimerlerden yapılan malzemeler çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Otomotiv alanında otomobilin iç kısımdaki aksanlarda ve kaput altı uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Paketleme alanındaki uygulamaları karbonatlı içecek şişelerinden, plastik sargılara kadar geniş bir alanı kapsamaktadır [9]. Bu nedenle dünyada en çok üretilen ve kullanılan polimer sınıfıdır. Düşük ve yüksek yoğunluklu polietilen, lineer düşük yoğunluklu polietilen, yüksek mol kütleli polietilen, polivinilklorür ve vinil kopolimerleri, polistiren, polipropilen ve termoplastik poliamid gibi polimerler bu gruba girmektedirler [10].

Termoset reçineler, ısıtılma ile erimez ya da incelmezler, sadece kalıba yapı taşları enjekte edilir ve ısıtılarak polimerizasyonla şekillendirilebilirler. İnşaat, uzay, denizcilik ve havacılık alanlarında kullanılmaktadırlar. Poliester, epoksiler, vinilester, bismaleimid, fenolikler, polimidler ve poliüretan gibi polimerler bu gruba girmektedirler [10, 11].

Elastomerler fiziksel güç karşısında çözülme ve güç ortadan kalktığında yeniden kıvrılabilme özelliğine sahip düzensiz bir moleküler yığın oluşturan, kauçukumsu yapıdaki polimerlerdir. Bu polimerler, tüm kauçuk ürünlerin ve birçok yapıştırıcı maddenin temel malzemesidir. Doğal ve sentetik kauçuk ve stiren bütadien kauçuğu (SBR) bu gruba girmektedir [12, 13].

1.2 Polimer-kil nanokompozitleri

Kil/polimer teknoloji çağı, 1980'lerin son kısmı ve 1990'ların başlarında Toyota'nın naylon-6'da montmorillonitin tabakalarına ayrılması (exfoliation) üzerine ısı ve mekanik özelliklerde gelişmeler gözlemesi [14] ve Vaia ve arkadaşlarının organik

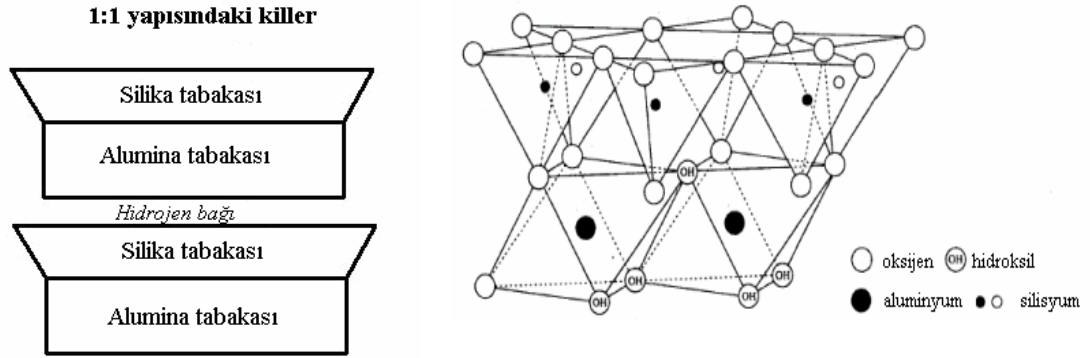
çözgen kullanmadan tabakalı silikatlarla polimerleri eritip karıştırmanın mümkün olabildiğini gösteren gözlemleri ile başlamıştır [15]. Bugün neredeyse tüm polimer matrikslerin kullanıldığı nanokompozit çalışmaları tüm dünyada yürütülmektedir.

1.2.1 Kil mineralleri

Kil mineralleri sulu alüminyum silikatlardır, fillosilikatlar ya da tabakalı silikatlar olarak sınıflandırılırlar [16]. Tabakalı silikatlar, tetrahedral (T) ve oktahedral (O) tabakalardan oluşmaktadır. Tetrahedral koordinasyona sahip katmanda Si^{+4} başta olmak üzere, katmanlar arası süstitüsyon sonucu Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları da bulunabilmektedir. Oktahedral koordinasyona sahip katmanda başta Al^{+3} , Mg^{+2} ve Fe^{+2} olmak üzere Fe^{+3} , Ti^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} ve Cr^{+3} iyonları da yer alabilmektedir. Oktahedral tabakası yalnızca oksijen değil, aynı zamanda diğer oktahedral birimlerle paylaşılan hidroksil gruplarını içermektedir. Hidroksil anyon birimleri bazı kil yapılarında belli oranda F^- ve Cl^- iyonlarıyla yer değiştirebilmektedir [17].

1.2.1.1 T: O yapısındaki killer ve kaolinit

Tabakalı silikatlar, tabaka yapılarına göre 1:1 (T:O), 2:1 (T:O:T) ve 2:1:1 (T:O:T/O) şeklinde sınıflandırılabilir. Şekil 1.1'de gösterildiği gibi 1:1 yapısında, oktahedral tabaka apikal oksijenleri ile tetrahedral tabakaya bağlanmıştır. Kaolinler (kaolinit, dikit ve nakrit) ve serpentinler (krizotil, antigorit ve lizardit) bu gruba girmektedir [18]. Bu gruptan kaolinit 1:1 dioktahedral aluminasilikattır ve 2 farklı temel kafes yapısı vardır. İlk yapı çok inert Si-O-Si bağları bulunan tetrahedral siloksandandır oluşmaktadır. Diğer temel yapı, oktahedral $\text{Al}(\text{OH})_3$ gibsit tabakasını içermektedir. Bu yüzeylerin her ikisi de teorikte elektriksel olarak nötrdür [19]. Kaolinit gibi 1:1 yapısındaki killer için tabakalar arasında hidrojen bağları bulunmaktadır. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüyle gösterilen kaolinit, 80 nm kalınlığında ve 200 nm'den 2000 nm'ye değişen yüzeye sahip genellikle hegzagonal morfolojiye sahip plakalardan oluşmaktadır [20].



[21]

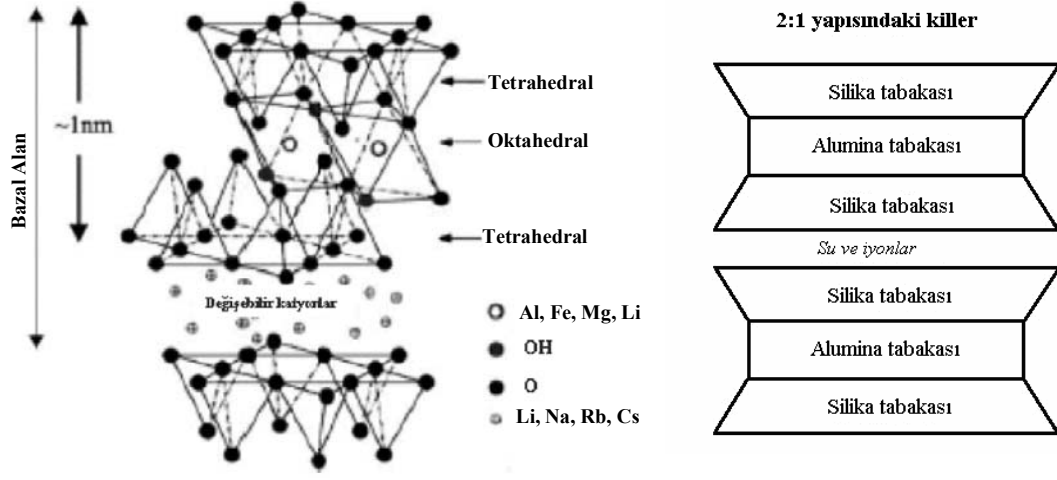
Şekil 1.1 T:O killerinin yapısı

Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında, PEO, PVP gibi kil katmanlarını doğrudan birbirinden ayırabilecek kadar yeterli polariteye sahip bazı polimerler dışında, kilin organik hale getirilmesi ya da başka bir deyişle modifiye edilmesi çoğu hidrofobik polimerin kille etkileşebilmesi için gereklidir. Kaolinitin modifikasyonu için birkaç teknik geliştirilmiş ve en etkili olan teknik iki basamaklı yer değiştirme reaksiyonudur. Bu teknikte ilk olarak kaolinitin katmanları DMSO, NMF, metanol, amonyum asetat gibi ara maddelerin ilavesi ile aralandıktan sonra monomer ya da polimer bu ara maddeler ile yer değiştirmektedir [22].

1.2.1.2 T:O:T yapısındaki killer

T:O:T ya da 2:1 yapısındaki killer, polimer/kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında en çok kullanılan gruptur ve yapıları Şekil 1.2'de gösterilmiştir. Şekil 1.2'de görüldüğü gibi, bu killerin kristal yapıları, merkezinde silisyum atomlarının olduğu iki tetrahedral arasına alüminyum ya da magnezyum hidroksit oktahedral tabakasının girmesiyle oluşan katmanlardan meydana gelmektedir. Katman kalınlığı 1 nm düzeyindedir ve bu katmanların yanal boyutları tabakalı silikat türüne bağlı olarak 30 nm'den yaklaşık birkaç mikron ya da daha fazlasına kadar değişebilmektedir. Katmanların istiflenmesi galeri olarak adlandırılan katmanlar arasında düzenli bir Van der Waals boşluğunun oluşumuna neden olmaktadır. Katmanlar arasındaki izomorfik

sübstitüsyon (örneğin, Al^{+3} ile Mg^{+2} ya da Fe^{+2} , Mg^{+2} ile Li^{+} 'nin yer değiştirmesi) galeriler içinde bulunan alkali ve toprak alkali metaller katyonlarla dengelenen negatif yükler meydana getirmektedir. Montmorillonit, hektorit ve saponit bu grupta en çok kullanılan killerdir [14] ve bu killerin yapısı Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



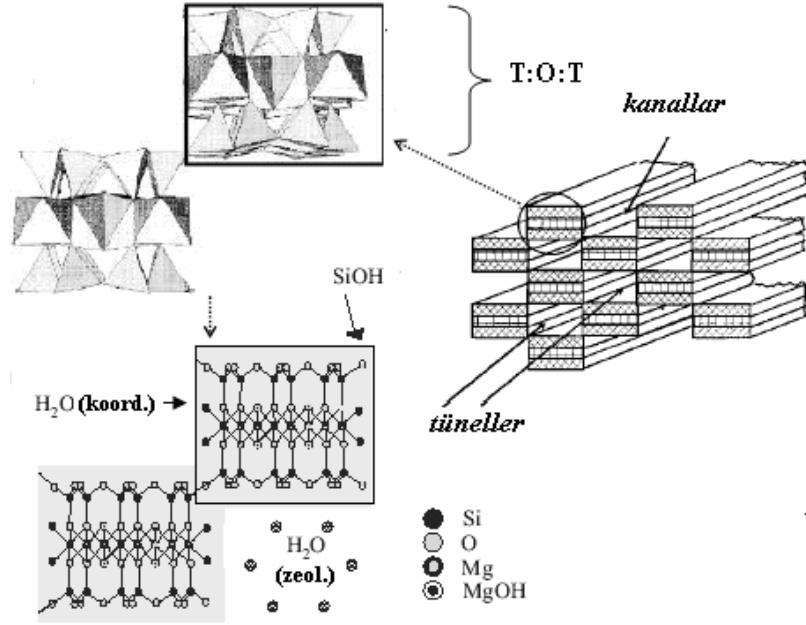
Şekil 1.2 T:O:T killerin yapısı

Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında, 2:1 yapısındaki killer, genellikle doğrudan organik katyonla inorganik katyonun yer değiştirmesiyle modifiye edilmektedirler. İyon değişimi, silikat tabakalarında bulunan yük miktarı ve organik katyonun moleküler büyüklüğüne bağlı olarak tabakalar arası yükseklikte değişime neden olmaktadır [4, 14]. Tabakalar arasındaki iyonlarla kolayca yer değiştirebildiği için surfaktant olarak en çok alkil amonyum katyonlarının primer, sekonder, tersiyer ve kuarterner yapılarını içeren tuzları yanında imidazolyum tuzları, fosfonyum tuzları, oligomerler ve silanlar kullanılmaktadır [3, 14, 23, 24].

1.2.1.3 Sepiyolit ve paligorskit

Sulu magnezyum silikat olan sepiyolit yapı $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4.nH_2O$ ($n=6-8$) formülüyle gösterilmektedir. Sepiyolit ve paligorskit grubu kiler de 2:1 tabakalı silikatlardır fakat yapıları diğer 2:1 kilerinden biraz daha farklıdır. Şekil 1.3'ten görüldüğü üzere, sepiyolit yapısındaki tetrahedral tabakalar her üç sıra tetrahedranın ters çevrilmesiyle şeritlere bölünmüştür ve oktahedral tabakalar şeritlerde yalnızca bir boyutta süreklidir [16, 17]. Sepiyolit 10-5000 nm uzunluk, 10-30 nm genişlik ve 5-10 nm kalınlığına sahip liflerden oluşur ve lifli morfolojiye sahiptir [25]. Ayrıca yapısında lif uzunluğuna paralel $0.37 \times 1.06 \text{ nm}^2$ boyutlarında mikropor kanallar bulunmaktadır [26]. Kanallar zeolitik ve koordinasyon olmak üzere iki tür su içermektedir. Koordine su adından anlaşılacağı üzere oktahedral katyonlara koordine olmuştur ve yapıya daha kuvvetli bağlanmıştır. Zeolitik su ise yapıya daha zayıf olarak tutunmuş sudur. Zeolitlere benzer şekilde, kanallar değişebilir katyonları içerebilir. Bu kanallar, bu mineralleri katalizörler ve moleküler elekler için önemli endüstriyel ham maddeler haline getirmektedir [16, 17]. Sepiyolit ve paligorskitin iyon değişim kapasitesi simektitlerden (20-60 meq) daha azdır, fakat organik molekülleri absorplama kapasiteleri onların endüstride ve evlerde adsorbant olarak kullanılmasına yol açmıştır [17]. Ayrıca günümüzde sepiyolit yüksek yüzey alanı, lifli yapısı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli kararlı süspansiyonlar oluşturması gibi yararlı özellikleri bulunmaktadır [27].

Sepiyolit lifli morfolojisi, yüksek en/boy oranı ve yüksek yoğunlukta silanol gruplarının varlığı nedeniyle yapısında polar grup içeren polimerlerle iyi etkileşim göstermektedir [26]. Ayrıca sepiyolit nanokompozit hazırlamada, sepiyolit yüzeyinin polimerlerle etkileşimini arttırabilmek için daha çok silanlarla modifiye edildiği görülmektedir. Silanlar kil tabakalarının yüzeyinde ve muhtemelen kenarlarında bulunan hidroksil gruplarıyla reaksiyon verme yatkınlıkları nedeniyle kullanılmaktadır [3].



Şekil 1.3 Sepiyolit tünelleri ve kanalları gösteren yapısal model

1.2.2 Polimerler:

Polimer-kil nanokompozitlerinde matris olarak kullanılan polimerler aşağıdaki gibi özetlenebilir [14].

Vinil polimerler: Metil metakrilat gibi yaygın monomerlerden türetilmiş vinil katılma polimerlerini, metil metakrilat kopolimerlerini, akrilik asit, akrilonitril, stiren, 4-vinil piridin, akrilamid, tetra floroetilene içine almaktadır. Ayrıca Poli(n-izopropilakrilamid), poli(vinil alkol), poli(n-vinil piroolidon), poli(vinil piridin), poli(etilen glikol), poli(etilen vinil alkol), poli(viniliden florür), poli(benzoksazol), poli(stiren-co-akrilonitril), etil vinil alkol kopolimer, polistiren-polizopren diblok kopolimer gibi polimerlerde kullanılmıştır.

Kondenzasyon polimerler: Tabakalı silikatlarla nanokompozit hazırlamada teknolojik olarak önemli birkaç polikondensat kullanılmıştır. Bu polimer grubu, N6, diğer poliamitler, poli(C-kaprolakton), poli(etilen tereftalat), poli(trimetilen tereftalat), poli(bütillen tereftalat), polikarbonat, poli(etilen oksit), etilen oksit kopolimerleri, poli(etilen imin), poli(dimetil siloksan), polibütadien, bütadien kopolimerleri,

epoksileştirilmiş doğal kauçuk, epoksi polimer reçineleri, fenolik reçineler, poliüretanlar, poliüretan üre, poliimidler, poli(amik asit), polisülfon, polieterimid ve floropoli(eter imid) gibi polimerleri içermektedir.

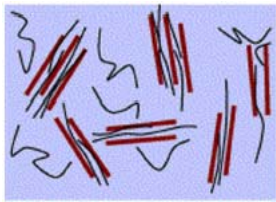
Poliolefinler: Polipropilen, polietilen, polietilen oligomerleri, poli(etilen-ko-vinil asetat) gibi kopolimerler, etilen propilen dienmetilen bağlantılı kauçuk ve poli(1-büten) gibi poliolefinler kullanılmıştır.

Özel polimerler: Yukarıda bahsedilen geleneksel polimerlere ek olarak polipirol benzeri N-heterosiklik polimerler, poli(vinil karbozol), polianilin, poli(p-fenilen vinilen) gibi poliaromatikler, sıvı kristal polimerler, çok dallanmış polimerler, siyanat ester, Nafion gibi özel polimerler de kullanılmıştır.

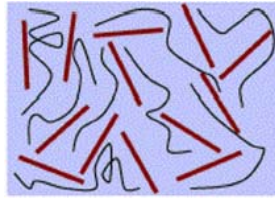
Biyobozunur polimerler: Polilaktid, poli(bütülen süksinat), poli(kaprolaktam), doymamış poliester, polihidroksi bütirat, alifatik poliester gibi termoplastik, termosetting ve elastomerleri içeren biyobozunur polimer matrikslerin çok geniş bir aralığı polimer-tabakalı silikat nanokompozitleri hazırlamada kullanılmıştır.

1.2.3 Polimer-kil nanokompozit türleri

Polimer matriks ve tabakalı silikat (modifiye olsun ya da olmasın) arasındaki ara yüzey etkileşimlerinin büyüklüğüne bağlı olarak, Şekil 1.4'te görüldüğü gibi aralanmış (intercalated), dağılmış (exfoliated) ve floküle olmuş (flocculated) olmak üzere üç farklı türde polimer/tabakalı silikat nanokompozitleri elde edilebilir. [14, 28].



a) Aralanmış



b) Dağılmış (Düzenli ya da düzensiz) c) Floküle olmuş



Şekil 1.4 Polimer-kil nanokompozit türleri

(a) *Aralanmış (Intercalated) yapı*: Tabakalı silikatlı yapıya polimer matriksin eklenmesi, kil/polimer oranına bakılmaksızın kristalografik olarak düzenli bir şekil oluşturur. Bu yapıdaki nanokompozitlerde polimerler belirli uzaklıktaki tabakalar arasında bulunurlar. Nanokompozitlerin özellikleri, genellikle seramik malzemelerin özelliklerine benzer.

(b) *Dağılmış (exfoliated) yapı*: Kil tabakaları, kil yüzdesine bağlı olarak ortalama uzaklıklarla polimer matrikste birbirinden ayrılmıştır. Dağılmış yapıdaki nanokompozitte kil içeriği, çoğunlukla aralanmış yapıdaki nanokompozitten çok daha düşüktür.

(c) *Floküle olmuş yapı*: Kavramsal olarak aralanmış yapıdaki nanokompozitlerle aynıdır. Bunun yanında silikat tabakaları, hidroksile bağlı kenar-kenar etkileşimi nedeniyle floküle olmuş durumdadır.

Sepiyolitle elde edilen nanokompozit türleri için morfoloji, kaolinit ya da montmorillonit gibi tabakalar arasında etkileşimlerin bulunduğu yapılardan farklı olmalıdır. Çünkü sepiyolitte daha önceden açıklandığı gibi oktahedral tabaka bir boyutta sürekli ve lifler birbirine kovalent bağla bağlıdır. Bu yüzden sepiyolit nanokompozitlerinde lif demetlerinin ya da agregatların nanoboyutta dağıldığı yapılar beklenmektedir [26]. Nanokompozitin birçok özelliği nanoparçacıkların dağılma derecesi ile iyileştirildiği için, dağılmış yapıda nanokompozitlerin elde edilmesi devam eden araştırmaların birçoğunun amacıdır [5].

1.2.4 Nanokompozit hazırlamada kullanılan yöntemler

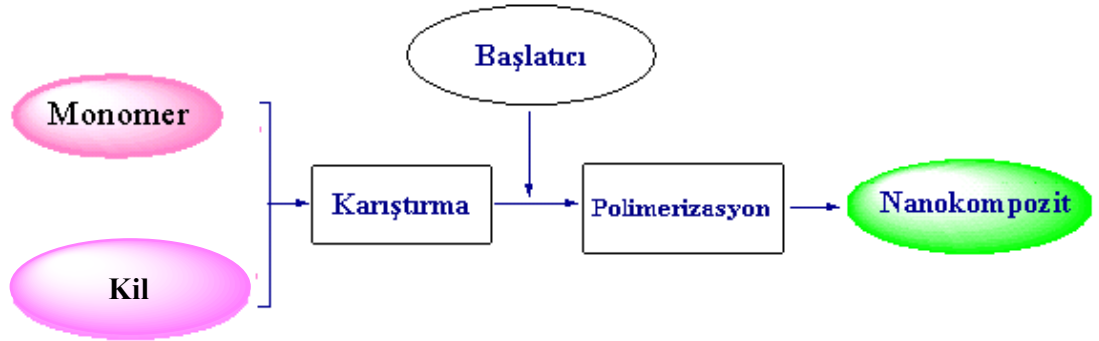
Polimer-kil nanokompozitleri hazırlamada genel olarak 3 yöntem kullanılmaktadır [29]:

- Yerinde polimerizasyon (In situ polymerization)
- Erimiş polimerle karıştırma (Melt intercalation, melt blending)
- Çözelti ortamında etkileştirme (Solution intercalation, solvent casting)

Ayrıca polimer-kil nanokompozitlerini hazırlamada nadir de olsa sol-jel yöntemi de kullanılmaktadır. Bu yöntemde kil mineralleri, polimer ve silikat yapı blokları içeren sulu çözelti ya da jel kullanılarak polimer matriks içerisinde sentezlenmektedir. Kil minerallerinin yüksek sıcaklıkta oluşması, polimerlerin genelde bu sıcaklıklarda bozunması ve polimer matriks içerisinde büyüyen silikat tabakalarının büyük oranda topaklanması nedeniyle sol-jel yöntemi polimer-kil nanokompozitlerini hazırlamada çok tercih edilmemektedir [30].

1.2.4.1 Yerinde polimerizasyon

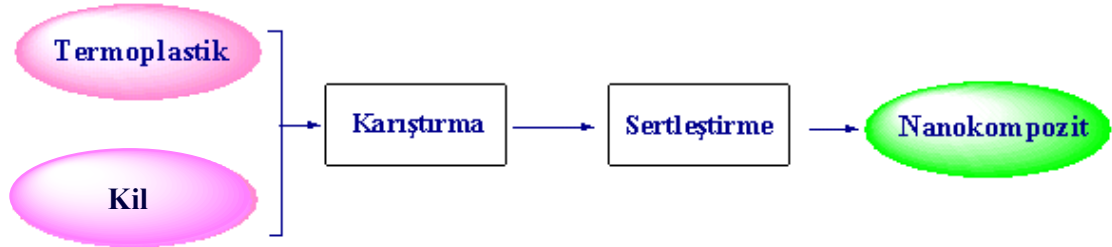
Yerinde polimerizasyon yöntemi Şekil 1.5'te özetlenmiştir. Şekil 1.5'e göre bu yöntemde, tabakalı silikat sıvı monomer ya da monomer çözeltisi içinde şişirilmekte, böylece polimer oluşumu tabakalar arasında meydana gelmektedir. Polimerizasyon ısı ya da ışıkla, uygun bir başlatıcının difüzyonu veya şişme basamağından önce tabakalar arasına katyon değişimiyle yerleşen organik başlatıcı ya da katalizörle başlatılabilir [14].



Şekil 1.5 Yerinde polimerizasyon yöntemi

1.2.4.2 Erimiş polimerle karıştırma

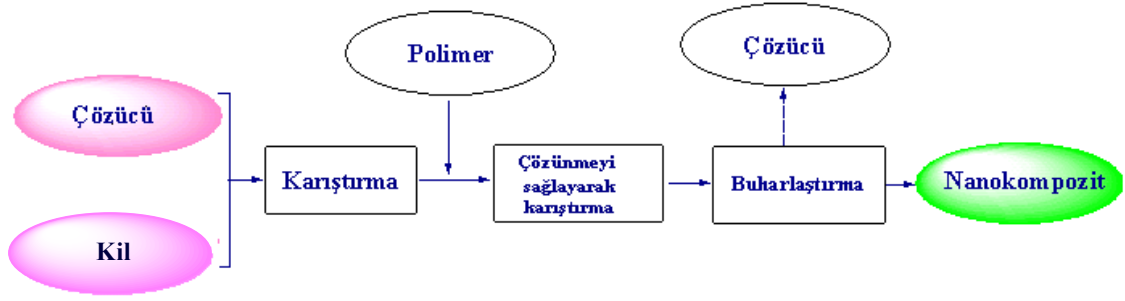
Erimiş polimerle karıştırma yöntemi Şekil 1.6’da özetlenmiştir. Bu yöntem kil ve polimer karışımını, polimerin yumuşama sıcaklığı üzerinde sertleştirmeyi içermektedir. Yöntemin diğerlerine göre büyük avantajları vardır. İlki, bu metod organik çözügenlerin bulunmayışı nedeniyle çevresel olarak uygundur. İkincisi ekstrüzyon ve enjeksiyonla kalıplama gibi endüstriyel süreçlerle uyumludur. Diğer yöntemler için uygun olmayan polimerlerin kullanımına izin vermektedir [3, 14].



Şekil 1.6 Erimiş polimerle karıştırma yöntemi

1.2.4.3 Çözelti ortamında etkileştirme

Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi Şekil 1.7’de özetlenmiştir. Şekil 1.7’de görüldüğü gibi, bu yöntemde ilk olarak kil ya da modifiye kil çözücüde dağıtılmaktadır. Daha sonra polimer çözücüde çözüldükten sonra çözeltiliye eklenmekte ve kil tabakaları ile etkileşmektedir. Son adım, genellikle çözücünün uzaklaştırılmasını içermektedir [3, 14].



Şekil 1.7 Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi

Çözelti ortamında etkileştirme PVA, PEO gibi suda çözünen polimerler ve HDPE gibi hidrofobik polimer sistemleri için kullanılmaktadır. Organik çözücülerin kullanılmasını gerektirdiğinden ticari nanokompozit eldesinde ideal yol değildir. Fakat bu yöntem, bileşenlerin homojenitesini kontrol etme fırsatını verir. Bu da bize kil-polimer etkileşim (interkalasyon) sürecini ve nanokompozit morfolojisini anlamaya yardım eder ve istenilen özellikte malzeme tasarımına yardımcı olur [31]. Ayrıca çözelti ortamında etkileştirme yönteminin kullanılması ile nanoparçacıkların polimerde daha iyi dağılma (exfoliation/delamination) gösterdiği belirtilmiştir [26].

Çözelti ortamında etkileştirme yönteminde, polimerin kil tabakaları arasındaki çözgenle yer değiştirme süreci için Gibbs enerjisinde azalmanın olması gerekir [32]. Li ve arkadaşları tarafından çözelti ortamında etkileştirme yöntemi için iki farklı kil-polimer etkileşim (interkalasyon) mekanizması önerilmiştir [31]:

- 1) *Adsorpsiyonla dağılma (Exfoliation-adsorption)*: Polimer çözücüde çözünür, dağılmış (delaminated) silika tabakaları üzerine adsorplanır. Çözücü uzaklaştırıldığında, tabakalar aralanmış (intercalated) yapı oluşturmak polimer ve çözücü moleküllerini sandwich ederek yeniden toplanır.
- 2) *Çözücü ile yer değiştirerek dağılma (Exfoliation-exchange)*: Polimer tabakalar arasında interkale olmuş çözücü ile yer değiştirir. Bu interkalasyon için yürütücü

güç, çözücü moleküllerinin desorpsiyonu ile kazanılan entropidir. Bu entropi, hareketleri sınırlandırılmış, kil tabakaları arasına girmiş polimer zincirlerinin entropi azalışını karşılamaktadır.

1.2.4.3.1 Uygun çözücünün belirlenmesi

Polimer içerisinde nanoparçacıkları dağıtmak için kullanılan her bir yöntemin dezavantaj ve sınırlılıkları bulunmaktadır. Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi için en önemli dezavantaj uygun çözücünün bulunmasıdır. Çünkü interkalasyon/dispersiyon sadece belirli polimer-çözücü çiftleri arasında meydana gelmektedir [33]. Bu nedenle, bu yöntemde çözücü, polimer nanokompozitlerin özelliklerini belirlemede önemli rol oynamaktadır. Polimer ve dolgu maddelerinin dağıldığı çözücü aynı ya da farklı olabilir. Her bir polimerde kil parçacıklarının tamamen dağılımı bu nedenle araştırılması gereken bir konudur [26].

Polistiren ve PEMA'nin MMT ile nanokompozitleri çözelti ortamında etkileştirme yöntemi kullanılarak, farklı çözücü ortamlarında hazırlanmıştır. PEMA'nın kile interkalasyon yeteneğinin çözünürlük parametresine doğrudan bağlı olmadığı ve polimer-çözücü, çözücü-modifiye edici madde ve kil-çözücü arasındaki etkileşimlerinin çözelti ortamında etkileştirme yöntemi için önemli rol oynadığı belirtilmiştir [31]. Bu nedenle çalışmada da uygun çözücünün belirlenmesinde, polimerlerin çözünürlüğü ve polimer-çözücü-kil/modifiye kil üçlüsünün etkileşimi dikkate alınmıştır.

1.2.4.3.1.1 Polimerlerin çözünürlüğü

Genelde şeker, amonyak gibi küçük moleküllü maddelerin suda veya başka bir sıvı içinde çözünmesi hızla gerçekleşir. Polimer zincirleri; iri yapıları, zincirler arası etkileşim kuvvetleri ve zincir dolaşmaları nedeniyle birbirlerine küçük moleküllerden daha sıkı tutunurlar. Çözücü moleküllerinin böyle bir örgü içerisine difüzlenerak zincirleri birbirinden ayırması ve çözelti içerisine çekmesi kolay olmaz [34]. Polimer çözünürlüğünü etkileyen kurallar aşağıda özetlenmiştir:

- 1) Benzer benzeri çözer. Polar çözücüler polar polimerleri, apolar çözücüler apolar polimerleri çözer.
- 2) Belli bir sıcaklıkta, polimerin çözünürlüğü, mol kütlelerinin artmasıyla azalır.
- 3) a) Çarpaz bağlanma, çözünürlüğü elimine eder.
b) Polimer kristal, erime sıcaklığına doğru ısıtılırsa, uygun çözücülerde polimerin çözünmesi sağlanır, polimer molekülleri daha rahat dağılır.
- 4) Kristalite çözünürlüğü azalır.
- 5) Polimerin çözünürlük hızı, mol kütlelerinin artmasıyla azalır. Polimer ve çözücünün difüzyon hızına bağlıdır.
- 6) Çözünme hızı, su moleküllerinin daha kolay nüfuz etmesine izin verdiği için dallanmış grupları küçük olan polimerlere doğru gittikçe artar. Dallanmış grupları büyük olan gruplarda ise, etkileşimler molekülleri ayırmaya zorlaştırdığı için çözünme hızı azalır [35].

Bir polimer örneği, sabit sıcaklık ve basınçta bir çözücü içerisinde konulduğunda $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0$ olursa, çözelti oluşumu termodinamik olarak uygundur (ΔG_m = Molar Gibbs serbest enerjisi değişimi, ΔH_m = Molar entalpi değişimi, ΔS_m = Molar entropi değişimi). Konfigürasyonel olasılıkların sayısı polimer çözeltilerinde daha az olduğu için, ΔS_m polimer çözeltilerinin oluşumunda normal çözeltilerinin oluşumuna göre daha düşüktür. Bu nedenle polimerlerin çözünürlüğünü belirleyici faktör ΔH_m 'in değeridir [35].

Polimerlerin çözünmesi sırasındaki hacim başına entalpi değişimi, kuvvetli polimer-çözücü etkileşimlerinin olmadığı koşullarda (çözünme endotermik) denklem (1.1)'den yararlanılarak hesaplanır [35].

$$\Delta H_m = \phi_1 \phi_2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \cdot V_m \cong \Delta U_m \quad [\text{cal/g. mol}] \quad (1.1)$$

[ϕ_1, ϕ_2 = Çözücü ve polimerin hacim fraksiyonları, δ = çözünürlük parametresi, Alt indisler 1= çözücü, 2= polimer, ΔU =Çözeltinin molar iç enerji değişimi]

Polimerlerin çözünürlük parametresi, kohezif enerji yoğunluğunun (KEY) karekökü alınarak denklem (1.2)'den bulunabilir. Kohezif enerji yoğunluğu, sıvı halde molekülleri bir arada tutan moleküller arası kuvvetlerin gücünün ölçüsüdür. Kohezif enerji yoğunlukları ya da çözünürlük parametreleri birbirlerine yakın olan polimer-çözücü çiftleri iyi çözelti oluşturmaktadır [34].

$$\delta = (\text{KEY})^{1/2} = \left(\frac{\Delta U_v}{\nu} \right)^{1/2} \quad [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}] \quad (1.2)$$

$[\Delta U_v = \text{buharlaşmayla iç enerjide meydana gelen molar değişim, cal/g.mol, } \nu = \text{sıvının molar hacmi, cm}^3/\text{g.mol}]$

1.3 Sepiyolit ve kaolinit ile yapılmış nanokompozit çalışmaları

1.3.1 Sepiyolit ile ilgili yapılmış nanokompozit çalışmaları

Sepiyolit'in dolgu maddesi olarak kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde, polimerizasyon yöntemi ile poliüretan [36], poli(hidroksietil akrilat) [37], epoksi [38] ve poli(sodyum akrilat) [39]'ın, çözücü uzaklaştırma yöntemi ile çitosan [40], epoksi reçine [41, 42] ve poli(dimetilsiloksan) [43, 44], poli(vinil alkol) [45] ve eritme yöntemi ile Naylon-6 [46], polilaktik asit [47] ve poliε-kaprolakton [25, 47] ve polipropilen [48, 49]'nin nanokompozitlerinin hazırlandığı ve sepiyolit'in nanoliflerinin çok düşük kil oranlarda bile mekanik [38, 40, 41, 43, 44], termomekanik [47] ve termal özellikleri [36, 40, 42] iyileştirdiği görülmüştür. Ayrıca sepiyolit'in nano boyuttaki porlarının içinde poliakrilonitril ve sakkarozun grafitleştirilmesiyle sırasıyla karbon nanolifler [50] ve karbon-silikatlar [51] elde edilmiştir. Sepiyolite çok benzer yapıda olan paligorskit ile yapılan nanokompozit çalışmaları da bulunmaktadır [52, 53].

Sepiyolitle nanokompozit hazırlamada, sepiyolit yüzeyinin polimerlerle etkileşimi arttırabilmek için daha çok silanlarla modifiye edildiği görülmektedir.

Aminopropil trietoksisilan ve glisidiloksipropil trimetoksisilan en çok kullanılan silanlar arasındadır [36, 38].

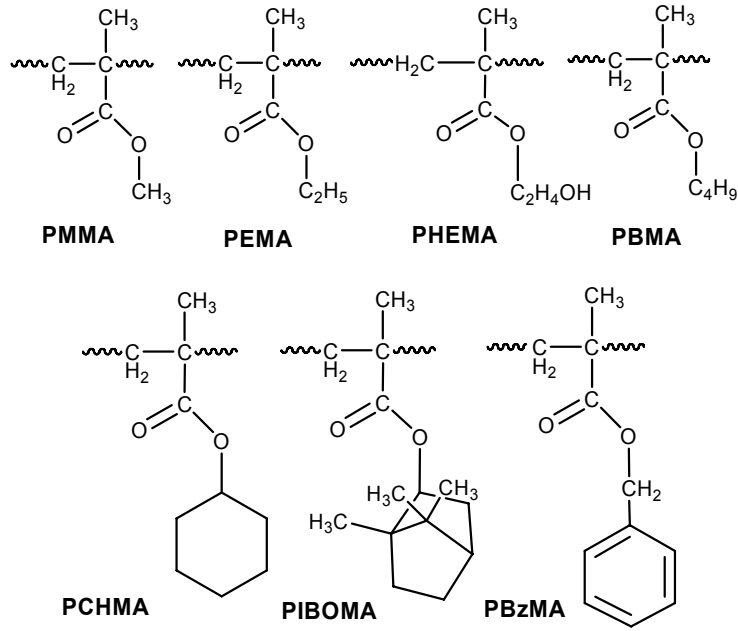
1.3.2 Kaolinit ile ilgili yapılmış nanokompozit çalışmaları

Kaolinitle hazırlanan nanokompozitlerle ilgili literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, polimerizasyon ortamında polistiren [54], polivinil alkol [55], polianilin [56], poli(β -alanin) [57], PBA [58], PMMA [29, 59], Bis-GMA ile TEGDMA [60], fenolik reçine [61], eritme ortamında polivinil klorürle [62], poli-m-ksilen apidamid [63], PEG [64], PEO ve polihidroksi bütirat [20], EvOH [65], naylon6 [66], çözelti ortamında PVP [67] nanokompozitlerinin hazırlandığı görülmüştür. Bu nanokompozitlerin eldesinde kaolinit-NMF [67], kaolinit-DMSO [20, 54, 55, 61, 62, 64], kaolinit-dodesilamin [29], kaolinit-oktadesilamin [65], kaolinit-metanol [67], kaolinit-potasyum/amonyum asetat [57, 59], kaolinit-diamin, kaolinit-akrilamid [60], kaolinit-glutamik asit [58] ve kaolinit-6-amino hekzanoik asit [66] ara bileşiklerinden yararlanılmıştır.

Polimerlere oranla elde edilen nanokompozitlerin termal kararlılığında [20, 55, 58, 59, 61, 62, 65, 66,], mekanik özelliklerinde [59, 60], iletkenlikte [56], camsı geçiş sıcaklığında [20, 29, 55, 62, 65, 59] ve kristalinitede [63, 65] artış gözlenmiştir. Bunun yanında nanokompozitlerin polimere oranla erime noktasında azalma [55] ya da artma [62], gaz bariyer özelliklerinde iyileşme [63, 65] ve optik özelliklerde azalma [59] gözlenmiştir. Ayrıca kaolinit-DMSO/karboksimetil nişasta üçlü nanokompozitlerinin elektroeolojik özellikleri incelenmiştir [68, 69]. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde çözelti ortamında etkileştirme yönteminin kaolinit nanokompozitlerinde diğer yöntemlere oranla daha az kullanıldığı ve PMMA dışında polialkil metakrilatlarla ilgili nanokompozit çalışmalarının olmadığı görülmektedir. Ayrıca kaolinitin en/boy oranının montmorillonitten daha büyük olması nedeniyle kaolinit ve polimer arasındaki ara yüzeydeki etkileşimlerin montmorillonitten çok farklı olacağı ve araştırılması gerektiği belirtilmektedir [66].

1.3.3 Polialkil metakrilatlarla yapılan nanokompozit çalışmaları

Poli(alkil metakrilatlar) mükemmel özellikleri (yüksek transparanlık, hafiflik, iyi mekanik ve elektriksel özellikler, yüksek sıcaklığa ve kimyasallara karşı büyük direnç ve kolay şekil alabilme) nedeniyle tekstil, kağıt ve boya endüstrisinin yanında mimaride, endüstride, motorların donatılmasında (binalarda, arabalarda, gemilerde ve uçaklarda organik cam ve yapı malzemesi olarak), tarımda, tıpta ve eczacılıkta kullanılmaktadır [70]. Bu çalışmada ise polialkil metakrilat türevlerinden matriks olarak poli(metil metakrilat) (PMMA), poli(etil metakrilat) (PEMA), poli(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA), poli(bütül metakrilat) (PBMA), poli(benzil metakrilat) (PBzMA), poli(isobornil metakrilat) (PIBOMA) ve poli(sikloheksil metakrilat) (PCHMA) kullanılmış ve tekrarlanan birimleri Şekil 1.8’de gösterilmiştir



Şekil 1.8 Çalışmada kullanılan PaMA türevleri

1.3.3.1 Poli (metil metakrilat) (PMMA)

PMMA ışık geçirgenliği, sertliği ve kararlılığı nedeni ile göz içi lensler ve sert kontak lenslerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polialkil metakrilat türevi polimerlerden en çok PMMA ile ilgili nanokompozit çalışması bulunmaktadır. PMMA'ya dayanan nanokompozit eldesinde yerinde polimerizasyonun kullanıldığı bir çok çalışma varken, eritme ve çözelti metodu ile ilgili çok az sayıda çalışma bulunmaktadır [71].

PMMA'nın matriks olarak kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde polimerizasyon yöntemi ile dolgu maddesi olarak montmorillonit (MMT) [72-76], hektorit [73], MgAl çift tabakalı hidroksit [77], (DMSO)(MeOH)Cu₂(benzene-1,3-dikarboksilate-5-OH)₂I₁₂ [78], laponit [79, 80] ve karbon nanotüp [81]'ün; eritme yöntemiyle MMT [82, 83], bentonit [84], oksit (TiO₂, Fe₂O₃) [82, 83] ve çözücü uzaklaştırma yöntemi ile floromika [85], MMT [86-89], nanosilika [90] ve silika [91] 'nin ve heterokoagülasyonla MMT, sentetik hektoritler ve florohektorit [92]'in kullanıldığı nanokompozitlerin hazırlandığı görülmüştür. Elde edilen ürünlerde termal kararlılıkta [77, 80, 82-84, 87, 92], camı geçiş sıcaklığında [76, 80, 84, 86, 87, 89], depolama katsayısında (storage modülü) [86, 87], mekanik özelliklerde [77, 79], optik özelliklerde [77], alev geciktirici özelliklerde [83] ve CO₂ difüzyon katsayısında [86], antikorozyon özelliğinde iyileşme [75] ve ısının açığa çıkma hızında azalma [81] olduğu gözlenmiştir.

1.3.3.2 Poli (etil metakrilat) (PEMA)

PEMA'nın matriks olarak kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde eritme yöntemiyle HDA-Montmorillonit (HDA:Hekzadesil amin) [31]'in ve çözücü uzaklaştırma yöntemi ile DBS (Dibenziliden sorbitol), DBS/Kolloidal silika [93] ve FeCl₃'ün [94] nanokompozitlerinin hazırlandığı görülmüştür. Elde edilen ürünlerde elastiklik modülüsünde [93] ve termal kararlılıkta artış ve kil yüzdesi artıkça optiksel enerji bantları arasındaki enerjide azalma ve ayrıca % 1, 2.5 ve 5 FeCl₃ için Tg'de anlamlı değişme yokken, % 12.5 için azalma olduğu [94] görülmüştür.

1.3.3.3 Poli (2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA)

PHEMA, kontakt lensler, ilaç dağıtma sistemleri, biyomedikal uygulamalar ve kromatografik kolonlarda kullanılmaktadır. Hidrofilikliği en önemli özelliğidir ve suda ve elektrolitik çözücülerde şişme yeteneği vardır [95]. PHEMA'nın matriks olarak kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde, polimerizasyon yöntemiyle (DMSO)(MeOH)Cu₂(benzene-1,3-dikarboksilate-5-OH)₂I₁₂'nin [78], sol-gel yöntemi ile silika [96] ve TiO₂ [97]'nin ve doğrudan karıştırma ile silikanın nanokompozitlerinin hazırlandığı görülmüştür. Elde edilen ürünlerde camsı geçiş sıcaklığında [78], transparanlıkta ve termal kararlılıkta artış [96] meydana geldiği gözlenmiştir.

1.3.3.4 Poli (bütil metakrilat) (PBMA)

PBMA çoğunlukla kumaşlarda, kemik sertleştirici (bone cement) gibi biyomedikal materyallerde ve kontrollü salıverme ilaç dağıtım sistemlerinde kullanılmaktadır. Düşük camsı geçiş sıcaklığı ve kısmen zayıf mekanik özellikleri nedeniyle, tek başına nadiren kullanılmaktadır. Çoğunlukla polimer karışımlarında modifiye edici olarak rol oynamakta ya da kullanım amacına yönelik olarak uygun özellikler elde etmek için monomerinin kopolimerleri oluşturulmaktadır [98]. PBMA'nın matriks olarak kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde, polimerizasyon yöntemi ile organo-MMT [98] ve Al₂O₃ [99]'ün ve çözücü uzaklaştırma ile blok kopolimer varlığında silikanın [100] nanokompozitlerinin hazırlandığı görülmüştür. Elde edilen ürünlerde mekanik özelliklerde artış gözlenmiş [100], sıcaklık ve kil içeriğine bağlı olarak reolojik özelliklerdeki değişim incelenmiştir [98].

Poli(benzil metakrilat), Poli(isobornil metakrilat) ve Poli(sikloheksil metakrilat)ın matriks olarak kullanıldığı nanokompozit çalışmalarına henüz rastlanmamıştır. Poli(isobornil metakrilat) ısıya dirençlidir ve aynı zamanda optik materyal olarak kullanılabilen orijinal bir şeffaf polimer reçinedir. Fiber optik uygulamalarının çeşitliliği için alternatif bir seçim sunmaktadır [101, 102].

Poli(sikloheksil metakrilat), yapıştırıcılar ve tutkallar, kaplama, optik fiberlerde kullanılmaktadır [95].

1.4 Çalışmanın amacı

Önümüzdeki 20 yıl içerisinde, önemli bir kısmını nanokompozitlerin oluşturduğu nanomalzemeler ile ilgili olarak yapılan çalışmalar yeni teknoloji alanlarının ortaya çıkmasına neden olacak ve çevremizde dokunduğumuz, gördüğümüz hemen her şey; metal, seramik, organik moleküler topluluk, ya da polimere dayanan nanokompozitlerin çeşitli sürümlerinden oluşacaktır. Çünkü nanomalzemeler boyutlarından dolayı termal, elektronik, mekanik, reolojik ve daha birçok özelliklerinde genellikle olumlu yönde farklılık göstermektedirler. Örneğin; polimer/kil nanokompozitler (dolgu maddesi içeriği % 2-10 iken) çoğunlukla tek başına polimer matriks veya geleneksel mikro-, makro- nanokompozit materyallerle karşılaştırıldıklarında gerilme, sıkıştırılma, bükülme ve kırılma gibi mekanik özellikler; geçirgenlik, çözücü direnci gibi bariyer özellikleri, optik özellikler, termal özellikler ve iyonik iletkenlik gibi özelliklerde olağanüstü iyileşmeler gösterdikleri için büyük ilgi görmektedir. Bu nanokompozit materyaller, yiyecek ambalajlama, otomobil parçaları (yakıt tankı, motor kapağı vb), mikroelektronik kaplama ve serum hortumları gibi çeşitli otomotiv ve genel/endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır.

Literatürde montmorillonitle karşılaştırıldığında polimer-sepiyolit, polimer-kaolinit nanokompozitleri ile ilgili az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Türkiye sepiyolit, kaolinit, bentonit gibi kil mineralleri bakımından zengin bir ülke konumundadır. Ülkemizde bol bulunan bu minerallerimizin değerlendirilmesi için yeni uygulama alanlarını beraberinde getirecek olan polimer/kil nanokompozitleri ile ilgili araştırmaların yapılması gerekmektedir. Çalışmada polialkil metakrilat türevi polimerlerle, sepiyolit ve kaolinit minerallerinin çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile nanokompozitlerinin hazırlanması ve çözücü türü, kil türü/ yüzdesi, kil modifikasyonu ve PaMA'larda tekrarlanan birimin nanokompozitlerin termal özelliklerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. ARAÇ VE YÖNTEM

2.1 Kil minerallerinin temini ve karakterizasyonu

XRF sonuçlarına göre Tablo 2.1’de kimyasal bileşimleri verilen sepiyolit (JCPDS: 29-1492) Aktaş Lületaş’ından (Eskişehir), kaolinit (JCPDS: 29-1488) Kale Madencilik (Balıkesir)’den temin edildi. Tane boyutu öğütme ve eleme ile 50 µm’ye getirildi.

Tablo 2.1 Sepiyolit ve kaolinitin kimyasal bileşimi

Bileşen	Yüzde miktarı	
	Sepiyolit	Kaolinit
SiO ₂	53.90	48.7
MgO	25.58	0.27
CaO	0.04	0.32
Al ₂ O ₃	0.18	36.73
Fe ₂ O ₃	-	0.57
K ₂ O	-	0.88
TiO ₂	-	0.33
Yakma kaybı	20.05	12.59

2.2 Kullanılan polimerler ve çözücüler

PMMA (M_w:35 000, Acros, 178765000), PEMA (M_w:379 000, Acros, 179520250, PDI: 3.74), PHEMA (M_v: 20 000, Aldrich, 25249165), PBMA (M_w:319 200, Aldrich, 18153-6, PDI: 2.57), PCHMA Acros (184940250), PIBOMA (M_w:554 000, Aldrich, 19195-7) ve PBzMA (M_w :70 000, Aldrich, 178100100)’den temin edildi. Kullanılan çözücüler ise etanol Carlo Erba, dietil eter Merck, aseton Lab-Scan,

kloroform Carlo Erba, tetrahidrofuran Riedel ve diklor metan Baker firmalarından temin edildi. Ara bileşiklerin hazırlanmasında kullanılan, 3-APTS, NMF ve 3- TMPM Aldrich, toluen Lab-Scan, DMSO, GA, oktadesil amin, metanol ve üre Merck firmalarından temin edildi.

Çözelti ortamında etkileştirme yönteminde, kullanılan çözücünün cinsi polimer nanokompozitlerin özelliklerini belirlemede önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle çalışmada çeşitli çözücü/çözücü karışımlarından yararlanıldı. Çalışmada kullanılan polimerlerin ve çözücü/çözücü karışımlarının teorik çözünürlük parametreleri Tablo 2.2’de verilmiştir [103, 104]. Tablo 2.2’de görülen çözücü/çözücü karışımları, daha önce bahsedilen polimer çözünme kuralları ve kil-çözücü-polimer üçlüsünün etkileşimi sonucunda kil taneciklerinin elde edilen örnekte gözle görülmeyecek şekilde dağılımı dikkate alınarak ön denemelerle belirlenmiştir.

Tablo 2.2 Çözücü ve polimerlerin çözünürlük parametreleri

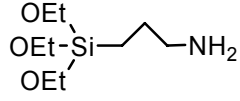
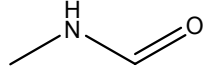
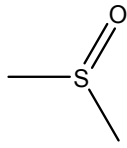
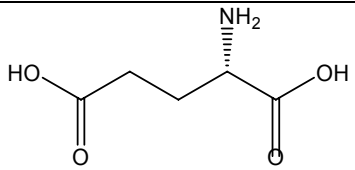
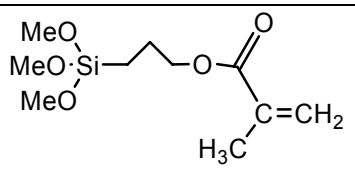
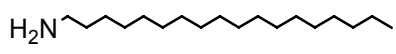
Çözücü/polimer	δ_T [(MPa) ^{1/2}]	δ_D	δ_P	δ_H
Etanol	26.0	15.8	8.8	19.4
Dietil eter	15.8	14.5	2.9	5.1
DEE:EtOH (1:1)	20.9	-	-	-
Aseton	20.3	15.5	10.4	7.0
Tetrahidrafuran	19.5	16.8	5.7	8.0
THF:EtOH(1:4)	24.7	-	-	-
Diklor metan	20.3	18.2	6.3	6.1
PMMA	18	18.6	10.5	7.5
PEMA	20.5	17.6	9.7	4
PHEMA	26.9	-*	-*	-*
PBMA	16.6	-*	-*	-*
PCHMA	21.5	-*	-*	-*
PBzMA	22.5	-*	-*	-*
PIBOMA	18.04	-*	-*	-*

*Bu veriler literatürde bulunamamıştır.

2.3 Kil minerallerinin modifikasyonu

PEO, PVP gibi kilde katmanları doğrudan birbirinden ayırabilecek kadar yeterli polariteye sahip bazı polimerler dışında, kilin modifiye edilmesi ya da diğer bir deyişle organik hale getirilmesi çoğu hidrofobik polimerin kille etkileşebilmesi için gereklidir. Kaolinit ve sepiyolit için kullanılan modifiye edici maddeler yapıları ile birlikte Tablo 2.3’de gösterilmiştir.

Tablo 2.3 Kil modifikasyonunda kullanılan kimyasallar ve yapıları

Kil	Modifiye edici	Yapısı
Sepiyolit	3-aminopropiltrietoksisilan (3-APTS)	
Kaolinit	N-Metil formamid (NMF)	
	Dimetil sülfoksid (DMSO)	
	Glutamik asit (GA)	
	3-(trimetoksisilil)propilmetakrilat (3-TMPM)	
	Oktadesil amin (ODA)	

2.3.1 Sepiyolit modifikasyonu

Silanlar sepiyolit modifikasyonunda, kil tabakalarının yüzeyinde ve muhtemelen kenarlarında bulunan hidroksil gruplarıyla reaksiyon verme yetkinlikleri nedeniyle kullanılmaktadır. Sepiyolit Tablo 2.3'te yapısı görülen 3-aminopropiltrioksilan (3-APTS) ile modifiye edildi. 15 g sepiyolit 300 mL deiyonize su içerisinde iyice dağılıncaya kadar şiddetli bir şekilde karıştırıldı. % 95 etanol ve 3-APTS'den hazırlanan çözelti bu süspansiyona eklendi, karışım 70°C'de bir saat boyunca karıştırıldı ve süzüldü. Birkaç kez deiyonize su ile yıkandıktan sonra açık havada kurutuldu. Suyu yeteri kadar uzaklaştırmak için elde edilen ürün havada ezildikten sonra, ayrıca 110°C'de kurutuldu [36, 105].

2.3.2 Kaolinitin modifikasyonu

Kaolinitin modifikasyonu için geliştirilen en etkili teknik iki basamaklı yer değiştirme reaksiyonudur. Bu teknikte ilk olarak kaolinitin katmanları DMSO, NMF, metanol, amonyum asetat gibi ara maddelerin ilavesi ile aralandıktan sonra monomer ya da polimer bu ara maddeler ile yer değiştirmektedir. Bu çalışmada kaolinit Tablo 2.3'te yapıları gösterilen NMF, DMSO, GA, 3-TMPM ve ODA maddeleriyle modifiye edildi. Modifikasyonlarda izlenen yollar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

a) Kaolinit-NMF: 10 gram kaolinit 100 ml NMF ile 72 saat magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Oluşan süspansiyon mavi bantlı (Whatman No. 42) süzgeç kağıdı ile süzüldü. NMF'nin aşırısını uzaklaştırmak için metanolla yıkandı. Oluşan Kao-NMF ara bileşiği 24 saat açık havada kurumaya bırakıldı [106].

b) Kaolinit-DMSO: 10 gram kaolinit, DMSO- saf su karışımı (66.6:6.1) ile 60°C'de 10 gün boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün 4500 rpm'de 3 dakikada santifruj edilip DMSO'nun aşırısını uzaklaştırdıktan sonra 50°C'de etüvde 24 saat boyunca kurutuldu [20].

c) Kaolinit-GA: 30 g kil ve 100 mL DMSO 250 mL'lik balona yerleştirildi ve 24 saat boyunca 80°C'de magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Ürün süzüldükten sonra 50°C'de

kurutuldu ve havanda ezildi. Ardından 6 g glutamik asit, 6 mL HCl ve 100 mL su 250 mL'lik balona eklendi ve GA'nın tamamen çözünmesi ısıtılarak sağlandı. 30 g kil-DMSO ve 100 mL su bu karışıma eklendi ve 12 saat boyunca 80°C'de magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Ürün süzöldükten sonra 100 mL sıcak su ile üç kez yıkandı, donduruldu, 50°C'de vakum altında kurutuldu ve havanda öğütöldü [58].

d) Kaolinit-silan(3-TMPM): Kaolinit ve üre (% 20) karışımı havanda 2 saat boyunca öğütöldükten sonra 150 mL sıcak suya transfer edildi ve yaklaşık yarım saat ultrasonik banyoya tutuldu. Elde edilen süspansiyon santrifujlandı, ardından katı kısım aşırı üreyi uzaklaştırmak için birkaç kez su ile yıkandı ve 60°C'de 12 saat kurutuldu. Kurutulan katı toluende magnetik karıştırıcı ile azot altında karıştırıldı ve 3-TMPM damla damla sisteme eklendi. Süspansiyon süzöldükten sonra aşırı silanı uzaklaştırmak için Soxhlet cihazında toluen, eter, diklormetan, metanol ve asetonla 48 saat boyunca yıkandı ve 65°C'de 24 saat kurumaya bırakıldı [107].

e) Kaolinit-amin(ODA): Kalinit-NMF ara bileşiği 5 gün boyunca, her gün metanolü tazelemek şartıyla karıştırıldı. Oluşan ürün santifrujlendi ve ıslak örnek ayrıldı ve Kolinit-MeOH ara bileşiği hazırlandı [108]. Bu ara bileşik metanol ortamında oktadesil amin ile 50°C'de kil tarafından tamamen absorplanana kadar 8 gün boyunca karıştırıldı. Metanolle yıkandıktan sonra kurutuldu ve havanda ezildi [109].

2.4 Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanması

Çalışmada kullanılan polimerler, dolgu maddesi olarak kullanılan killer ile çözelti ortamında etkileştirildi. Dolgu maddeleri için polimerlere göre kullanılan çözücüler ve karışımlar Tablo 2.4'te özetlenmiştir. Killer Tablo 2.4'te belirtilen çözücüler içerisinde iki saat karıştırıldıktan sonra, 20 dakika ultrasonik banyoya tabi tutuldu ve polimerler bu koloidal sisteme ilave edilerek çözünmeleri sağlandı. Elde edilen karışımlar 24 saat karıştırıldı ve etövde yaklaşık 40°C'de 48 saat bekletilerek yapılarından çözücü buharlaştıırıldı.

Tablo 2.4 Dolgu maddeleri ve polimerlere göre kullanılan çözücüler

<i>Dolgu Maddeleri</i>	<i>POLİMERLER</i>							<i>% Kil</i>
	PMMA	PEMA	PHEMA	PBMA	PCHMA	PIBOMA	PBzMA	
Sepiyolit Modsepiyolit	Aseton THF	DEE:EtOH (1:1) THF	EtOH THF: EtOH (1:4)	DKM THF	DKM THF	DKM THF	Aseton THF	2.5; 5 2.5; 5
KaoNMF	Aseton THF	DEE:EtOH	EtOH	DKM THF	DKM THF	DKM THF	Aseton THF	2.5
KaoDMSO	Aseton THF	DEE:EtOH	EtOH	THF	THF	THF	Aseton DKM	2.5
KaoGA	Aseton THF	THF DEE:EtOH	EtOH	THF	DKM	THF	Aseton DKM	2.5
Kaosilan	Aseton THF	THF	THF:EtOH	THF	THF	THF	Aseton THF	2.5
Kaoamin	DKM THF	DEE:EtOH THF	EtOH THF:EtOH	DKM THF	DKM THF	DKM THF	DKM THF	2.5

*Tek başına kaolinit polimerlerde dağılma göstermediği için kullanılmamıştır.

2.5 Nanokompozit karakterizasyonu:

Nanokompozitlerin yapı incelemesinde XRD, FTIR, TEM ve SEM, termal özelliklerinin incelenmesinde ise TG/DTG ve DSC ölçümlerinden yararlanıldı. Her bir ölçüme ait bilgi aşağıda verilmiştir:

XRD desen çekimleri: Sepiyolit ve nanokompozitleri için XRD desen çekimleri Shimadzu Lab XRD-6000 cihazında, kaolinit ve nanokompozitleri için Philips X'Pert Pro cihazında 5-50° arasında 2°/dak tarama hızıyla 40kV, 30mA şartlarında yapıldı.

FTIR analizleri: Perkin Elmer Spectum One cihazı ile 4000-650 cm⁻¹ arasında yapıldı. Nanokompozitte polimer ile kil arasındaki etkileşimi incelemek için kullanıldı.

TG analizleri: Perkin Elmer Diamond TG/DTA cihazı ile 50°C'den 600°C'ye dakikada 10°C tarama hızıyla azot ortamında yapıldı. T₅, T₁₀ ve T₅₀ değerleri (% 5, % 10 ve % 50 kütle kaybının olduğu sıcaklıklar) nanokompozitlerin termal kararlılığını göstermede temel alınmaktadır. Bu değerler ne kadar yüksekse, termal kararlılık o kadar fazladır [108]. Çalışmada değişimi daha iyi görebilmek için T₅, T₁₀, T₃₀, T₅₀ ve T₈₀ değerleri incelendi. DTG yani TG eğrisinin türevi, dolgu maddelerinin polimerlerin bozunma

mekanizmasında değişiklik meydana getirip getirmediğini incelemek amacıyla kullanıldı.

DSC analizleri: Perkin Elmer Sapphire DSC cihazı ile genelde 50°C'den 400°C'ye dakikada 20°C tarama hızıyla azot ortamında yapıldı. Camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), S biçimli termogramların orta noktası olarak belirlendi.

SEM analizleri: Sepiyolit ve, film halindeki bir tane nanokompozit örneği karbon filme yapıştırılarak VEGA//TESCAN cihazı ile 30 kV altında incelendi. SEM cihazına bağlı EDX dedektörü ile sepiyolitın yüzeyindeki atomlar belirlendi. SEM görüntülerinde yüzey üzerindeki objelerden örnekler seçilerek renklendirildi. Her bir renk sistem içinde sınıflandırılan belli bir tane boyutu aralığındadır. Bu da bize sepiyolit ve nanokompozitteki tane boyutunu karşılaştıırma imkânı vermektedir. Ayrıca diğer kil ve nanokompozit örnekleri, toz haline getirilip Pd-Au karışımı ile kaplandıktan sonra JEOL JSM 5600LV cihazı ile 20 kV'da incelendi.

TEM analizleri: Sepiyolit ve nanokompozitlerinin TEM örnekleri, maddeler uygun çözücüde dağıtııldıktan sonra oluşan sistemden mikropipetle alınarak karbon kaplı bakır grid (200 mesh) üzerinde oluşturuldu ve morfolojileri JEM 2100 //JEOL cihazı ile 200 kV altında incelendi. Kaolinit nanokompozitleri epoksi reçineye gömüldükten sonra bu örneklerden FIA Leica EM UC6 ultramikrotomuyla kesitler alındı (~60 nm) ve kesitler Lacey gridler üzerinde Tecnai™ G2 F30 cihazında 200 kV altında incelendi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

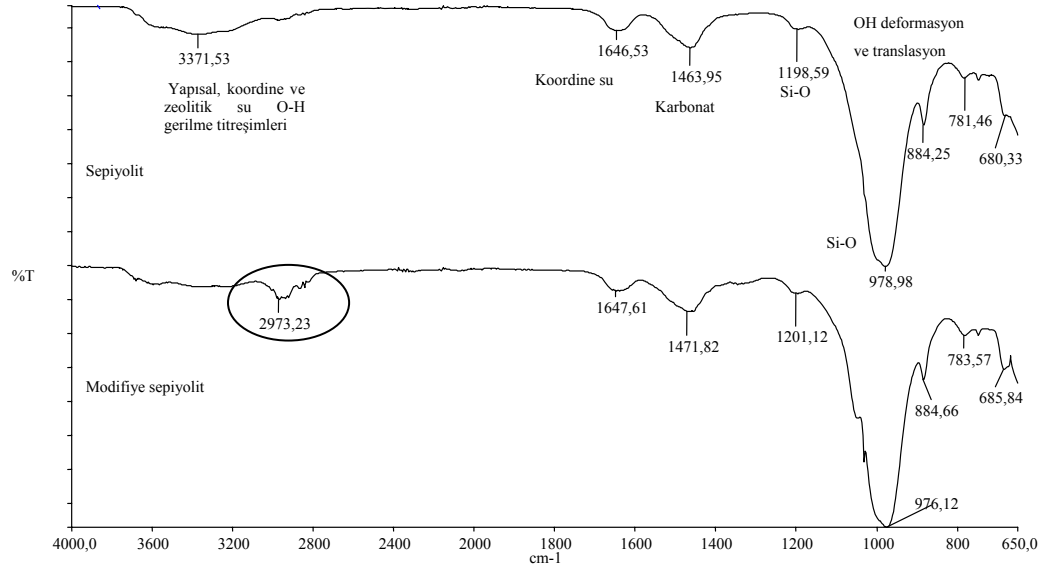
3.1 Kil modifikasyonu ile ilgili elde edilen sonuçlar

Sepiyolit 3-APTS ve kaolinit ise NMF, DMSO, GA, 3-TMPM ve OA maddeleri ile modifiye edildi. Elde edilen modifiye ürünlerin FTIR spektrumları ve XRD desenleri incelenerek, modifikasyonla kil minerallerinin yapısında meydana gelen değişimler belirlenmiştir..

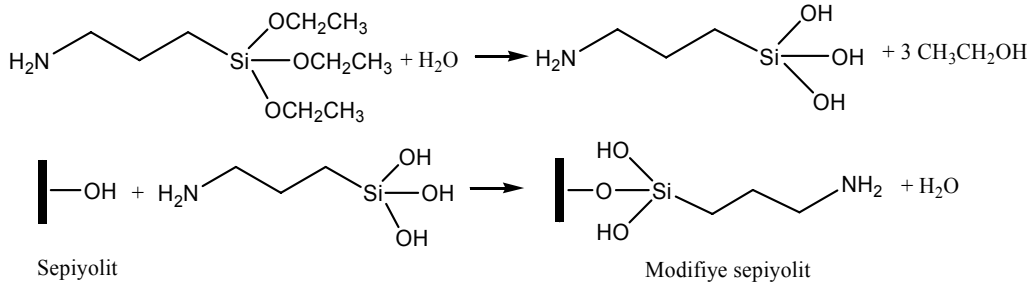
3.2 Sepiyolit modifikasyonu

3.2.1 FTIR spektrumları

Sepiyolit ve modifiye sepiyolit için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 3.1’de verilmiştir. Şekil 3.1 incelendiğinde, 1199 cm^{-1} ve 979 cm^{-1} ’deki Si-O bandlarının sırayla 976 ve 1201 cm^{-1} ’e ve 781 ve 680 cm^{-1} ’deki OH translasyon bandlarının sırayla 784 ve 685 cm^{-1} ’e kaydığı görülmektedir. Ayrıca 3-APTS ile modifiye edildikten sonra, sepiyolit FTIR spektrumunda 2850-3000 cm^{-1} arasında C-H, -CH₂’ye karşılık gelen yeni karakteristik absorpsiyon bandlarının bulunduğu görülmektedir. Sepiyolit yüzeyindeki Si-OH gruplarının 3-APTS ile olası reaksiyonu Şekil 3.2’de gösterilmiştir [36].



Şekil 3.1 Sepiyolit ve modifiye sepiyolitın FTIR spektrumları

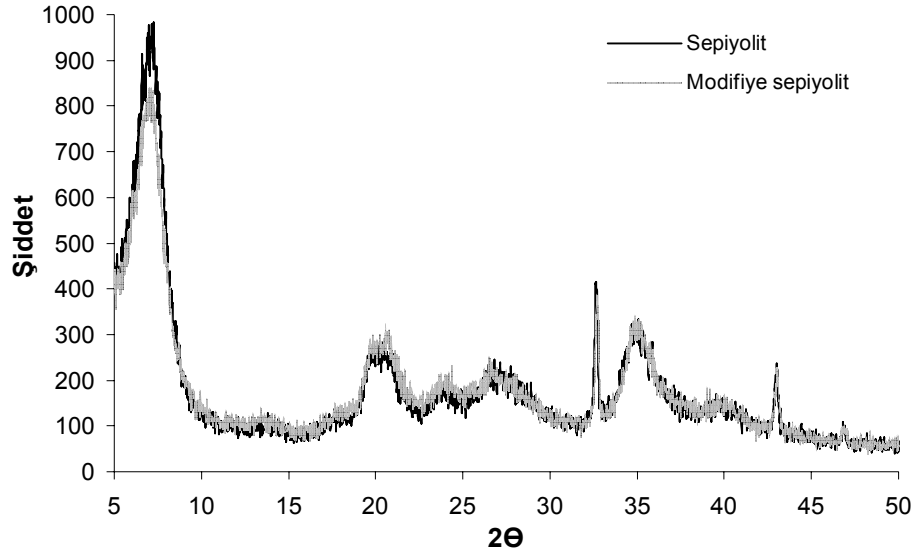


Şekil 3.2 Sepiyolitın 3-APTS ile modifikasyonunun şematik gösterimi

3.2.2 X-ışını difraksiyon desenleri

Sepiyolit ve modifiye sepiyolit için elde edilen XRD desenleri Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Şekil 3.3 incelendiğinde, $2\theta=7.2^\circ$ 'de ($d:1.23 \text{ nm}$) sepiyolitın karakteristik 110 piki ve $2\theta=32.6^\circ$ ' da magnezyum karbonatın (JCPDS: 8-479) varlığı görülmektedir.

Sepiyolitın tabakaları kovalent bağla bağlı olduğu için, d-basal alanının organik modifiye edici maddeden neredeyse etkilenmeyeceği, bunun yanında modifikasyonun liflerin agregasyonunu azaltabileceği ve sonuçta pikin şiddetinde azalma meydana



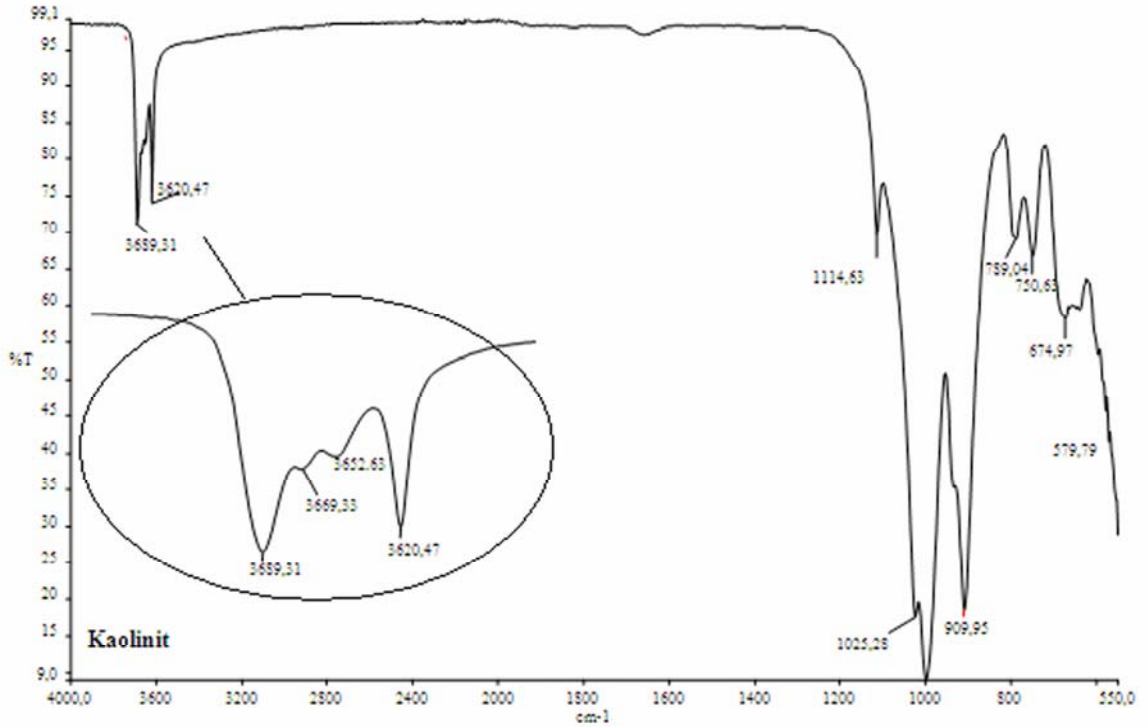
Şekil 3.3 Sepiyolit ve modifiye sepiyolitın X-ışını difraksiyon desenleri

gelebileceği belirtilmiştir [36]. Literatürle uyumlu olarak Şekil 3.3'te 3-APTS ile sepiyolitın modifikasyonu sonucunda 110 pikinin şiddetinde az da olsa azalma meydana geldiği görülmektedir.

3.3 Kaolinitin modifikasyonu

3.3.1 FTIR spektrumları

Çalışmada kullanılan kaolinit mineralinin FTIR spektrumu Şekil 3.4'te verilmiştir. Şekil 3.4 incelendiğinde, kilin 3620 ve 3689 cm^{-1} 'de $-\text{OH}$, 1115 ve 1025 cm^{-1} 'de Si-O ve 906 ve 943 cm^{-1} 'de Al-OH titreşimlerine sahip olduğu görülmektedir. Kaolinitin yapısında dış yüzey hidroksili, iç yüzey hidroksili, iç hidroksil ve absorplanan su hidroksili olmak üzere dört tür su bulunmaktadır. Bu grupların sırasıyla 3669, 3689, 3621 ve 3653 cm^{-1} 'de titreşim verdiği Şekil 3.4'te görülmektedir. Tabakalar arası kısım yüzeyden uzakta olduğu için iç hidroksile ait band (3621 cm^{-1}) modifikasyon reaksiyonlarından etkilenmezken, diğer üç hidroksil titreşimi tabakalar arası modifikasyondan çok fazla etkilenmektedirler. Bu iç hidroksil grubunun oktahedral



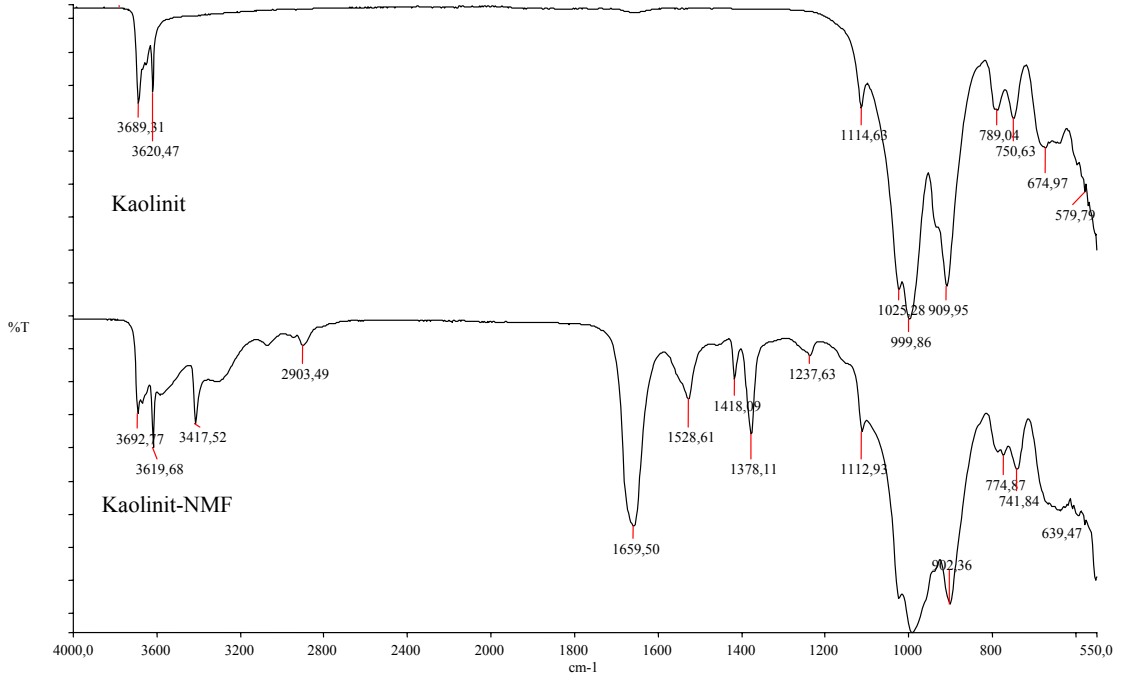
Şekil 3.4 Kaolinitin FTIR spektrumu

boşluk yönünü gösteren 001 tabakalarının yönüne nerdeyse paralel yönelmiş olduğu, diğer hidroksil gruplarının ise 001 düzlemi ile 60-73° açı yaptığı belirtilmektedir [31, 64].

Kaolinit ara bileşiklerinin FTIR spektrumlarında, ara bileşik oluşturmada kullanılan maddelerle hidrojen bağı ile etkileşen hidroksil gruplarının, kaolinit hidroksillerinden daha düşük dalga boyunda hidrojen bağının kuvvetine bağlı olarak yeni bandlar göstermeleri beklenmektedir [109].

3.3.1.1 Kaolinit-NMF

Kaolinit-NMF ara bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Şekil 3.5 incelendiğinde, kaolinit-NMF ara bileşiğinin FTIR spektrumunda 3580 ve 3290 cm⁻¹ civarlarında hidrojen bağı OH ve NH titreşimlerine ait geniş bandların oluştuğu ve kaolinitin yapısındaki 3689 cm⁻¹'deki pikin daha düşük dalga boyuna kaydığı

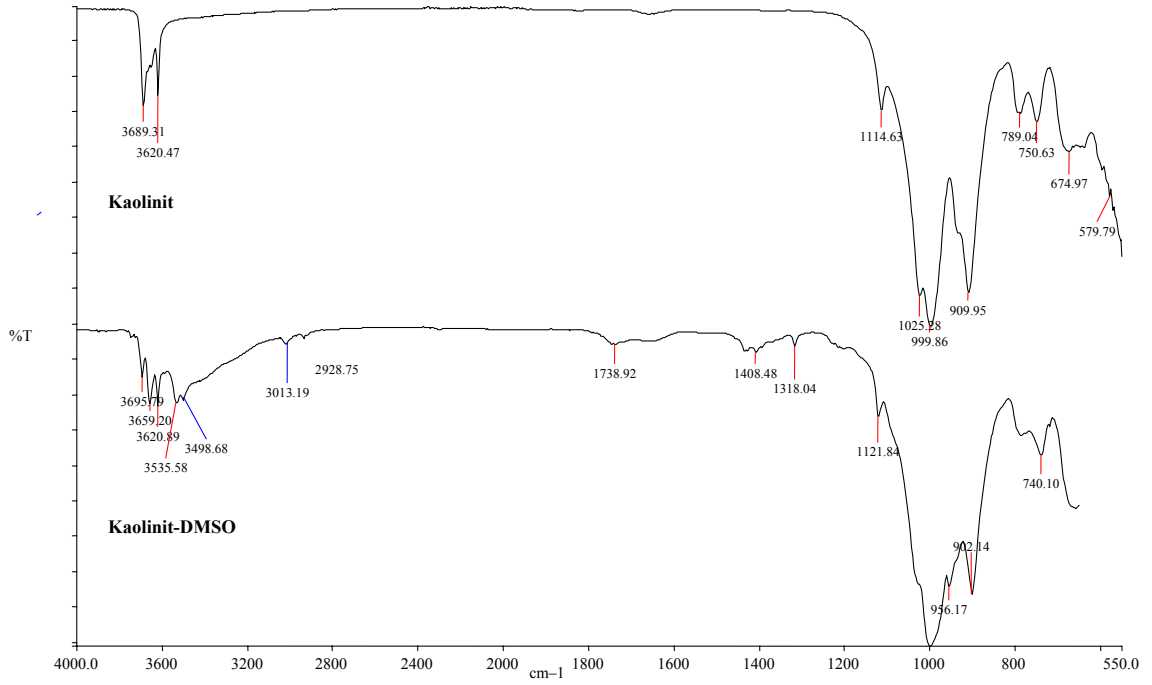


Şekil 3.5 Kaolinit-NMF ara bileşiğinin FTIR spektrumu

görülmektedir. Ayrıca NMF yapısındaki N-H titreşiminin 3419 cm^{-1} , C=O pikinin 1660 cm^{-1} ve -CH, -CH₂ gruplarına ait piklerin 2903 cm^{-1} 'de ortaya çıktığı ve Al-OH piklerinin şiddetinde azalma meydana geldiği görülmektedir. Bu elde edilen veriler NMF moleküllerinin hidrojen bağları sayesinde kaolinit tabakaları ile etkileştiğini göstermektedir ve literatürle uyusmaktadır [106].

3.3.1.2 Kaolinit-DMSO

Kaolinit-DMSO ara bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Şekil 3.6'dan kaolinit ile DMSO moleküllerinin etkileşimi sonucunda, 751 cm^{-1} 'deki pikin 740 cm^{-1} 'e kaydığı, 3659 , 3536 , 3502 ve 3499 cm^{-1} 'de keskin yeni piklerin oluştuğu ve 3690 cm^{-1} 'deki pikin şiddetinin azaldığı görülmektedir. 3536 ve 3499 cm^{-1} 'deki pikler, Kaolinit ile DMSO arasında oluşan hidrojen bağlarını göstermektedir. Kaolinit-DMSO ara bileşğinde, kaolinitin iç hidroksil gruplarının titreşimine ait 3620 cm^{-1} 'deki pikin şiddetinin değişmediği ve 3013 ve 2929 cm^{-1} 'de DMSO'dan

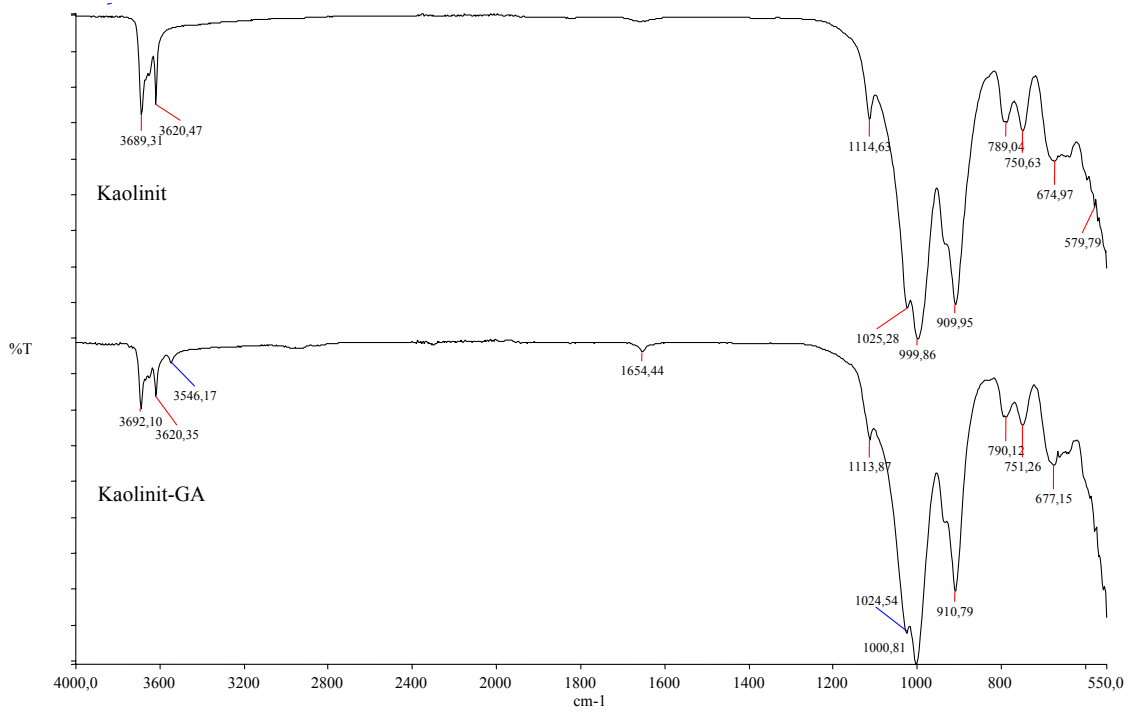


Şekil 3.6 Kaolinit-DMSO ara bileşiğinin FTIR spektrumu

kaynaklanan titreşimlerin bulunduğu gözükmektedir [111]. Bu elde edilen veriler DMSO moleküllerinin hidrojen bağları aracılığıyla kaolinit tabakaları ile etkileştiğini göstermektedir.

3.3.1.3 Kaolinit-GA

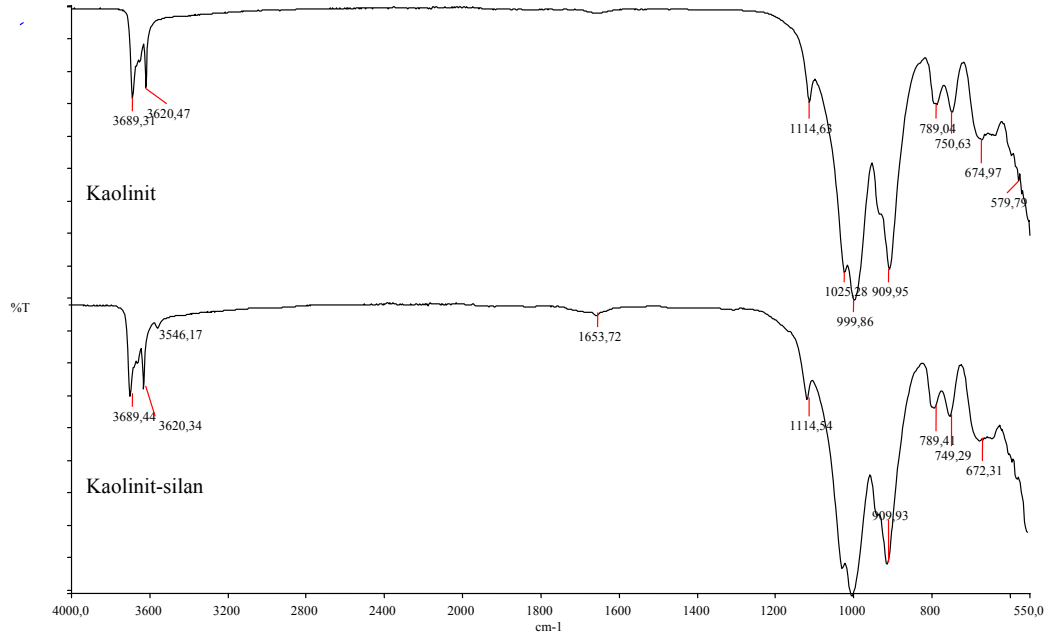
Kaolinit-GA ara bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil 3.7’de gösterilmiştir. Şekil 3.7 incelendiğinde, Kaolinit-GA ara bileşiğinin FTIR spektrumunda 3621 cm^{-1} ’deki OH titreşiminin değişmeden kaldığı, 3689 cm^{-1} ’deki pikin hem daha düşük dalga boyuna kaydığı hem de şiddetinin azaldığı, 3546 cm^{-1} ’de GA ile kaolinit arasında oluşan yeni hidrojen bağının varlığı, 1654 cm^{-1} ’de GA’dan gelen C=O pikinin varlığı ve kaolinit yapısındaki Al-OH piklerinin şiddetinde azalma olduğu görülmektedir. Bu veriler GA’in kaolinit yüzeyine ve az da olsa ara yüzeyine adsorplandığını göstermektedir.



Şekil 3.7 Kaolinit-GA ara bileşiğinin FTIR spektrumu

3.3.1.4 Kaolinit-silan

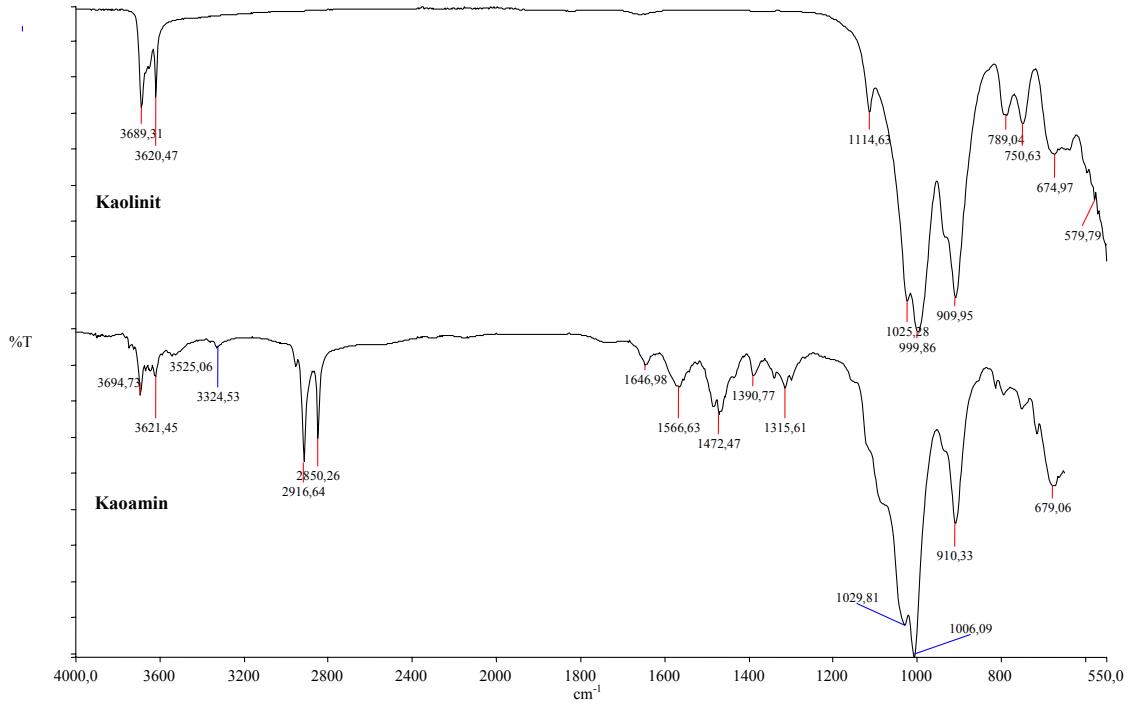
Kaolinit-silan ara bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Şekil 3.8 incelendiğinde, 3600-3700 cm^{-1} arasındaki OH titreşimlerinin şiddetlerinde azalmanın meydana gelmediği görülmekte ve bu sonuç Johansson ve arkadaşlarının [112] çalışmaları ile uyumaktadır. Bu bulgu silan moleküllerinin sterik engel nedeni ile kaolinitin kenar yüzeylerindeki OH gruplarının bazılarıyla reaksiyona girdiğini göstermektedir. Organosilanların kaolinitin kenarlarına adsorplandığını belirten başka araştırmacılar da bulunmaktadır [113]. 3546 cm^{-1} ’de yeni görülen pik 3-TMPM ile kaolinit arasında oluşan yeni H-bağı etkileşimini göstermektedir. Ara bileşikte ayrıca 1654 cm^{-1} ’de silan yapısında bulunan C=O pikinin varlığı görülmektedir. Yıkama ve kurutma sonrası silanların yapıda yine görülmesi, silanların kaolinit yüzeyine kuvvetli bir şekilde bağlandığını göstermektedir [112].



Şekil 3.8 Kaolinit-silan ara bileşiğinin FTIR spektrumu

3.3.1.5 Kaolinit-amin

Kaolinit-amin ara bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil 3.9’da gösterilmiştir. Şekil 3.9 incelendiğinde, Kaolinit-amin ara bileşiğinin FTIR spektrumunda, kaolinitin –OH piklerinin şiddetlerinde azalma olduğu ve bu piklerin daha yüksek dalga boyuna kaydığı, Al-OH piklerinin şiddetinde azalma meydana geldiği, 3525 ve 3325 cm^{-1} ’de amino gruplarının katkısıyla yeni hidrojen bağlarının oluştuğu ve ara bileşikte 1200-1800 cm^{-1} ve 2800-3000 cm^{-1} aralıklarında oktadesil amine ait piklerin bulunduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar literatürle uyuşmaktadır [29].

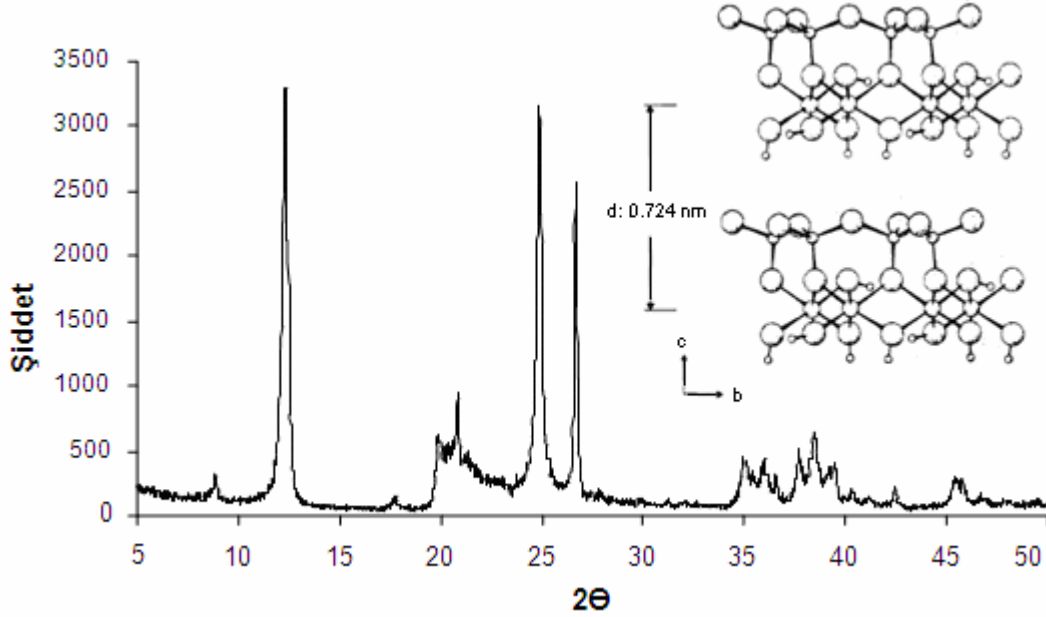


Şekil 3.9 Kaolinit-amin bileşiğinin FTIR spektrumu

3.3.2 XRD desenlerine ait sonuçlar

Kil minerallerinin 00L ya da basal yansımaları XRD desenleri kullanılarak belirlenebilir. Çoğu kil mineralinin yapısı x ve y yönlerinde çok benzer olduğu için hkl pikleri çok karakteristik değildir. Z eksenı boyunca atomik desen mineralden minerale değişmektedir. Bu nedenle 00L düzlemlerine ait yansımalar gözlenerek minerallerin ayrımı daha kolay yapılabilir. Önemli kil piklerinin çoğunun 2θ değerleri, 40° veya daha küçük açılarda bulunmaktadır. 00L serileri XRD deseninde birbirlerine belli uzaklıktadırlar. Böylece aynı kil mineraline ait farklı difraksiyonlar belirlenebilir. Düşük 2θ değerlerindeki kil mineralleri için 00L serileri aynı genişliktedir [16]. Kaolinit 1:1 yapısında olduğu için kaolinitin 001 düzlemleri arasındaki uzaklığa ait pikin durumu incelenerek polimer/modifiye edici madde ile kaolinitin etkileşimi hakkında yorum yapılabilir.

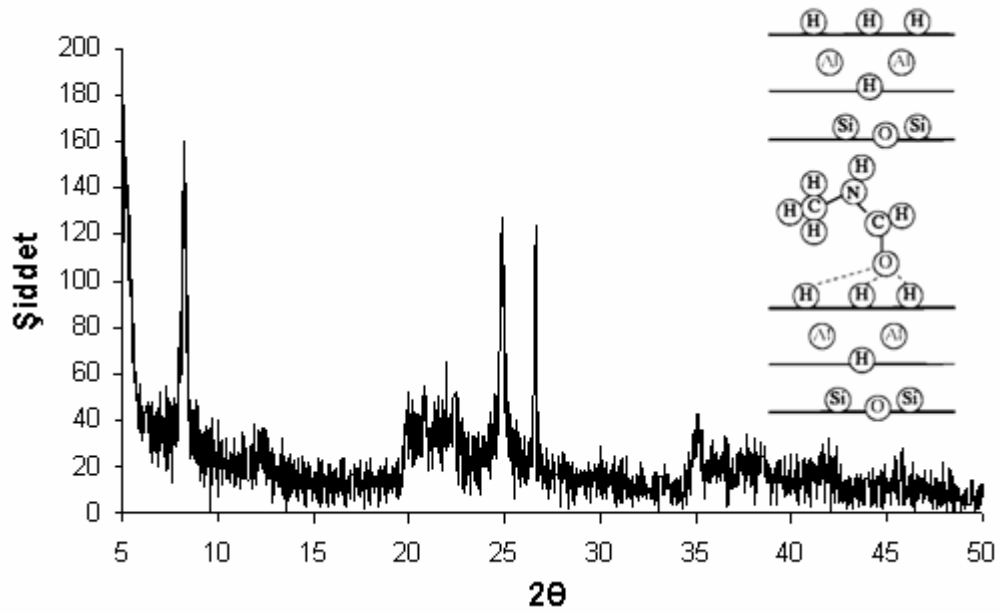
Kaolinitin yapısı ve XRD deseni Şekil 3.10’da gösterilmiştir. Şekil 3.10 incelendiğinde, kaolinitin $2\Theta=12.2^\circ$ ’de 001 düzlemine ($d=7.24 \text{ \AA}$) ve 24.9° ’da 002 düzlemine ait piklere ($d=3.58 \text{ \AA}$) sahip olduğu, ayrıca örnek içinde kaolinit dışında muskovit (JCPDS: 46-1409) ve quartzın (JCPDS: 33-1161) bulunduğu görülmektedir.



Şekil 3.10 Kaolinitin X-ışını difraksiyon deseni

3.3.2.1 Kaolinit-NMF

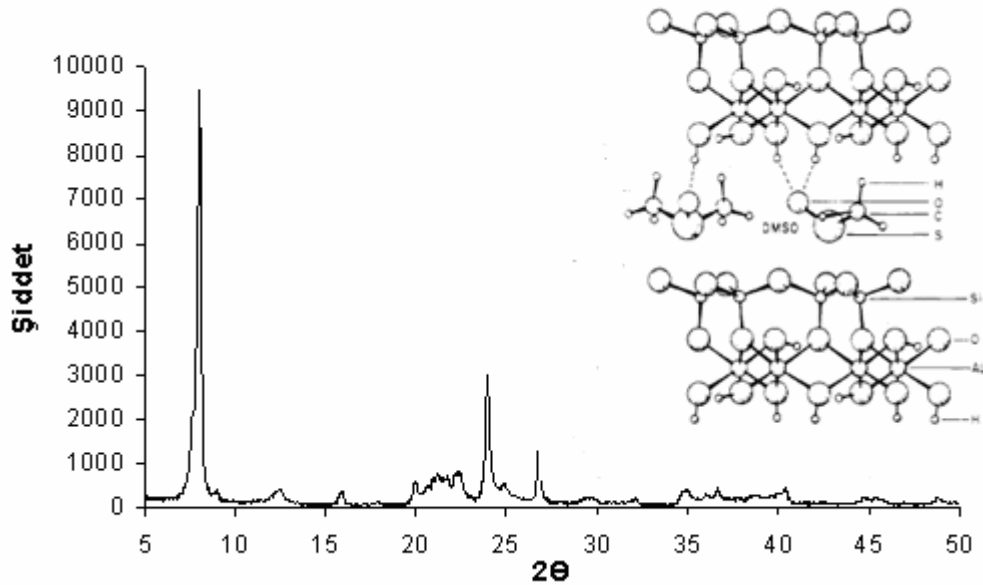
Kaolinit-NMF ara bileşiğinin XRD deseni Şekil 3.11’de gösterilmiştir. Şekil 3.11 incelendiğinde, kaolinitin 12.2° ’deki pikinin, NMF ilavesi ile 8.21° ’ye (0.724 nm ’den 1.09 nm ’ye) kaydığı görülmektedir. Bu bize NMF’in büyük oranda kaolinitin tabakaları arasına boşluğuna girdiğini göstermektedir. Ayrıca 10 ile 15° arasında pikin gözlenmesi de, az da olsa interkale olmamış kaolinit tabakalarının varlığını göstermektedir. FTIR spektrumu ve XRD deseninden elde edilen sonuçlara göre Kaolinit-NMF ara bileşiğinin yapısı da Şekil 3.11 üzerinde gösterilmiştir [114].



Şekil 3.11 Kaolinit-NMF ara bileşiğinin X-ışını difraksiyon deseni

3.3.2.2 Kaolinit-DMSO

Kaolinit-DMSO ara bileşiğinin XRD deseni Şekil 3.12’de gösterilmiştir. Şekil 3.12 incelendiğinde, kaolinitin 12.2° ’de 001 düzlemleri arasındaki uzaklığı gösteren pikinin DMSO ilavesi ile 7.98° ’ye (0.724 nm ’den 1.12 nm ’ye) kaydığı görülmektedir. Bu pikin şiddetinin çok yüksek olması DMSO’nun büyük oranda kaolinitin tabakalar arası boşluğuna girdiğini ve kaolinit-DMSO ara bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 10 ile 15° arasında pikin gözlenmesi de, az da olsa interkale olmamış kaolinit tabakalarının varlığını göstermektedir. FTIR spektrumu ve XRD deseninden elde edilen sonuçlara göre Kaolinit-DMSO ara bileşiğinin yapısı da [115] Şekil 3.12 üzerinde gösterilmiştir.



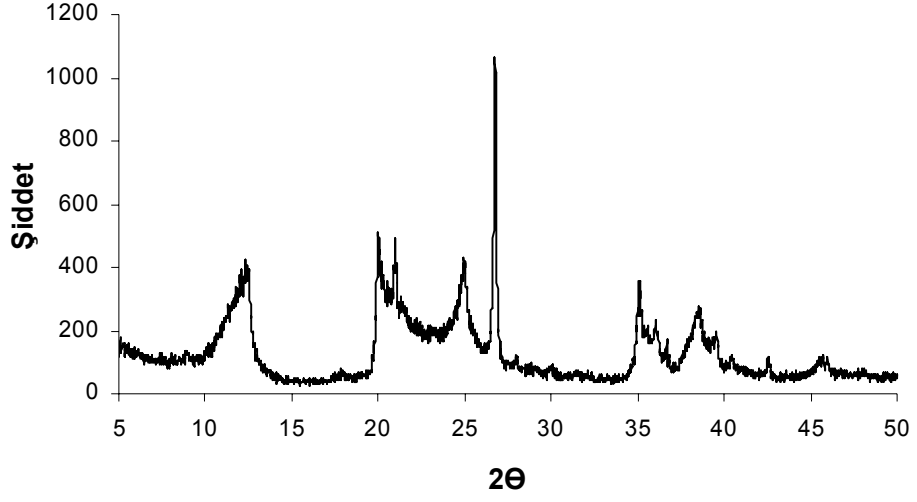
Şekil 3.12 Kaolinit-DMSO ara bileşiğinin X-ışını difraksiyon deseni

3.3.2.3 Kaolinit-GA

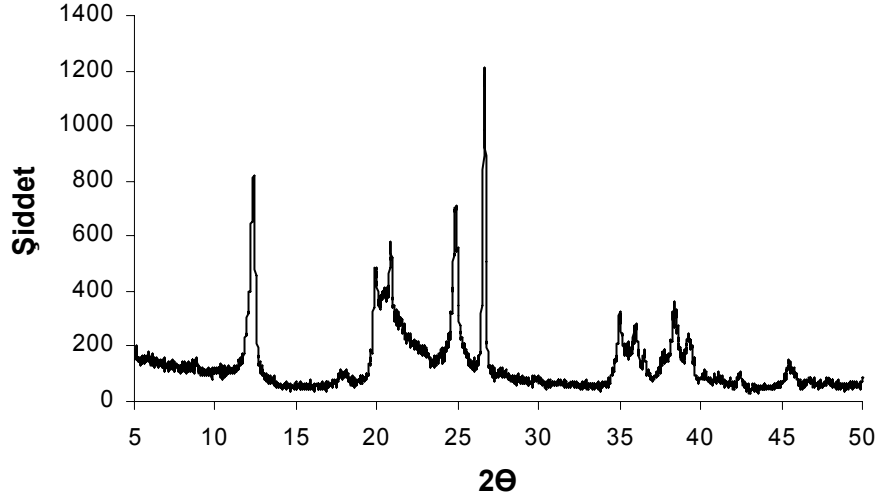
Kaolinit-GA ara bileşiğinin XRD deseni Şekil 3.13’de gösterilmiştir. Şekil 3.13 incelendiğinde, glutamik asit (GA) ilavesi sonrasında XRD deseninde 7.98°’deki Kaolinit-DMSO pikinin kaybolduğu ve kaolinitin 002 düzlemine ait pikin şiddetinin azaldığı ve genişlediği görülmüştür. Bu da bize DMSO’nun kil ara yüzeyinden ayrılarak, büyük oranda GA’le yer değiştirdiğini göstermektedir. Ayrıca 10 ile 15° arasında pikin gözlenmesi de, interkale olmamış kaolinit tabakalarının varlığını göstermektedir.

3.3.2.4 Kaolinit-silan

Kaolinit-silan ara bileşiği için elde edilen XRD deseni Şekil 3.14’de gösterilmiştir. Şekil 3.14 incelendiğinde, kaolinitin 110 pikinin şiddetinin yaklaşık 1000’den 800’e azaldığı ve kil yapısındaki diğer piklerin şiddetinin arttığı görülmektedir. Pik şiddetindeki azalma kaolinit tabakalarının çoğunun silanla



Şekil 3.13 Kaolinit-GA ara bileşiğinin X-ışını difraksiyon deseni

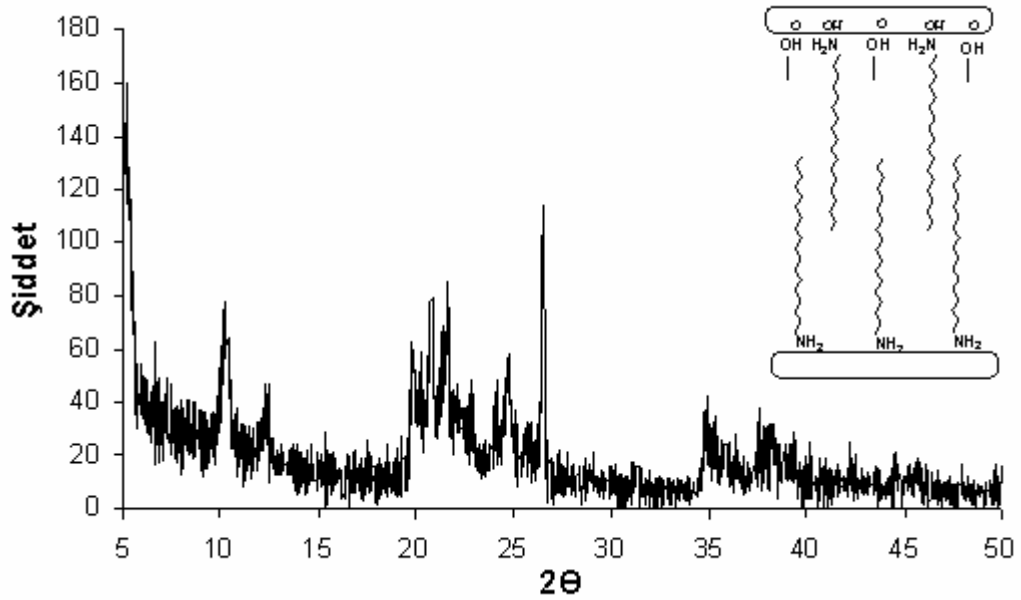


Şekil 3.14 Kaolinit-silan ara bileşiğinin X-ışını difraksiyon deseni

etkileştiğini, bunun yanı sıra interkale olmamış kaolinit tabakaların da ara bileşikte bulunduğunu göstermektedir. Bu veriler, literatürde daha önce yapılmış olan 3-APTS ile modifiye edilmiş kaolinitin XRD sonuçları ile uyuşmaktadır [107].

3.3.2.5 Kaolinit-amin

Kaolinit-amin ara bileşiği için elde edilen XRD deseni Şekil 3.15’de gösterilmiştir. Şekil 3. 15 incelendiğinde, 8.21°’de KaoNMF’ye ait pikin kaybolduğu, 10.3°’de diğer ara bileşiklerde gözlenmeyen bir pikin oluştuğu ve 12.2°’de kaolinite ait pikin şiddeti az da olsa ara bileşiğin yapısında bulunduğu görülmüştür. Bu da bize KaoNMF-MeOH’ın kil ara yüzeyinden ayrılarak, büyük oranda oktadesilaminle yer değiştirdiğini, bunun yanı sıra oktadesilaminin farklı düzenlenmelerle kaolinit tabakaları arasındaki uzaklığı 0.724 nm’den 0.86 nm’ye arttırdığını ve yapıda az da olsa interkale olmamış kaolinit tabakalarının varlığını göstermektedir. FTIR spektrumu ve XRD deseninden elde edilen sonuçlara göre oluşabilecek Kaolinit-amin ara bileşiğinin yapısı da Şekil 3.15 üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 3.15 Kaolinit-amin ara bileşiğinin X-ışını difraksiyon deseni

3.4 Nanokompozitlerin karakterizasyonu

3.4.1 FTIR ölçümleri

FTIR ölçümleri polimer ile kil arasında meydana gelen etkileşimleri incelemek için yapılmıştır.

3.4.1.1 Sepiyolit/modifiye sepiyolit-PaMA nanokompozitleri

Çalışmada kullanılan polimerlere ait karakteristik pikler Tablo 3.1'de özetlenmiştir.

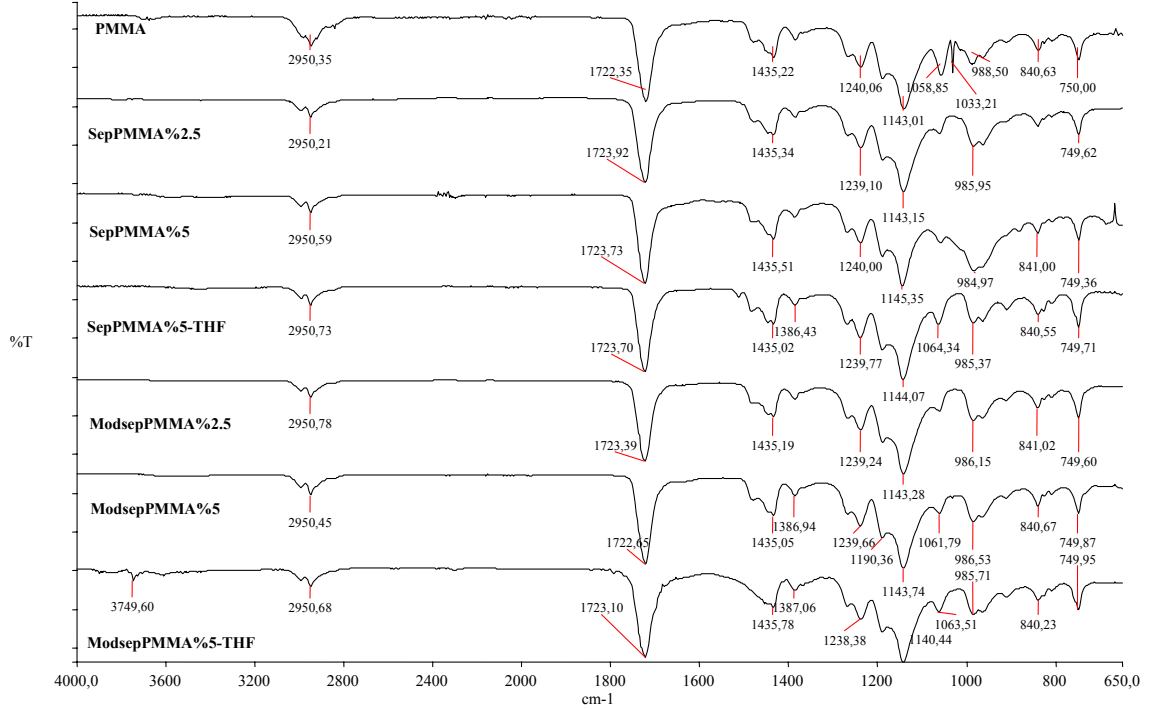
Tablo 3.1 PaMA'larla ilgili karakteristik pikler

Polimer	-OH	C-H, (C)CH ₃ ,	> C=O	-CH ₃ ,-CH ₂ , O-CH ₂ -	C(C=O)-O	C-O
PMMA	-	2950	1722	1435	1240	1143
PEMA	-	2981	1719	1447	1238	1142
PHEMA	3381	2938	1706	1453, 1388	1273, 1247	1155
PBMA	-	2958, 2874,	1722	1466, 1387	1268, 1240	1143
PCHMA	-	2932, 2858,	1719	1448, 1389	1233	1146
PBzMA	-	2950, 2844	1722	1455, 1365	1239	1136
PIBOMA	-	2952, 2875	1720	1455,1390, 1370	1239	1147

3.4.1.1.1 PMMA

Sepiyolit/modifiye sepiyolit-PMMA nanokompozitleri için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 3.16'da gösterilmiştir. Şekil 3.16 incelendiğinde, PMMA nanokompozitlerinde C=O ve C-O piklerinin daha düşük dalga boyuna kaydığı, kil yüzdesindeki artış ile C=O pikindeki kaymanın azalırken, C-O pikindeki kaymanın arttığı görülmektedir. PMMA'nın FTIR spektrumunda görülen C-H eğilme titreşimlerine ait 1033 cm⁻¹'deki pikin nanokompozitlerde bulunmadığı gözlenmektedir. THF ve aseton ortamları karşılaştırıldığında, aseton ortamında SepPMMA için C-O pikinde, THF ortamında ise ModsepPMMA için C=O ve C-O piklerinde daha çok kaymanın meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca THF ortamında SepPMMA'nın

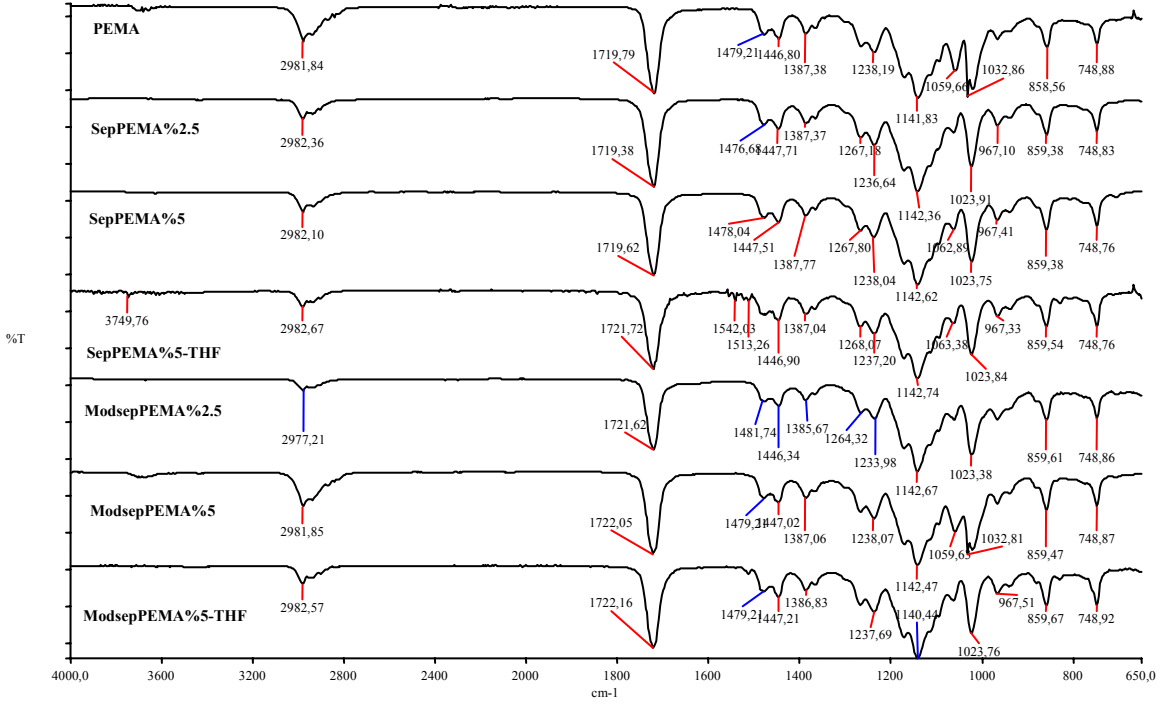
yapısında 1500-1550 cm^{-1} aralığında ve ModsepPMMA'da 3750 cm^{-1} 'de, polimer ve diğer nanokompozitlerde olmayan yeni piklerin bulunduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.16 Sep/modsep-PMMA nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

3.4.1.1.2 PEMA

Sepiyolit/modifiye sepiyolit-PEMA nanokompozitleri için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 3.17'de gösterilmiştir. Şekil 3.17 incelendiğinde, C=O pikinin PEMA'nın DEE:EtOH ortamında sepiyolit ile hazırlanan nanokompozitlerinde daha yüksek dalga boyuna kayarken, THF ortamında daha düşük dalga boyuna kaydığı ve C-O pikinin THF ortamında modifiye sepiyolit ile hazırlanan örnek dışında diğer örneklerde daha düşük dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Kil yüzdesi arttıkça, sepiyolitli nanokompozitlerde C=O pikindeki kaymanın azalırken, modifiye sepiyolitli nanokompozitlerde arttığı görülmektedir. Ayrıca PMMA-sepiyolit nanokompozitlerinde olduğu gibi, PEMA'nın FTIR spektrumunda da C-H eğilme titreşimlerine ait 1033 cm^{-1} 'deki pikin nanokompozitlerde bulunmadığı görülmektedir.

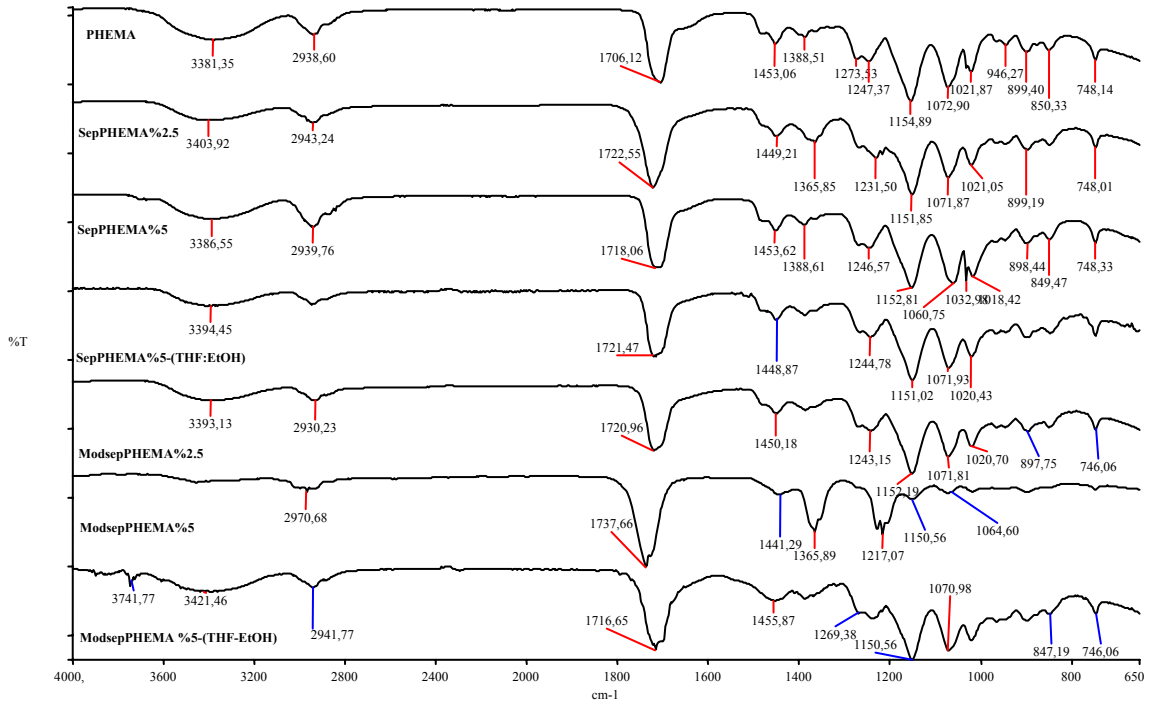


Şekil 3.17 Sep/modsep-PEMA nanokompozitleri için FTIR spektrumları

Sepiyolit/modifiye sepiyolit PEMA ile THF ortamında hazırlanan örneklerinin FTIR spektrumlarında 1500 ile 1550 cm^{-1} arasında ve 3750 cm^{-1} civarında polimer ve diğer nanokompozitlerde olmayan yeni piklerin bulunduğu gözlenmektedir.

3.4.1.1.3 PHEMA

Sepiyolit/modifiye sepiyolit-PHEMA nanokompozitleri için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 3.18’de gösterilmiştir. Şekil 3.18 incelendiğinde, PHEMA nanokompozitlerinde C=O pikinin daha düşük dalga boyuna, C-O pikinin daha yüksek dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Sepiyolit varlığında kil yüzdesi arttıkça C=O ve C-O piklerinde kaymanın azaldığı, modifiye sepiyolit varlığında kaymanın arttığı görülmektedir. PHEMA’da 3380 cm^{-1} ’de H-bağının varlığını gösteren yayvan pikin nanokompozitlerde daha düşük dalga boyuna kaydığı görülmekte, bu da polimer ile sepiyolit/modifiye sepiyolit arasında oluşan yeni hidrojen bağlarının PHEMA’nın yapısında var olan hidrojen bağlarını zayıflattığını göstermektedir. % 5 modifiye

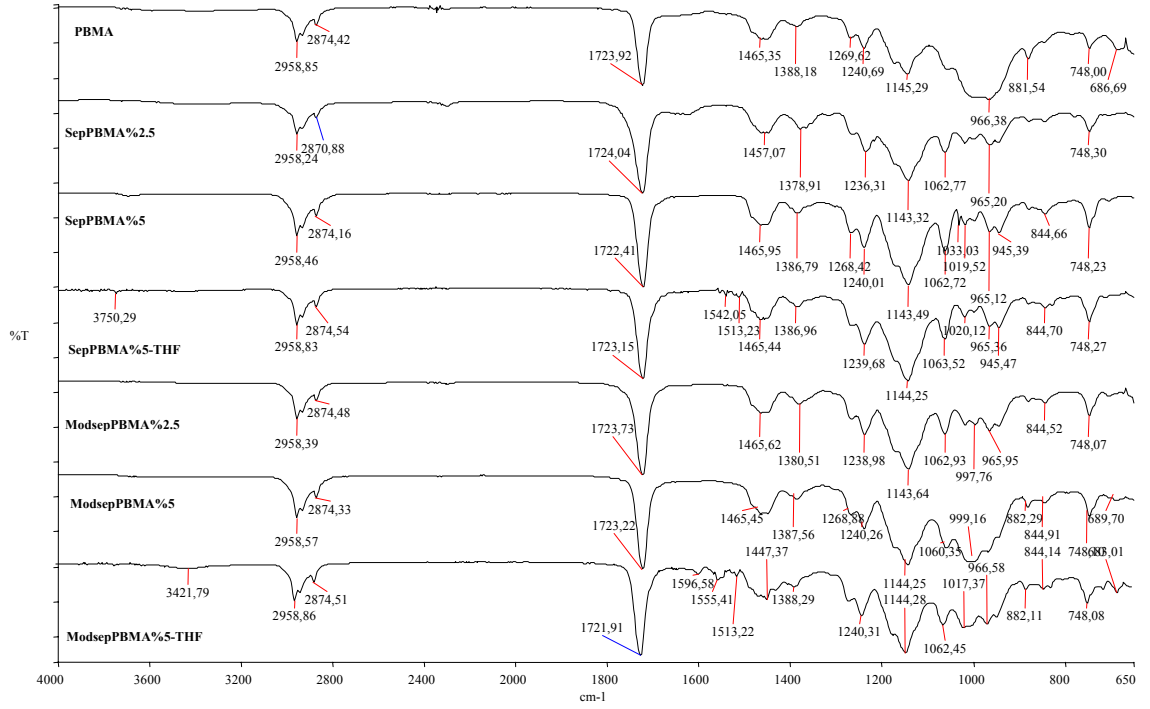


Şekil 3.18 Sep/modsep -PHEMA nanokompozitleri için FTIR spektrumları

sepiyolit içeren örneklerde C=O pikinin çatallanması hidrojen bağlı C=O grubuna işaret etmektedir. Ayrıca THF ortamında hazırlanan örneklerde, 1500 ile 1550 cm^{-1} arasında ve 3740 cm^{-1} civarında polimer ve diğer nanokompozitlerde olmayan yeni piklerin bulunduğu görülmektedir.

3.4.1.1.4 PBMA

Sepiyolit/modifiye sepiyolit-PBMA nanokompozitleri için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 3.19’da gösterilmiştir. Şekil 3.19 incelendiğinde, PBMA nanokompozitlerinde genellikle C=O ve C-O piklerinin daha yüksek dalga boyuna kaydığı ve C=O pikinde en yüksek kaymanın THF ortamında modifiye sepiyolitle hazırlanan örnekte olduğu görülmektedir. Kil yüzdesi arttıkça genellikle C=O pikindeki kayma artarken ve C-O’de kaymanın azaldığı görülmektedir. Çözücü ortamları karşılaştırıldığında, SepPBMA için DKM ortamında C=O ve C-O piklerinde daha fazla kaymanın olduğu görülmektedir.



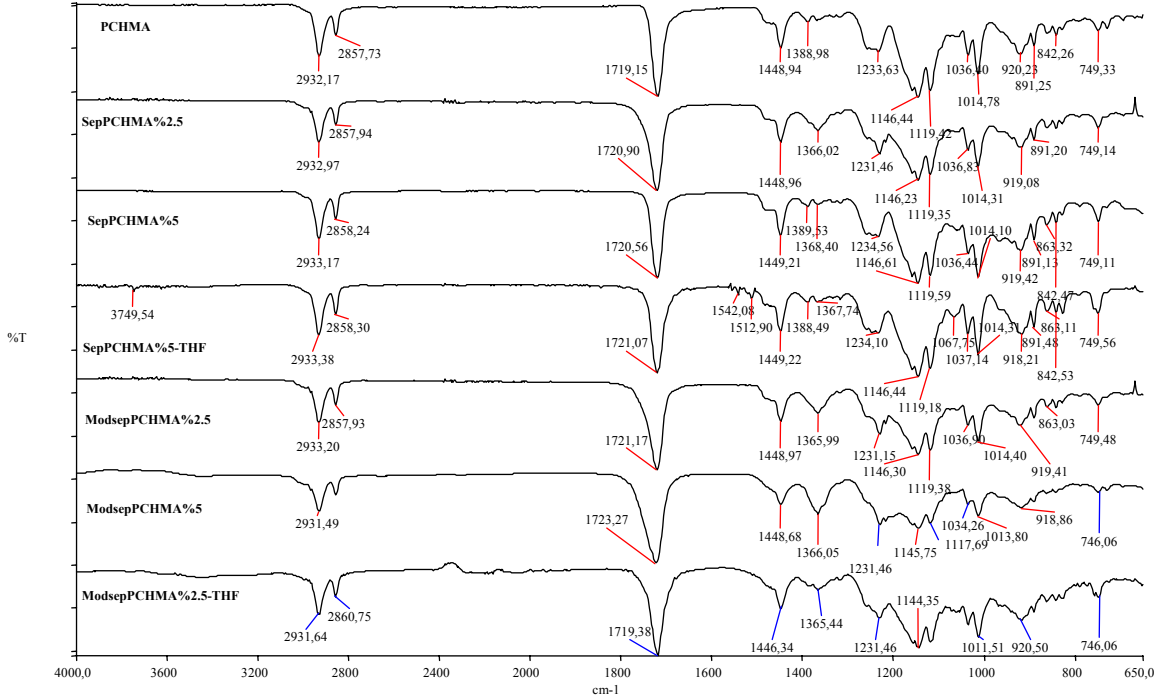
Şekil 3.19: Sep/modsep -PBMA nanokompozitleri için FTIR spektrumları

Ayrıca THF ortamında hazırlanan nanokompozitlerde $1510\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ arasında ve 3740 cm^{-1} civarında polimer ve diğer nanokompozitlerde olmayan yeni piklerin bulunduğu görülmektedir.

3.4.1.1.5 PCHMA

Sepiyolit/modifiye sepiyolit-PCHMA nanokompozitleri için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 3.20'de gösterilmiştir. Şekil 3.20 incelendiğinde, PCHMA nanokompozitlerinde genellikle C=O pikinin daha düşük dalga boyuna kaydığı ve kil yüzdesi arttıkça sepiyolitte C=O pikinde kayma azalırken, modifiye sepiyolitte kaymanın arttığı görülmektedir. Aynı kil yüzdeleri nanokompozitleri ele aldığımızda, modifiye sepiyolit içeren örnekte C=O pikinde daha çok kaymanın olduğu görülmektedir. Sepiyolit içeren nanokompozitlerin C-O pikinde neredeyse kayma gözlenmezken, modifiye sepiyolitli örneklerde daha yüksek dalga boyuna kayma olduğu görülmektedir. THF ve DKM ortamları nanokompozitlerdeki C=O piki açısından

karşılaştırıldığında, sepiyolit için THF, modifiye sepiyolit için DKM ortamında daha fazla kaymanın olduğu gözlenmektedir. Ayrıca SepPCHMA(THF) örneğinde 1500 ile 1550 cm^{-1} arasında ve 3740 cm^{-1} civarında polimer ve diğer nanokompozitlerde olmayan yeni piklerin bulunduğu görülmektedir.

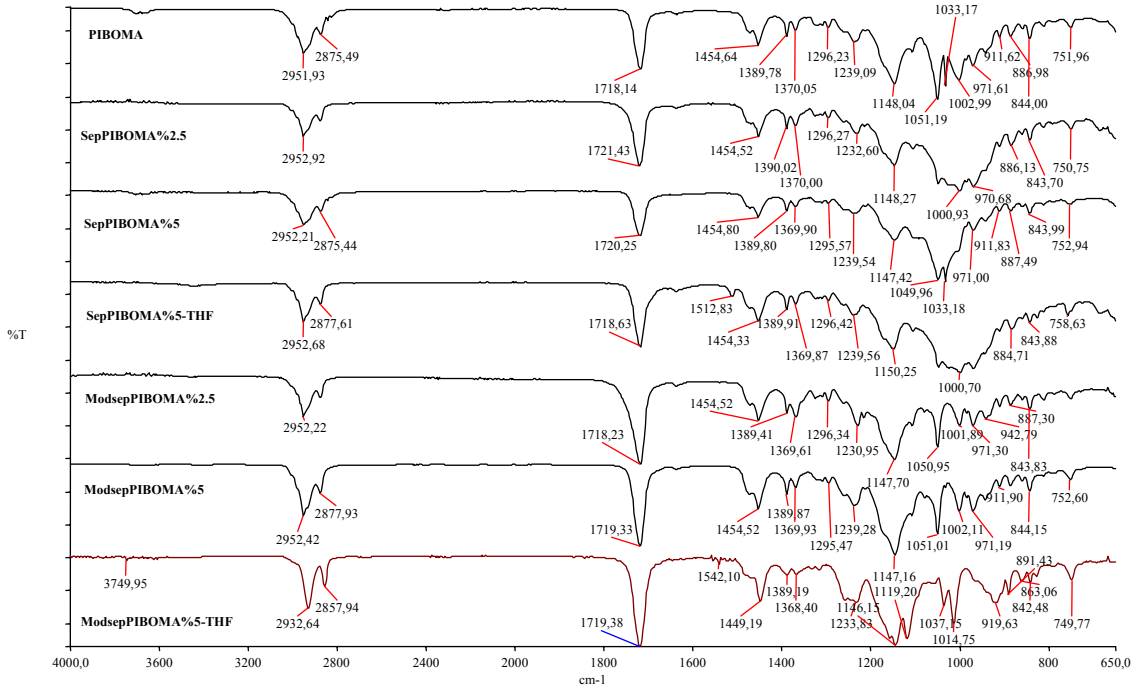


Şekil 3.20 Sep/modsep -PCHMA nanokompozitleri için FTIR spektrumları

3.4.1.1.6 PIBOMA

Sepiyolit/modifiye sepiyolit-PIBOMA nanokompozitleri için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 3.21'de gösterilmiştir. Şekil 3.21 incelendiğinde, PIBOMA nanokompozitlerinde C=O pikinin daha düşük dalga boyuna kaydığı ve sepiyolit ile hazırlanan nanokompozitlerde kaymanın daha fazla olduğu görülmektedir. Kil yüzdesi arttıkça C=O pikindeki kaymanın sepiyolitte azalırken, modifiye sepiyolitte arttığı gözlenmektedir. Sepiyolit için DKM, modifiye sepiyolit için THF ortamında elde edilen nanokompozitlerde C=O pikinde daha çok, C-O pikinde daha az kaymanın olduğu

görülmektedir. Ayrıca THF ortamında hazırlanan örneklerde 1500 ile 1550 cm^{-1} arasında ve 3740 cm^{-1} civarında polimer ve diğer nanokompozitlerde olmayan yeni piklerin bulunduğu görülmektedir.

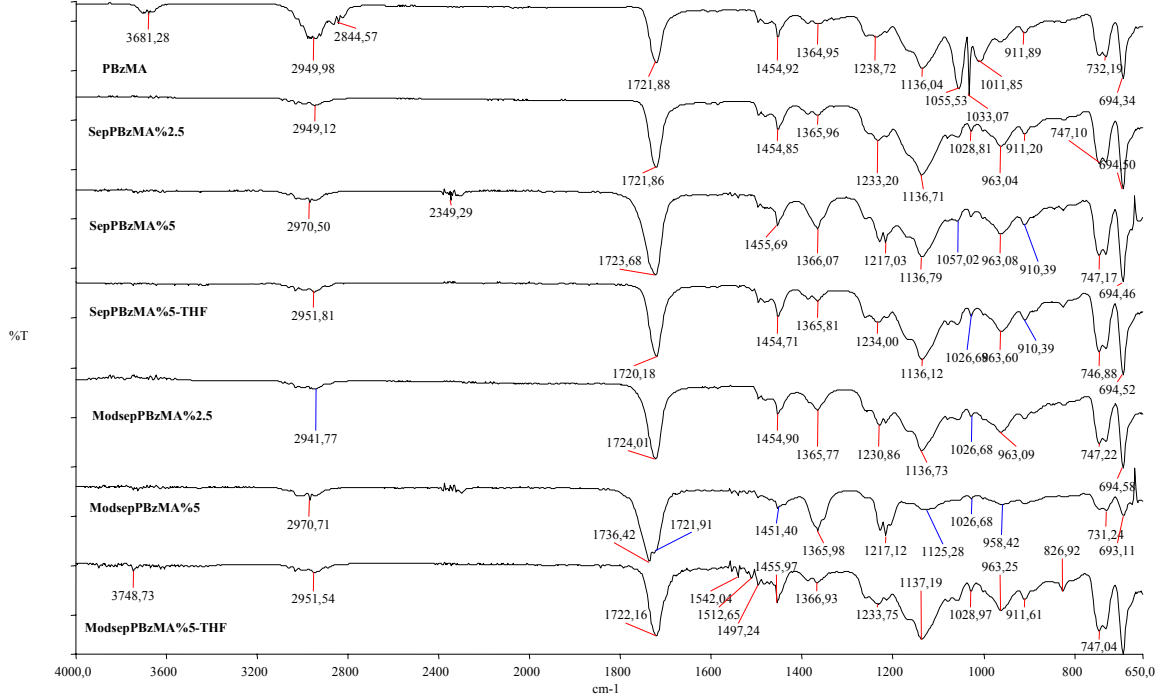


Şekil 3.21 Sep/modsep-PIBOMA nanokompozitleri için FTIR spektrumları

3.4.1.1.7 PBzMA

Sepiyolit/modifiye sepiyolit-PBzMA nanokompozitleri için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 3.22'de gösterilmiştir. Şekil 3.22 incelendiğinde, THF ortamında sepiyolit ile hazırlanan dışında diğer PBzMA nanokompozitlerinde C=O ve C-O piklerinin daha düşük dalga boyuna kaydığı ve kil yüzdesi arttıkça bu pikte kaymanın arttığı görülmektedir. THF ortamında modifiye sepiyolit ile hazırlanan örnekte 1500 ile 1550 cm^{-1} arasında ve 3740 cm^{-1} civarında yeni piklerin varlığı da gözlenmektedir. Ayrıca PBzMA'nın yapısında 1033 cm^{-1} 'de gözlenen C-H eğilme titreşimlerine ait pikin,

nanokompozitlerde daha yüksek dalga boyuna kaydığı ve Şiddetinin çok azaldığı görülmektedir.



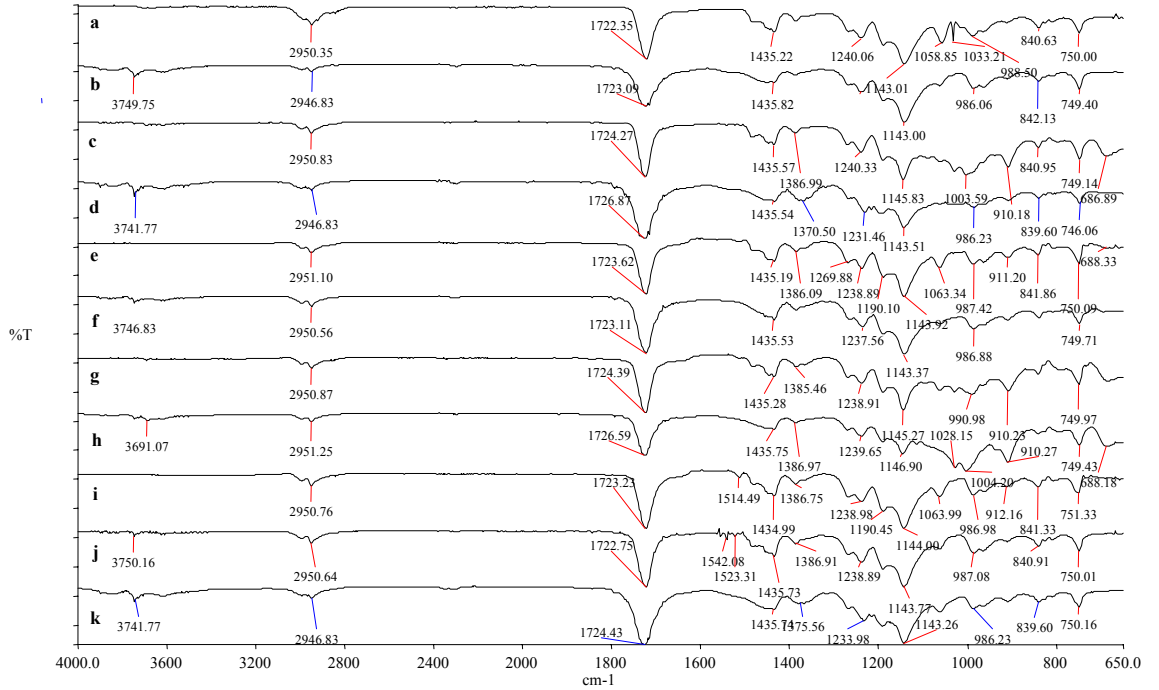
Şekil 3.22 Sep/modsep -PBzMA nanokompozitleri için FTIR spektrumları

3.4.1.2 Kaolinit-PaMA nanokompozitleri

3.4.1.2.1 PMMA

Kaolinit-PMMA nanokompozitleri için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 3.23'te gösterilmiştir. Şekil 3.23 incelendiğinde, kaolinit ara bileşikleriyle hazırlanan PMMA nanokompozitlerinin tümünde C=O pikinin daha düşük dalga boyuna kaydığı ve değer olarak en yüksek kaymanın KaoDMSO ve Kaosilan nanokompozitlerinde olduğu görülmektedir. Çözücü ortamı karşılaştırıldığında, KaoNMF, KaoGA ve Kaoamin ara bileşiklerinin THF ortamında, KaoDMSO ve Kaosilan ara bileşiklerinin ise aseton ortamında nanokompozit yapısındaki C=O pikini daha çok etkilediği görülmektedir.

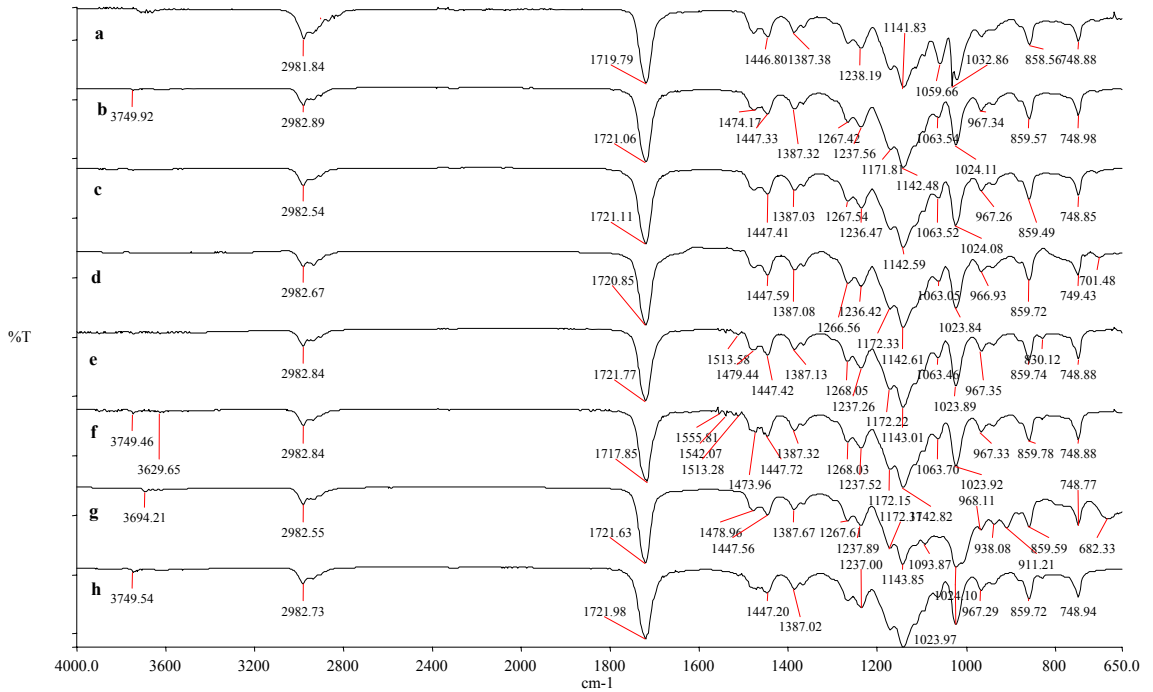
1240 cm^{-1} 'de C(C=O)-O grubuna ait pikin KaoDMSO dışındaki nanokompozitlerde daha yüksek dalga boyuna kaydığı ve en çok kaymanın KaoGA ve Kaoamin nanokompozitlerinde olduğu gözlenmektedir. 1143 cm^{-1} 'deki C-O pikinin KaoDMSO ve Kaosilan nanokompozitlerinde daha düşük dalga boyuna kaydığı görülmektedir. PMMA nanokompozitlerinin çoğunun FTIR spektrumunda 3750 cm^{-1} civarında yeni piklerin bulunduğu da görülmektedir. Ayrıca PMMA-sepiyolit nanokompozitlerinde olduğu gibi, polimerin FTIR spektrumunda gözlenen C-H eğilme titreşimlerine ait 1033 cm^{-1} 'deki pikin kaolinit nanokompozitlerinde de bulunmadığı görülmektedir.



Şekil 3.23 FTIR spektrumları a) PMMA b) KaoNMF-PMMA-Aseton c) KaoNMF-PMMA-THF , d) KaoDMSO-PMMA-Aseton, e) KaoDMSO-PMMA-THF f) KaoGA-PMMA-Aseton, g) KaoGA-PMMA-THF, h) Kaosilan-PMMA-Aseton i) , i) Kaosilan-PMMA-THF j) Kaoamin-PMMA-DKM, k) Kaoamin-PMMA-THF

3.4.1.2.2 PEMA

Kaolinit-PEMA nanokompozitleri için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 3.24'de gösterilmiştir. Şekil 3.24 incelendiğinde, kaolinit ara bileşikleriyle hazırlanan PEMA nanokompozitlerinde C=O pikinin (KaosilanPEMA dışında) ve C-O pikinin daha düşük dalga boyuna kaydığı ve 1238 cm⁻¹'deki C(C=O)-O grubuna ait pikin daha yüksek dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Çözücü ortamları karşılaştırıldığında, KaoGA ara bileşiğinin THF ortamında C=O ve C-O piklerinde daha fazla kayma meydana getirdiği ve Kaoamin için ise DEE:EtOH ortamında 1010 cm⁻¹'de gözlenen pik dışında çözücü ortamları arasında anlamlı bir fark meydana gelmediği gözlenmektedir. KaoNMF, Kaosilan ve Kaoamin ara bileşikleriyle hazırlanan nanokompozitlerin FTIR spektrumlarında 3600-3800 cm⁻¹ arasında, KaoGA ve Kaosilan nanokompozitlerinde de 1500-1550 cm⁻¹ arasında yeni piklerin bulunduğu görülmektedir.

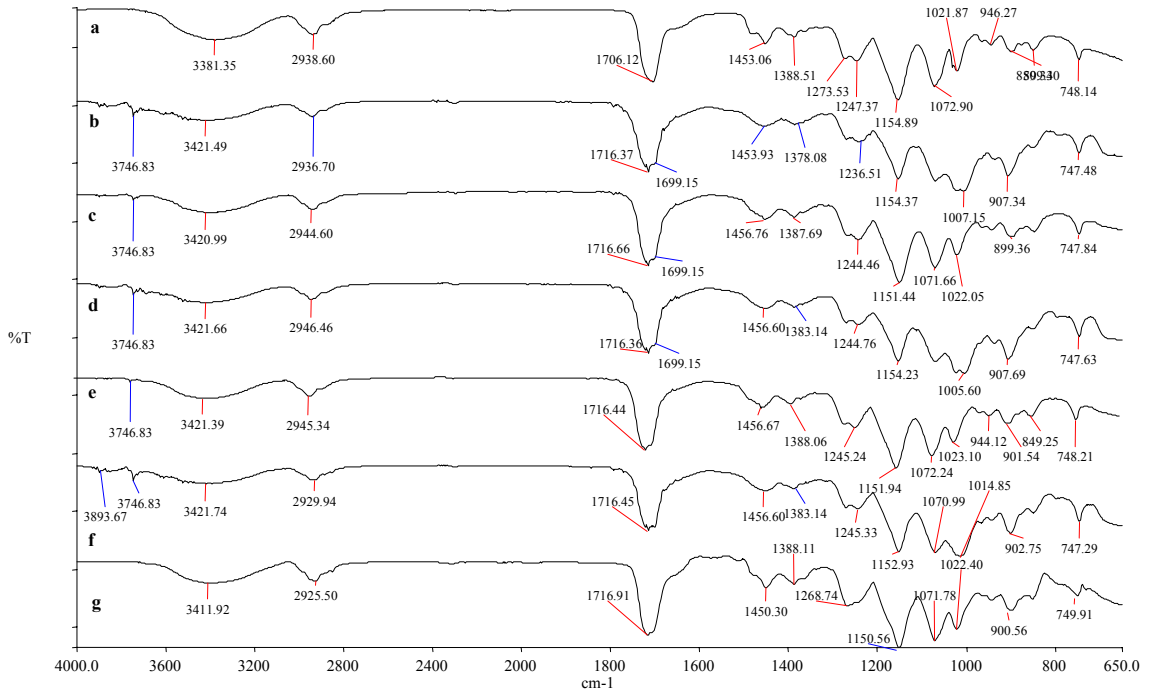


Şekil 3.24 FTIR spektrumları a) PEMA b) KaoNMF-PEMA-DEE:EtOH, c) KaoDMSO-PEMA-DEE:EtOH, d) KaoGA-PEMA DEE:EtOH e) KaoGA-PEMA-THF, f) Kaosilan-PEMA-THF, g) Kaoamin-PEMA-DEE:EtOH, h) Kaoamin-PEMA-THF

Ayrıca PEMA-sepiyolit nanokompozitlerinde olduğu gibi, polimerin FTIR spektrumunda gözlenen C-H eğilme titreşimlerine ait 1033 cm^{-1} 'deki pikin kaolinit nanokompozitlerinde de bulunmadığı görülmektedir.

3.4.1.2.3 PHEMA

Kaolinit-PHEMA nanokompozitleri için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 3.25'de gösterilmiştir. Şekil 3.25 incelendiğinde, PHEMA'da bulunan 3381 cm^{-1} 'deki OH grubuna ait olan piklerin tüm nanokompozitlerde daha düşük dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Bu da kaolinit ara bileşiklerinin sepiyolit gibi PHEMA'daki hidrojen bağlarını zayıflattığını göstermektedir. Ayrıca $3730\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ arasında tüm nanokompozitlerde yeni piklerin varlığı görülmektedir.

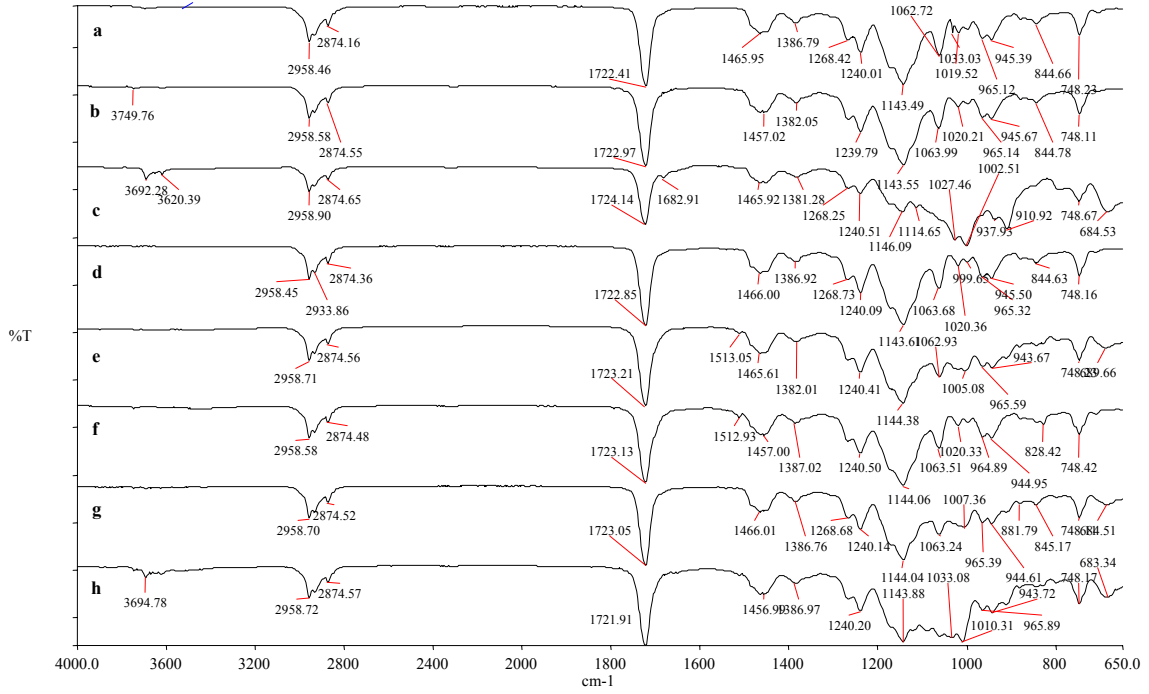


Şekil 3.25 FTIR spektrumları a) PHEMA b) KaoNMF-PHEMA-EtOH, c) KaoDMSO-PHEMA-EtOH, d) KaoGA-PHEMA-EtOH, e) Kaosilan-PHEMA-EtOH, f) Kaoamin-PHEMA-EtOH g) Kaoamin-PHEMA-THF:EtOH

1706 cm^{-1} 'deki C=O grubuna ait pikin tüm nanokompozitlerde daha düşük dalga boyuna kaydığı ve çatallandığı gözlenmektedir. 1247 cm^{-1} 'deki C(C=O)-O grubuna ait pikin tüm nanokompozitlerde ve 1155 cm^{-1} 'deki C-O pikinin KaoDMSO, Kaosilan ve Kaoamin ara bileşiklerinde daha yüksek dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Diğer polimerlerin nanokompozitlerinde çok fazla değişme gözlenmezken, PHEMA nanokompozitlerinde 2939 cm^{-1} 'deki $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ gruplarına ait pikin Kaoamin nanokompozitlerinde yüksek dalga boyuna, diğer nanokompozitlerde genellikle daha düşük dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Çözücü ortamları karşılaştırıldığında, Kaoamin nanokompozitleri için THF ortamında C=O ve C-O piklerinde, etanol ortamında $-\text{OH}$ bandlarında daha fazla kaymanın olduğu gözlenmektedir.

3.4.1.2.4 PBMA

Kaolinit-PBMA nanokompozitleri için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 3.26'da gösterilmiştir. Şekil 3.26 incelendiğinde, PBMA'nın 1722 cm^{-1} 'deki C=O ve 1143 cm^{-1} 'deki C-O piklerinin genelde nanokompozitlerde daha düşük dalga boyuna ve 1466 cm^{-1} 'deki pikin KaoNMF, Kaosilan ve Kaoamin(THF) varlığında daha yüksek dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Nanokompozitlerde 2870 ile 2960 cm^{-1} aralığındaki CH_2 , CH_3 gruplarına ve 1240 ile 1268 cm^{-1} 'deki C(C=O)-O grubuna ait piklerde herhangi bir değişimin olmadığı görülmektedir. Çözücü ortamları karşılaştırıldığında, Kaoamin nanokompozitleri için DKM ortamında C=O pikinin yüksek dalga boyuna, THF ortamında düşük dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Ayrıca KaoNMF ve Kaoamin(THF) ara bileşikleriyle hazırlanan nanokompozitlerin FTIR spektrumlarında 3600-3800 cm^{-1} arasında, KaoGA ve Kaosilan nanokompozitlerinde de 1513 cm^{-1} civarında yeni piklerin bulunduğu görülmektedir.

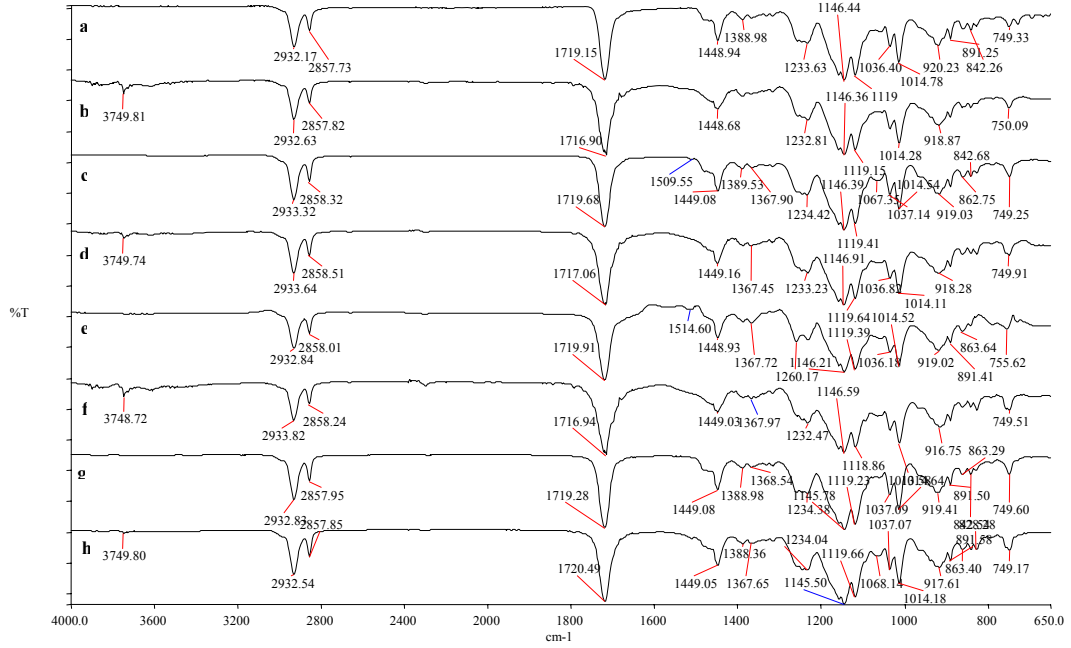


Şekil 3.26 FTIR spektrumları a) PBMA, b) KaoNMF-PBMA-DKM, c) KaoNMF-PBMA-THF d) KaoDMSO-PBMA-THF, e) KaoGA-PBMA-THF, f) Kaosilan-PBMA-THF, g) Kaoamin-PBMA-DKM, h) Kaoamin-PBMA-THF

3.4.1.2.5 PCHMA

Kaolinit-PCHMA nanokompozitleri için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 3.27’de gösterilmiştir. Şekil 3.27 incelendiğinde, C=O pikinin KaoNMF(DKM) ve KaoDMSO(DKM) nanokompozitleri için daha yüksek dalga boyuna kayarken, diğer ara bileşiklerin varlığında daha düşük dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Kaoamin nanokompozitlerinde C-O pikinin daha yüksek dalga boyuna kaydığı, diğer örneklerde çok anlamlı bir değişme meydana gelmediği gözlenmektedir. Çözücü ortamları karşılaştırıldığında, DKM ve THF ortamlarında Kaoamin ara bileşiği için dolgu maddesi ve polimer arasında oluşturdukları etkileşimler açısından farklılık olmadığı ve DKM ortamında KaoNMF-PCHMA için daha fazla kaymanın meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca KaoNMF (DKM), KaoDMSO, Kaosilan ve Kaoamin(THF) ara bileşikleriyle hazırlanan nanokompozitlerin FTIR spektrumlarında 3600-3800 cm^{-1} arasında,

KaoNMF(THF), KaoGA ve Kaoamin (THF) nanokompozitlerinde de 1500-1550 cm^{-1} arasında yeni piklerin bulunduğu görülmektedir.

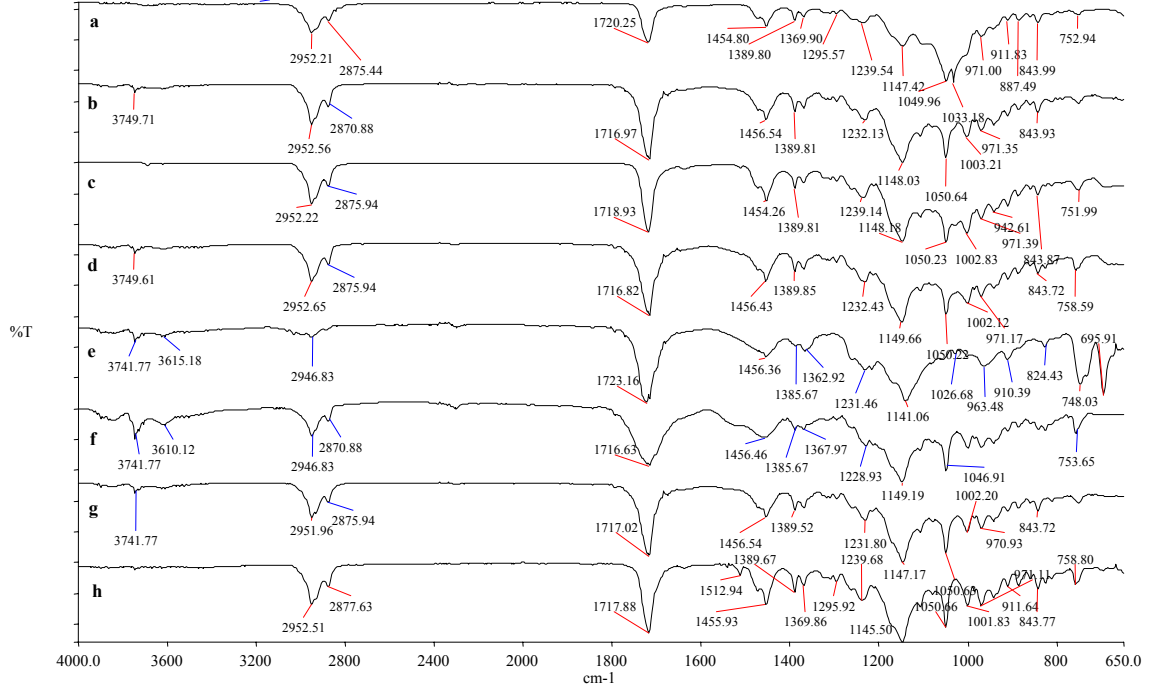


Şekil 3.27 FTIR spektrumları a) PCHMA, b) KaoNMF-PCHMA-DKM, c) KaoNMF-PCHMA-THF d) KaoDMSO-PCHMA-THF, e) KaoGA-PCHMA-DKM, f) Kaosilan-PCHMA-THF, g) Kaoamin-PCHMA-DKM, h) Kaoamin-PCHMA-THF

3.4.1.2.6 PIBOMA

Kaolinit-PIBOMA nanokompozitleri için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 3.28'de gösterilmiştir. Şekil 3.28 incelendiğinde, PIBOMA için KaoGA dışında C=O pikinin daha yüksek dalga boyuna kaydığı ve 1455 cm^{-1} 'deki pikin Kaosilan ve Kaoamin(DKM) dışında daha düşük dalga boyuna kaydığı görülmektedir. C-O pikinin KaoGA ve Kaoamin (THF) nanokompozitlerinde daha yüksek dalga boyuna, diğer nanokompozitlerde daha düşük dalga boyuna kaydığı gözlenmektedir. Çözücü ortamları karşılaştırıldığında, KaoNMF ve Kaoamin nanokompozitleri için DKM ortamında C=O pikinde, THF ortamında ise C-O pikinde daha fazla kaymanın olduğu görülmektedir. Kaolinit ara bileşikleriyle hazırlanan nanokompozitlerin çoğunun FTIR spektrumlarında

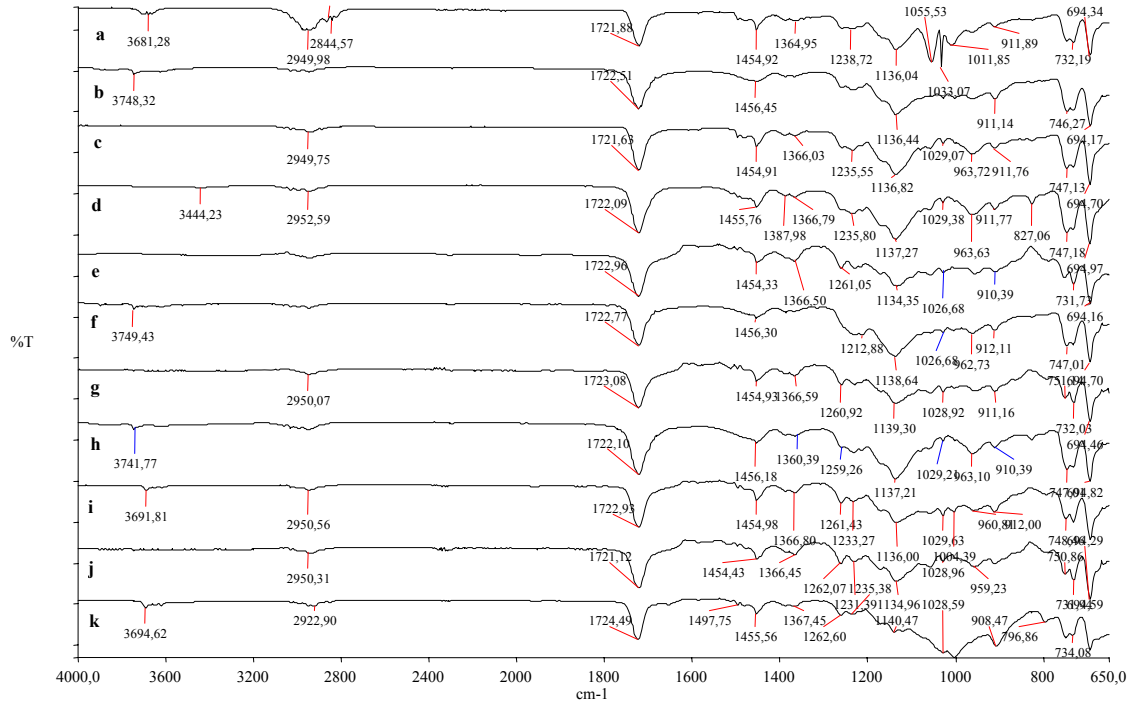
3600-3800 cm^{-1} arasında ve ayrıca Kaoamin(THF) nanokompozitinde 1513 cm^{-1} civarında yeni piklerin bulunduğu görülmektedir.



Şekil 3.28 FTIR spektrumları a) PIBOMA b) KaoNMF-PIBOMA-DKM, c) KaoNMF-PIBOMA-THF, d) KaoDMSO-PIBOMA-THF, e) KaoGA-PIBOMA-THF, f) Kaosilan-PIBOMA-THF, g) Kaoamin-PIBOMA-DKM, h) Kaoamin-PIBOMA-THF

3.4.1.2.7 PBzMA

Kaolinit-PBzMA nanokompozitleri için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 3.29'da gösterilmiştir. Şekil 3.29 incelendiğinde, 1722 cm^{-1} 'deki C=O pikinin KaoNMF(Aseton) ve Kaoamin(DKM) ara bileşiklerinin nanokompozitlerinde daha yüksek dalga boyuna kayarken, diğer nanokompozitlerde daha düşük dalga boyuna kaydığı ve 1136 cm^{-1} 'deki C-O pikinin KaoDMSO(Aseton) ve Kaoamin(DKM) dışında daha düşük dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Nanokompozitlerin çoğunda 3740 civarında yeni piklerin oluştuğu ve PBzMA yapısında 1056 ve 1033 cm^{-1} 'deki sivri piklerin nanokompozitlerin yapısında bulunmadığı gözlenmektedir.



Şekil 3.29 FTIR spektrumları a) PBzMA b) KaoNMF-PBzMA-THF, c) KaoNMF-PBzMA-Aseton d) KaoDMSO-PBzMA-DKM, e) KaoDMSO-PBzMA-Aseton f) KaoGAPBzMA-DKM g) KaoGA-PBzMA-Aseton, h) Kaosilan-PBzMA-THF, i) Kaosilan-PBzMA-Aseton j) Kaoamin-PBzMA-DKM k) Kaoamin-PBzMA-THF

Çözücü ortamları karşılaştırıldığında, C=O pikinde THF ortamında KaoNMF ve Kaoamin, aseton ortamında diğer arabileşiklerin nanokompozitlerinde daha çok kaymanın olduğu, C-O pikinde ise aseton ortamında KaoNMF ve KaoGA, THF ortamında Kaosilan arabileşiklerinin nanokompozitlerinde daha çok kaymanın meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca PBzMA-sepiyolit örneklerinde olduğu gibi, PBzMA'nın yapısında 1033 ve 1056 cm⁻¹'de gözlenen C-H eğilme titreşimlerine ait piklerin, kaolinit nanokompozitlerinde de şiddetlerinin çok azalarak daha yüksek dalga boyuna kaydığı görülmektedir.

3.4.2 X-ışınları difraksiyon desenleri

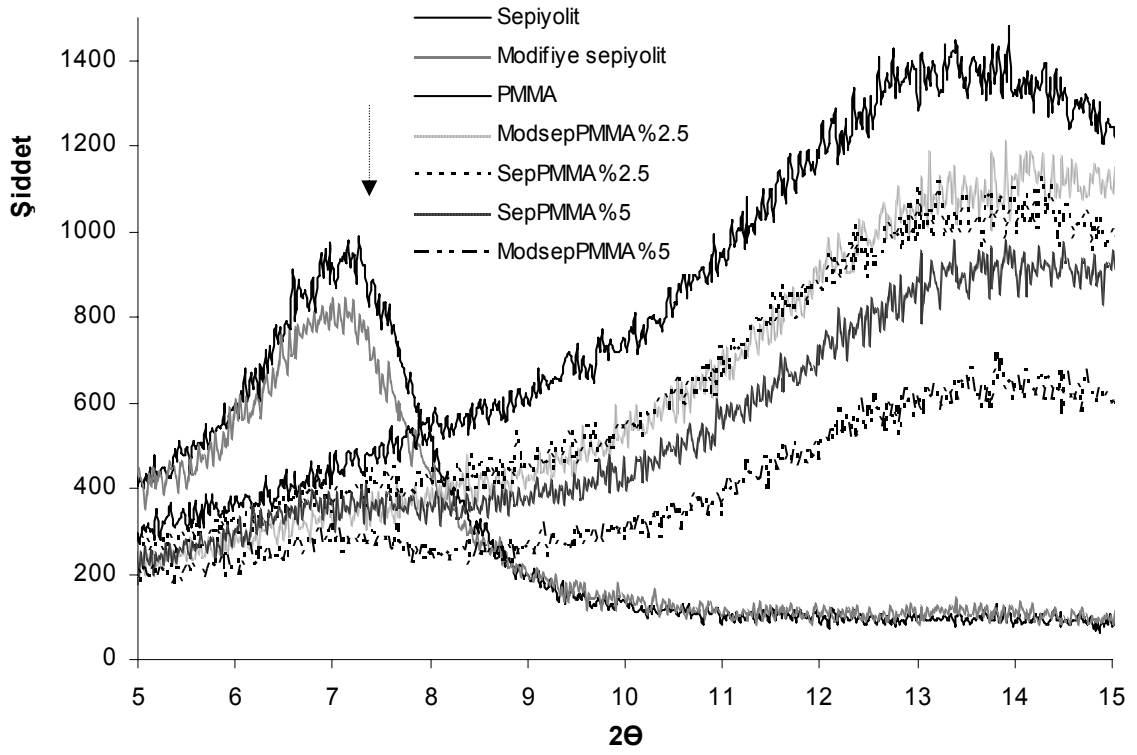
3.4.2.1 Sepiyolit/modifiye sepiyolit-PaMA nanokompozitleri

Sepiyolit lifsi yapıda olduğu için genelde difraksiyon pikinin şiddeti liflerin yığılaşma oranı ile ilgilidir. Bu oran ne kadar düşükse, difraksiyon piki o kadar zayıflamaktadır. Sepiyolit ya da modifiye sepiyolitinin 110 düzlemine ait pikin nanokompozitte görülmemesi lif yığınlarının matrikste dağıldığını, görülmesi ise sepiyolit liflerinin agglomerasyonunu göstermektedir [36].

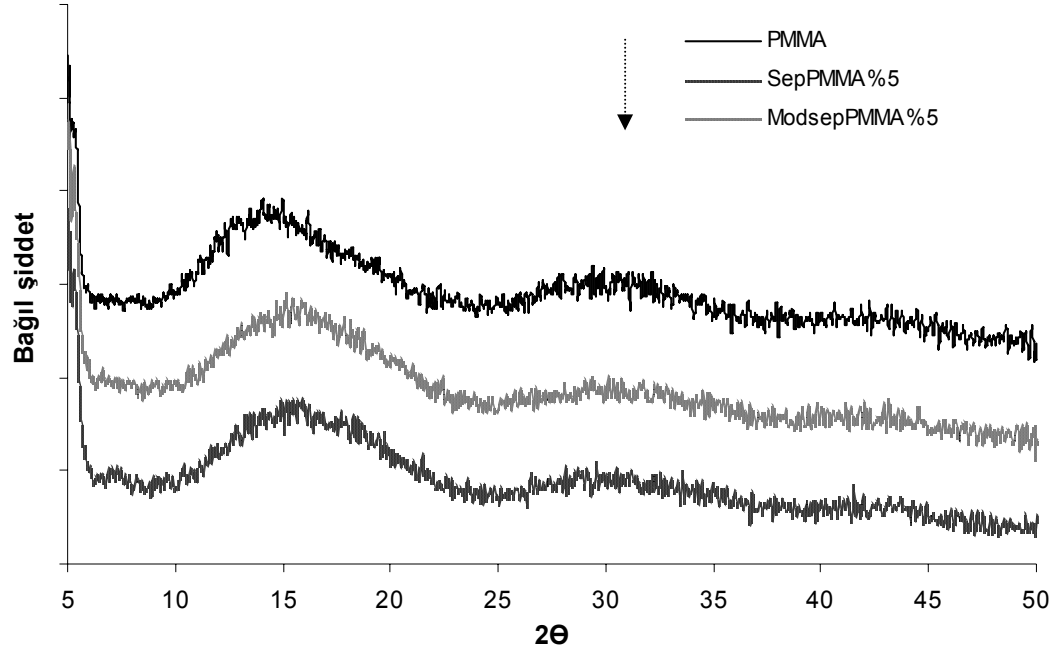
3.4.2.1.1 PMMA

Sepiyolit ve modifiye sepiyolit içeren PMMA nanokompozitleri için elde edilen XRD desenleri Şekil 3.30a ve 3.30b'de gösterilmiştir. Şekil 3.30a incelendiğinde, % 2.5 sepiyolit/modifiye sepiyolit içeren PMMA nanokompozitlerinde sepiyolitinin 110 düzlemine ait pikin nanokompozitte görülmemesi, lif yığınlarının matrikste dağıldığını ve liflerin yığılaşma oranının azaldığını; % 5 sepiyolit ve modifiye sepiyolit içeren PMMA nanokompozitlerinde çok hafif de olsa 110 pikinin yer alması, bazı sepiyolit ya da modifiye sepiyolit liflerinin agglomerasyonunu göstermektedir. Ayrıca nanokompozitlerde sepiyolit/modifiye sepiyolit yüzdesi arttıkça kristallik yüzdesinin azaldığı görülmektedir.

THF ortamında hazırlanan nanokompozitler için Şekil 3.30b incelendiğinde, sepiyolitinin 110 düzlemine ait pikin nanokompozitlerde bulunmadığı görülmektedir, bu da sepiyolit liflerinin/lif demetlerinin PMMA içerisinde dağıldığını ve çözücü farkının XRD desenlerinde bir farklılık oluşturmadığını göstermektedir.



a)



b)

Şekil 3.30 Sep/modsep-PMMA nanokompozitleri için XRD desenleri a) Aseton b) THF

3.4.2.1.2 PEMA

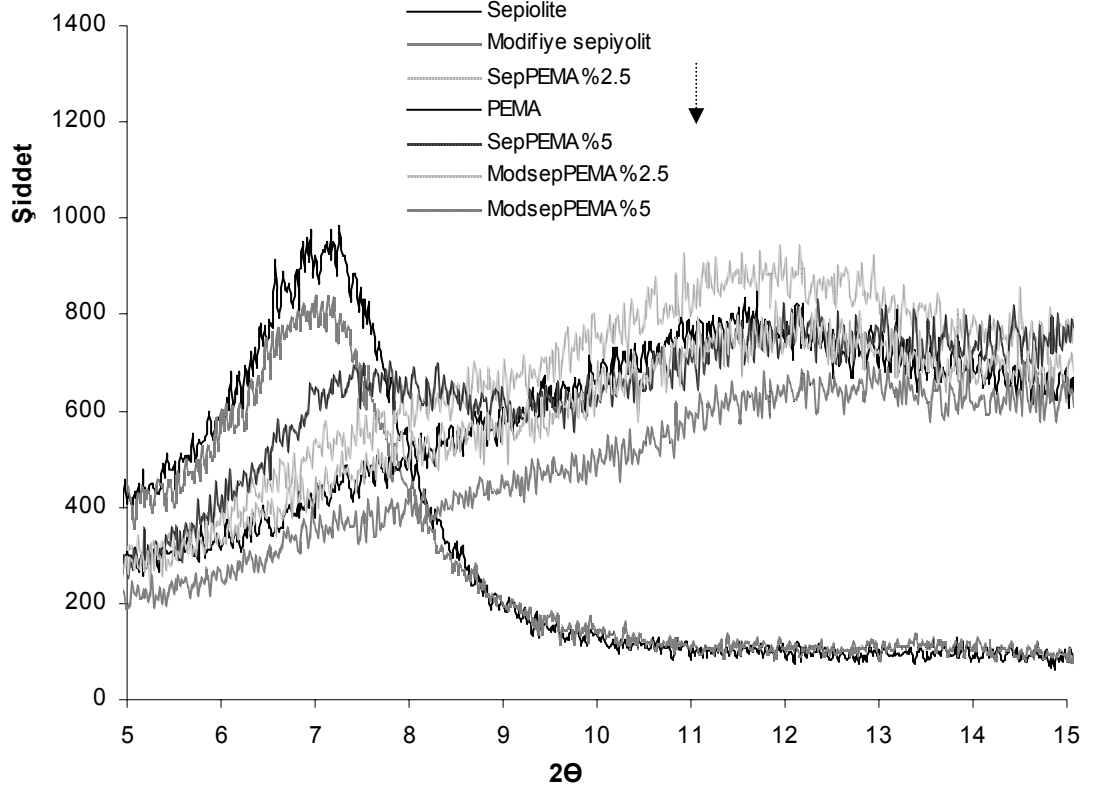
Sepiyolit ve modifiye sepiyolit içeren PEMA nanokompozitleri için elde edilen XRD desenleri Şekil 3.31a ve 3.31b’de gösterilmiştir. Şekil 3.31a incelendiğinde, % 2.5 sepiyolit/modifiye sepiyolit içeren PEMA nanokompozitlerinde 110 düzlemine ait pikin nanokompozitte görülmemesi, lif yığınlarının matrikste dağıldığını ve lif yığınlaşma oranının azaldığını; % 5 sepiyolit içeren PEMA nanokompozitlerinde 110 pikinin yer alması, bazı sepiyolit ya da modifiye sepiyolit liflerinin aglomerasyonunu göstermektedir. Ayrıca Sepiyolit-PEMA nanokompozitlerinde sepiyolit/modifiye sepiyolit yüzdesi arttıkça kristallik yüzdesinin azaldığı görülmektedir.

THF ortamında hazırlanan nanokompozitler için Şekil 3.31b incelendiğinde, sepiyolit 110 düzlemine ait pikin nanokompozitlerde bulunmadığı görülmektedir ki, bu da sepiyolit liflerinin/lif demetlerinin PEMA içerisinde dağıldığını ve sepiyolit % 5 düzeyinde matrikste THF ortamında daha iyi dağıldığını göstermektedir.

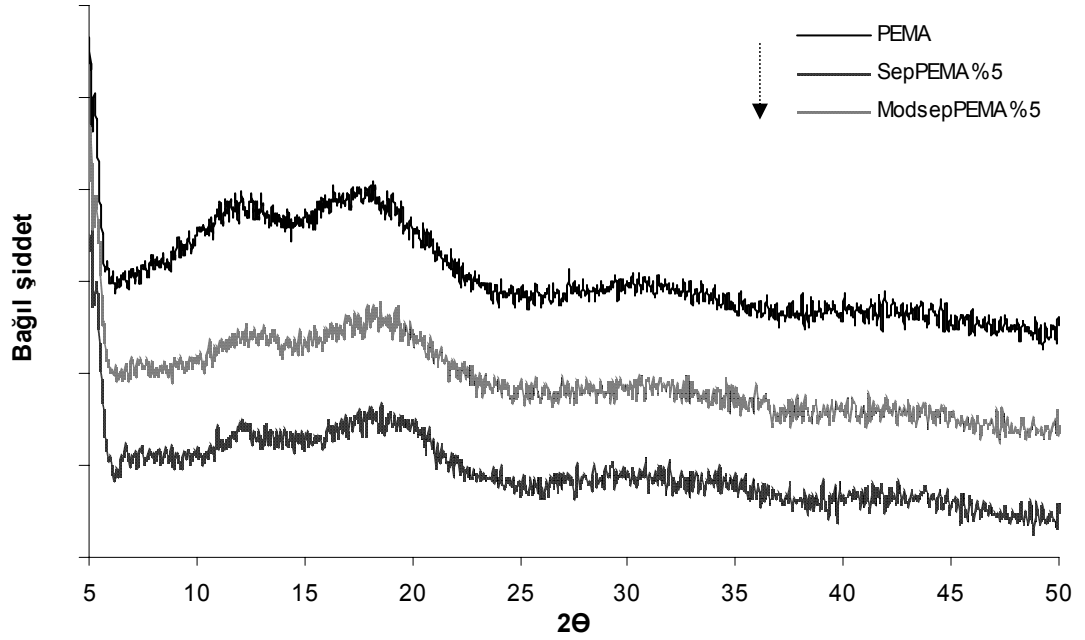
3.4.2.1.3 PHEMA

Sepiyolit ve modifiye sepiyolit içeren PHEMA nanokompozitleri için elde edilen XRD desenleri Şekil 3.32a ve 3.32b’de gösterilmiştir. Şekil 3.32a incelendiğinde, sepiyolit 110 pikinin nanokompozitlerde bulunmadığı görülmekte, bu da sepiyolit liflerinin PHEMA içinde dağıldığını göstermektedir. Ayrıca modifiye sepiyolit içeren PHEMA nanokompozitlerin kristallik yüzdesinin sepiyolit nanokompozitlerine oranla daha fazla olduğu ve dolgu maddesi yüzdesi arttıkça kristallik yüzdesinin azaldığı görülmektedir.

THF:EtOH karışımında hazırlanan nanokompozitler için Şekil 3.32b incelendiğinde, sepiyolit/modifiye sepiyolit içeren nanokompozitlerde çok hafifte olsa 110 pikinin bulunduğu görülmekte, bu da bazı sepiyolit/modifiye sepiyolit liflerinin PHEMA içerisinde aglomere olduğunu ve bu dolgu maddelerinin etanol ortamında polimer içerisinde daha iyi dağıldığını göstermektedir.

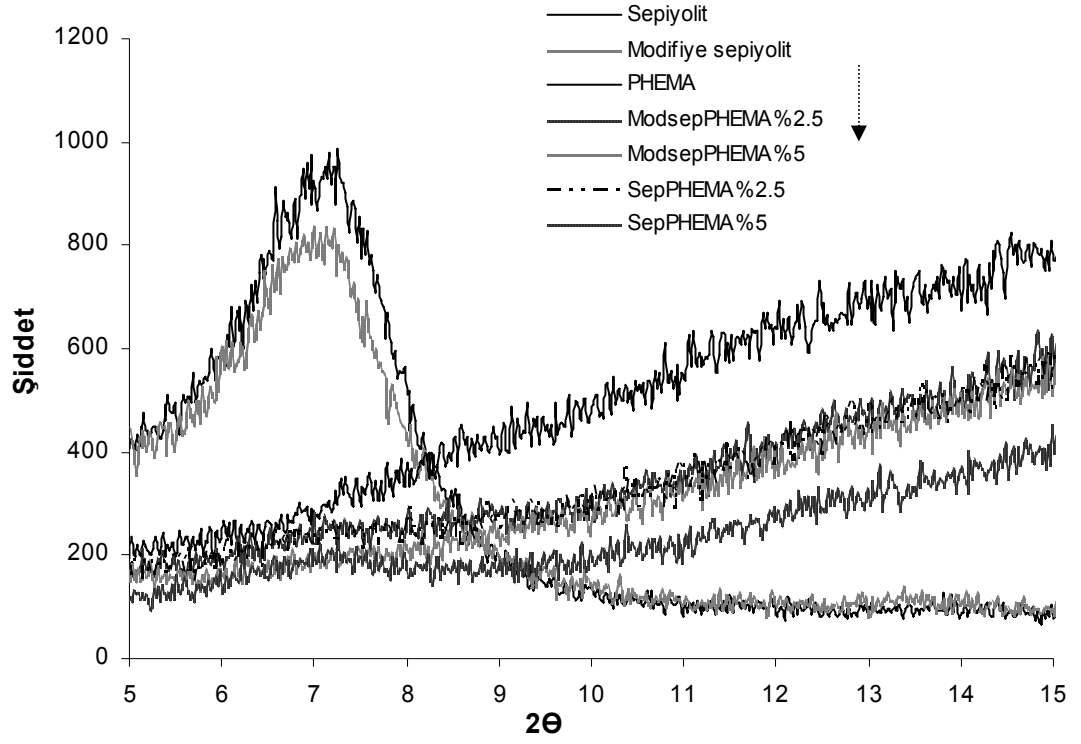


a)

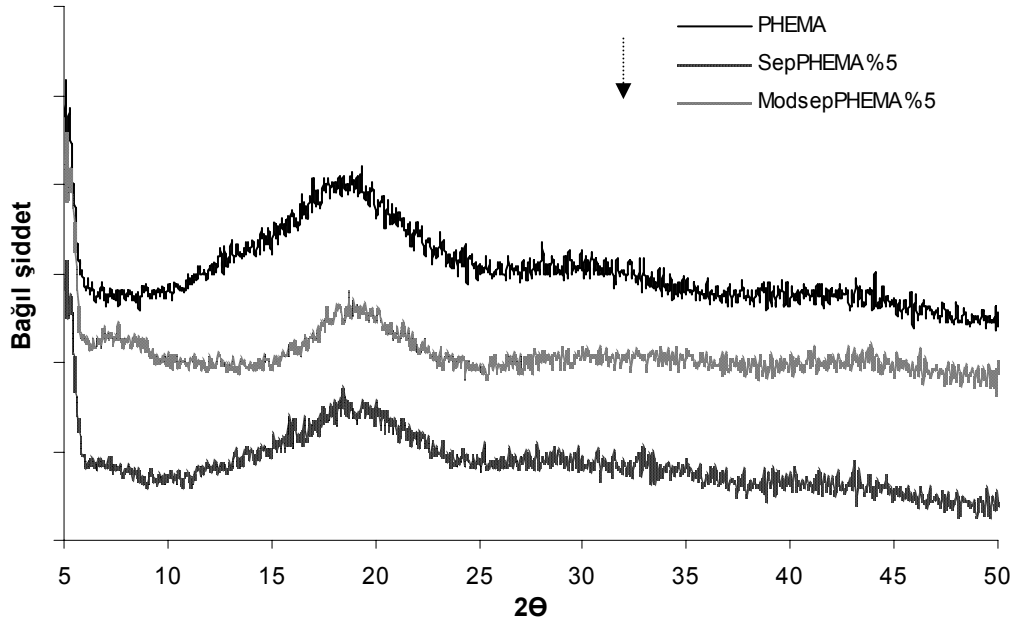


b)

Şekil 3.31 Sep/modsep-PEMA nanokompozitleri için XRD desenleri a) DEE:EtOH b) THF



a)



b)

Şekil 3.32 Sep/modsep-PHEMA nanokompozitleri için XRD desenleri a) EtOH b) THF:EtOH

3.4.2.1.4 PBMA

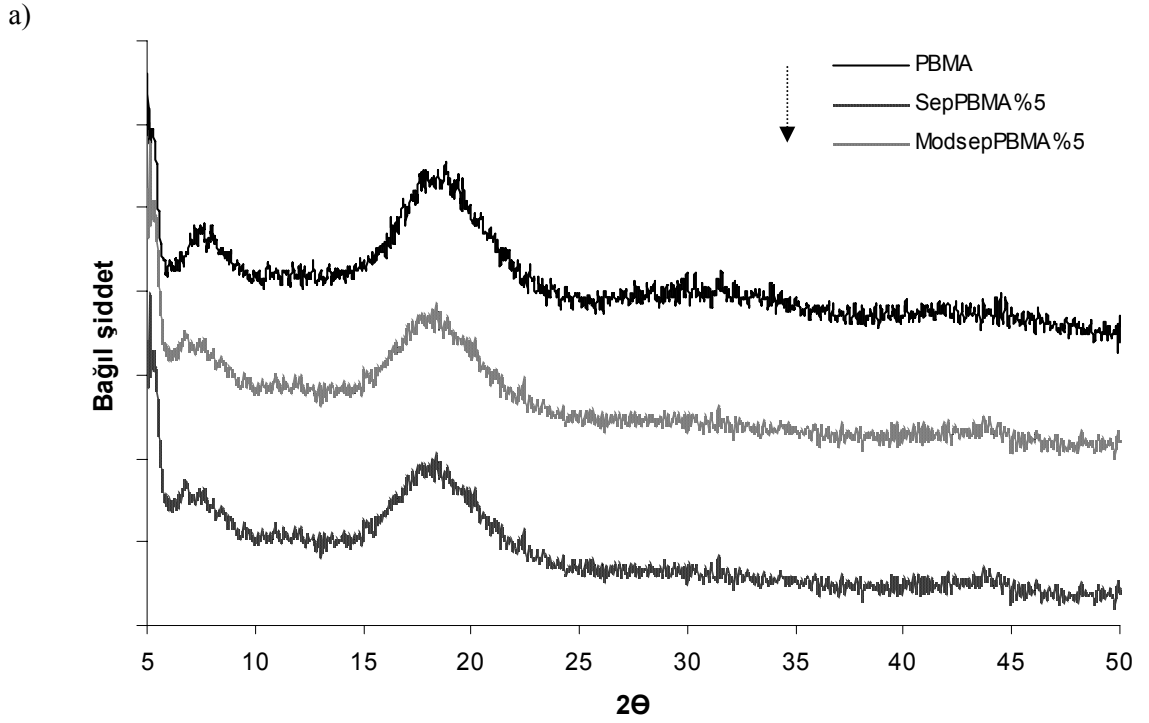
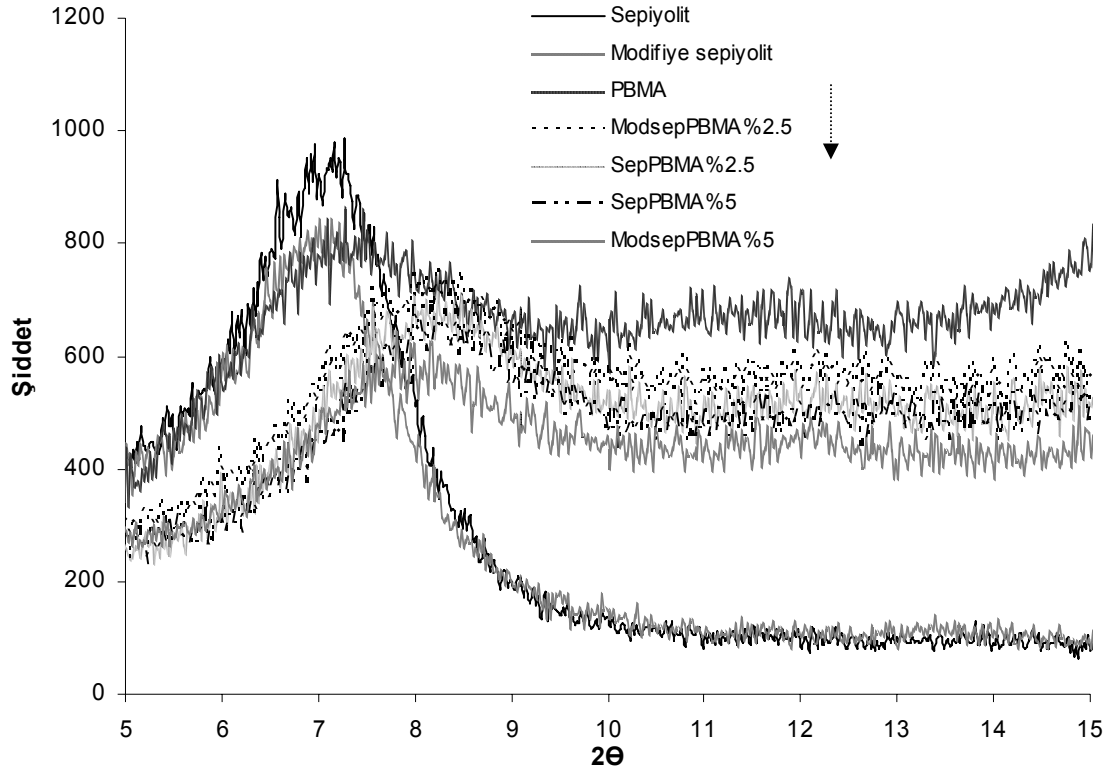
Sepiyolit ve modifiye sepiyolit içeren PBMA nanokompozitleri için elde edilen XRD desenleri Şekil 3.33a ve 3.33b’de gösterilmiştir. Şekil 3.33a incelendiğinde, PBMA’ın da 6 ile 10° arasında difraksiyon verdiği ve sepiyolit/modifiye sepiyolit ilavesi ile PBMA nanokompozitlerinde, polimere ait bu aralıktaki pikin daha büyük dereceye kaydığı görülmektedir. Bu da bize nanokompozitte polimer düzlemleri arasındaki uzaklığın azaldığını göstermektedir.

THF ortamında hazırlanan nanokompozitler için Şekil 3.33b incelendiğinde, sepiyolit’in 110 düzlemine ait pikin nanokompozitlerde bulunmadığı ve DKM ortamında PBMA pikinde görülen kaymanın THF ortamında meydana gelmediği görülmektedir.

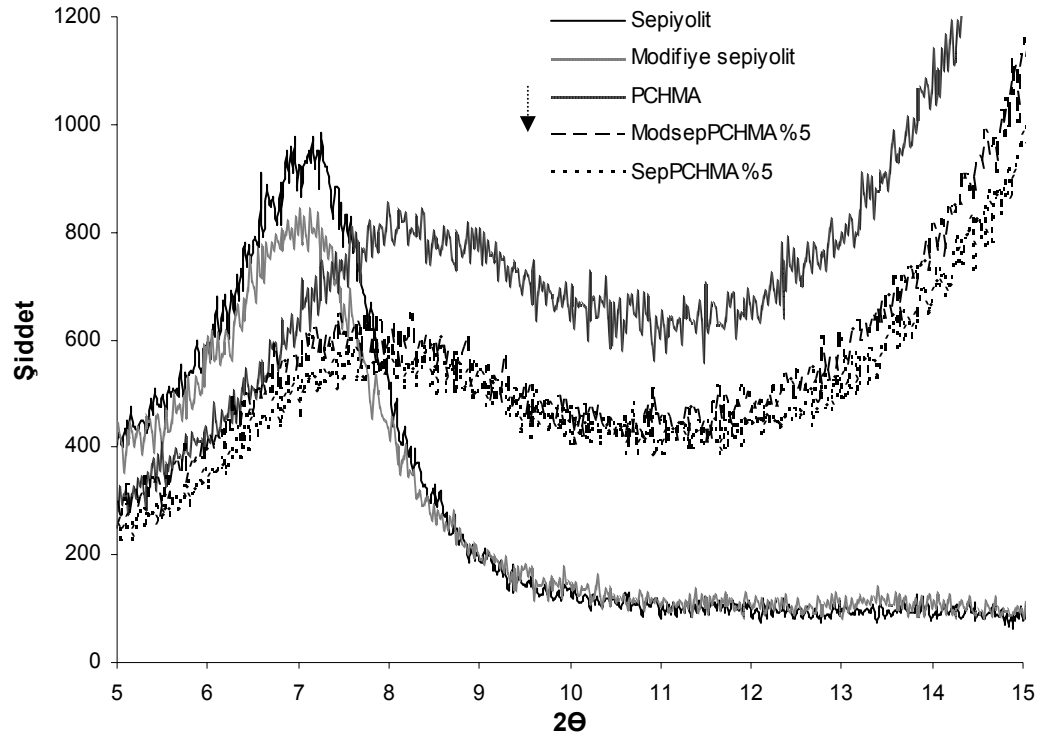
3.4.2.1.5 PCHMA

Sepiyolit ve modifiye sepiyolit içeren PCHMA nanokompozitleri için elde edilen XRD desenleri Şekil 3.34a ve Şekil 3.34b’de gösterilmiştir. Şekil 3.34a incelendiğinde, PCHMA’nın da 6 ile 10° arasında difraksiyon verdiği ve PCHMA nanokompozitlerinde polimere ait pikin polimer düzlemlerinin birbirinden uzaklaşması sonucunda sepiyolite doğru kayma gösterdiği görülmektedir. Sepiyolit’in 110 düzlemine ait pikin nanokompozitte bulunmaması, sepiyolit/modifiye sepiyolit lif yığınlarının matrikste dağıldığını göstermektedir.

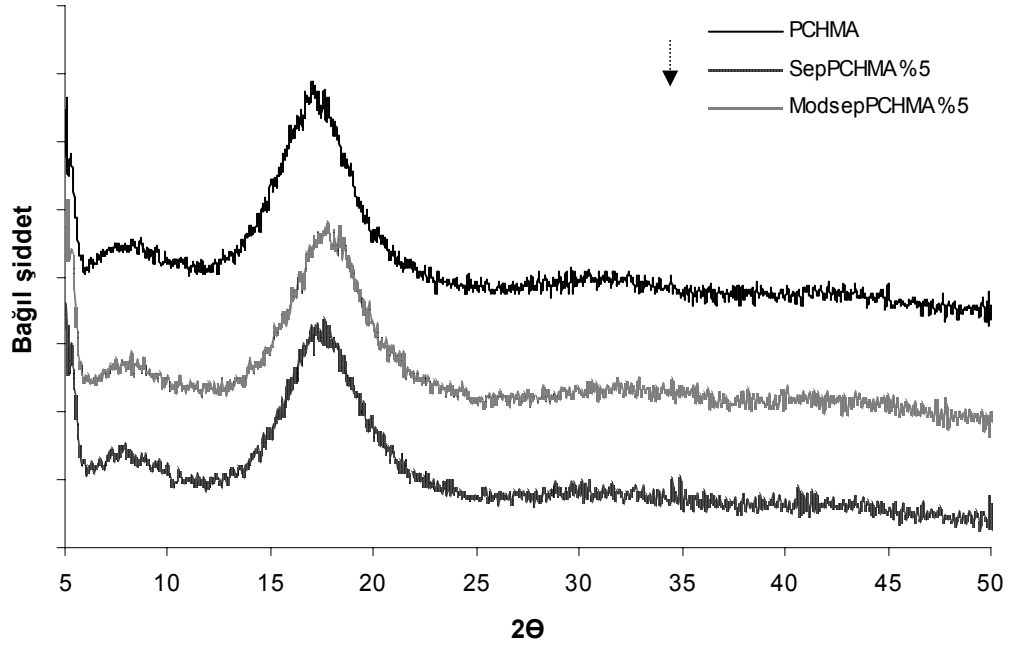
THF ortamında hazırlanan nanokompozitler için Şekil 3.34b incelendiğinde, sepiyolit’in 110 düzlemine ait pikin nanokompozitlerde bulunmadığı ve DKM ortamında PCHMA pikinde görülen kaymanın THF ortamında meydana gelmediği görülmektedir.



b) **Şekil 3.33 Sep/modsep- PBMA nanokompozitleri için XRD desenleri a) DKM b) THF**



a)



b)

Şekil 3.34 Sep/modsep-PCHMA nanokompozitleri için XRD desenleri a) DKM b) THF

3.4.2.1.6 PIBOMA

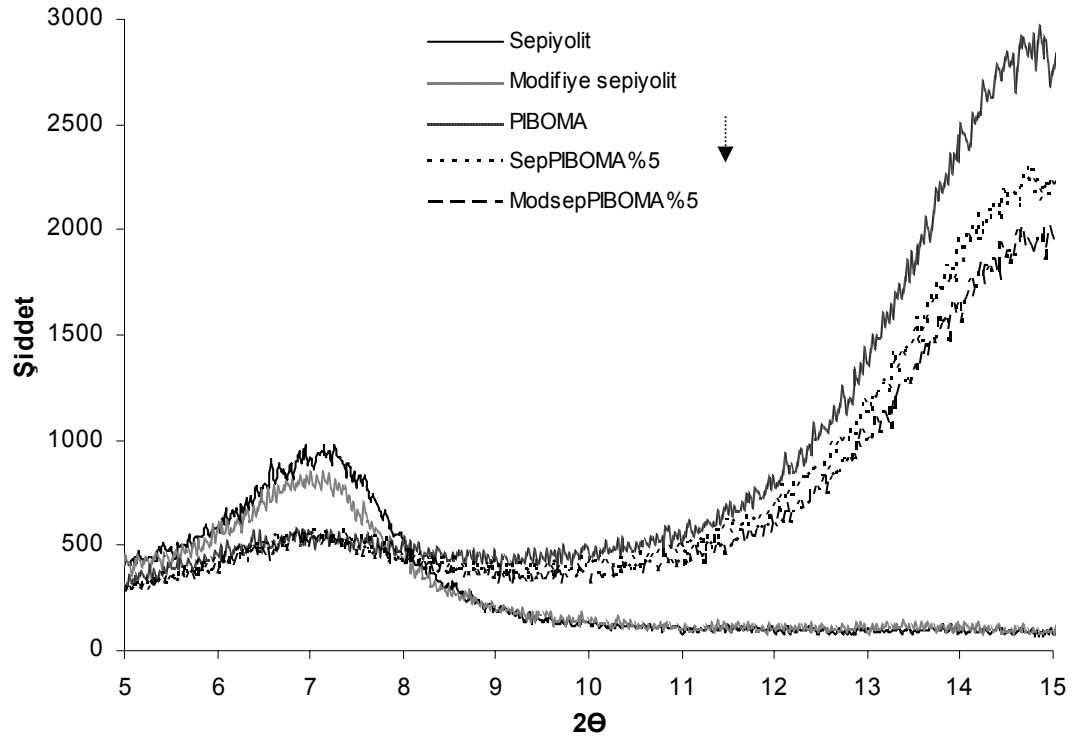
Sepiyolit ve modifiye sepiyolit içeren PIBOMA nanokompozitleri için elde edilen XRD desenleri Şekil 3.35a ve 3.35b’da gösterilmiştir. Şekil 3.35a incelendiğinde, PIBOMA’nın da 6 ile 10^0 arasında difraksiyon verdiği görülmektedir. PIBOMA nanokompozitlerinin polimerle aynı şiddette aynı piki verdiği ve 110 düzlemine ait pikin nanokompozitte bulunmadığı görülmektedir. Bu da bize sepiyolit ve modifiye sepiyolit lif yığınlarının matrikste dağıldığını göstermektedir.

THF ortamında hazırlanan nanokompozitler için Şekil 3.35b incelendiğinde, sepiyolit 110 düzlemine ait pikin nanokompozitlerde bulunmadığı görülmektedir, bu da sepiyolit liflerinin/lif demetlerinin PIBOMA içerisinde dağıldığını ve çözücü farkının XRD desenlerinde bir farklılık oluşturmadığını göstermektedir.

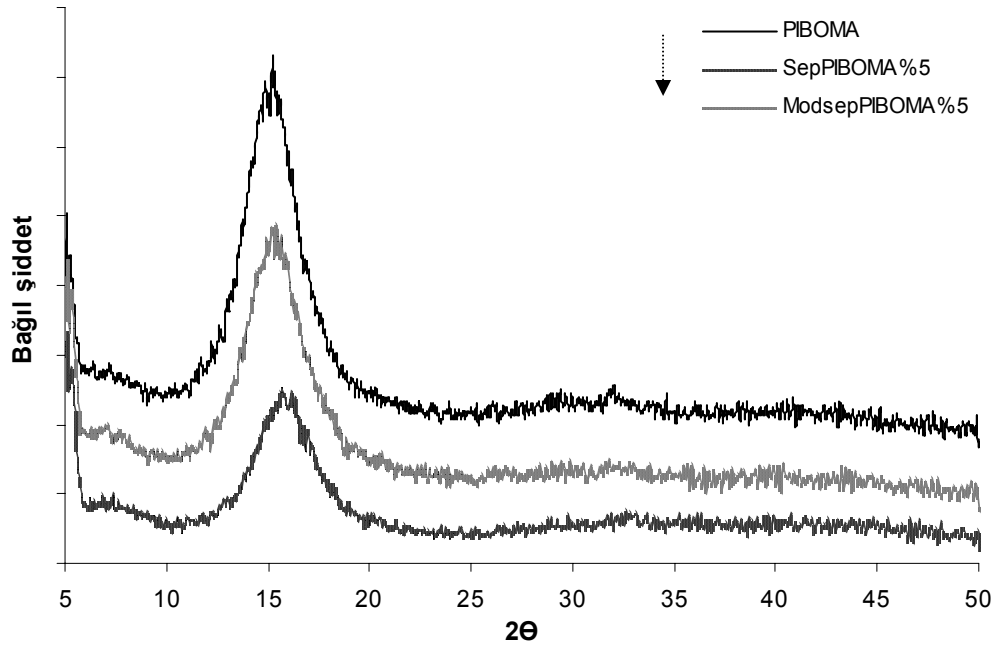
3.4.2.1.7 PBzMA

Sepiyolit ve modifiye sepiyolit içeren PBzMA nanokompozitlerin için elde edilen XRD desenleri Şekil 3.36a ve 3.36b’de gösterilmiştir. Şekil 3.36a incelendiğinde, PBzMA’nın da 6 ile 10^0 arasında difraksiyon verdiği ve ayrıca PBzMA nanokompozitlerinde polimere ait pikin polimer düzlemlerinin birbirinden uzaklaşması sonucunda sepiyolite doğru kayma gösterdiği görülmektedir.

THF ortamında hazırlanan nanokompozitler için Şekil 3.36b incelendiğinde, sepiyolit 110 düzlemine ait pikin nanokompozitlerde bulunmadığı ve DKM ortamında PBzMA pikinde görülen kaymanın THF ortamında meydana gelmediği görülmektedir.

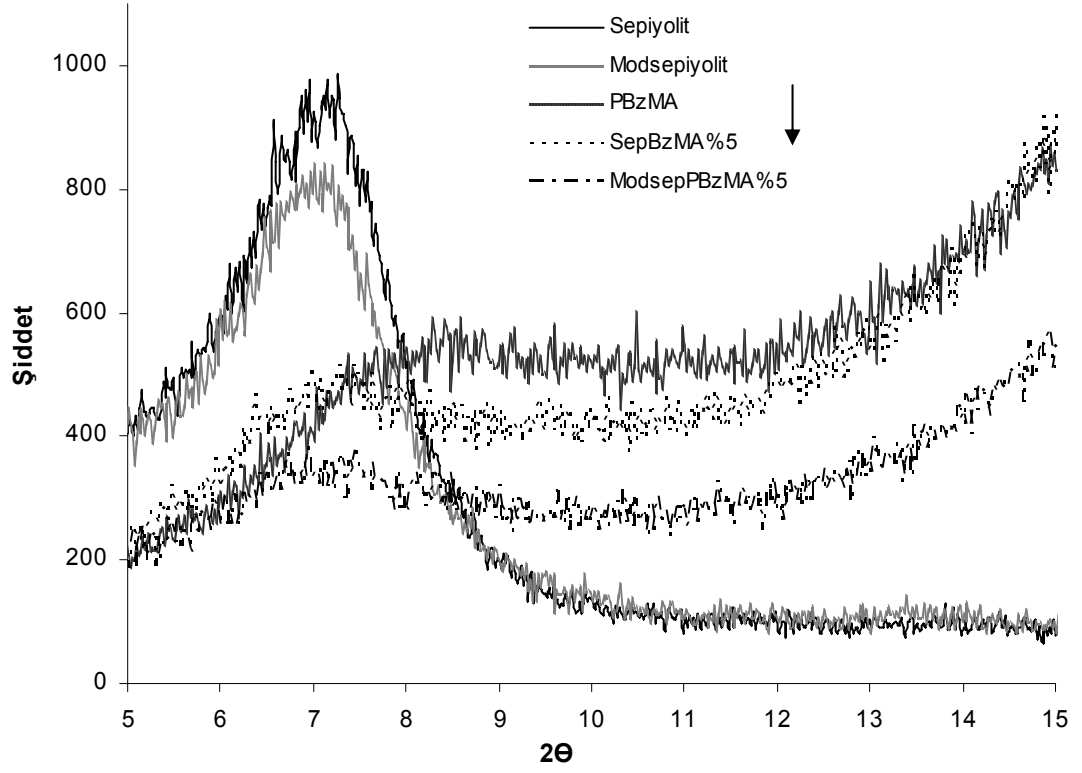


a)

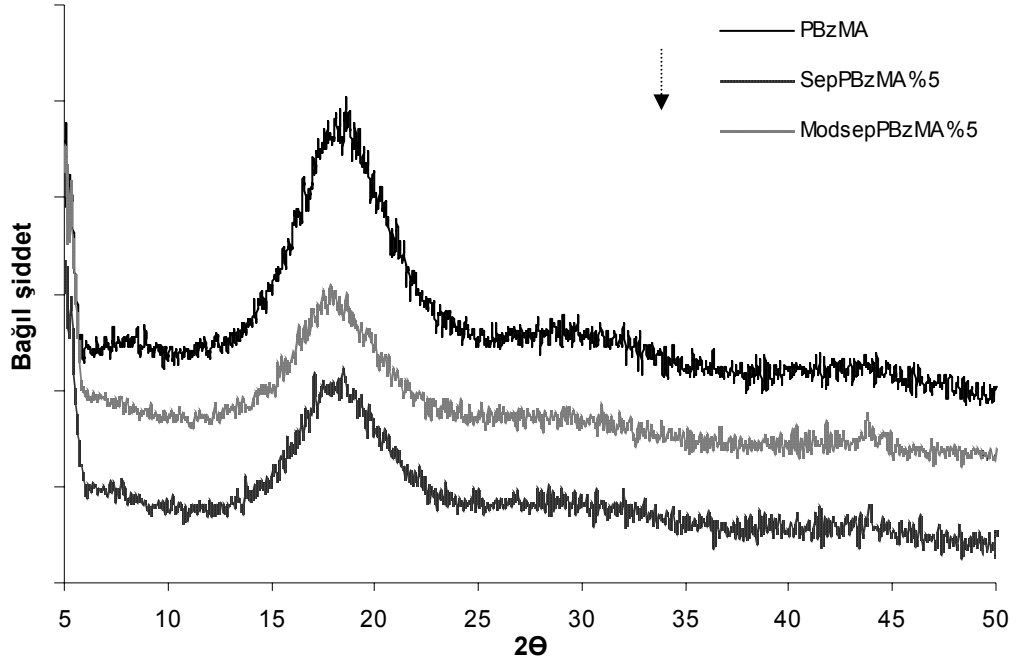


b)

Şekil 3.35 Sep/modsep-PIBOMA nanokompozitleri için XRD desenleri a) DKM b) THF



a)



b)

Şekil 3.36 Sep/modsep- PBzMA nanokompozitleri için XRD desenleri a) DKM b) THF

3.4.2.2 Kaolinit-PaMA nanokompozitleri

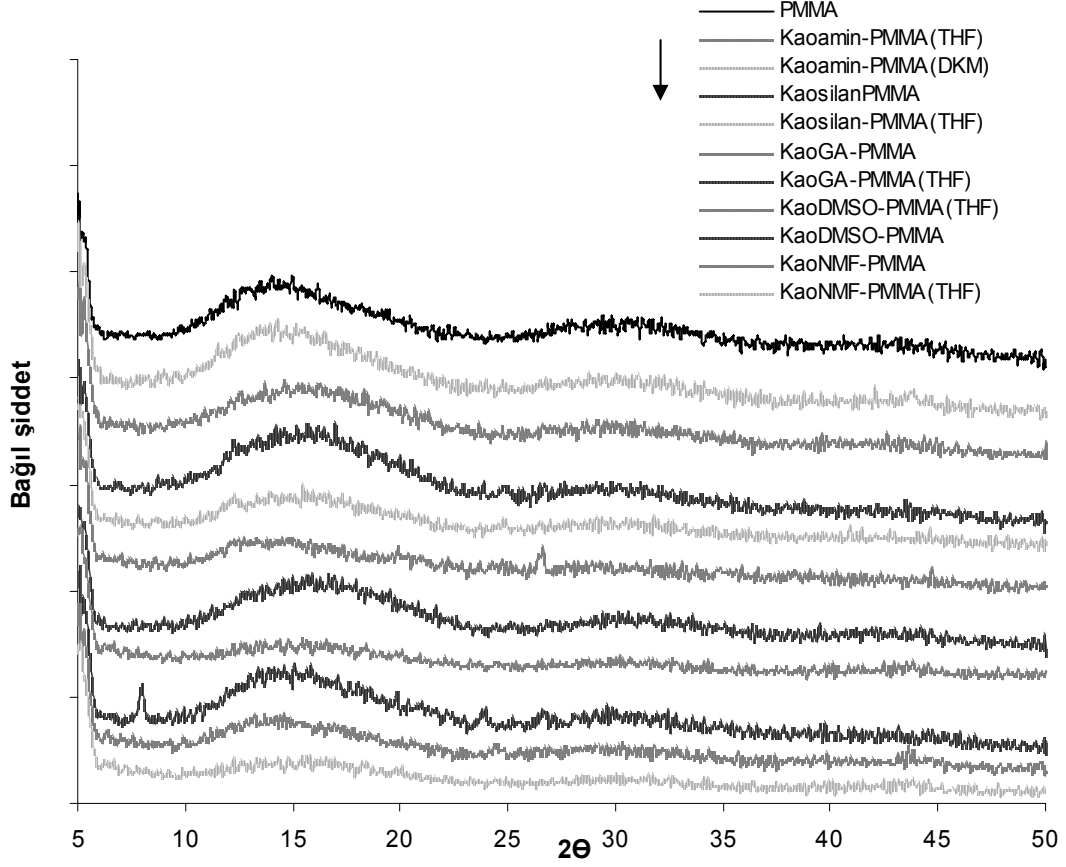
Kaolinitin 001 düzlemleri arasındaki uzaklığa ait pikin durumu incelenerek polimer ile kaolinitin etkileşimi ve nanokompozit morfolojisi hakkında yorum yapılabilmektedir.

3.4.2.2.1 PMMA

Kaolinit-PMMA nanokompozitlerinin XRD desenlerine ait sonuçlar Şekil 3.37’de verilmiştir. Şekil 3.37 incelendiğinde, aseton ortamında hazırlanan KaoDMSO-PMMA dışında diğer nanokompozitlerde kaolinit ara bileşiklerine ait piklerin bulunmadığı görülmektedir. Bu da diğer ara bileşiklerde, tabakalar arasındaki modifiye edici moleküllerle polimer zincirlerinin yer değiştirdiğini ve kaolinitin tabakalar halinde polimer içerisinde dağıldığını ve ayrıca KaoDMSO-PMMA dışında kaolinit-PMMA nanokompozitleri için çözücü farkının XRD desenlerinde anlamlı bir farklılık oluşturmadığını göstermektedir.

3.4.2.2.2 PEMA

Kaolinit-PEMA nanokompozitlerinin XRD desenlerine ait sonuçlar Şekil 3.38’de verilmiştir. Şekil 3.38 incelendiğinde, Kaoamın-PEMA dışında diğer nanokompozitlerde kaolinit ara bileşiklerine ait piklerin bulunmadığı görülmektedir. Bu da diğer ara bileşiklerde, tabakalar arasındaki modifiye edici moleküllerle polimer zincirlerinin yer değiştirdiğini ve kaolinitin tabakalar halinde polimer içerisinde dağıldığını ve Kaoamın ve KaoGA nanokompozitleri için çözücü farkının XRD desenlerinde bir farklılık oluşturmadığını göstermektedir. Ayrıca Kaoamın ve KaoGA ara bileşiklerinin nanokompozitlerinde PEMA’nın piklerinin şiddetindeki azalma, kristallik derecesinin bu örneklerde çok azaldığını göstermektedir.

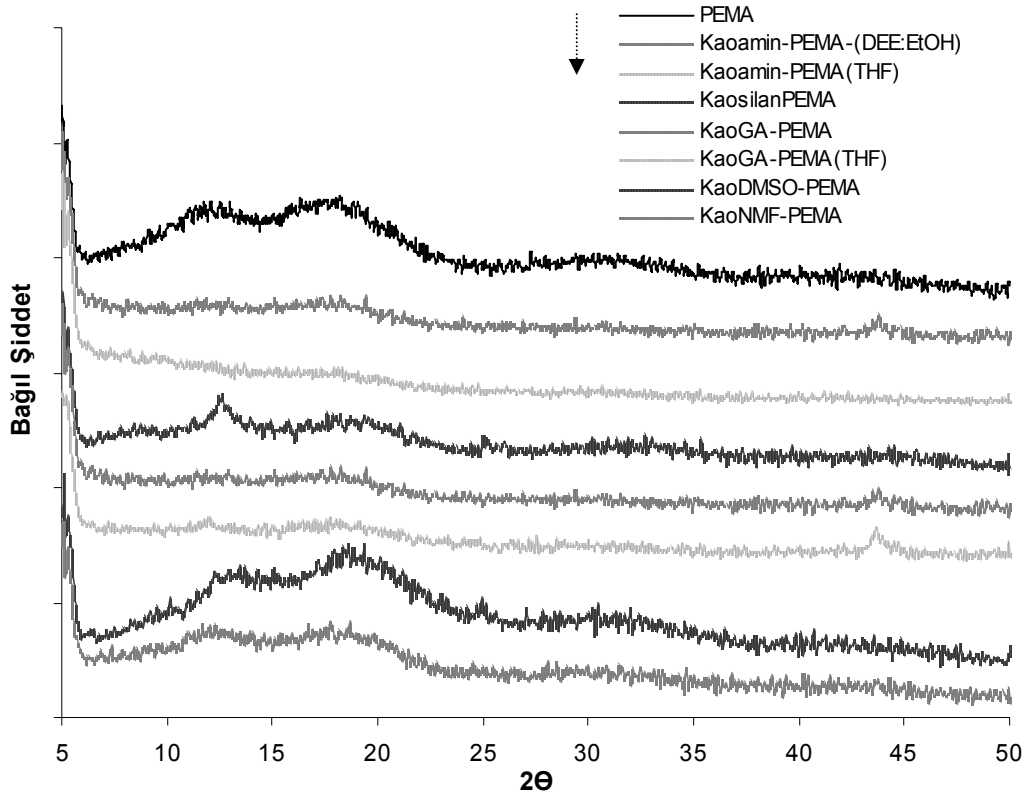


Şekil 3.37 Kaolinit-PMMA nanokompozitlerinin XRD desenleri

3.4.2.2.3 PHEMA

Kaolinit-PHEMA nanokompozitlerinin XRD desenlerine ait sonuçlar Şekil 3.39’da verilmiştir. Şekil 3.39 incelendiğinde, KaoGA ve Kaoamin(EtOH)’in nanokompozitlerinde 10 ile 15° arasında çok hafifte olsa ara bileşiklerin piklerinin bulunduğu görülmektedir. Bu da sistemde PHEMA ile etkileşmeyen KaoGA ve Kaoamin ara bileşiklerinin az da olsa kaldığını ve THF:EtOH karışımında Kaoamin ara bileşiğinin PHEMA içerisinde daha iyi dağıldığını göstermektedir. Diğer ara bileşikleriyle elde edilen nanokompozitlerde kaolinit ara bileşiklerine ait piklerin bulunmadığı görülmekte, bu da tabakalar arasındaki modifiye edici moleküllerle polimer

zincirlerinin yer değiştirdiğini ve kaolinitin tabakalar halinde polimer içersinde dağıldığını göstermektedir.

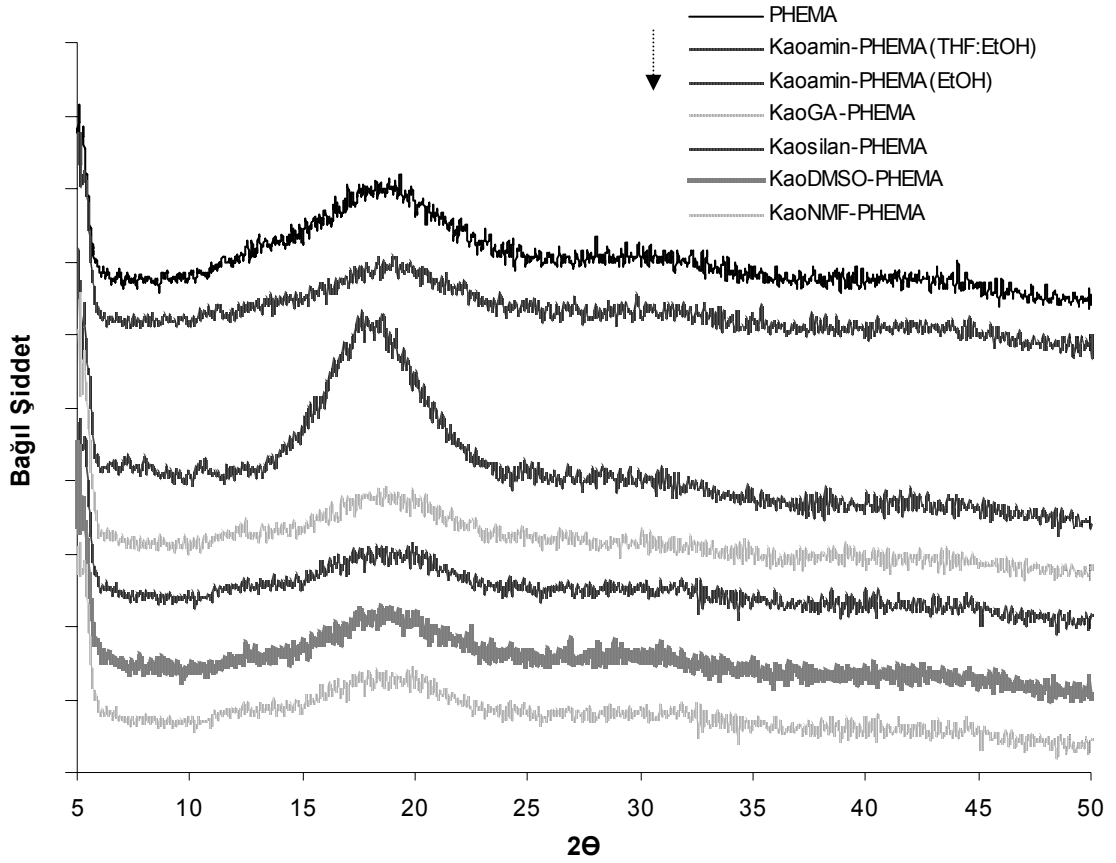


Şekil 3.38 Kaolinit-PEMA nanokompozitlerinin XRD desenleri

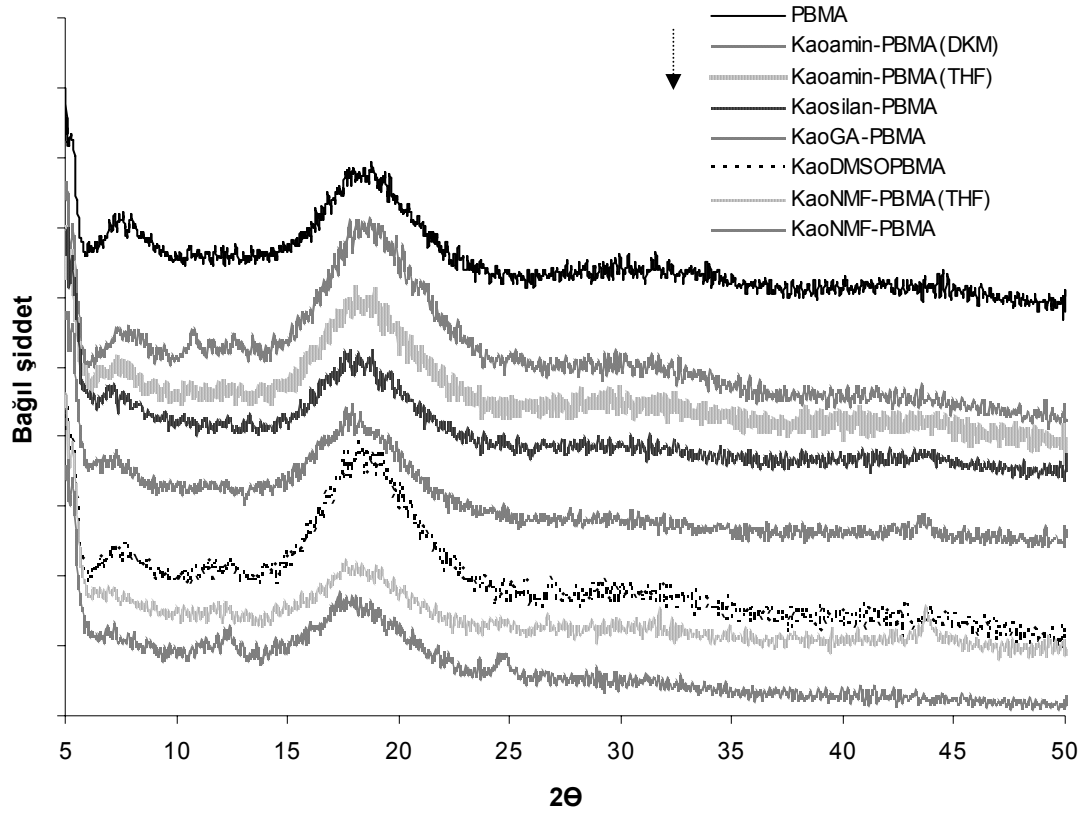
3.4.2.2.4 PBMA

Kaolinit-PBMA nanokompozitlerinin XRD desenlerine ait sonuçlar Şekil 3.40'da verilmiştir. Şekil 3.40 incelendiğinde, KaoNMF(DKM), KaoDMSO(THF) ve Kaoamin(DKM)'nin PBMA nanokompozitlerinde 10 ile 15° arasında çok hafifte olsa piklerin bulunduğu görülmektedir. Bu sonuç ara bileşiklerin XRD desenleri düşünüldüğünde, Kaoamin için DKM ortamında PBMA ile etkileşmeyen ara bileşiklerin az da olsa sistemde kaldığını gösterirken, KaoNMF(DKM, THF) ve KaoDMSO(THF) için bu ara bileşiklerin kaolinite dönüşerek PBMA içinde dağılmadan kaldığını

göstermektedir. Diğer ara bileşikleriyle elde edilen nanokompozitlerde kaolinit ara bileşiklerine ait piklerin bulunmadığı görülmekte, bu da tabakalar arasındaki modifiye edici moleküllerle polimer zincirlerinin yer değiştirerek kaolinitin tabakalar halinde polimer içerisinde dağıldığını ve ayrıca Kaoamin-PBMA nanokompozitleri için THF'nin daha iyi bir çözücü olduğunu göstermektedir.



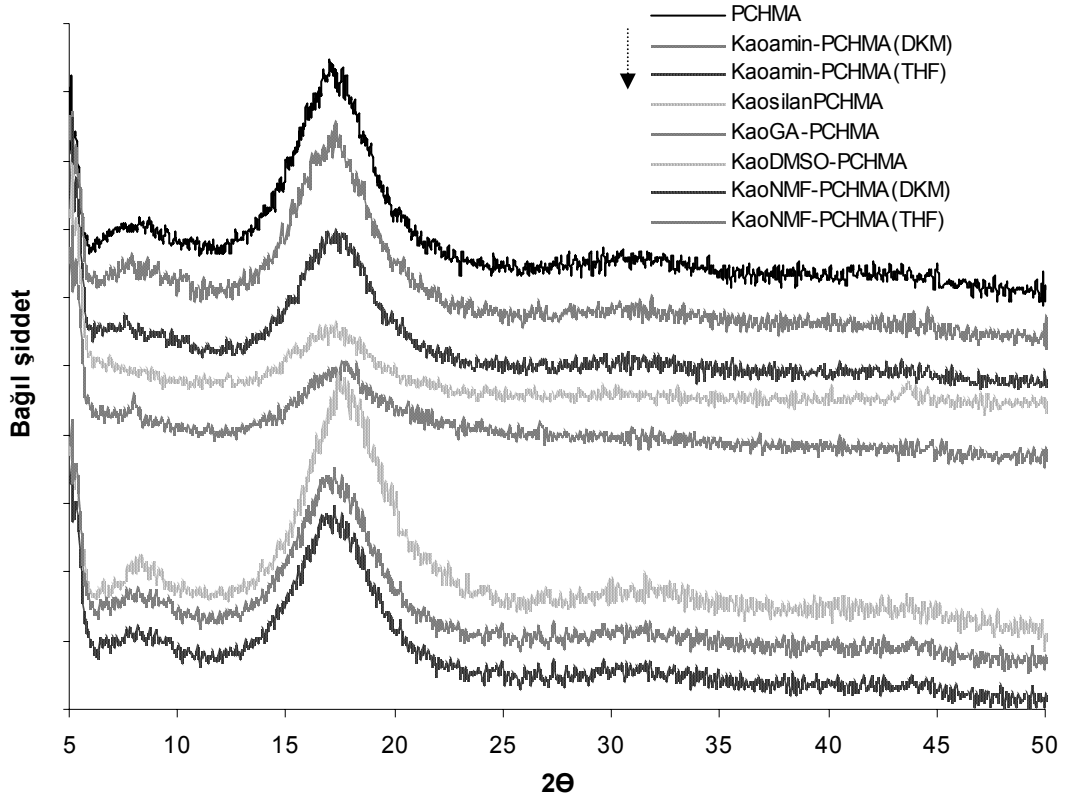
Şekil 3.39 Kaolinit-PHEMA nanokompozitlerinin XRD desenleri



Şekil 3.40 Kaolinit-PBMA nanokompozitlerinin XRD desenleri

3.4.2.2.5 PCHMA

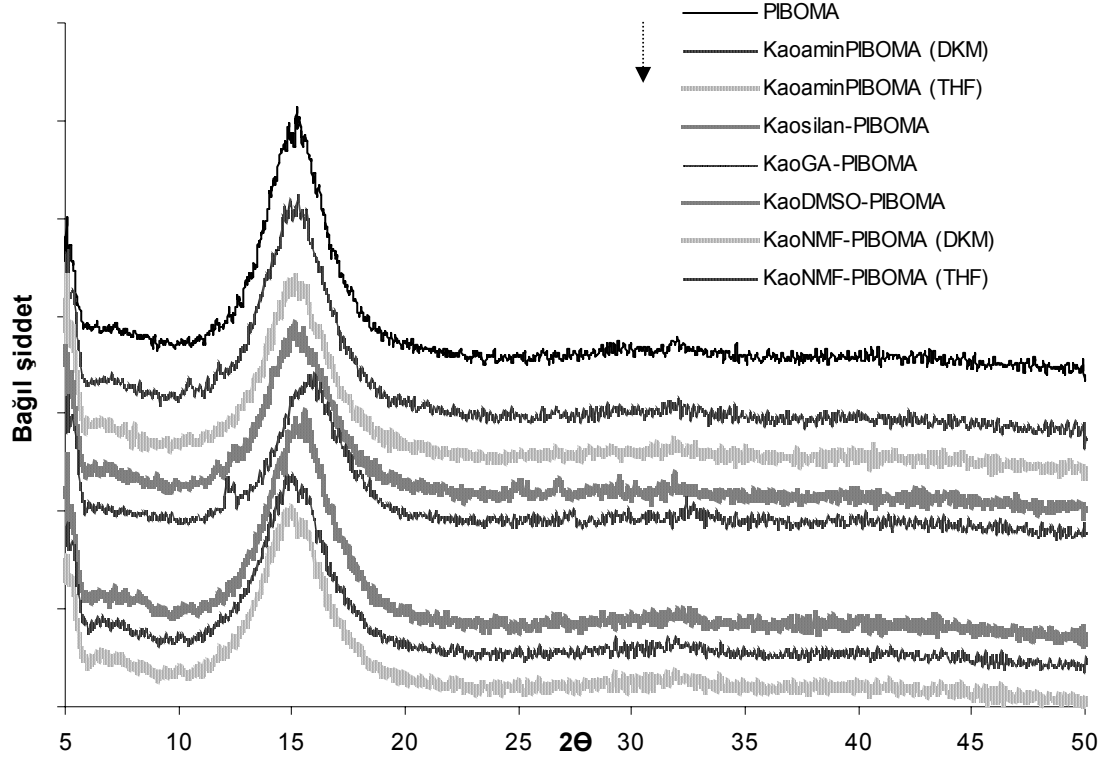
Kaolinit-PCHMA nanokompozitlerinin XRD desenlerine ait sonuçlar Şekil 3.41’de verilmiştir. Şekil 3.41 incelendiğinde, KaoGA ve KaoDMSO’nun PCHMA nanokompozitlerinde 5 ile 10° arasında çok hafifte olsa bu ara bileşiklere ait piklerin bulunduğu görülmektedir. Bu da KaoGA ve KaoDMSO’nun ara bileşiklerinin az da olsa PCHMA içerisinde dağılmadan kaldığını göstermektedir. Diğer nanokompozitlerde kaolinit ara bileşiklerine ait piklerin bulunmadığı görülmekte, bu da tabakalar arasındaki modifiye edici moleküllerle polimer zincirlerinin yer değiştirerek kaolinitin tabakalar halinde polimer içerisinde dağıldığını ve ayrıca Kaoamin ve KaoNMF ara bileşiklerinin nanokompozitleri için çözücü farkının XRD desenlerinde bir farklılık oluşturmadığını göstermektedir.



Şekil 3.41 Kaolinit-PCHMA nanokompozitlerinin XRD desenleri

3.4.2.2.6 PIBOMA

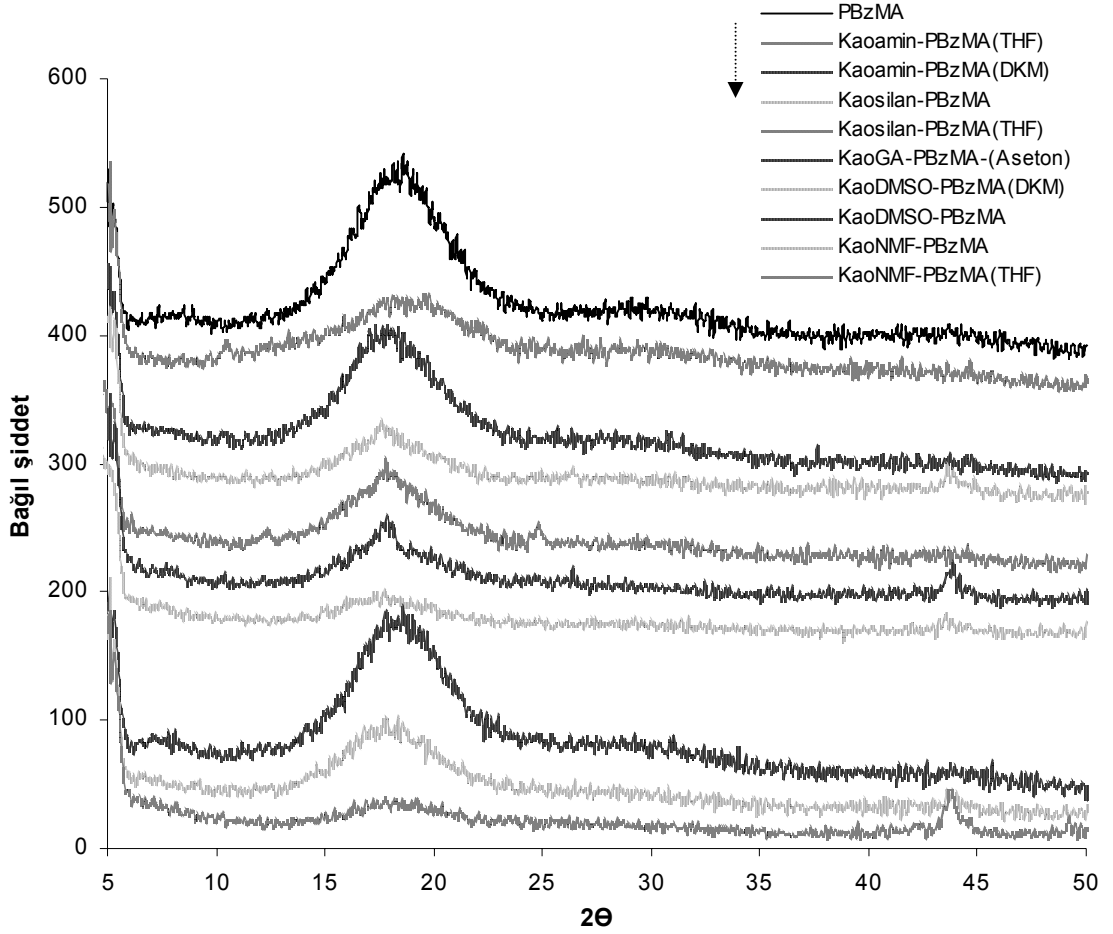
Kaolinit-PIBOMA nanokompozitlerinin XRD desenlerine ait sonuçlar Şekil 3.42’de verilmiştir. Şekil 3.42 incelendiğinde, KaoGA, Kaoamin(DKM) ve Kaosilan ara bileşiklerinin nanokompozitlerinde 10 ile 15° arasında çok hafifte olsa pikin bulunduğu görülmektedir. Bu durum bu ara bileşiklerin az da olsa PIBOMA içerisinde dağılmadan kaldığını göstermektedir. Diğer nanokompozitlerde kaolinit ara bileşiklerine ait piklerin bulunmadığı görülmekte, bu da tabakalar arasındaki modifiye edici moleküllerle polimer zincirlerinin yer değiştirerek kaolinitin tabakalar halinde polimer içerisinde dağıldığını ve ayrıca Kaoamin-PIBOMA nanokompozitleri için THF’nin daha iyi bir çözücü olduğunu göstermektedir. Ayrıca KaoGA-PIBOMA nanokompozitinde polimere ait kırınım pikinin daha yüksek açığa kaydığı görülmektedir.



Şekil 3.42 Kaolinit-PIBOMA nanokompozitlerinin XRD desenleri

3.4.2.2.7 PBzMA

Kaolinit-PBzMA nanokompozitlerinin XRD desenlerine ait sonuçlar Şekil 3.43'de verilmiştir. Şekil 3.43 incelendiğinde, Kaoamin ve Kaosilan ara bileşiklerinde $10/12^\circ$ civarında görülen pikin bu ara bileşiklerin THF ortamında hazırlanan nanokompozit örneklerinin XRD desenlerinde bulunduğu ve diğer nanokompozitlerde kaolinit ara bileşiklerine ait piklerin bulunmadığı görülmektedir. Bu bulgular da, Kaoamin ve Kaosilan ara bileşikleri için çözücü farkının XRD desenlerinde az da olsa bir farklılık oluşturduğunu, diğer kaompozitlerde tabakalar arasındaki modifiye edici moleküllerle polimer zincirlerinin yer değiştirdiğini ve kaolinitin tabakalar halinde polimer içerisinde dağıldığını göstermektedir.

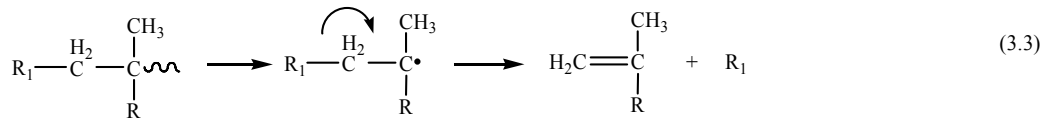
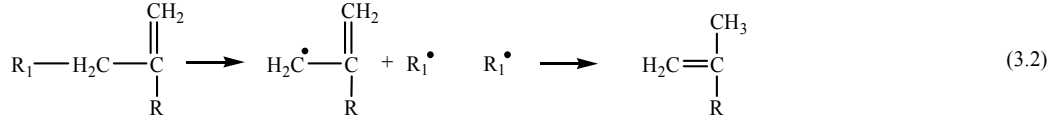
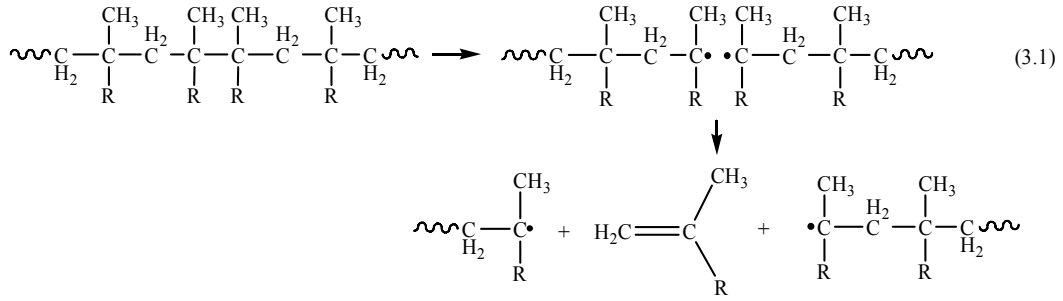


Şekil 3.43 Kaolinit-PBzMA nanokompozitlerinin XRD desenleri

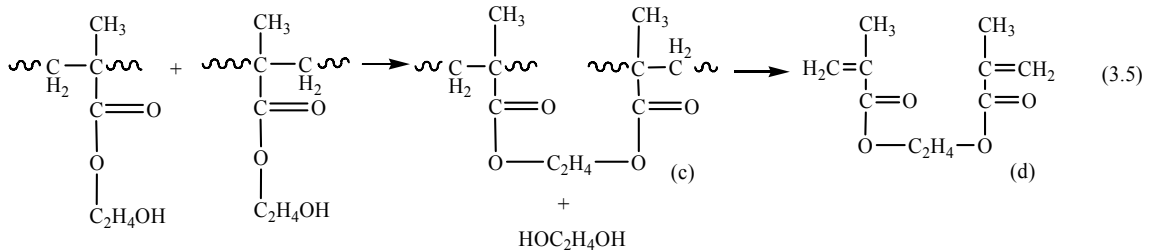
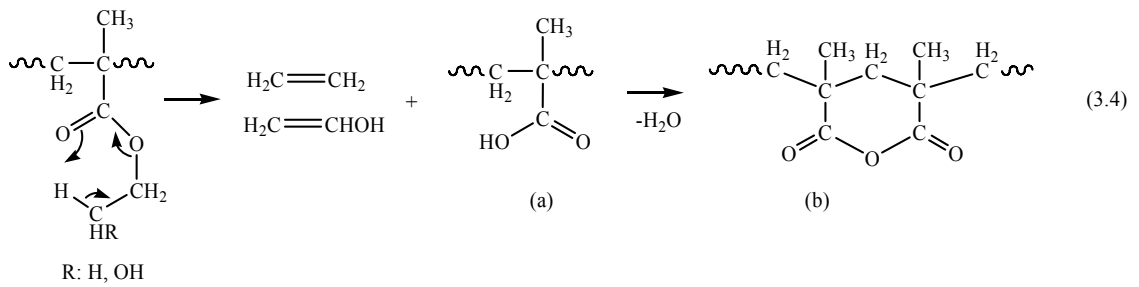
3.4.3 TG/DTG ölçümleri

3.4.3.1 PaMA'ların termal bozunması

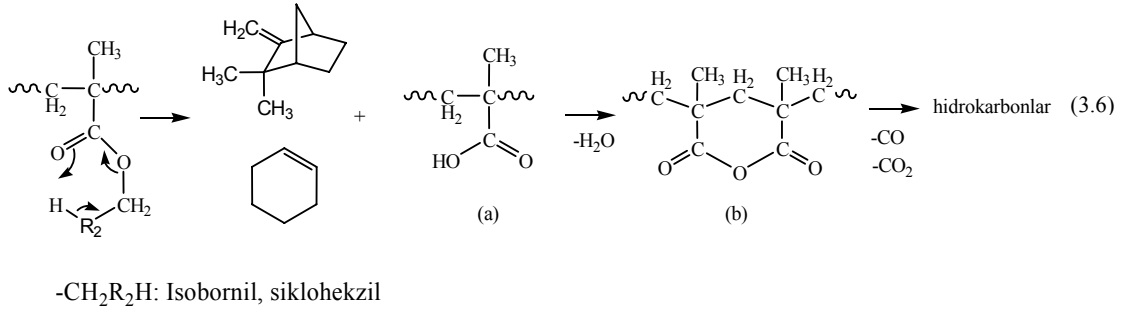
Polialkil metakrilatların termal bozunması, depolimerizasyon sonucunda monomerlerin oluşması ile gerçekleşmektedir ve bu basamak bozunma sürecinde en önemli reaksiyondur [116]. Depolimerizasyon esnasında gerçekleşen reaksiyonlar denklem (3.1), (3.2) ve (3.3)'te özetlenmiştir. Ayrıca depolimerizasyon yanında, polimetakrilik asit (PMAA) ve ilgili olefinin olduğu ester dekompozisyonunun da meydana geldiği ve bu iki reaksiyonun birbiriyle yarıştığı belirtilmektedir.



Alkil grubundaki β hidrojeni sayısı yüksek olduğunda, örneğin poli(terbütil metakrilat)'ta olduğu gibi tamamen ester dekompozisyonu meydana gelmektedir [117]. PMMA ve PBMA sadece depolimerizasyonla bozulduğu için polimetakrilik asitin oluşumu görülmeyecek kadar azdır. Oluşan ürünlerin bileşimi polimerin yan zincirinin kimyasal yapısına bağlı olarak değişmektedir. PEMA ve PHEMA için gözlenen reaksiyonlar ve ürünler denklem (3.4), ve (3.5)'te gösterilmiştir [118, 119].



PCHMA, PBzMA, PIBOMA'nın termal bozunması denklem (3.1), (3.2) ve (3.3)'te gösterilen reaksiyonları içermektedir. Bunun yanında PCHMA ve PIBOMA'nın bozunması ayrıca denklem (3.6)'da gösterilen reaksiyonları da içermektedir [120]. PBzMA'nın denklem (3.6)'da gösterilen reaksiyondaki halkalı mekanizma için gerekli β -hidrojenine sahip olmaması, bu reaksiyonların PBzMA'nın bozunmasında çok az ya da hiç gerçekleşmemesine neden olmaktadır [121].



3.4.3.2 Sepiyolit/modifiye sepiyolit-PaMA nanokompozitleri

3.4.3.2.1 PMMA

PMMA'nın termal bozunması ile ilgili çalışmalar son on yıldır yürütülmektedir. PMMA'nın bozunması için (3.1)-(3.3) denklemlerinde görüldüğü gibi üç radikal oluşma sürecinin bulunduğu belirtilmektedir:

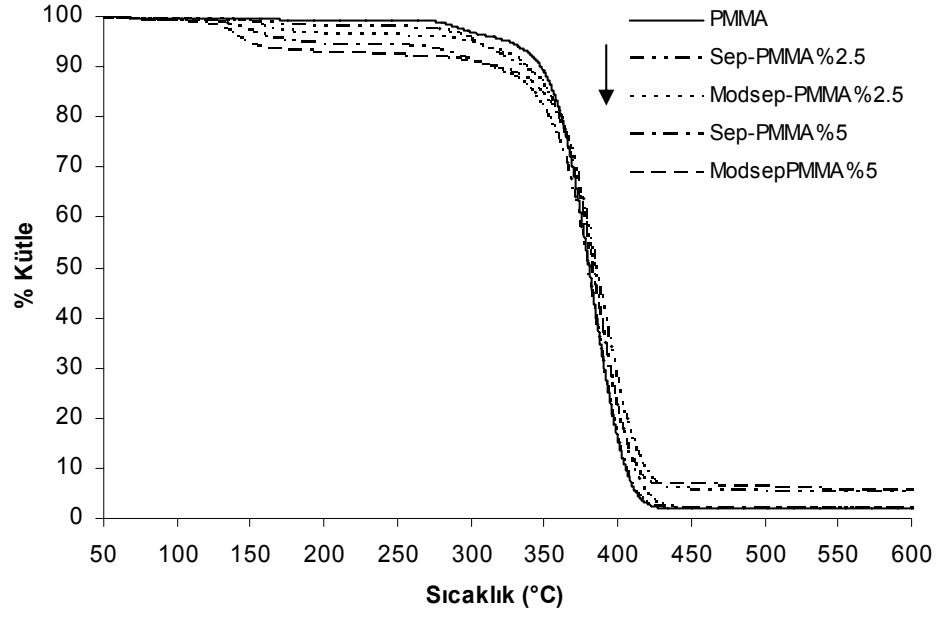
1. 155-220 °C arasındaki zayıf sonlanmalar (baş-baş sonlanmalarının bozunması ya da çözücü ve/veya MMA monomeri kalıntısı) ile radikal oluşumu,
2. 230-300 °C arasında görülen kararsız zincir uçları (terminal bağlar, doymamışlık ya da başlatıcı yapısı) ile radikal oluşumu
3. 330 °C üzerinde gerçekleşen polimer ana zincirinde yani tekrarlanan birimde C-C bağlarının rastgele zincir parçalanmaları ile radikal oluşumu.

Radikal oluşumu ile birlikte gerçekleşen depolimerizasyon daha önce de açıklandığı gibi PMMA'nın ana bozunma sürecidir. Yan grup eliminasyonları meydana gelmekte ve polienler oluşmaktadır [90, 91].

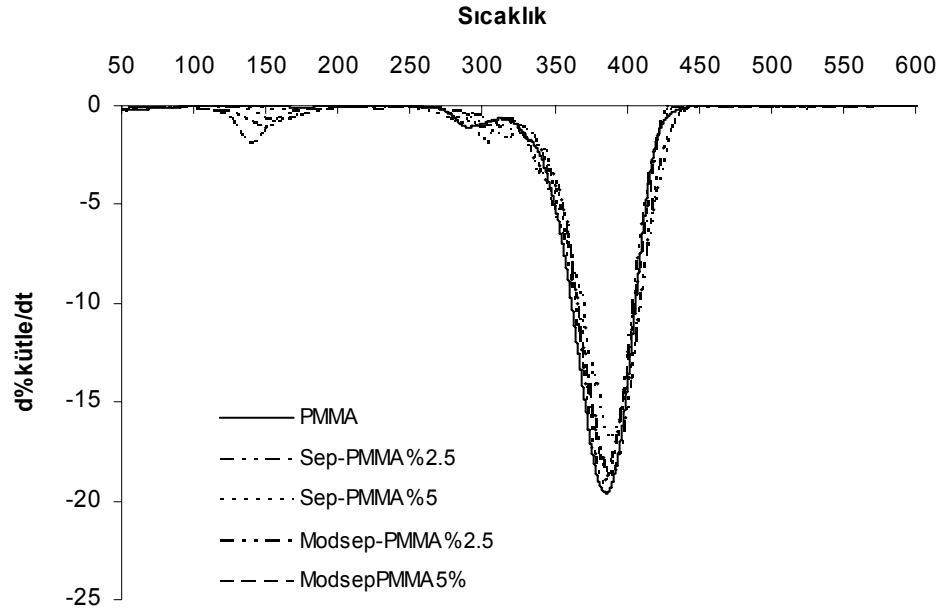
PMMA-sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için elde edilen TG/DTG eğrileri Şekil 3.44 ve Şekil 3.45'de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.2 ve Şekil 3.46'da özetlenmiştir. Şekiller ve Tablo 3.2 incelendiğinde, sepiyolit/modifiye sepiyolit PMMA'nın termal dayanıklılığında anlamlı bir değişim meydana getirmediği ve sadece nanokompozitlerin T_{50} sıcaklıklarında maksimum 5°C 'lik bir artışın olduğu görülmektedir. Ayrıca aseton ortamında sepiyolit yüzdesi arttıkça T_5 ve T_{10} sıcaklığının daha fazla azaldığı görülmektedir. DTG eğrileri incelendiğinde, PMMA'nın bozunmasının yukarıda bahsedilen ikinci ve üçüncü basamaktaki radikal oluşumunu içerirken, nanokompozitlerin çözücüyü yapısında tutması nedeniyle $100\text{-}200^{\circ}\text{C}$ arasında ek bir kütle kaybını içerdiği görülmektedir. Ayrıca 330 ile 450° arasındaki pikin az da olsa T_{50} sıcaklığındaki artış ile sağa kayması, sepiyolit/modifiye sepiyolit PMMA'nın yapısında tekrarlanan birimde C-C bağlarının rastgele zincir parçalanmalarını az da olsa zorlaştırdığını göstermektedir.

Tablo 3.2 PMMA ve sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Sistem	T_5 ($^{\circ}\text{C}$)	T_{10}	T_{30}	T_{50}	T_{80}
PMMA	322	347	369	380	397
Sep-PMMA % 2.5 (Aseton)	301	336	371	385	406
Sep-PMMA % 5 (Aseton)	183	314	366	379	397
Sep-PMMA % 5 (THF)	160	285	364	379	386
Modsep-PMMA % 2.5 (Aseton)	297	337	371	383	401
Modsep-PMMA % 5 (Aseton)	148	315	370	382	401
Modsep-PMMA % 5 (THF)	157	314	365	378	396

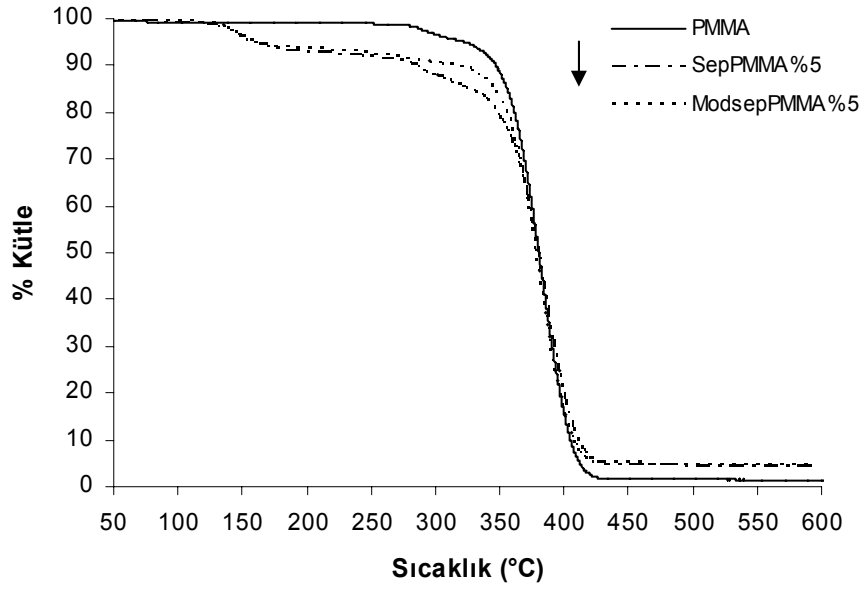


a)

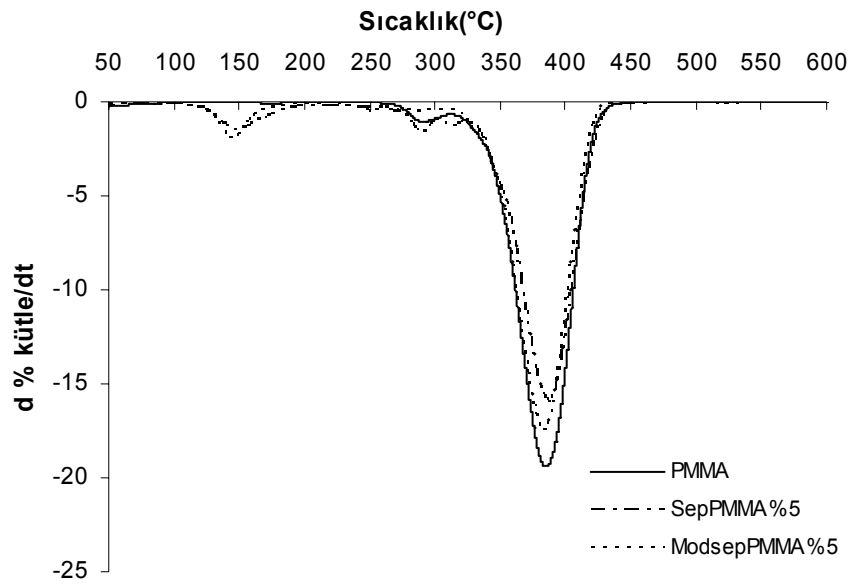


b)

Şekil 3.44 Sep/modsep-PMMA (Aseton) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri

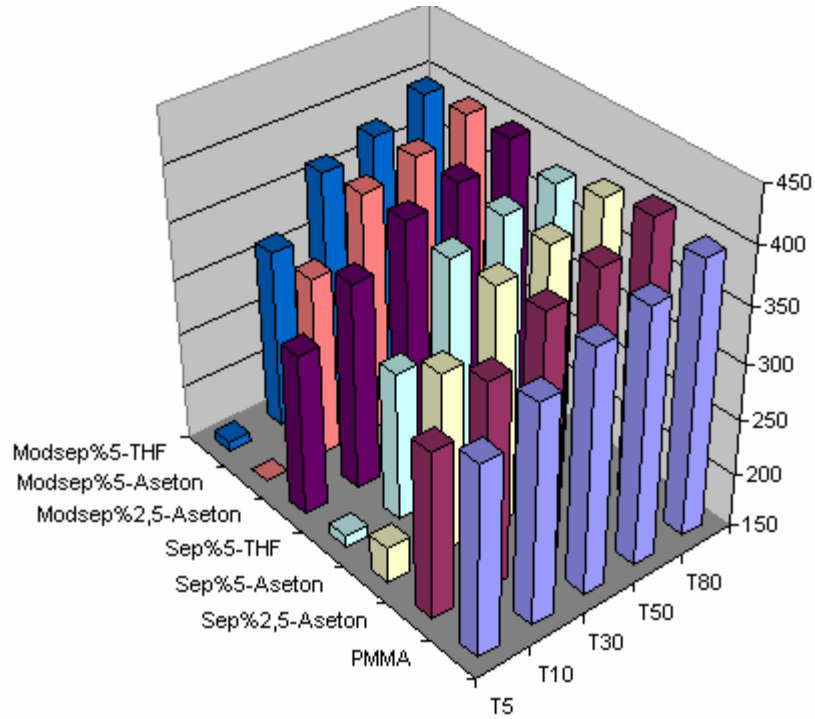


a)



b)

Şekil 3.45 Sep/modsep-PMMA (THF) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri

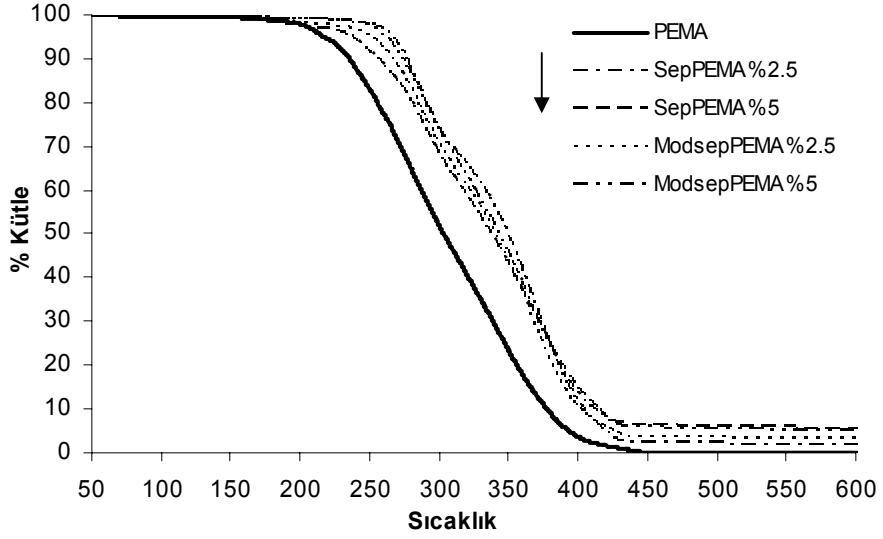


Şekil 3.46 Sep/modsep-PMMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları

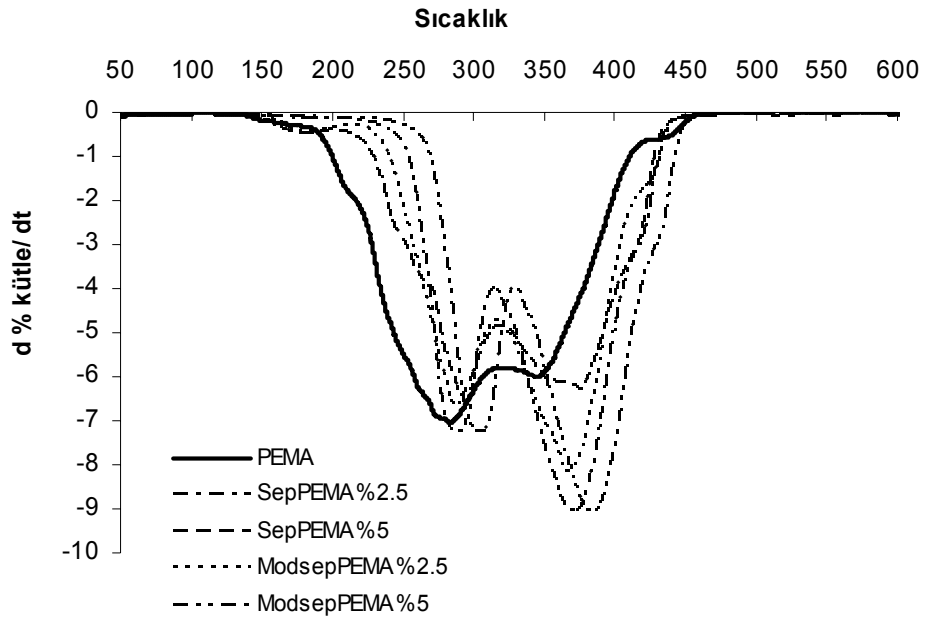
3.4.3.2.2 PEMA

Literatürde bazı çalışmaların aksine Yürüksoy ve arkadaşları PEMA'nın termal bozunmasının çoklu basamakta gerçekleştiğini gözlediklerini belirtmektedirler. Bunlar (3.1)-(3.4) denklemlerinde gösterilen depolimerizasyon, polimetakrilik asitin oluşumu (~250-350°C), anhidrit yapıların oluşumu (~350-420°C) ve ana zincire ait bozunma (~420-500°C) basamaklarıdır [118, 122]

PEMA-sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için elde edilen TG/DTG eğrileri Şekil 3.47 ve 3.48'de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.3 ve Şekil 3.49'da özetlenmiştir. Şekiller ve Tablo 3.3 incelendiğinde, sepiyolit/modifiye sepiyolit ilavesi ile PEMA'nın termal kararlılığında anlamlı bir artış meydana geldiği ve modifiye sepiyolit için kil yüzdesi arttıkça termal kararlılık artarken, sepiyolit için azalmanın meydana geldiği görülmektedir.

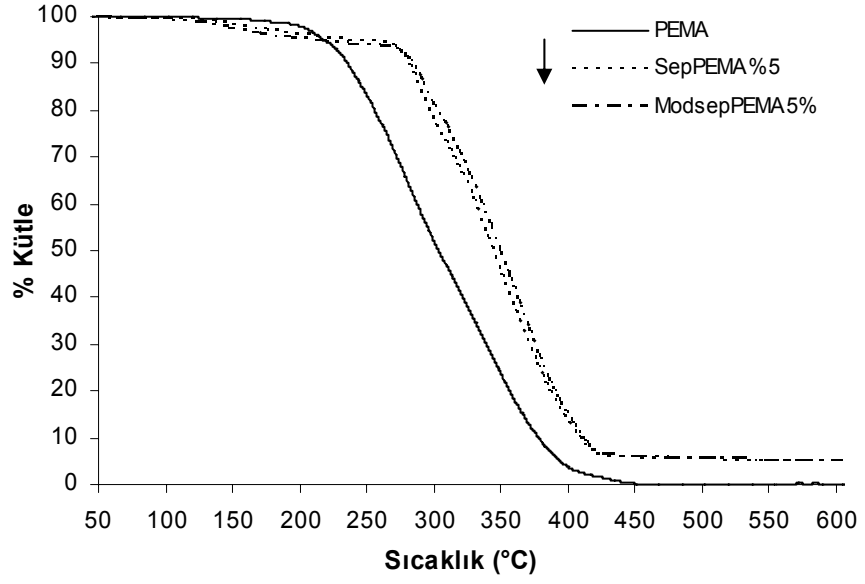


a)

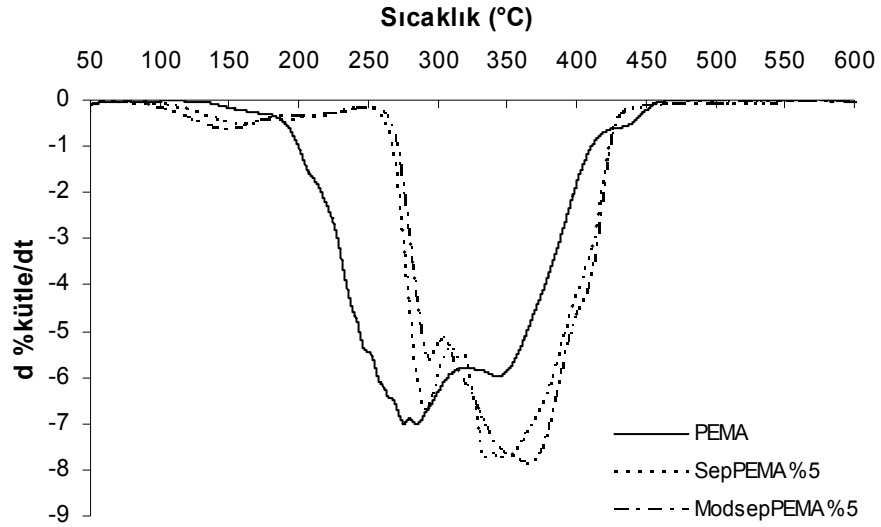


b)

Şekil 3.47 Sep/modsep-PEMA nanokompozitlerinin (DEE:EtOH) a) TG ve b) DTG eğrileri



a)



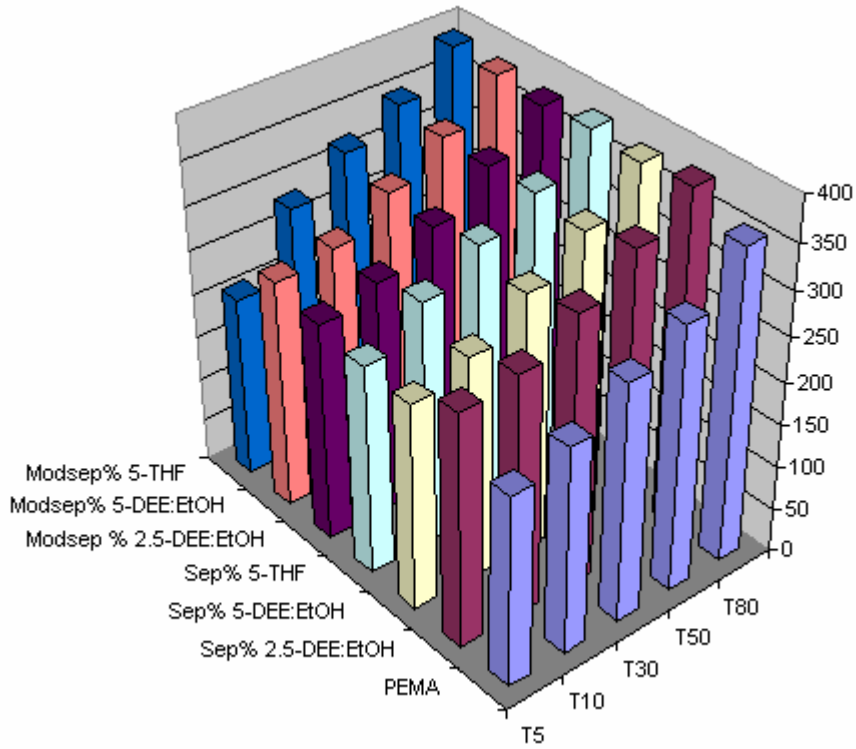
b)

Şekil 3.48 Sep/modsep-PEMA(THF) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri

Çözücü ortamları karşılaştırıldığında, sepiyolit için THF ortamında, modifiye sepiyolit için DEE:EtOH karışımında elde edilen nanokompozitlerin termal kararlılığının daha yüksek olduğu görülmektedir. DTG eğrileri incelendiğinde, PEMA'nın bozunmasının yukarıda belirtilen sıcaklık aralıklarını içerdiği, sepiyolit ya da

Tablo 3.3 PEMA ve sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Sistem	T ₅ (⁰ C)	T ₁₀	T ₃₀	T ₅₀	T ₈₀
PEMA	218	236	272	303	356
Sep-PEMA % 2.5 (DEE:EtOH)	266	276	309	349	386
Sep-PEMA % 5 (DEE:EtOH)	236	257	296	335	379
Sep-PEMA % 5 (THF)	241	281	315	344	386
Modsep-PEMA % 2.5 (DEE:EtOH)	251	267	301	341	381
Modsep-PEMA % 5 (DEE:EtOH)	262	273	307	343	387
Modsep-PEMA % 5 (THF)	209	284	321	349	390



Şekil 3.49 Sep/modsep-PEMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları

modifiye sepiyolit PEMA'nın bozunma mekanizmasında görülen metakrilik asit ve anhidrit oluşumu ile ilgili omuzu daha yüksek sıcaklığa kaydırıldığı ve pik şeklinde genişlettiği, bu genişlemenin THF ortamında daha fazla olduğu görülmektedir. THF ortamında ayrıca ilk pikin küçülerek omuz şeklini aldığı gözlenmektedir.

3.4.3.2.3 PHEMA

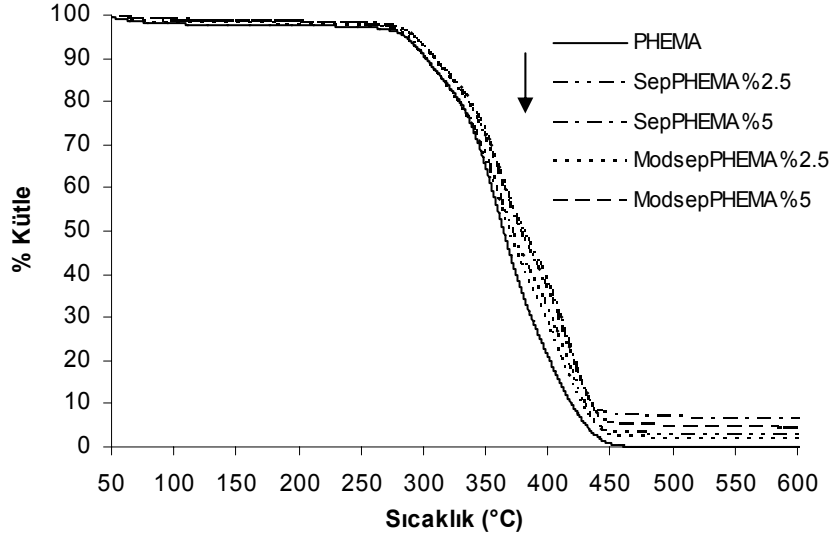
PHEMA'nın pirolizi ile ilgili kinetik sonuçlar polimerin bozunmasının ilk adımlarda (denklem 3.1-3.3) polialkil metakrilatların pirolizine oldukça benzer bir karaktere sahip olduğunu göstermektedir [123]. PaMA'larda, PHEMA'daki gibi yan zincirin hidrofilik olması durumunda, bozunma esnasında siklik anhidritlerin oluşmasının kaçınılmaz olduğu belirtilmektedir. PHEMA'nın pirolizi ile ilgili çalışmalar, 300 ile 500°C arasında denklem (3.4) ve (3.5)'te görüldüğü gibi 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ve etilen dimetakrilat'ın (EDMA) oluştuğunu göstermektedir [116, 119].

Tablo 3.4 PHEMA ve sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

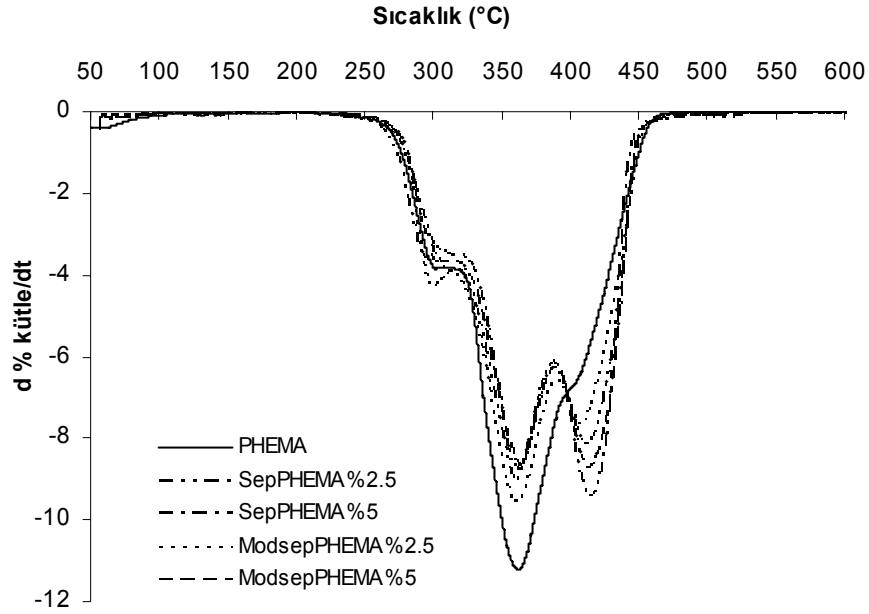
Sistem	T ₅ (°C)	T ₁₀	T ₃₀	T ₅₀	T ₈₀
PHEMA	287	303	345	365	401
Sep-PHEMA % 2.5 (EtOH)	285	301	346	371	415
Sep-PHEMA % 5 (EtOH)	292	309	353	380	421
Sep-PHEMA % 5 (THF:EtOH)	276	303	351	377	420
Modsep-PHEMA % 2.5 (EtOH)	288	301	345	368	411
Modsep-PHEMA % 5 (EtOH)	292	308	352	378	420
Modsep-PHEMA % 5 (THF:EtOH)	232	301	349	373	416

PHEMA-sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için elde edilen TG/DTG eğrileri Şekil 3.50 ve 3.51'de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.4 ve Şekil 3.52'de özetlenmiştir. Şekiller ve Tablo 3.4 incelendiğinde, sepiyolit/modifiye sepiyolit varlığında PHEMA'nın termal kararlılığında artış meydana geldiği, modifikasyonun termal kararlılık açısından anlamlı bir farklılık oluşturmadığı ve dolgu maddesi yüzdesi attıkça termal kararlılığın az da olsa arttığı görülmektedir. Çözücü ortamları karşılaştırıldığında, sepiyolit ve modifiye sepiyolit için etanol ortamında elde edilen nanokompozitlerin termal kararlılığının daha yüksek olduğu görülmektedir. DTG eğrileri göz önüne alındığında, PHEMA'nın bozunmasının yukarıda belirtilen sıcaklık

aralıklarını içerdiği, PHEMA'nın bozunmasında yaklaşık 400°C'de gözlenen omuzun nanokompozitlerde genişleyerek bir pik haline geldiği ve çözücü farkının nanokompozitlerin bozunma mekanizmasında anlamlı bir farklılık meydana getirmediği görülmektedir.

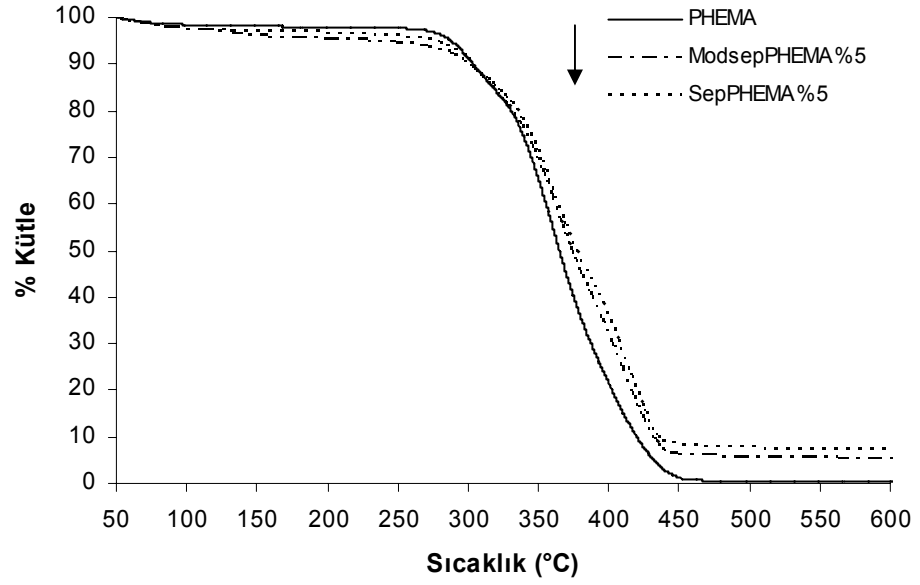


a)

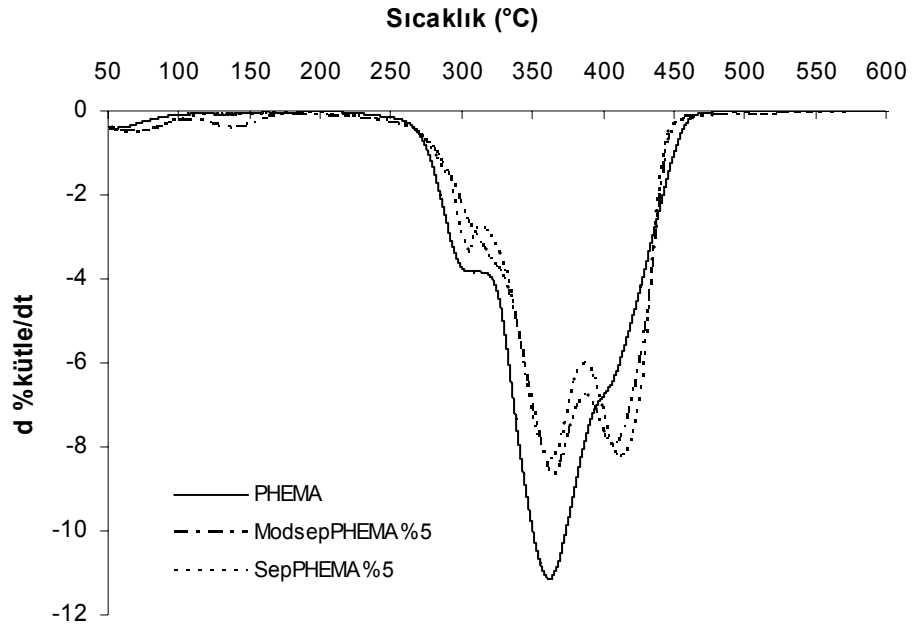


b)

Şekil 3.50 Sep/modsep-PHEMA (EtOH) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri

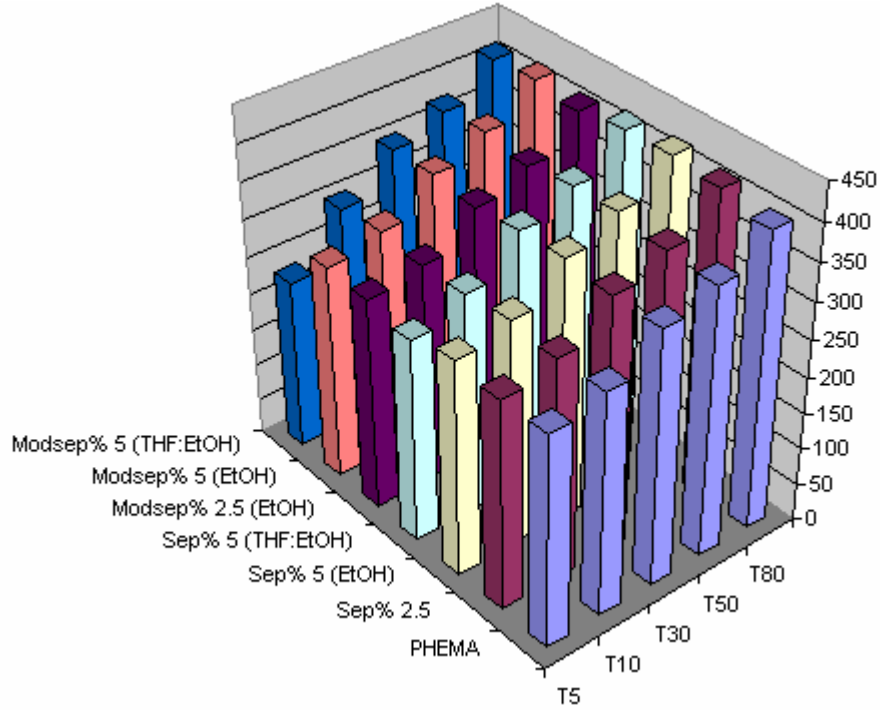


a)



b)

Şekil 3.51 Sep/modsep-PHEMA(THF:EtOH) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri

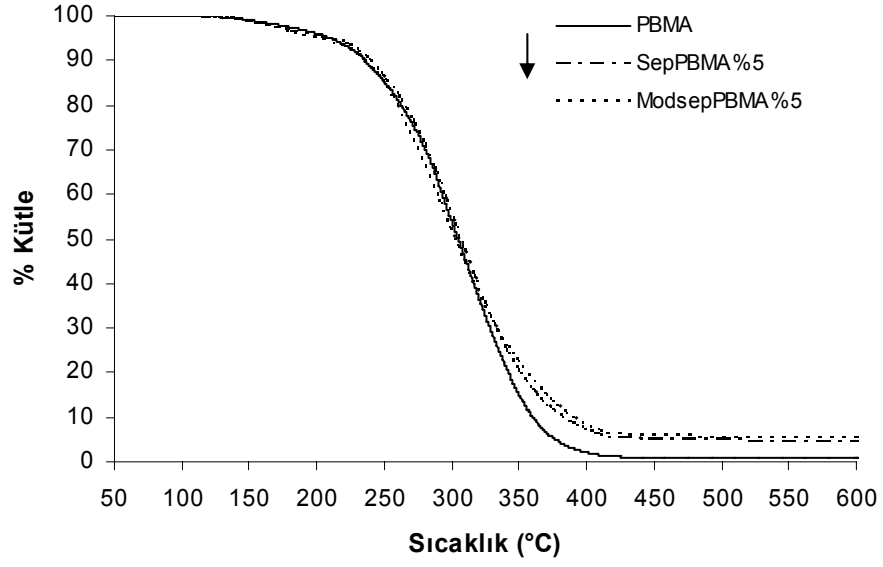


Şekil 3.52 Sep/modsep-PHEMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları

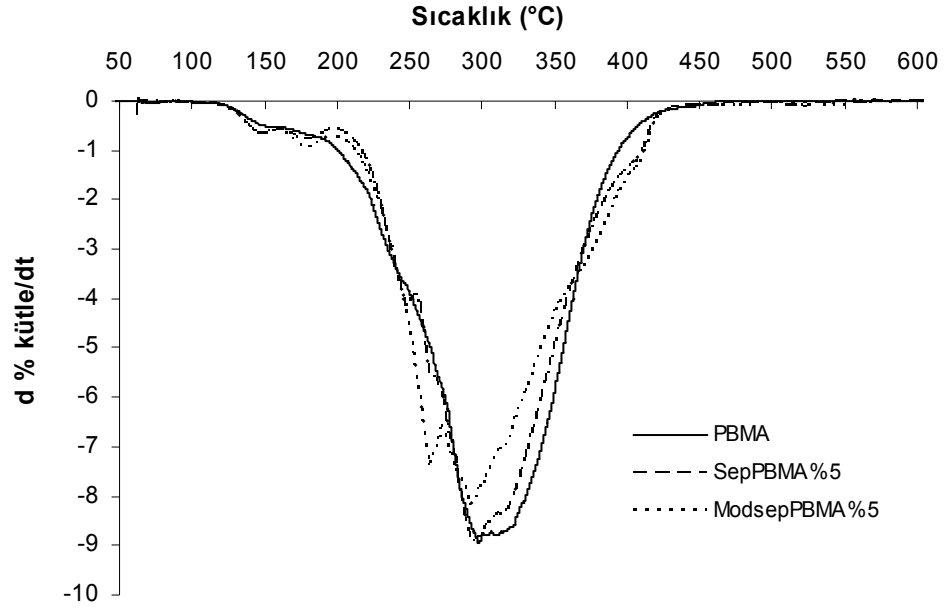
3.4.3.2.4 PBMA

Cardenas ve arkadaşları 4 farklı oranda başlatıcı kullanarak hazırladıkları PBMA'ların TG analizinde bu polimerlerin 300°C civarında kütle kaybını kaybederek bir basamakta (3.1)-(3.3) denklemlerinde görüldüğü şekilde bozunduğunu belirtmişlerdir [124].

PBMA-sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için elde edilen TG/DTG eğrileri Şekil 3.53 ve 3.54'de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.5 ve Şekil 3.55'te özetlenmiştir. Şekiller ve Tablo 3.5 incelendiğinde, sepiyolit/modifiye sepiyolit varlığında PBMA'nın termal kararlılığında THF ortamında artış meydana gelirken, DKM ortamında bir değişim olmadığı görülmektedir. Bu da bize sepiyolit/modifiye sepiyolit PBMA içerisinde THF ortamında daha iyi dağıldığını ve çözücü ortamının nanokompozitlerin termal kararlılığını etkilediğini göstermektedir.

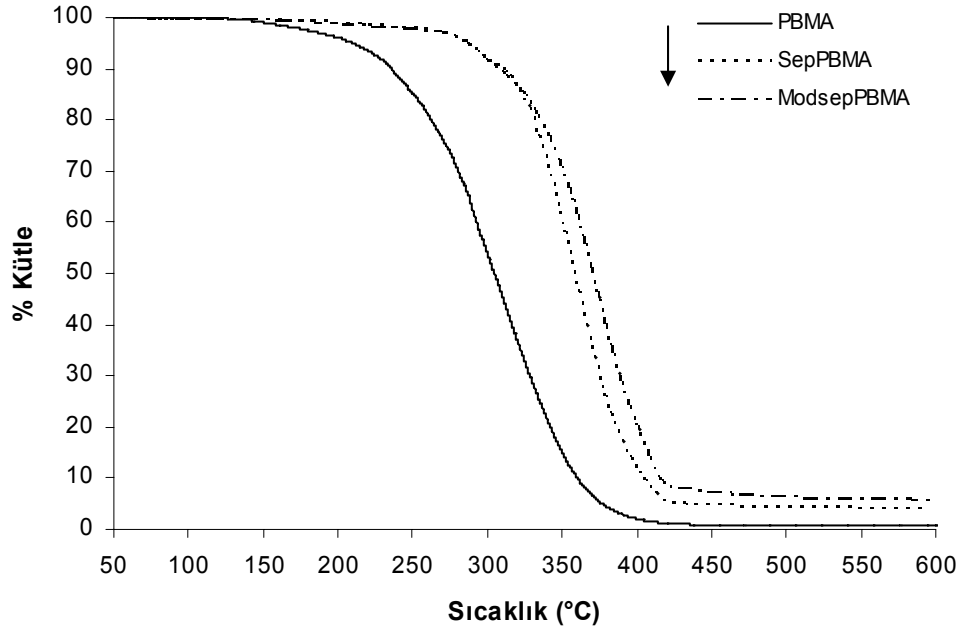


a)

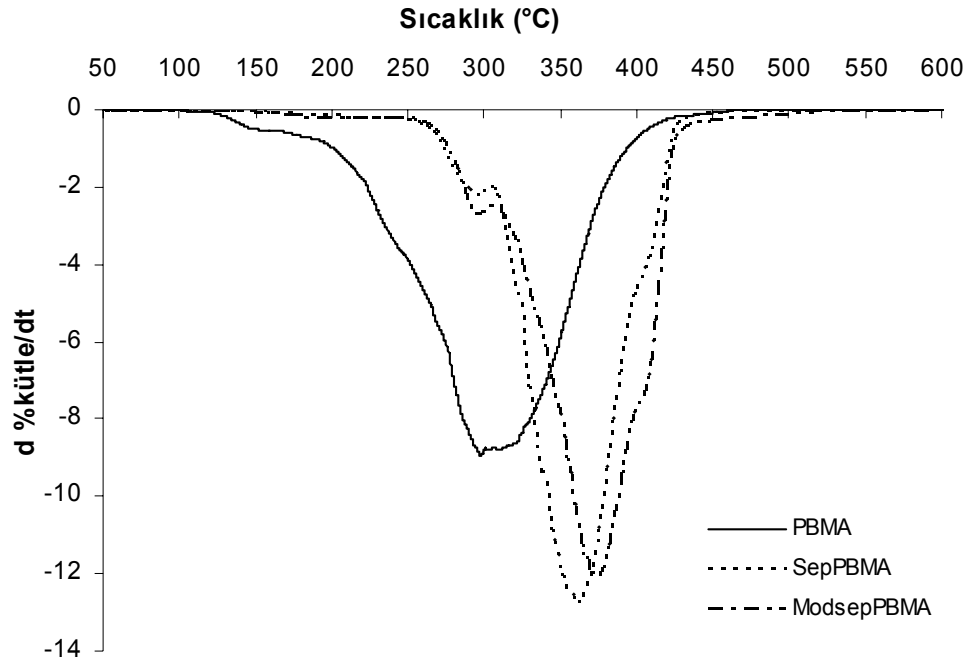


b)

Şekil 3.53 Sep /modsep -PBMA (DKM) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri



a)



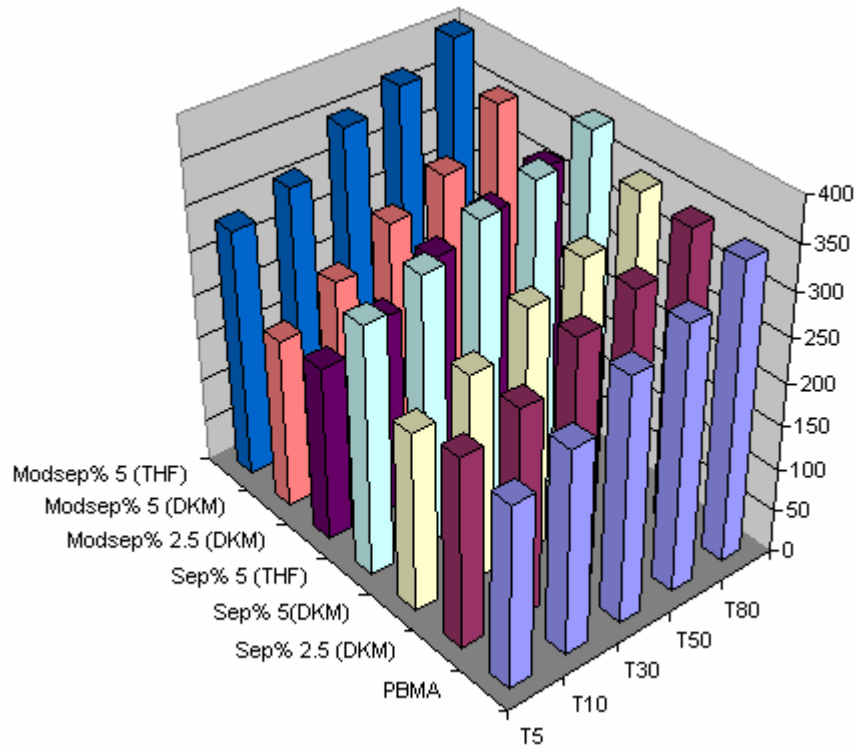
b)

Şekil 3.54 Sep/modsep -PBMA (THF) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri

Şekil 3.53b ve 3.54b'deki DTG eğrileri göz önüne alındığında, PBMA'nın yukarıda belirtildiği gibi bir basamakta bozunduğu, THF ortamında elde edilen nanokompozitlerin bozunma mekanizmasında, 300 ve 400°C'de polimerde olmayan omuzların oluştuğu görülmektedir.

Tablo 3.5 PBMA ve sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Sistem	T ₅ (°C)	T ₁₀	T ₃₀	T ₅₀	T ₈₀
PBMA	210	236	281	305	342
Sep-PBMA % 2.5 (DKM)	220	240	285	307	343
Sep-PBMA % 5(DKM)	207	239	281	306	350
Sep-PBMA % 5 (THF)	286	311	342	358	386
Modsep-PBMA % 2.5 (DKM)	202	228	269	291	314
Modsep-PBMA % 5 (DKM)	197	235	274	302	356
Modsep-PBMA % 5 (THF)	287	308	350	370	400



Şekil 3.55 Sep/modsep-PBMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları

3.4.3.2.5 PCHMA

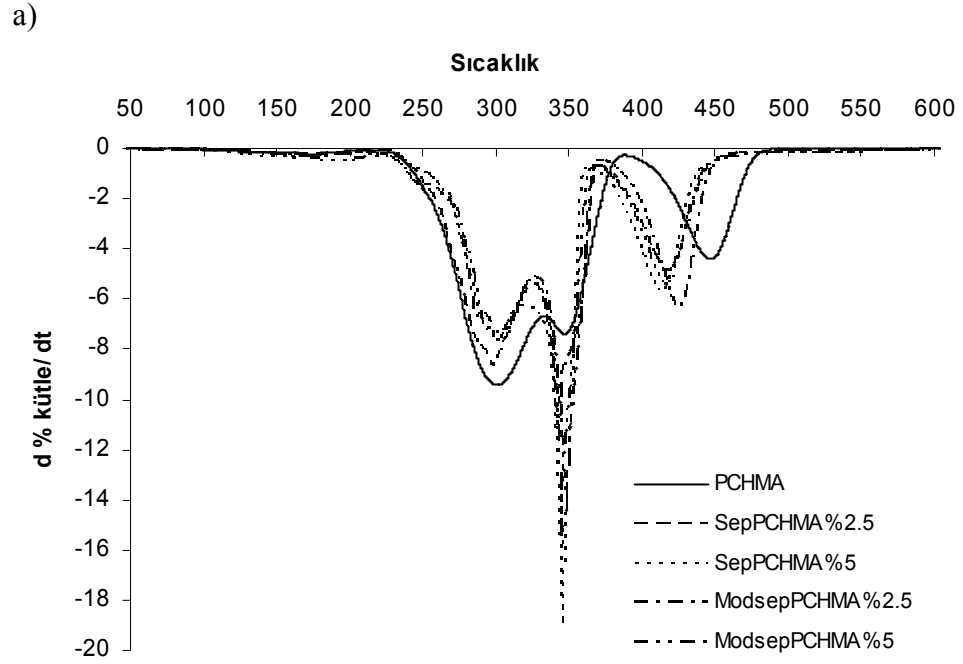
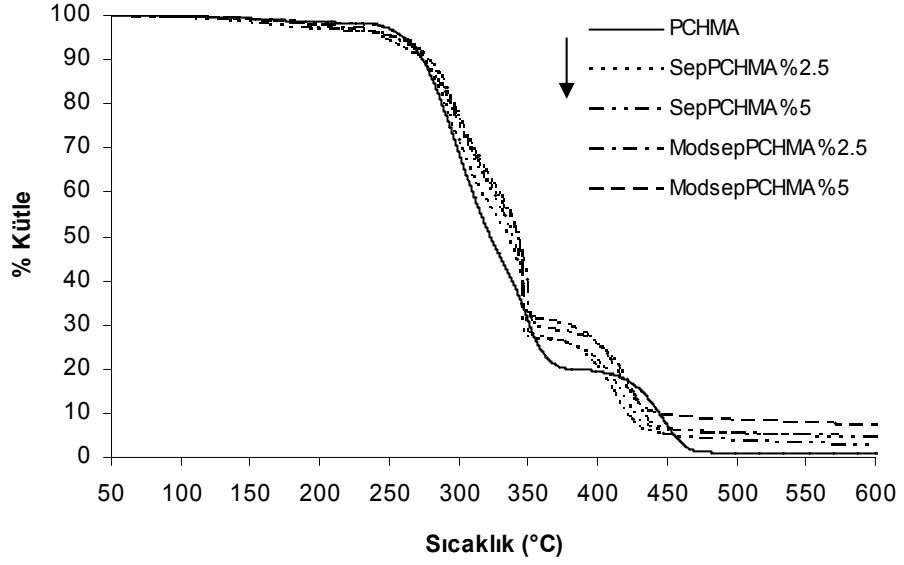
Halkalı metakrilatların termal bozunması (3.1)-(3.3) ve (3.6) denklemlerinde görüldüğü gibi ana ve yan zincir parçalanmalarıyla meydana gelmektedir. İlki depolimerizasyon sürecini, diğeri ise olefin eliminasyonunu ve diğerk karmaşık bozunmaları içermektedir [120].

PCHMA-sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için elde edilen TG/DTG eğrileri Şekil 3.56 ve 3.57’de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.6 ve Şekil 3.58’de özetlenmiştir. Şekiller ve Tablo 3.6 incelendiğinde, PCHMA’nın termal kararlılığında genelde T_5 dışında artışın meydana geldiği, % 2.5 sepiyolit ve % 5 modifiye sepiyolit içeren örneklerin termal kararlılığının daha fazla olduğu görülmektedir. Çözücü ortamları karşılaştırıldığında, T_5 sıcaklığı dışında THF ortamında elde edilen nanokompozitlerin termal kararlılığında daha fazla artış olduğu görülmektedir ki, bu da sepiyolit/modifiye sepiyolit PCHMA içerisinde THF ortamında daha iyi dağıldığını ve THF’nin sepiyolit/modifiye sepiyolit tarafından daha fazla adsorplandığını göstermektedir.

Tablo 3.6 PCHMA ve sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

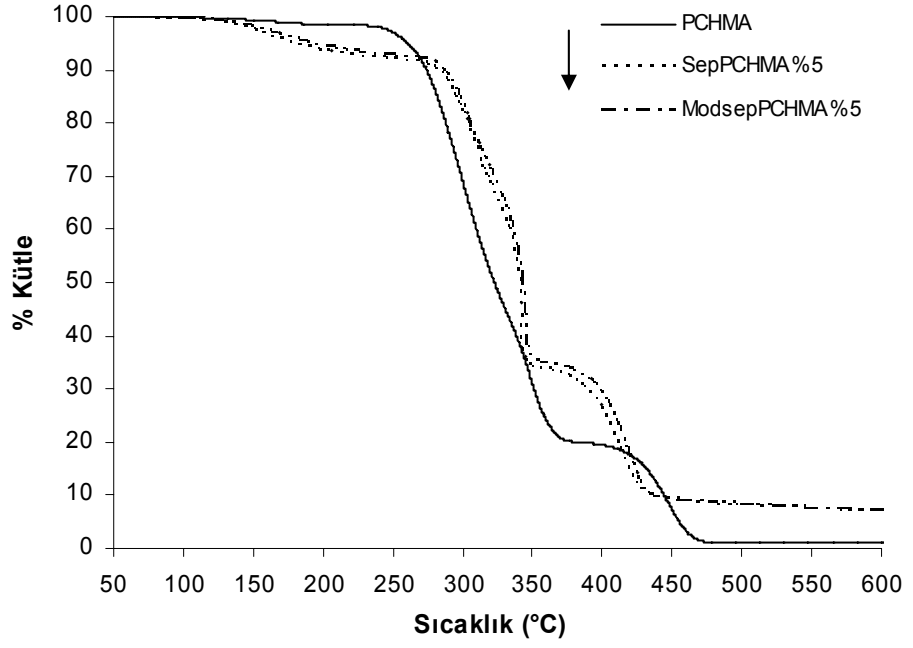
Sistem	T_5	T_{10}	T_{30}	T_{50}	T_{80} ($^{\circ}\text{C}$)
PCHMA	260	274	299	323	420
Sep-PCHMA % 2.5 (DKM)	261	275	302	335	406
Sep-PCHMA % 5 (DKM)	246	275	308	339	420
Sep-PCHMA % 5 (THF)	180	283	318	341	411
Modsep-PCHMA % 2.5 (DKM)	252	278	309	342	416
Modsep-PCHMA % 5 (DKM)	261	279	302	329	398
Modsep-PCHMA % 5 (THF)	194	287	322	343	416

PCHMA ve nanokompozitlerinin DTG eğrileri incelendiğinde, 330 ve 360 $^{\circ}\text{C}$ arasında polimerin bozunma mekanizmasında gözlenen omuzun nanokompozitlerde keskin bir pik haline geldiği ve 400 ve 480 $^{\circ}\text{C}$ arasında bulunan geniş pikin nanokompozitlerde daha düşük sıcaklık aralığına kaydığı görülmektedir.

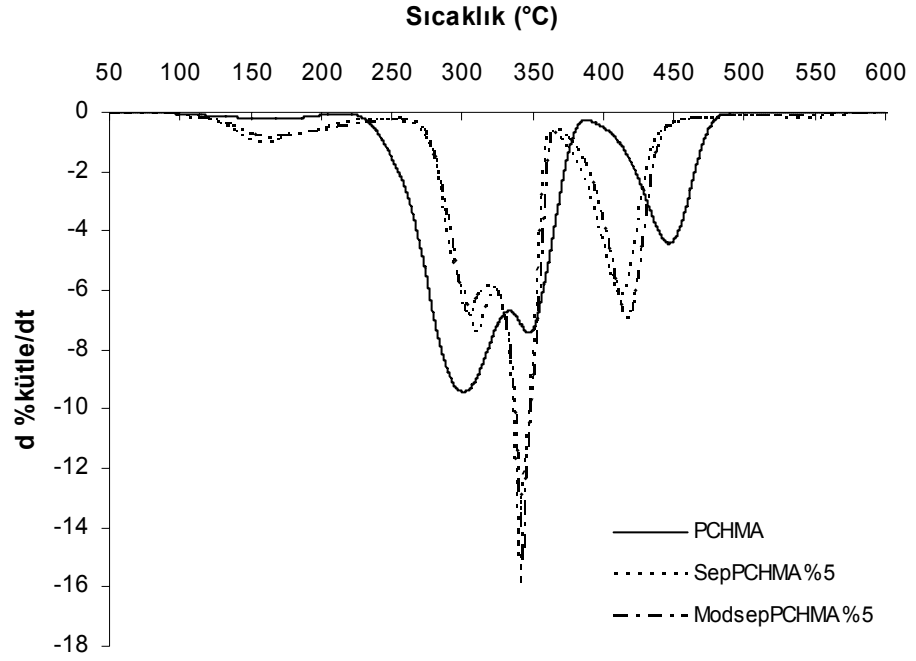


b)

Şekil 3.56 Sep/modsep-PCHMA (DKM) nanokompozitlerinin TG (a) ve DTG (b) eğrileri

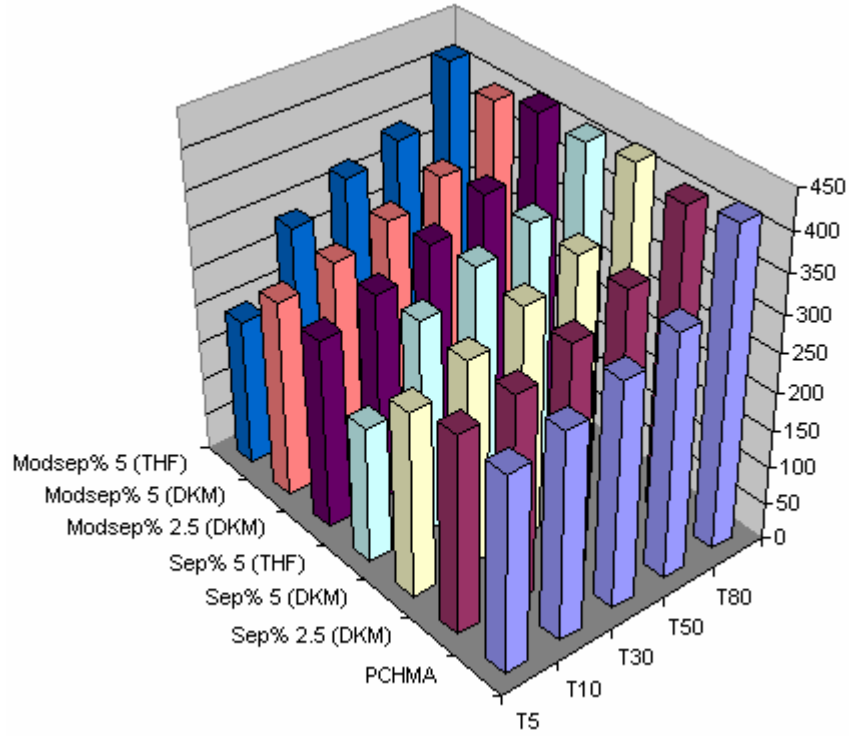


a)



b)

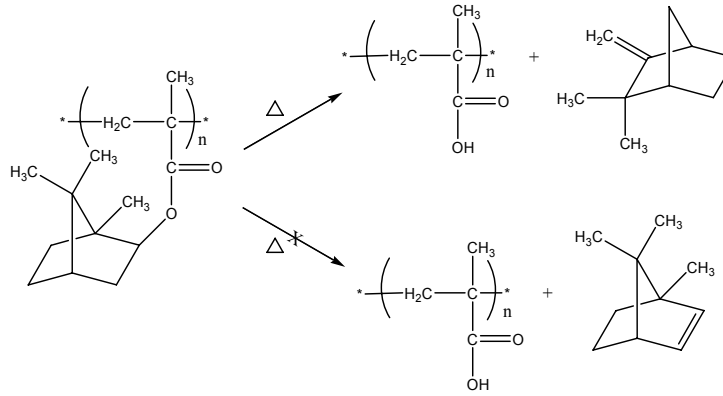
Şekil 3.57 Sep/modsep -PCHMA (THF) nanokompozitlerinin TG (a) ve DTG (b) eğrileri



Şekil 3.58 Sep/modsep-PCHMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları

3.4.3.2.6 PIBOMA

PIBOMA'nın termal bozunma davranışının diğer halkalı metakrilatlardan biraz daha farklı olduğu belirtilmektedir. 290°C'de Şekil 3.59'da görüldüğü gibi kamfen ve isobornil metakrilatın oluştuğu, bunun yanında β eliminasyon ürünü olan olefinin ürünlerde bulunduğu H-NMR ile belirlenmiştir. 400°C'deki kütle kaybı, denklem (3.6)'da görüldüğü gibi kamfen eliminasyonunu ve poli(metakrilik asit)'in dehidratasyonunu içermektedir [120]. PIBOMA-sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için elde edilen TG/DTG eğrileri Şekil 3.60 ve Şekil 3.61'de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.7 ve Şekil 3.62'de özetlenmiştir.

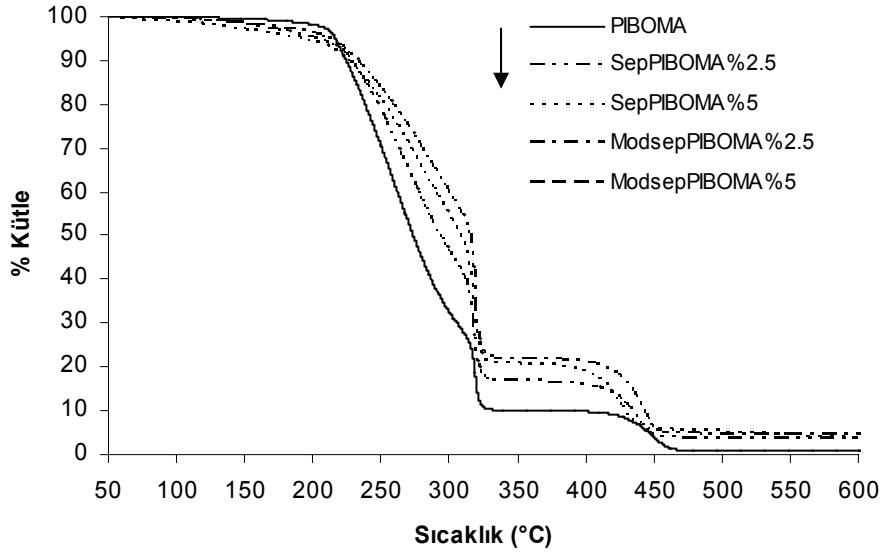


Şekil 3.59 PIBOMA'nın termal bozunması

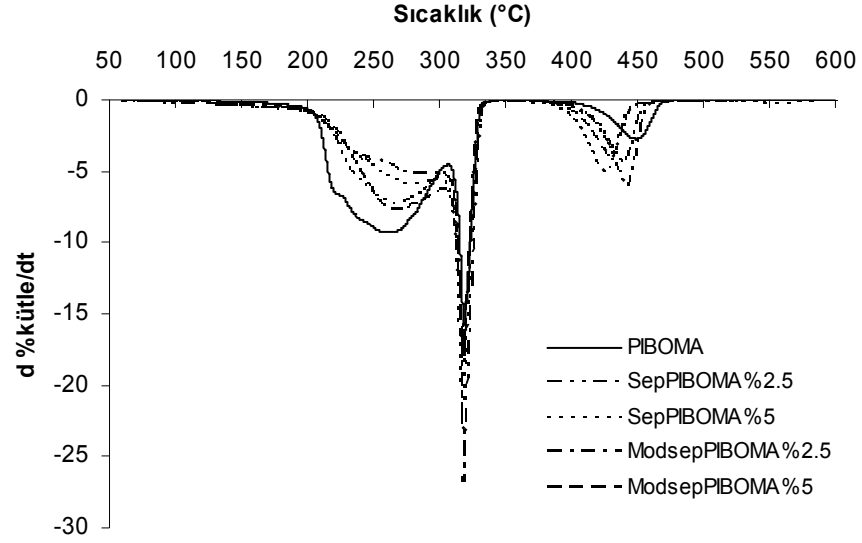
Şekiller ve Tablo 3.7 incelendiğinde, sepiyolit/modifiye sepiyolit varlığında PIBOMA'nın T_5 dışında termal kararlılığında artış meydana geldiği ve sepiyolit yüzdesi arttıkça termal kararlılığın arttığı görülmektedir. Ayrıca modifiye sepiyolit içeren PIBOMA nanokompozitlerinde % 2.5'lük örneğin termal kararlılığının % 5'lik örnekten daha fazla olduğu ve dolayısıyla modifiye sepiyolit yüzdesi ile termal kararlılık arasında PIBOMA-modifiye sepiyolit nanokompozitleri için anlamlı bir ilişki olmadığı görülmektedir. Çözücü ortamları karşılaştırıldığında, Sep-PIBOMA%5'in THF ortamında termal kararlılığının daha yüksek olduğu ve Modsep-PIBOMA%5'in DKM ortamında T_5 ve T_{10} , THF ortamında ise T_{30} , T_{50} ve T_{80} sıcaklıklarının daha yüksek olduğu gözlenmektedir.

Tablo 3.7 PIBOMA ve sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Sistem	T_5	T_{10}	T_{30}	T_{50}	T_{80} ($^{\circ}\text{C}$)
PIBOMA	215	224	252	277	318
Sep-PIBOMA % 2.5 (DKM)	204	228	263	293	322
Sep-PIBOMA % 5 (DKM)	194	226	272	309	389
Sep-PIBOMA % 5 (THF)	205	230	299	314	423
Modsep-PIBOMA % 2.5 (DKM)	212	233	280	315	414
Modsep-PIBOMA % 5 (DKM)	202	232	266	295	324
Modsep-PIBOMA % 5 (THF)	184	223	275	315	420

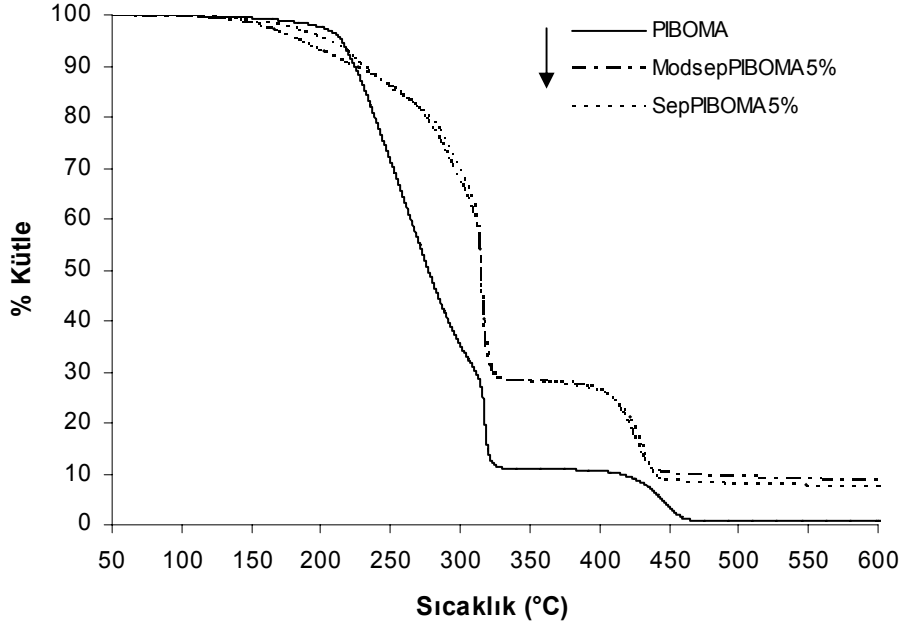


a)

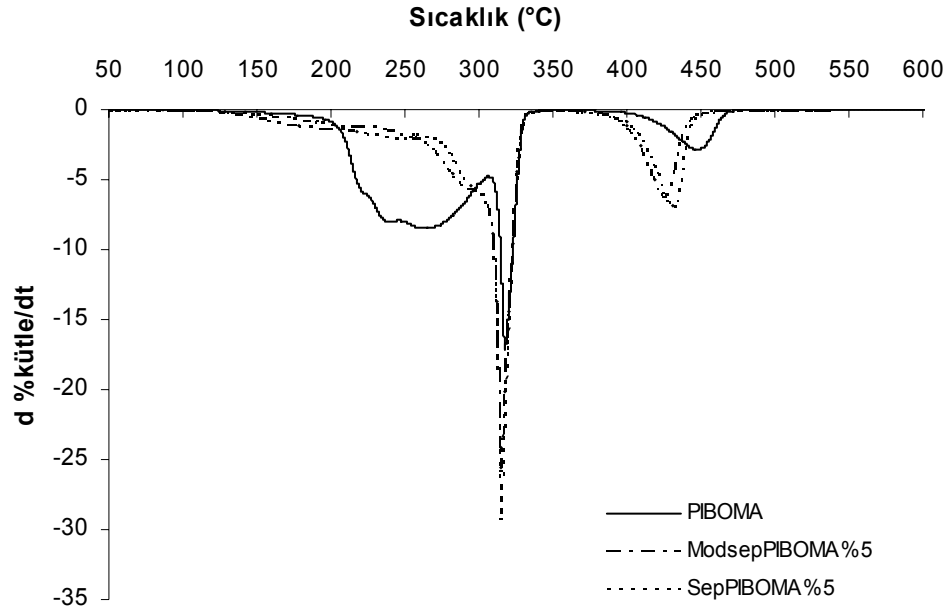


b)

Şekil 3.60 Sep/modsep-PIBOMA (DKM) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri



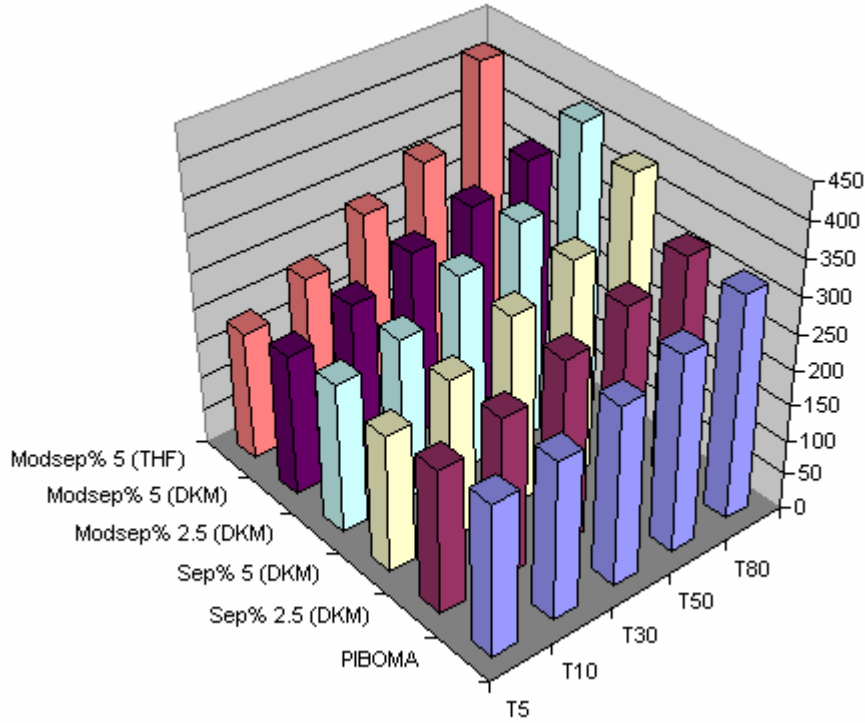
a)



b)

Şekil 3.61 Sep/modsep -PIBOMA (THF) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri

Polimer ve nanokompozitlerin Şekil 3.60b ve 3.61b'deki DTG eğrileri incelendiğinde, PIBOMA'nın yukarıda belirtildiği gibi çoklu basamakta bozunduğu, PIBOMA'nın bozunma mekanizmasında 200 ve 300°C arasında gözlenen pikin nanokompozitlerde daha yüksek sıcaklık aralığına kaydığı, 300 ve 350°C arasında gözlenen pikte bir değişme olmadığı ve kamfenin eliminasyonu ve poli(metakrilik asit)in dehidratasyonunu ile ilgili kütle kaybını içeren 400 ve 460 °C arasında pikin ise daha düşük sıcaklık aralığına kaydığı görülmektedir. Bu da sepiyolit/modifiye sepiyolitın PIBOMA için radikal oluşumunu yavaşlattığını, kamfen ve isobornil metakrilatın oluşumunu etkilemediğini ve kamfenin eliminasyonunu ve poli(metakrilik asit)in dehidratasyonunu hızlandırdığını göstermektedir. Ayrıca DKM ortamında nanokompozitlerin ilk bozunmasının daha yüksek sıcaklıkta görülmesi, bu ortamda sepiyolit/modifiye sepiyolitın radikal oluşumunu daha fazla yavaşlattığını göstermektedir.



Şekil 3.62 Sep/modsep-PIBOMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları

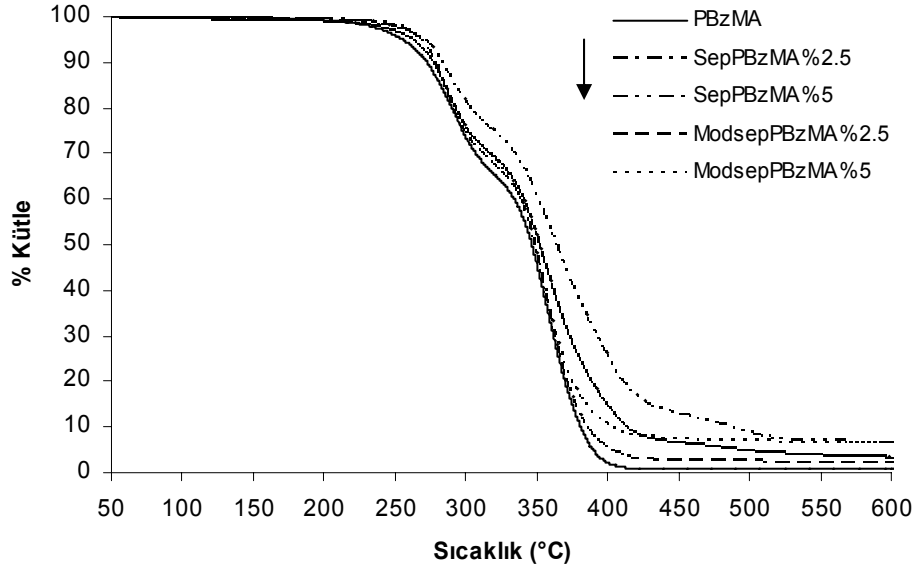
3.4.3.2.7 PBzMA

Demirelli ve arkadaşları [125] transfer radikal polimerizasyonu ile elde ettikleri PBzMA'nın termal kararlılığını incelemiş ve PBzMA'nın biri 150 °C, diğeri 250°C'te olmak üzere iki basamakta bozunduğunu (denklem 3.1-3.3) belirtmişlerdir. İkinci bozunma sıcaklığında daha hızlı bir kütle kaybının rastgele zincir parçalanmaları ile meydana geldiğini ifade etmişlerdir.

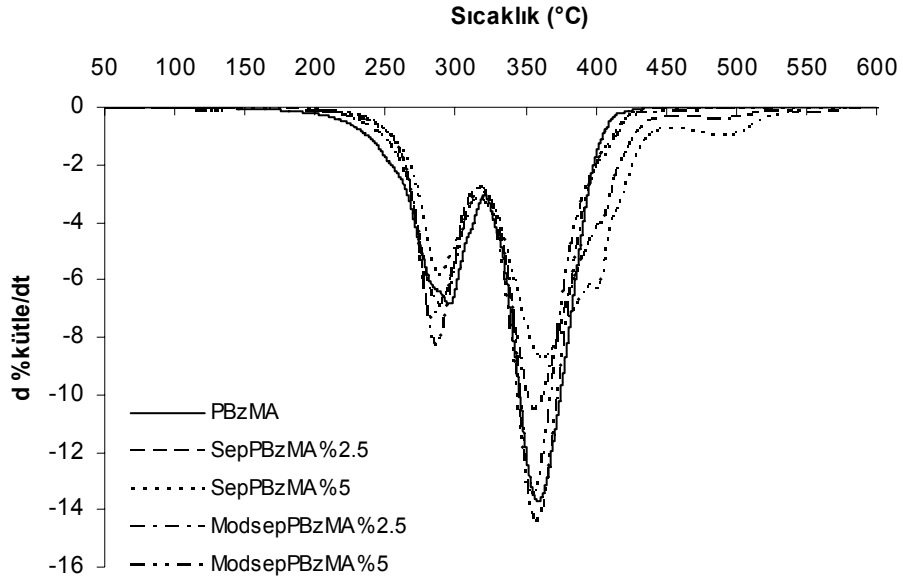
PBzMA-sepiyolit/modifiye sepiyoli nanokompozitleri için elde edilen TG/DTG eğrileri Şekil 3.63 ve Şekil 3.64'de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.8 ve Şekil 3.65'de özetlenmiştir. Şekiller ve Tablo 3.8 incelendiğinde, sepiyolit/modifiye sepiyolit varlığında PBzMA'nın DKM ortamında tüm kütle kaybı sıcaklıklarında artış meydana gelirken, THF ortamında sadece T_5 ve T_{10} değerlerinin arttığı ve diğer değerlerin azaldığı görülmektedir. % 2.5 ve %5 modifiye sepiyolit içeren örneklerin termal kararlılığı arasında anlamlı bir fark yokken, sepiyolit yüzdesi attıkça termal kararlılığın arttığı görülmektedir. Çözücü ortamları karşılaştırıldığında, THF ortamında elde edilen nanokompozitlerin T_5 ve T_{10} değerlerinin daha yüksek olması dışında, sepiyolit/modifiye sepiyolit DKM ortamında PBzMA ortamında daha iyi dağıldığı görülmektedir.

Tablo 3.8 PBzMA ve sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Sistem	T₅	T₁₀	T₃₀	T₅₀	T₈₀ (°C)
PBzMA	255	272	307	346	370
Sep-PBzMA % 2.5 (Aseton)	262	276	317	351	373
Sep-PBzMA % 5 (Aseton)	270	283	334	363	410
Sep-PBzMA % 5 (THF)	277	285	299	342	373
Modsep-PBzMA % 2.5 (Aseton)	269	278	311	348	371
Modsep-PBzMA % 5 (Aseton)	268	278	316	348	375
Modsep-PBzMA % 5 (THF)	274	284	296	344	367

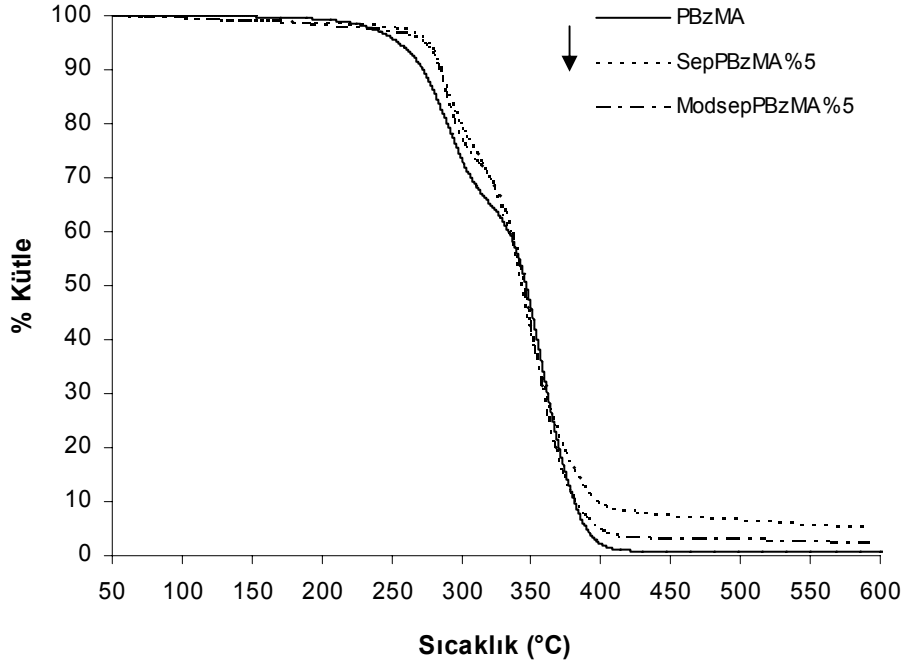


a)

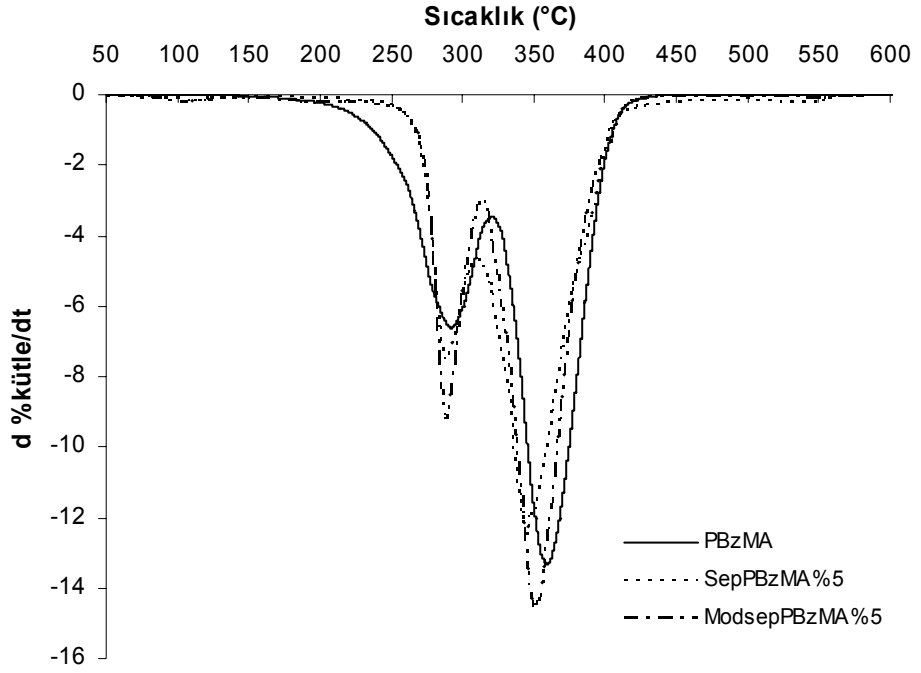


b)

Şekil 3.63 Sep/modsep-PBzMA (DKM) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri



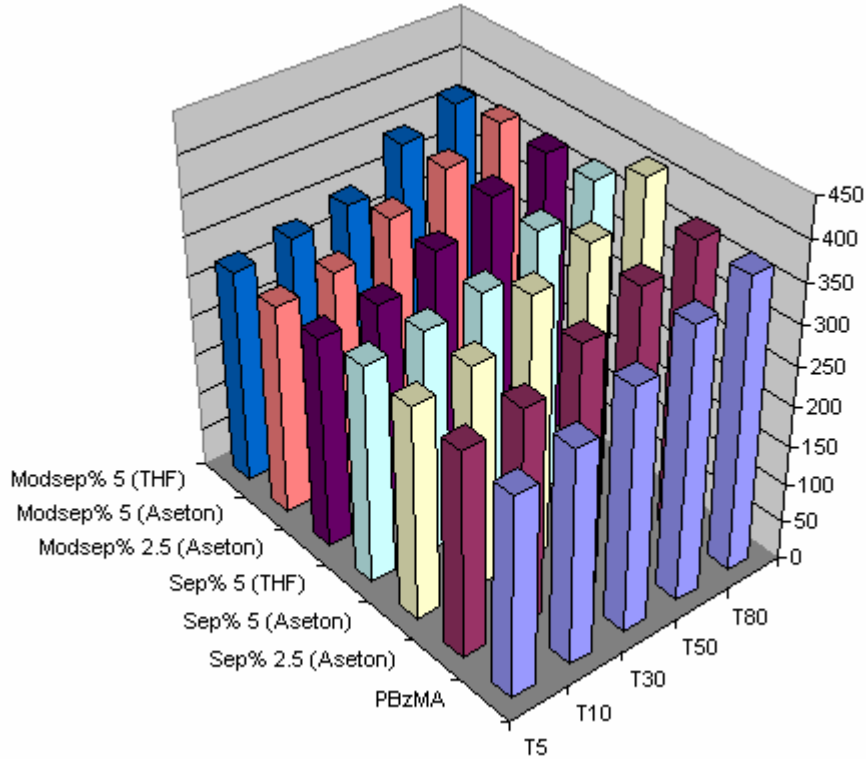
a)



b)

Şekil 3.64 Sep/modsep-PBzMA (THF) nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri

Şekil 3.63b ve Şekil 3.64b'deki DTG eğrileri incelendiğinde, PBzMA'nın yukarıda belirtildiği gibi iki basamakta bozunduğu, sepiyolitün DKM ortamında PBzMA'nın ikinci basamaktaki bozunma mekanizmasında 400°C civarında omuz oluşturduğu ve bu değişikliğin THF ortamında ve modifiye sepiyolit varlığında gerçekleşmediği görülmektedir. THF ortamında ilk kütle kaybı sıcaklıklarının DKM'ye oranla daha yüksek olması, THF-PBzMA-sepiyolit üçlüsünün etkileşiminin baş-baş sonlanmalarıyla gerçekleşen radikal oluşumunu daha fazla zorlaştırdığını göstermektedir.



Şekil 3.65 Sep/modsep-PBzMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları

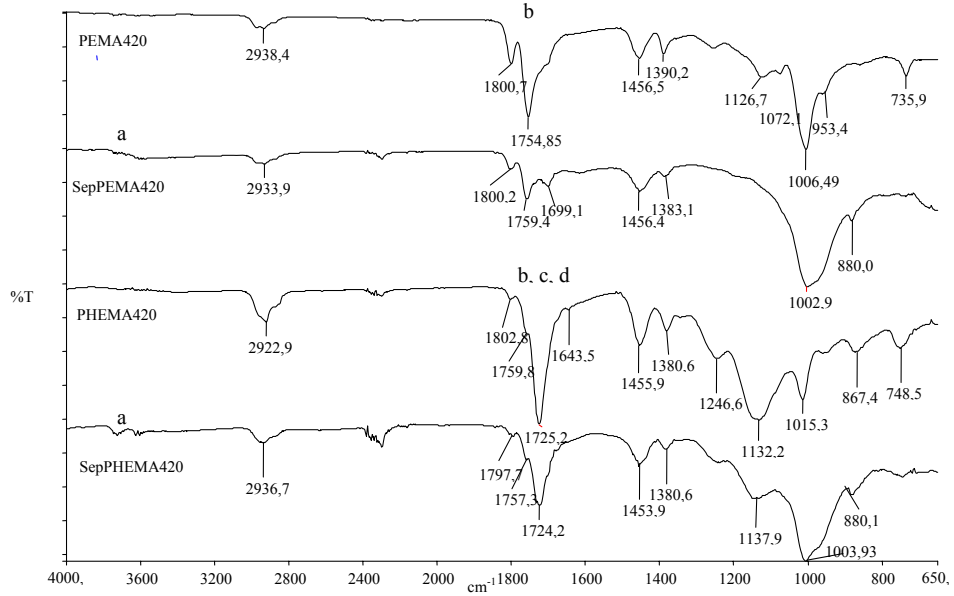
3.4.3.2.8 Sepiyolit-PaMA nanokompozitlerinin DTG eğrilerindeki değişikliklerin FTIR ile incelenmesi

Nanokompozitlerin DTG eğrilerinde, sepiyolit/modifiye sepiyolit ilavesi sonrasında PEMA, PHEMA, PBMA, PIBOMA, PCHMA ve PBzMA'nın bozunma mekanizmalarında bazı farklılıklar meydana geldiği görülmüştür. Bu farklılıkların nedenini açıklayabilmek için değişimin görüldüğü sıcaklıklarda polimerlerin ve nanokompozitlerinin FTIR'ları incelenmiştir.

PEMA, PHEMA ve nanokompozitlerinin DTG eğrilerinde gözlenen farklılıkların nedenini açıklayabilmek için polimer ve nanokompozit örnekleri aynı koşullarda 300, 360, 400 ve 420°C'ye ısıtılmıştır. Isıtılmış örneklerin FTIR spektrumları incelendiğinde, PEMA ve PHEMA nanokompozitleri ile polimerler arasında önemli değişikliklerin 420°C'de olduğu gözlenmiş ve bu sıcaklıktaki FTIR spektrumları Şekil 3.66'da gösterilmiştir. Şekil 3.66 incelendiğinde, PHEMA420'de gözlenmeyen poli(metakrilik asit)'in (a) PHEMA nanokompozitlerinde bulunduğu görülmektedir. Bu bulgu bize sepiyolit varlığında PMAA (a) dekompozisyon hızının azaldığını göstermektedir. PMAA (a) açısından PEMA ve nanokompozitleri arasında farklılık gözlenmezken, PEMA nanokompozitlerinde 2350 cm⁻¹ civarında karbondioksit varlığını gösteren pikin varlığı ve 1750-1800 cm⁻¹ arasındaki piklerin şiddetindeki azalma, PMAN (b) yapıların bozunmasının nanokompozitlerde PEMA'ya oranla daha hızlı ilerlediğini göstermektedir. Bu durum PHEMA nanokompozitlerinde de gözlenmektedir. Ayrıca, PEMA, PHEMA ve nanokompozitlerinin FTIR'larında 800 ve 1200 cm⁻¹ arasındaki bölgede de bir çok farklılık olduğu görülmektedir.

PIBOMA, PCHMA ve nanokompozitlerinin DTG eğrileri incelendiğinde, polimerlerdeki 400-500 °C arasındaki pikin nanokompozitlerde 400-450 °C aralığına kaydığı görülmüştü. Bu sıcaklık aralığındaki FTIR spektrumları Şekil 3.67'de gösterilmiştir. Şekil 3.67 incelendiğinde, 425°C'de PIBOMA ve PCHMA'da poli(metakrilik anhidrit) (b) yapı gözlenirken, bu yapının nanokompozitte olmadığı,

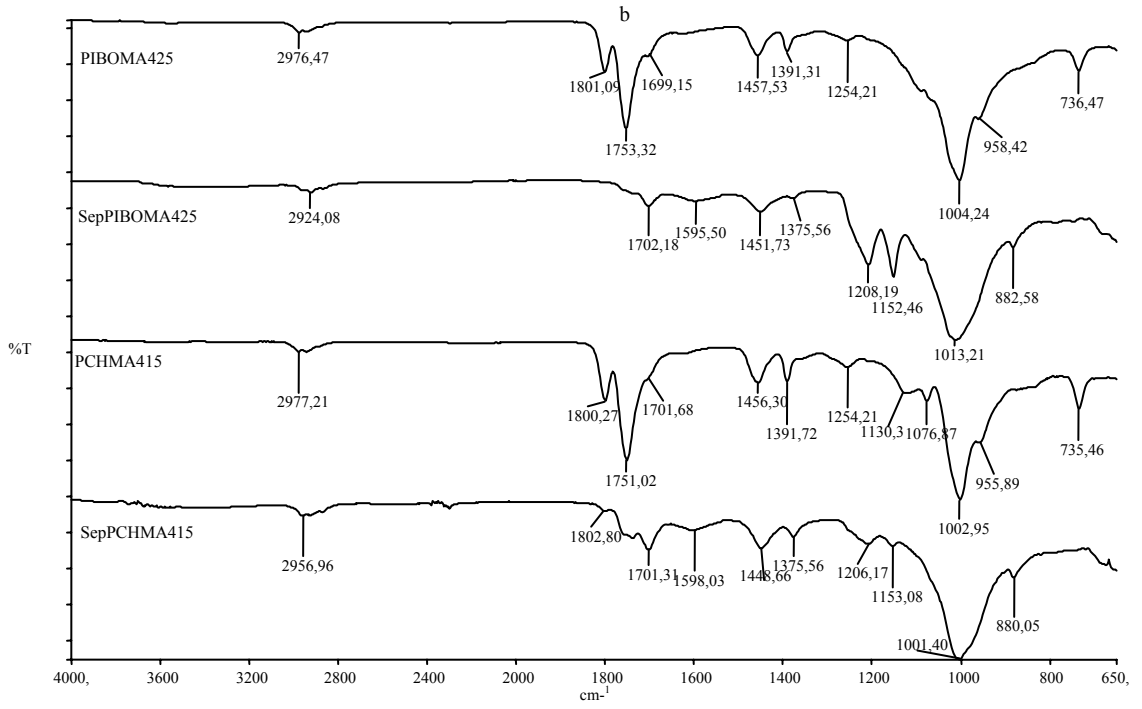
parçalandığı gözlenmektedir. Bu bize sepiyolitın denklem (3.4)'te gösterilen PMAN'nin (b) parçalanmasını hızlandığını göstermektedir.



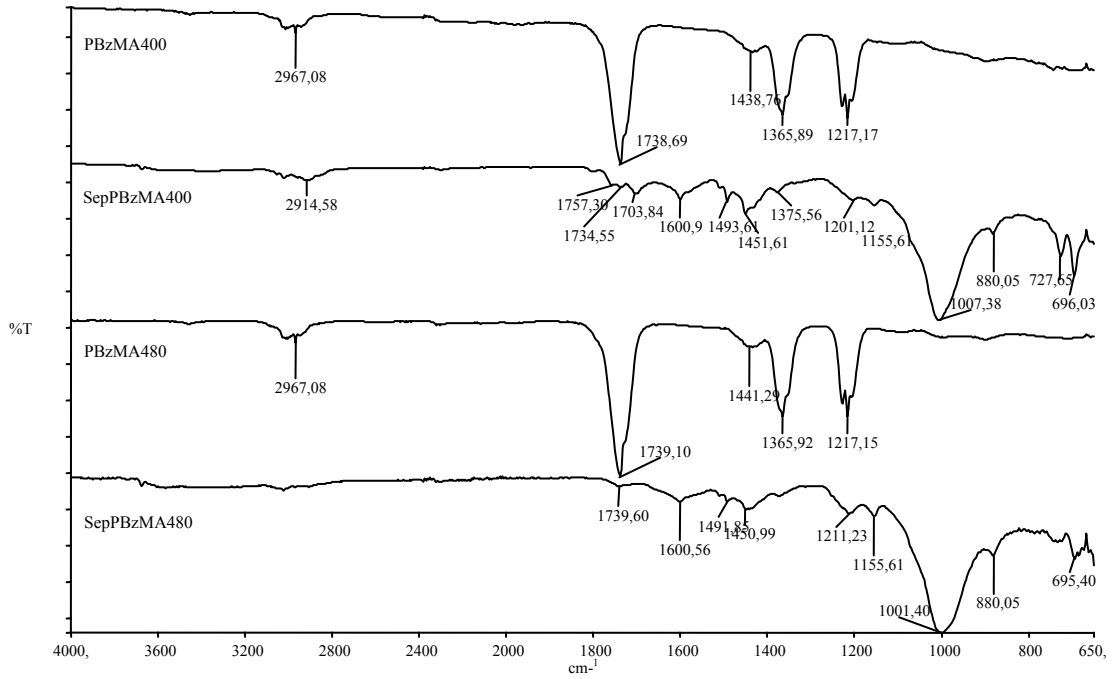
* a, b, c ve d ürünleri denklem (3.4) ve (3.5)'te gösterilmiştir

Şekil 3.66 Isıtılmış PEMA, PHEMA ve nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

PBzMA'nın DTG eğrilerinde, sepiyolitli nanokompozitlerde yaklaşık 400°'de bir omuzun bulunduğu gözlenmişti. Bu değişikliği açıklayabilmek için 400 ve 480°'ye ısıtılan polimer ve nanokompozitin FTIR spektrumları alınmış ve Şekil 3.68'de gösterilmiştir. Şekil 3.68 incelendiğinde, PBzMA'nın 400 ve 480°C'deki pikleri arasında anlamlı bir fark gözlenmezken, sepiyolitli nanokompozitte 400°C'de çok az da olsa gözlenmiş olan anhidrit türü yapının parçalandığı görülmektedir. PBzMA'nın bozunmasında anhidrit oluşumu için gerekli olan hidrojen sepiyolitın yapısındaki sulardan sağlanabilir.



Şekil 3.67 Isıtılmış PIBOMA, PCHMA ve nanokompozitlerinin FTIR spektrumları



Şekil 3.68 Isıtılmış PBzMA ve nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

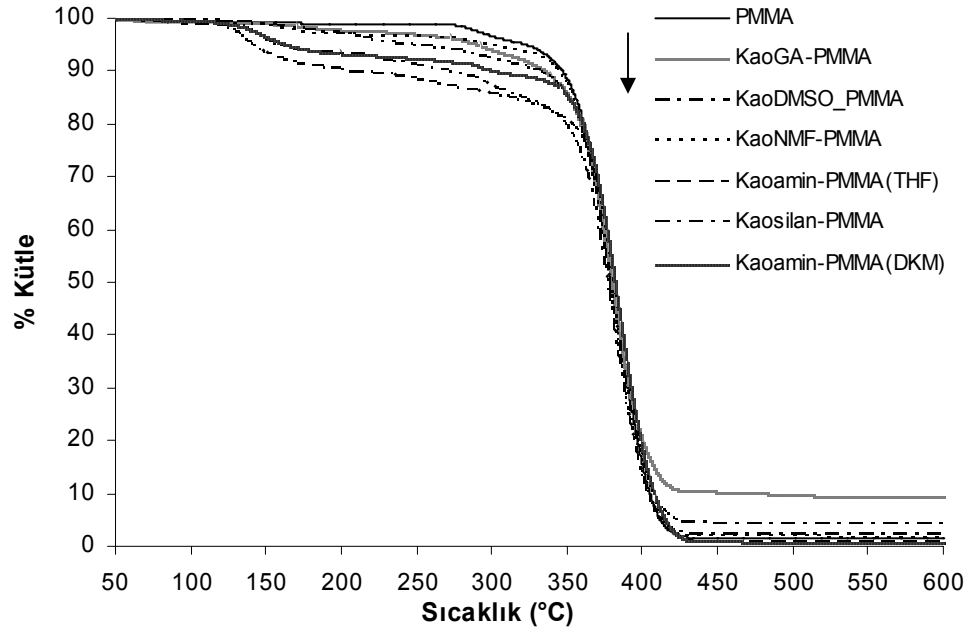
3.4.3.3 Kaolinit-PaMA nanokompozitleri

3.4.3.3.1 PMMA

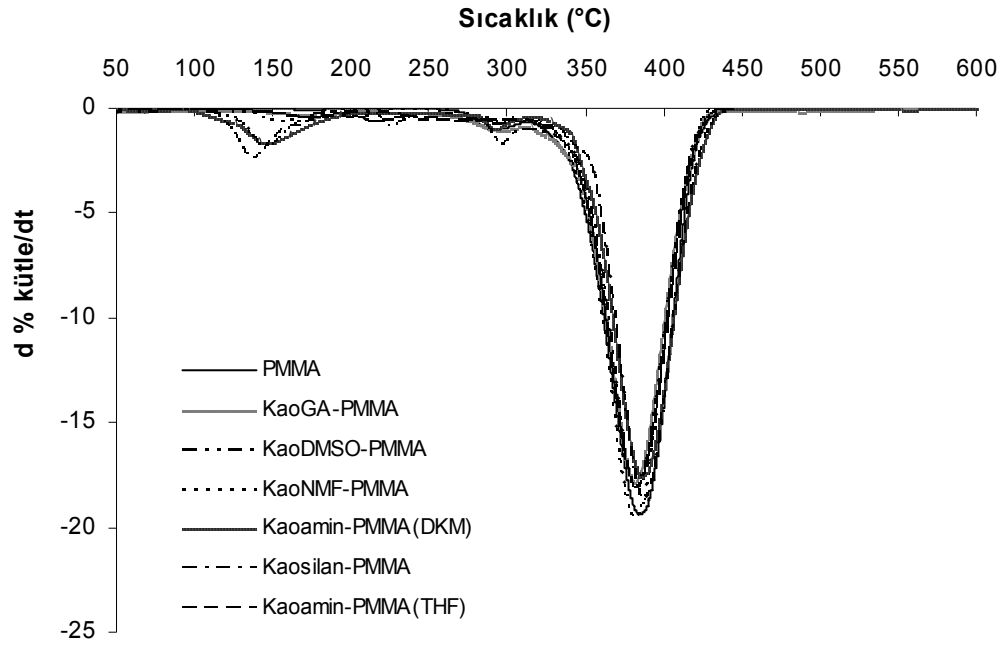
PMMA-kaolinit nanokompozitleri için elde edilen TG/DTG eğrileri Şekil 3.69'da gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.9 ve Şekil 3.70'de özetlenmiştir. Şekiller ve Tablo 3.9 incelendiğinde, kaolinit-PMMA nanokompozitlerinin hazırlanmasında birçok ara bileşik kullanılmasına rağmen, termal kararlılıkta bir artış meydana gelmediği ve elde edilen verilerin sepiyolite benzer olduğu görülmektedir. Kaoamin ara bileşiğinin kullanıldığı nanokompozitlerde yapıda daha fazla çözücünün kaldığı ve ayrıca farklı çözücülerle elde edilen sonuçların PMMA nanokompozitleri için termal kararlılık açısından bir farklılık oluşturmadığı görülmektedir. Polimer ve nanokompozitlerin DTG eğrileri incelendiğinde, PMMA'nın bozunma mekanizmasında değişiklik meydana gelmediği, 100-200°C arasında sistem içerisinde çözücü hapsolmesinden kaynaklanan kütle kaybının olduğu görülmektedir.

Tablo 3.9 Kaolinit-PMMA nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Sistem	T ₅ (°C)	T ₁₀	T ₃₀	T ₅₀	T ₈₀
PMMA	322	347	369	380	397
KaoNMF-PMMA %2.5 (Aseton)	298	344	367	378	394
KaoNMF-PMMA %2.5 (THF)	160	280	366	379	396
KaoDMSO-PMMA %2.5 (Aseton)	244	332	367	378	396
KaoDMSO-PMMA %2.5 (THF)	161	278	367	380	398
KaoGA-PMMA %2.5 (Aseton)	291	335	367	379	400
KaoGA-PMMA %2.5 (THF)	145	233	368	381	398
Kaosilan-PMMA % 2.5 (Aseton)	157	272	364	377	394
Kaosilan-PMMA % 2.5-(THF)	191	289	369	381	399
Kaoamin-PMMA %2.5(DKM)	165	303	370	382	399
Kaoamin-PMMA %2.5 (THF)	141	205	368	381	398

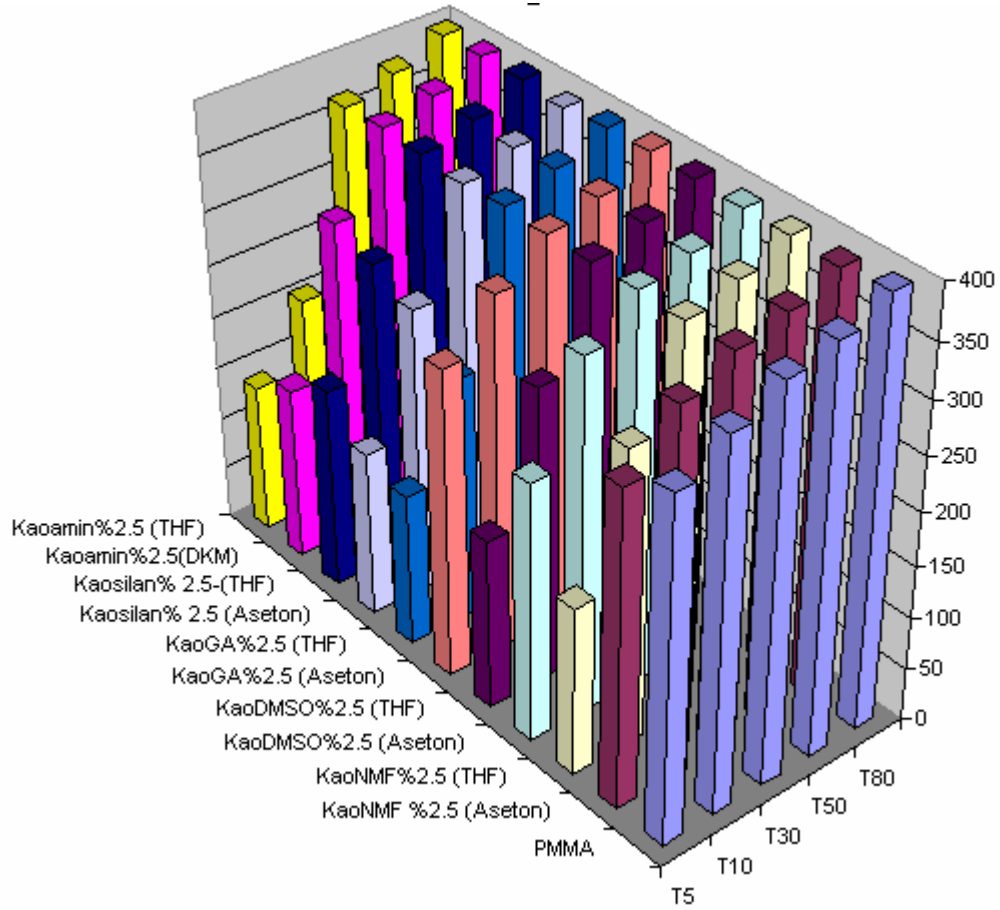


a)



b)

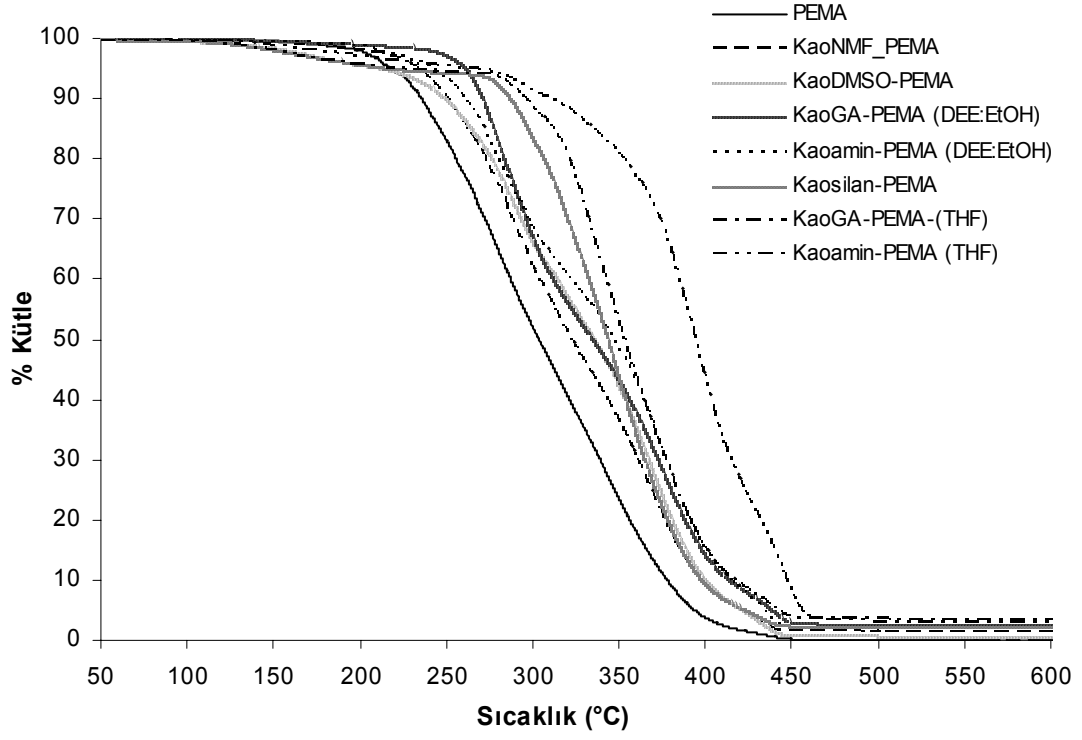
Şekil 3.69 Kaolinit-PMMA nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri



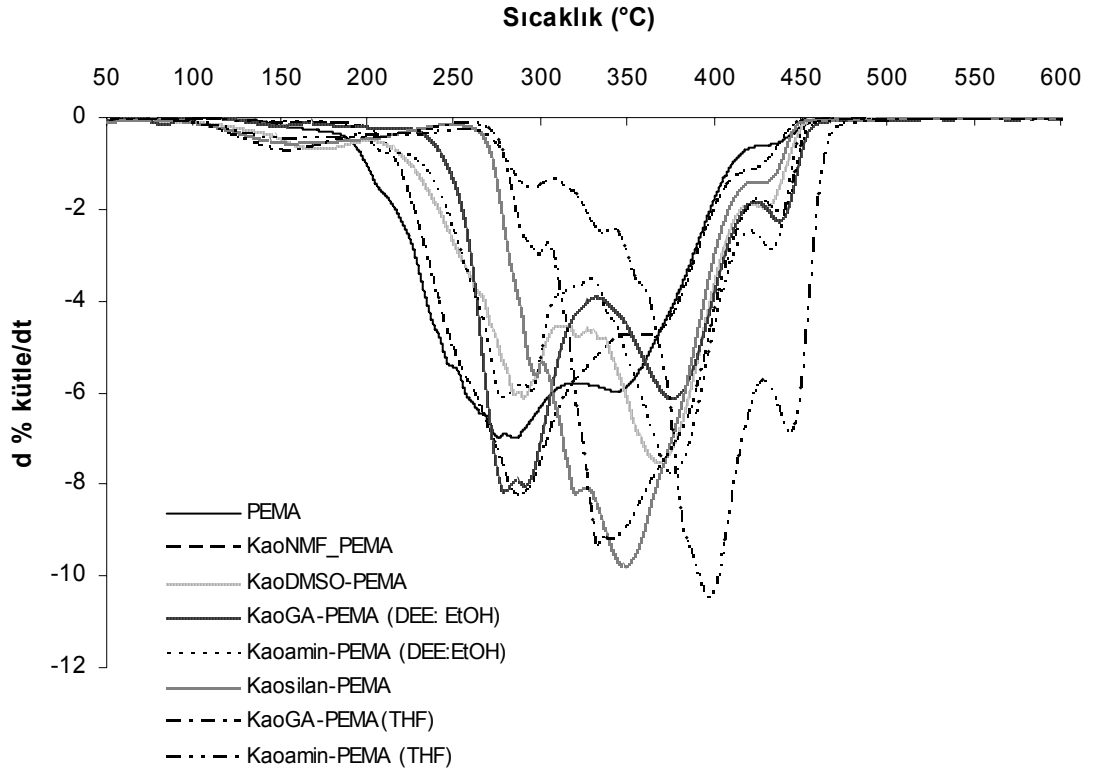
Şekil 3.70 Kaolinit-PMMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları

3.4.3.3.2 PEMA

PEMA-kaolinit nanokompozitleri için elde edilen TG/DTG eğrileri Şekil 3.71’de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.10 ve Şekil 3.72’de özetlenmiştir. Şekiller ve Tablo 3.10 incelendiğinde, tüm kaolinit arabileşikleriyle hazırlanan PEMA nanokompozitlerinin termal kararlılığında artış meydana geldiği görülmüştür. Bu artışın T_{50} sıcaklığı için 20-90°C arasında bulunduğu ve sıralamanın T_{50} sıcaklığına göre KaoNMF<KaoDMSO<KaoGA(DEE:EtOH)<Kaosilan<Kaoamin(DEE:EtOH)<KaoGA(THF)<Kaoamin(THF) şeklinde olduğu görülmektedir. Kaoamin ve KaoGA ara bileşikleri için çözücü ortamları karşılaştırıldığında, THF



a)



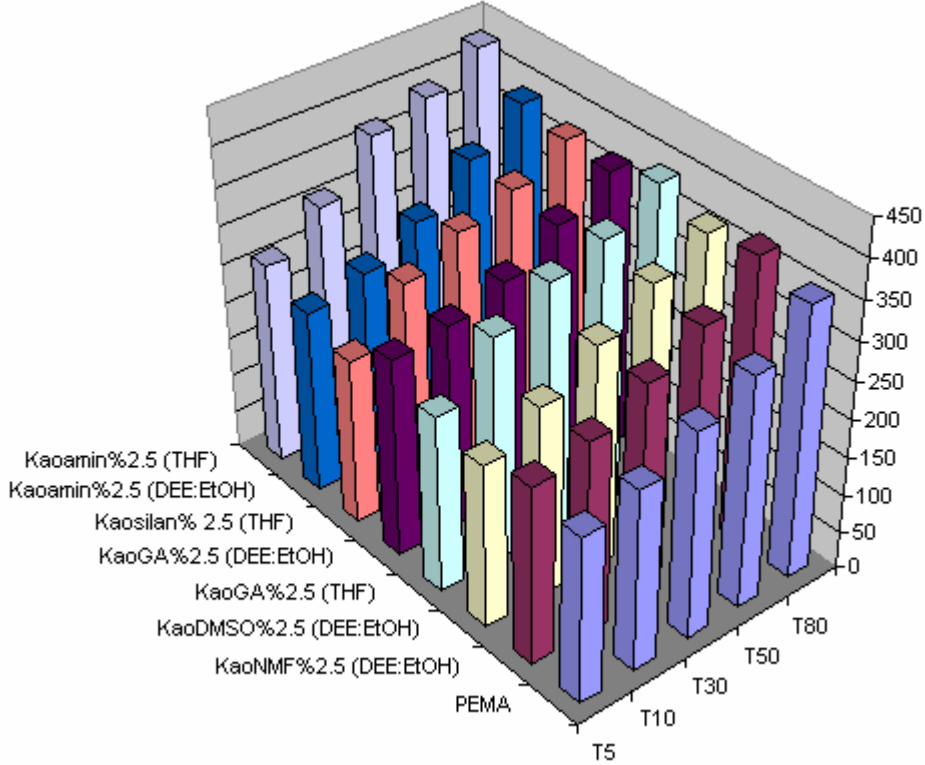
b)

Şekil 3.71 Kaolinit-PEMA nanokompozitlerinin a) TG ve b) DTG eğrileri

Tablo 3.10 Kaolinit-PEMA nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Sistem	T₅(⁰ C)	T₁₀	T₃₀	T₅₀	T₈₀
PEMA	218	236	272	303	356
KaoNMF-PEMA %2.5 (DEE:EtOH)	233	251	288	323	377
KaoDMSO-PEMA%2.5 (DEE:EtOH)	214	250	293	336	367
KaoGA-PEMA %2.5 (THF)	231	297	333	353	392
KaoGA-PEMA %2.5 (DEE:EtOH)	261	271	294	335	373
Kaosilan-PEMA % 2.5 (THF)	219	287	320	343	378
Kaoamin-PEMA %2.5 (DEE:EtOH)	242	261	297	347	391
Kaoamin-PEMA %2.5 (THF)	264	310	373	394	432

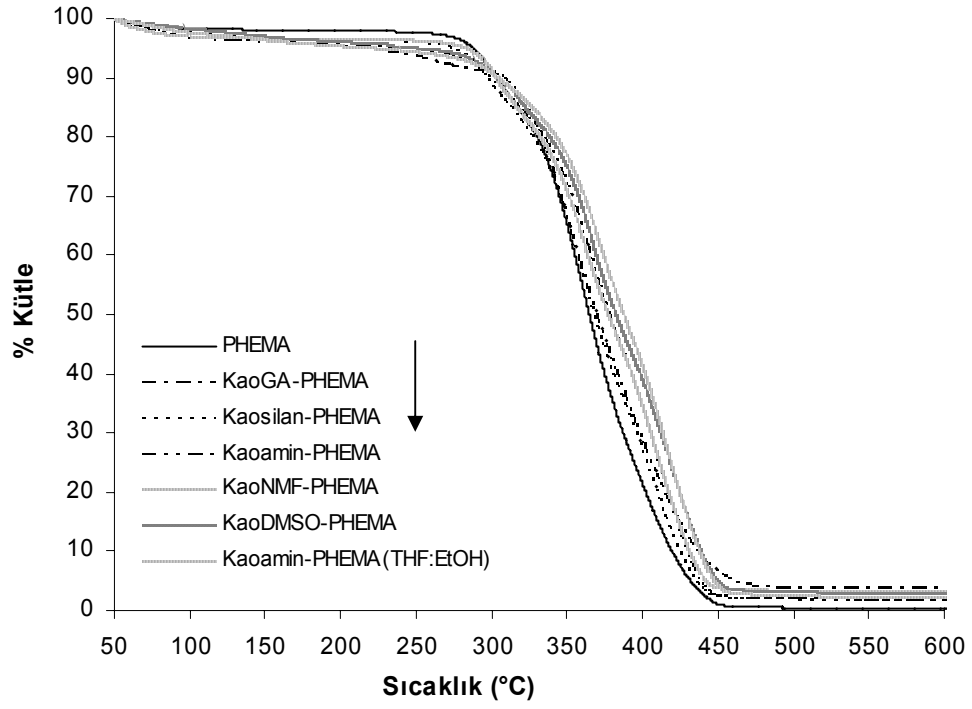
ortamında hazırlanan nanokompozitlerin termal kararlılığının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da bize Kaoamin ve KaoGA ara bileşiklerinin THF’de PEMA içerisinde daha iyi bir şekilde dağıldığını ve çözücü farklılığının PEMA nanokompozitlerinin termal kararlılığını değiştirdiğini göstermektedir. PEMA ve nanokompozitlerinin DTG eğrileri incelendiğinde, kaolinit ara bileşiklerinin ilavesi ile PEMA’nın bozunma mekanizmasında değişiklikler meydana geldiği ve değişikliklerin DEE:EtOH ortamında hazırlanan KaoNMF, KaoDMSO, KaoGA ve Kaoamin PEMA nanokompozitleri için sepiyolit ile elde edilen sonuçlara benzer olduğu görülmektedir. THF ortamında hazırlanan nanokompozitlerde ise PEMA’nın DTG eğrisinde 150-310°C arasında gözlenen ilk kütle kaybına ait pikin daha yüksek sıcaklığa kayarak omuz halini aldığı ve 400-450°C arasında gözlenen omuzun ise küçük bir pike dönüştüğü görülmektedir.



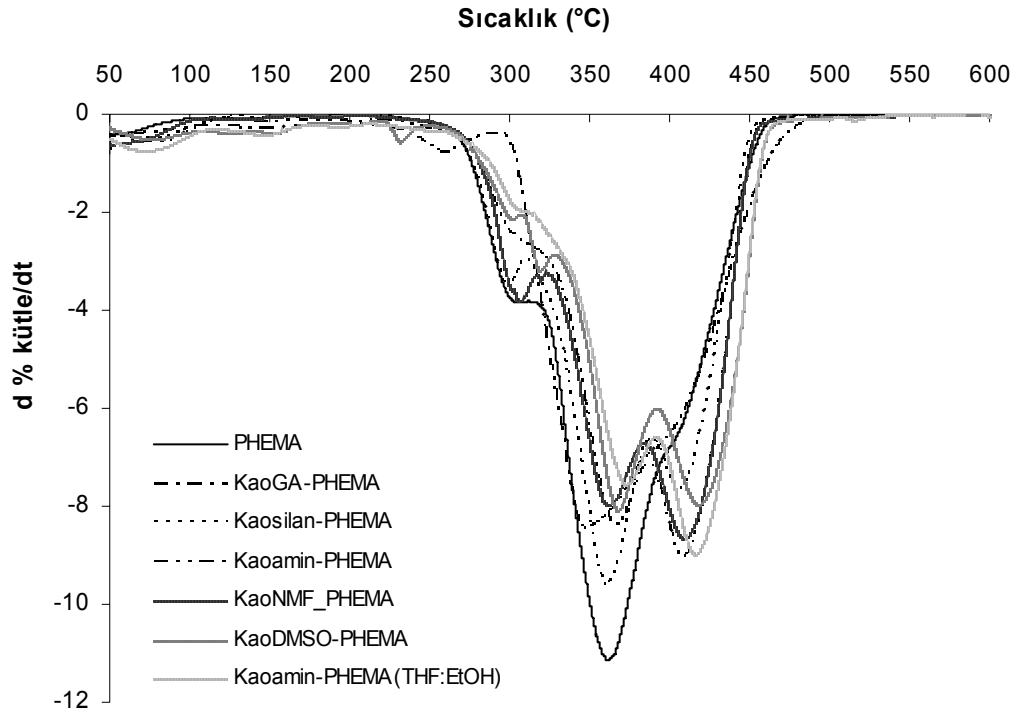
Şekil 3.72 Kaolinit-PEMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları

3.4.3.3.3 PHEMA

PHEMA-kaolinit nanokompozitleri için elde edilen TG/DTG eğrileri Şekil 3.73'te gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.11 ve Şekil 3.74'te özetlenmiştir. Tablo 3.11 ve Şekiller incelendiğinde, tüm kaolinit ara bileşiklerinin PHEMA'nın termal kararlılığında azda olsa artış meydana getirdiği, bu artışın T_{50} sıcaklığı için $2-19^{\circ}\text{C}$ arasında bulunduğu ve sıralamanın T_{50} sıcaklığına göre $\text{Kaosilan} < \text{KaoGA} < \text{KaoNMF} < \text{Kaoamin}(\text{EtOH}) < \text{KaoGA} < \text{KaoDMSO} < \text{Kaoamin}(\text{THF:EtOH})$ şeklinde olduğu görülmektedir. Kaoamin ara bileşiği için çözücü ortamları karşılaştırıldığında, T_5 sıcaklığı dışında THF ortamında hazırlanan nanokompozitlerin termal kararlılığının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da Kaoamin ara bileşiğinin THF:EtOH karışımında PHEMA içerisinde daha iyi bir şekilde dağıldığını ve çözücü farklılığının PHEMA nanokompozitlerinin termal kararlılığını değiştirdiğini göstermektedir.



a)



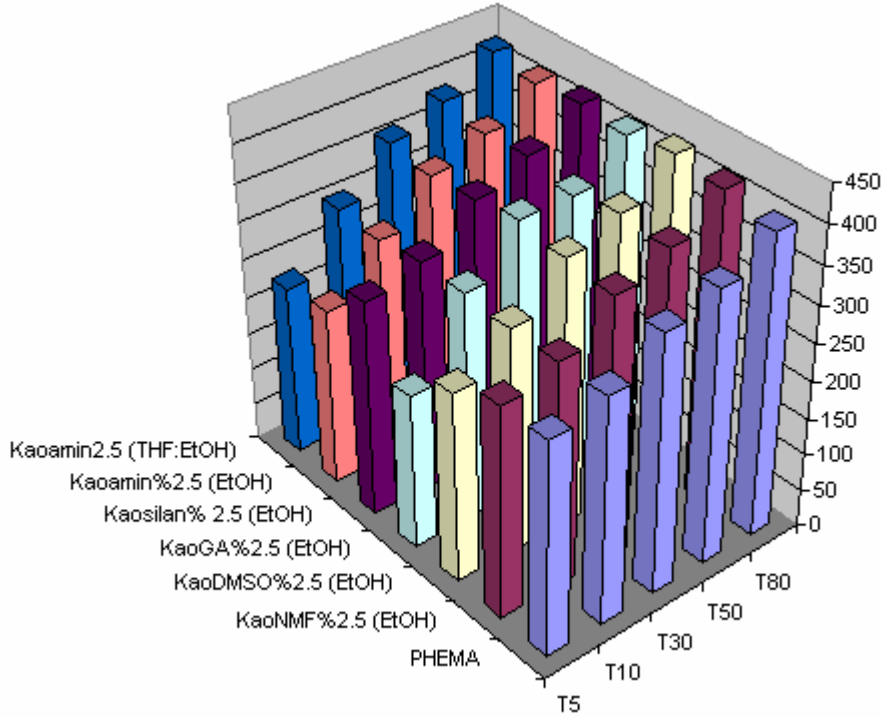
b)

Şekil 3.73 Kaolinit PHEMA nanokompozitleri için a) TG b) DTG eğrileri

PHEMA ve nanokompozitlerinin DTG eğrileri incelendiğinde, PHEMA'nın bozunma mekanizmasında değişiklik meydana geldiği ve değişikliklerin sepiyolit için elde edilen sonuçlara benzer olduğu görülmektedir.

Tablo 3.11 Kaolinit-PHEMA nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Sistem	T ₅ (° C)	T ₁₀	T ₃₀	T ₅₀	T ₈₀
PHEMA	287	303	345	365	402
KaoNMF-PHEMA %2.5 (EtOH)	284	303	351	377	417
KaoDMSO-PHEMA%2.5 (EtOH)	256	304	357	382	424
KaoGA-PHEMA%2.5 (EtOH)	209	308	369	369	415
Kaosilan-PHEMA % 2.5 (EtOH)	290	310	358	384	420
Kaoamin-PHEMA %2.5 (EtOH)	237	299	353	378	416
Kaoamin-PHEMA%2.5 (THF:EtOH)	228	304	361	387	424



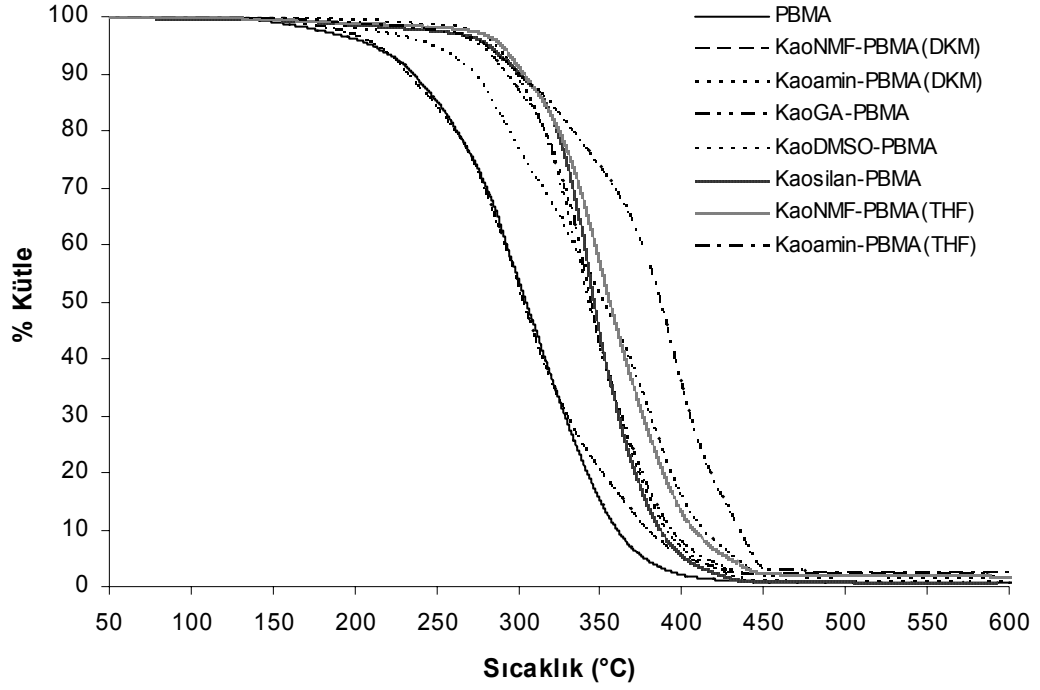
Şekil 3.74 Kaolinit-PHEMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları

3.4.3.3.4 PBMA

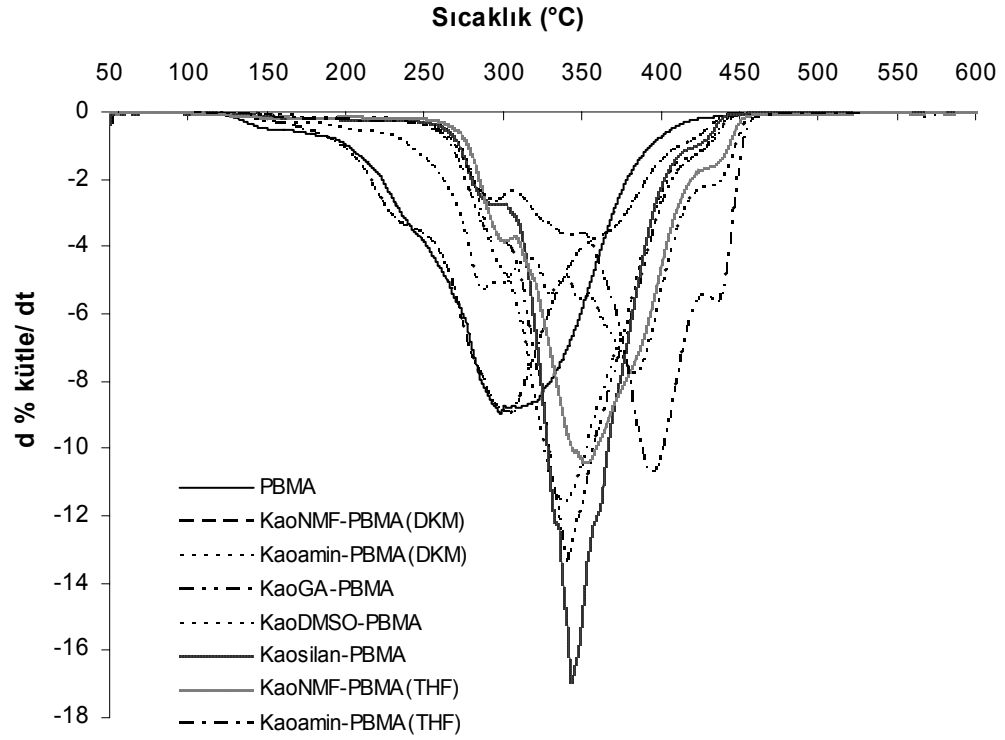
PBMA-kaolinit nanokompozitleri için elde edilen TG/DTG eğrileri Şekil 3.75’de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.12 ve Şekil 3.76’da özetlenmiştir. Şekiller ve Tablo 3.12 incelendiğinde, kaolinit arabileşikleriyle hazırlanan tüm PBMA nanokompozitlerinin termal kararlılığında artış meydana geldiği görülmektedir. Bu artışın T_{50} sıcaklığı için 39-90°C arasında bulunduğu ve sıralamanın T_{50} sıcaklığına göre KaoNMF(DKM) < KaoDMSO<KaoGA< Kaosilan < Kaoamin(DKM) < KaoNMF (THF) < Kaoamin(THF) şeklinde olduğu görülmektedir. Kaoamin ve KaoNMF ara bileşikleri için çözücü ortamları karşılaştırıldığında, THF ortamında hazırlanan nanokompozitlerin termal kararlılığının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da bize Kaoamin ve KaoNMF ara bileşiklerinin THF’de PBMA içerisinde daha iyi bir şekilde dağıldığını ve çözücü farklılığının PBMA nanokompozitlerinin termal kararlılığını değiştirdiğini göstermektedir. PBMA ve nanokompozitlerinin DTG eğrileri incelendiğinde, sepiyolit nanokompozitlerine benzer şekilde kaolinit içeren PBMA nanokompozitlerinin bozunma mekanizmalarında 250 ile 300 °C ve 400 ile 450°C aralıklarında polimerde olmayan omuzların oluştuğu ve Kaoamin ara bileşiğinin nanokompozitlerinde ayrıca 300-350°C arasında da omuzların bulunduğu görülmektedir.

Tablo 3.12 Kaolinit-PBMA nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Sistem	T_5 (°C)	T_{10}	T_{30}	T_{50}	T_{80}
PBMA	210	236	281	305	342
KaoNMF-PBMA % 2.5 (DKM)	213	232	279	302	351
KaoNMF-PBMA % 2.5 (THF)	289	303	337	355	388
KaoDMSO-PBMA%2.5 (THF)	286	298	326	343	373
KaoGA-PBMA%2.5 (THF)	276	292	328	344	375
Kaosilan-PBMA%2.5 (THF)	281	301	333	345	371
Kaoamin-PBMA %2.5 (THF)	279	299	358	386	417
Kaoamin-PBMA %2.5 (DKM)	246	273	315	352	393

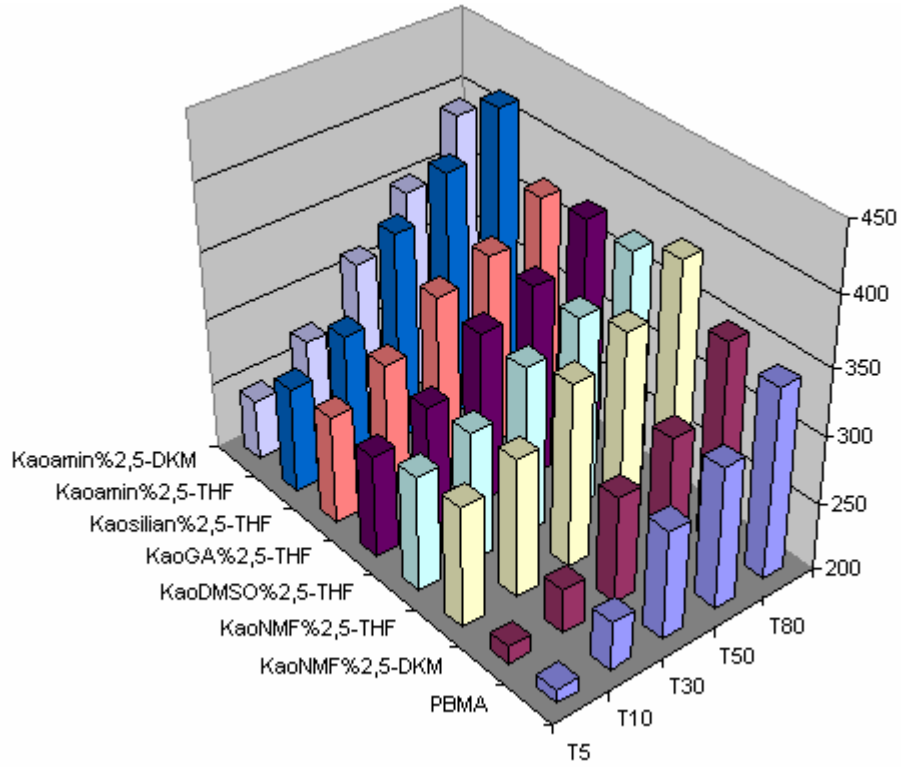


a)



b)

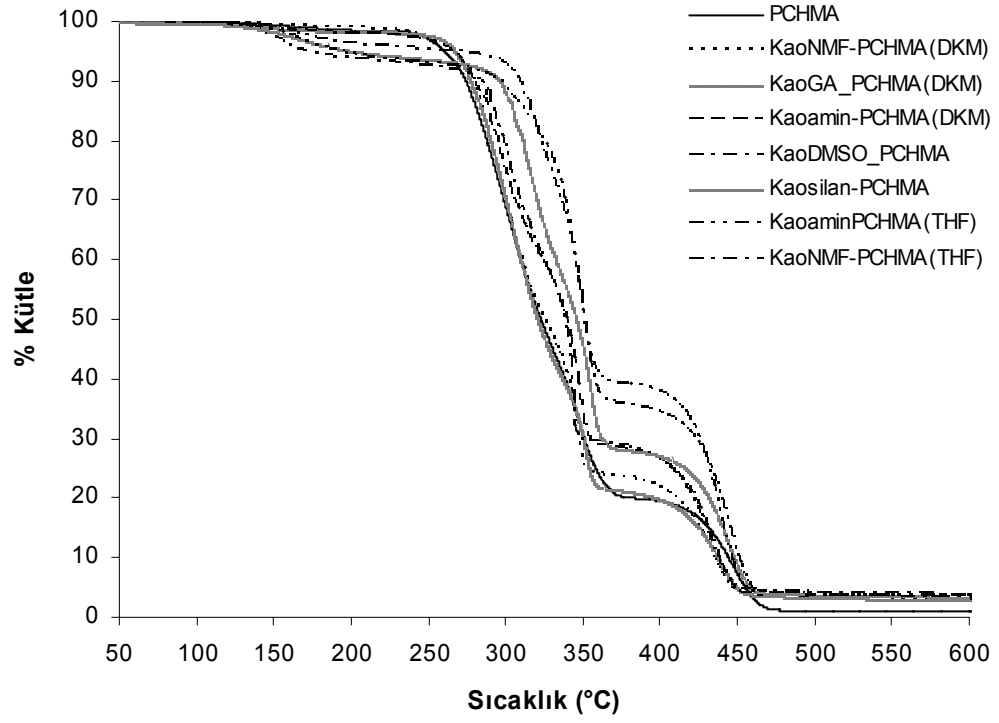
Şekil 3.75 Kaolinit -PBMA nanokompozitleri için a) TG b) DTG eğrileri



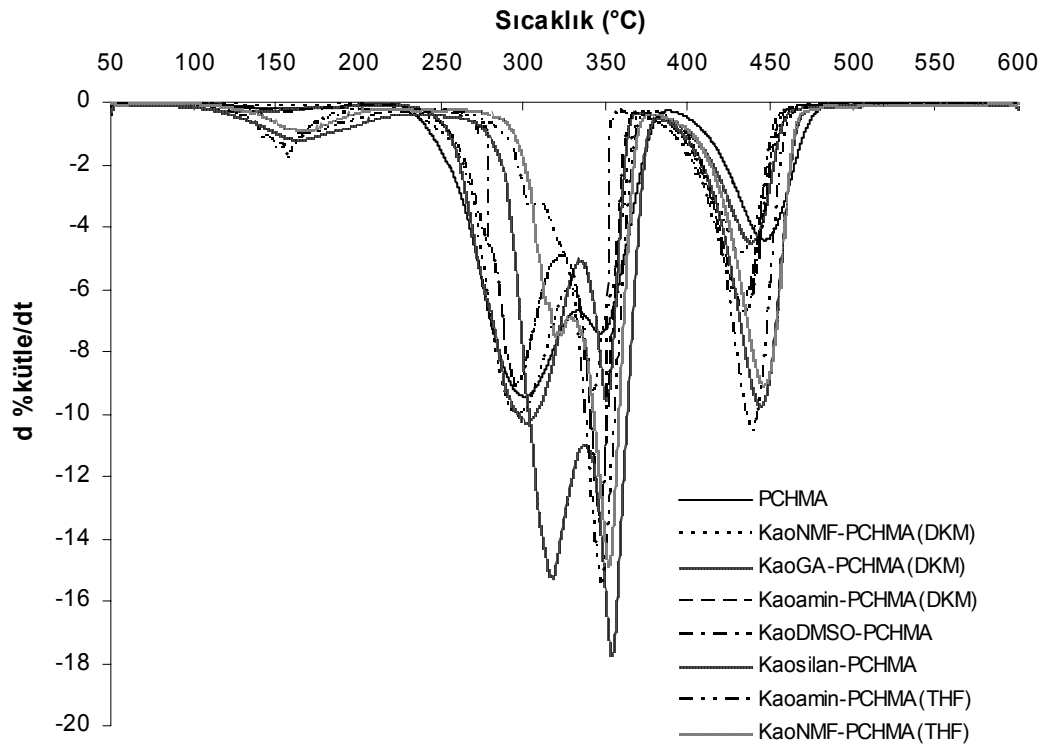
Şekil 3.76 Kaolinit -PBMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları

3.4.3.3.5 PCHMA

PCHMA-kaolinit nanokompozitleri için elde edilen TG/DTG eğrileri Şekil 3.77'de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.13 ve Şekil 3.78'de özetlenmiştir. Şekiller ve Tablo 3.13 incelendiğinde, kaolinit arabileşikleriyle hazırlanan PCHMA nanokompozitlerinin termal kararlılığında, THF'nin hapsolmasından kaynaklanan T₅ sıcaklığındaki azalma dışında genelde artışın meydana geldiği görülmektedir. Bu artışın T₅₀ sıcaklığı için 2-28⁰C arasında bulunduğu ve sıralamanın T₅₀ sıcaklığına göre KaoNMF(DKM)<KaoDMSO<Kaoamin(DKM)<Kaosilan<KaoNMF(THF)=Kaoamin (THF) şeklinde olduğu görülmektedir. Kaoamin ve KaoNMF ara bileşikleri için çözücü ortamları karşılaştırıldığında, THF ortamında hazırlanan nanokompozitlerin termal kararlılığının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da bize Kaoamin ve KaoNMF ara bileşiklerinin THF'de PCHMA içerisinde daha iyi bir şekilde dağıldığını ve çözücü farklılığının PCHMA nanokompozitlerinin termal kararlılığını değiştirdiğini göstermektedir.



a)



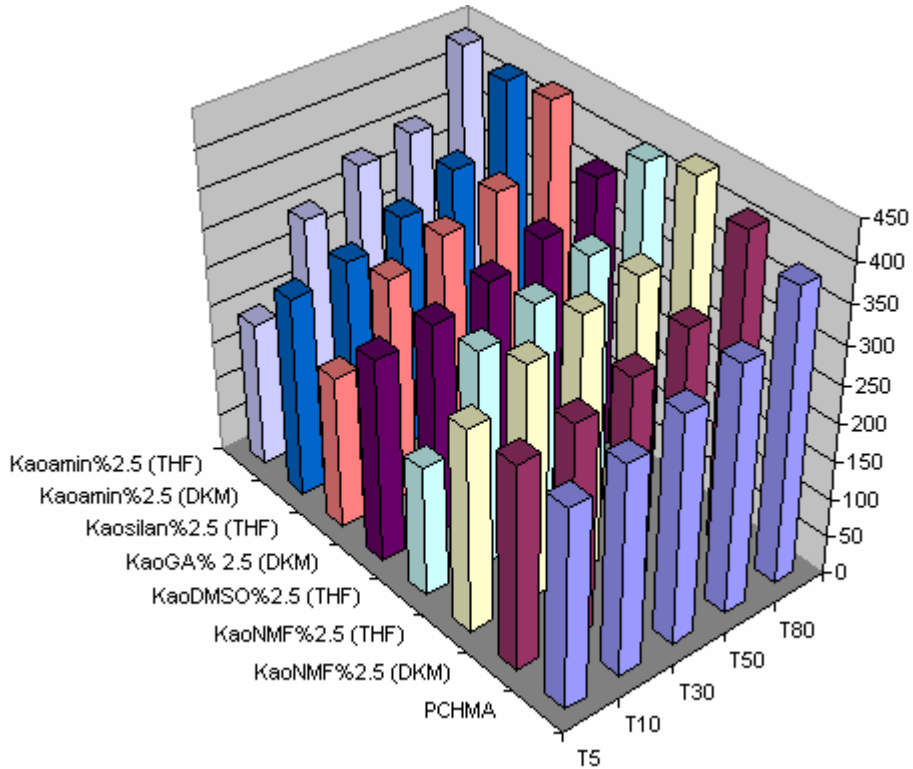
b)

Şekil 3.77 Kaolinit -PCHMA nanokompozitleri için a) TG b) DTG eğrileri

Tablo 3.13 Kaolinit-PCHMA nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Sistem	T ₅ (°C)	T ₁₀	T ₃₀	T ₅₀	T ₈₀
PCHMA	260	274	299	323	382
KaoNMF-PCHMA %2.5 (DKM)	266	279	300	325	410
KaoNMF-PCHMA %2.5 (THF)	265	309	336	351	440
KaoDMSO-PCHMA%2.5 (THF)	171	284	309	338	421
KaoGA-PCHMA % 2.5 (DKM)	267	277	300	321	368
Kaosilan-PCHMA %2.5 (THF)	201	296	320	345	431
Kaoamin-PCHMA %2.5 (DKM)	265	280	306	339	423
Kaoamin-PCHMA %2.5 (THF)	192	298	338	351	437

PCHMA ve nanokompozitlerinin DTG eğrileri incelendiğinde, sepiyolit nanokompozitlerine benzer şekilde, 330 ve 360°C arasında PCHMA'nın bozunma mekanizmasında gözlenen omuzun nanokompozitlerde keskin bir pik haline geldiği ve 400-480 °C arasında bulunan geniş pikin az da olsa nanokompozitlerde daha düşük sıcaklık aralığına kaydığı ve ayrıca KaosilanPCHMA nanokompoziti için 275-375 °C arasındaki iki pikin kütle kaybı hızının birbirine çok yakın hale geldiği görülmektedir.



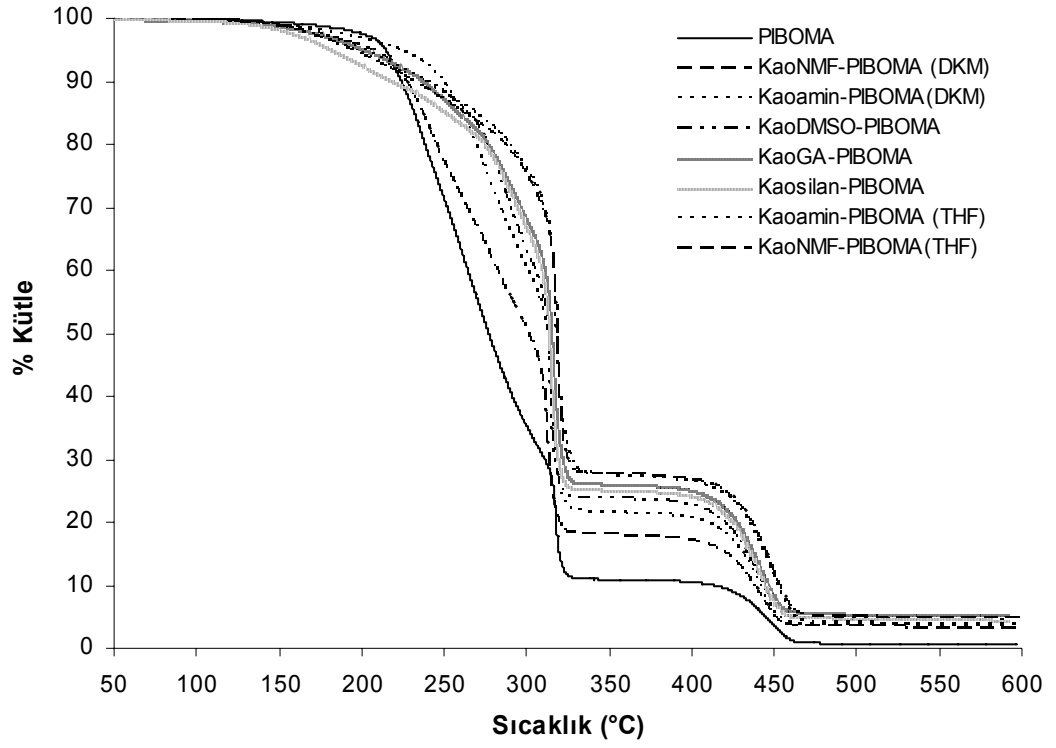
Şekil 3.78 Kaolinit-PCHMA nanokompozitlerinin kütle kaybı sıcaklıkları

3.4.3.3.6 PIBOMA

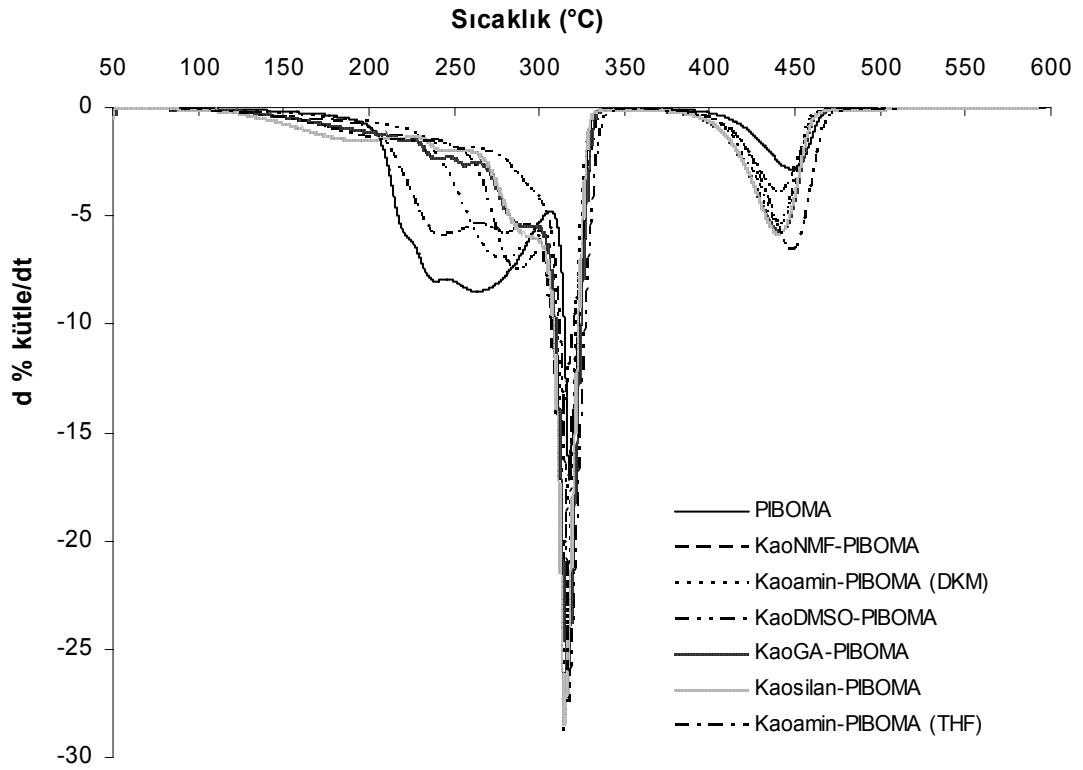
PIBOMA-kaolinit nanokompozitleri için elde edilen TG/DTG eğrileri Şekil 3.79'da gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.14 ve Şekil 3.80'de özetlenmiştir. Şekiller ve Tablo 3.14 incelendiğinde, kaolinit arabileşikleriyle hazırlanan PIBOMA nanokompozitlerinin termal kararlılığında, çözücünün hapsolmasından kaynaklanan T_5 sıcaklığındaki azalma dışında artış meydana geldiği görülmektedir. Bu artışın T_{50} sıcaklığı için 24-41⁰C arasında bulunduğu ve sıralamanın T_{50} sıcaklığına göre KaoNMF (DKM) < KaoDMSO= Kaoamin(DKM) < Kaosilan < KaoGA < Kaoamin(THF) < KaoNMF (THF) şeklinde olduğu görülmektedir. Kaoamin ve KaoNMF ara bileşikleri için çözücü ortamları karşılaştırıldığında, THF ortamında hazırlanan nanokompozitlerin termal kararlılığının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da bize Kaoamin ve KaoNMF ara bileşiklerinin THF'de PIBOMA içerisinde daha iyi bir şekilde dağıldığını ve çözücü farklılığının PIBOMA nanokompozitlerinin termal kararlılığını değiştirdiğini göstermektedir. PIBOMA ve nanokompozitlerinin DTG eğrileri incelendiğinde, nanokompozitlerde PIBOMA'nın ilk kütle kaybını (150-300⁰C) gösteren pikinde değişiklikler meydana geldiği ve özellikle Kaoamin(THF) nanokompozitleri için bu pikin nerdeyse kaybolduğu, ayrıca 300 ile 350⁰C ve 400-460⁰C aralıklarında gözlenen piklerin az da olsa daha düşük sıcaklık aralığına kaydığı görülmektedir.

Tablo 3.14 Kaolinit-PIBOMA nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Sistem	T_5 (⁰ C)	T_{10}	T_{30}	T_{50}	T_{80}
PIBOMA	215	224	252	277	318
KaoNMF-PIBOMA %2.5 (DKM)	206	227	263	301	320
KaoNMF-PIBOMA %2.5 (THF)	194	232	309	318	436
KaoDMSO-PIBOMA%2.5 (THF)	197	237	290	312	420
KaoGA-PIBOMA%2.5 (THF)	202	237	296	314	427
Kaosilan-PIBOMA%2.5 (THF)	182	218	294	313	425
Kaoamin-PIBOMA %2.5 (DKM)	223	249	284	312	409
Kaoamin-PIBOMA %2.5 (THF)	202	240	310	317	435

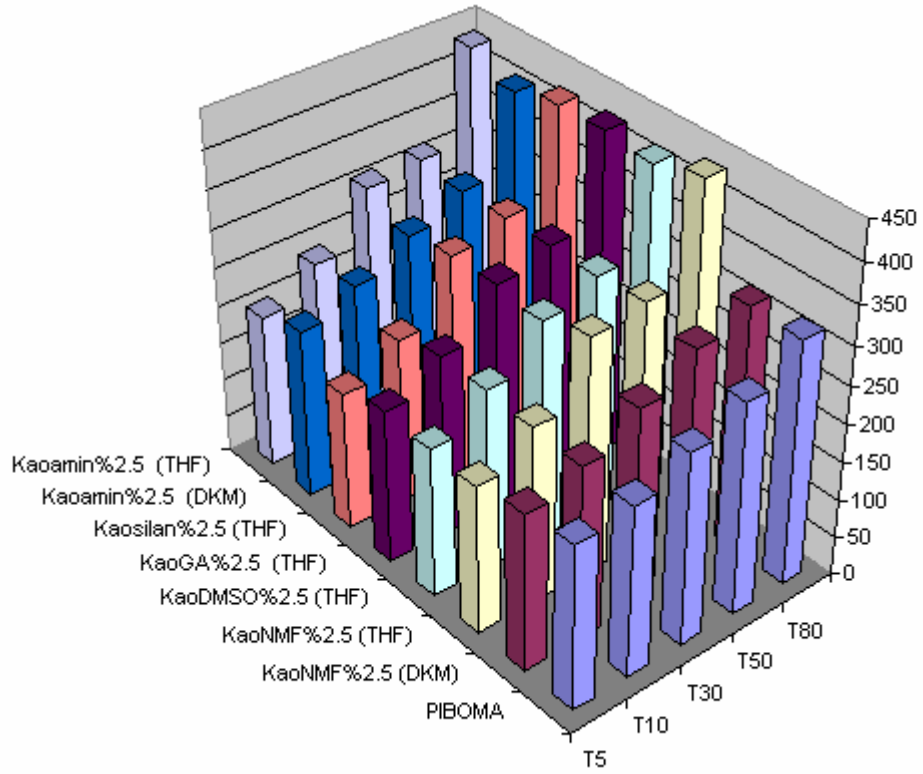


a)



b)

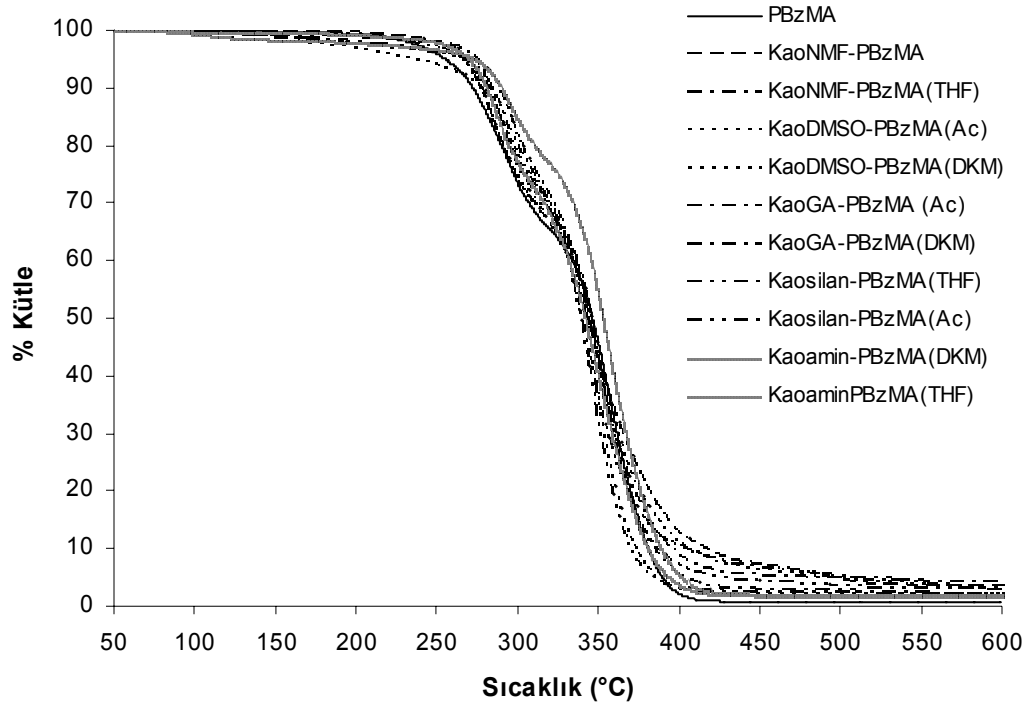
Şekil 3.79 Kaolinit -PIBOMA nanokompozitleri için a) TG b) DTG eğrileri



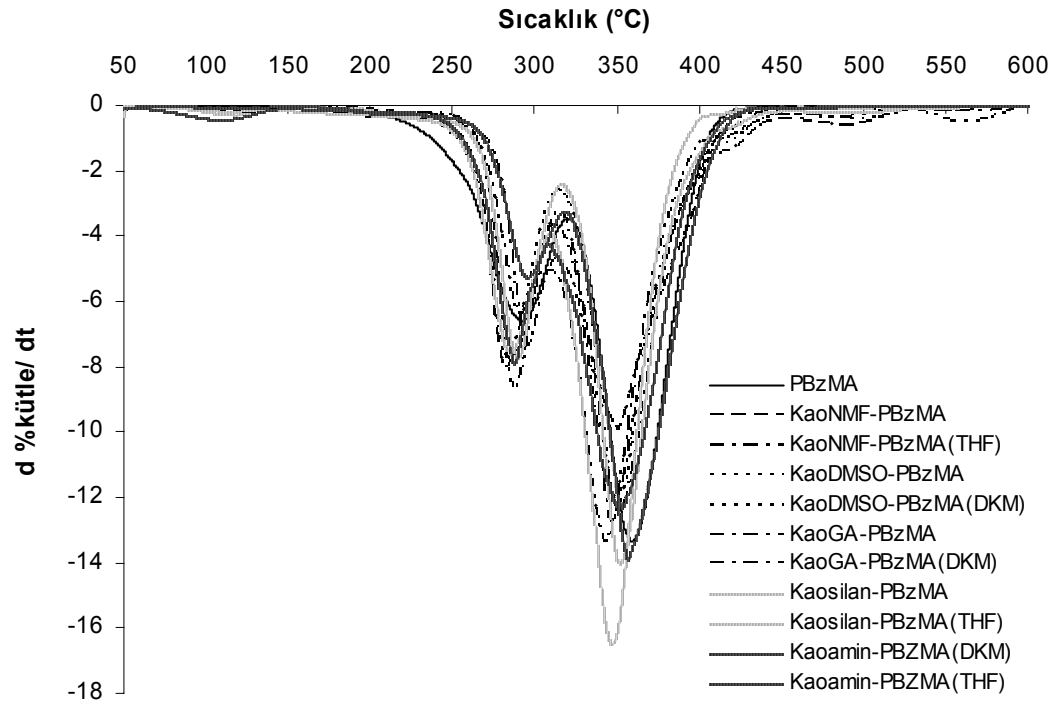
Şekil 3.80 Kaolinit-PIBOMA nanokompozitleri için kütle kaybı sıcaklıkları

3.4.3.3.7 PBzMA

PBzMA-kaolinit nanokompozitleri için elde edilen TG/DTG eğrileri Şekil 3.81'de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.15 ve Şekil 3.82'de özetlenmiştir. Şekiller ve Tablo 3.15 incelendiğinde, tüm kaolinit arabileşikleriyle hazırlanan PBzMA nanokompozitlerinin T₅, T₁₀ ve T₃₀ sıcaklıklarında genellikle artış olduğu (maksimum 27°C'), bunun yanında T₅₀ sıcaklığında Kaoamin(THF) dışındaki sistemlerde ya bu sıcaklığın hiç değişmediği ya da 2-7 °C arasında azalma meydana geldiği görülmüştür. Kaolinit ara bileşikleri için çözücü ortamları karşılaştırıldığında, KaoNMF, Kaosilan ve Kaoamin arabileşikleri için THF, KaoDMSO için aseton ve KaoGA için DKM ortamlarında hazırlanan PBzMA nanokompozitlerinin termal kararlılıklarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da bize Kaoamin, KaoNMF ve Kaosilan ara bileşiklerinin THF, KaoDMSO'nun aseton ve KaoGA'in DKM ortamında PBzMA içerisinde daha iyi bir şekilde dağıldığını ve çözücü farklılığının PBzMA



a)



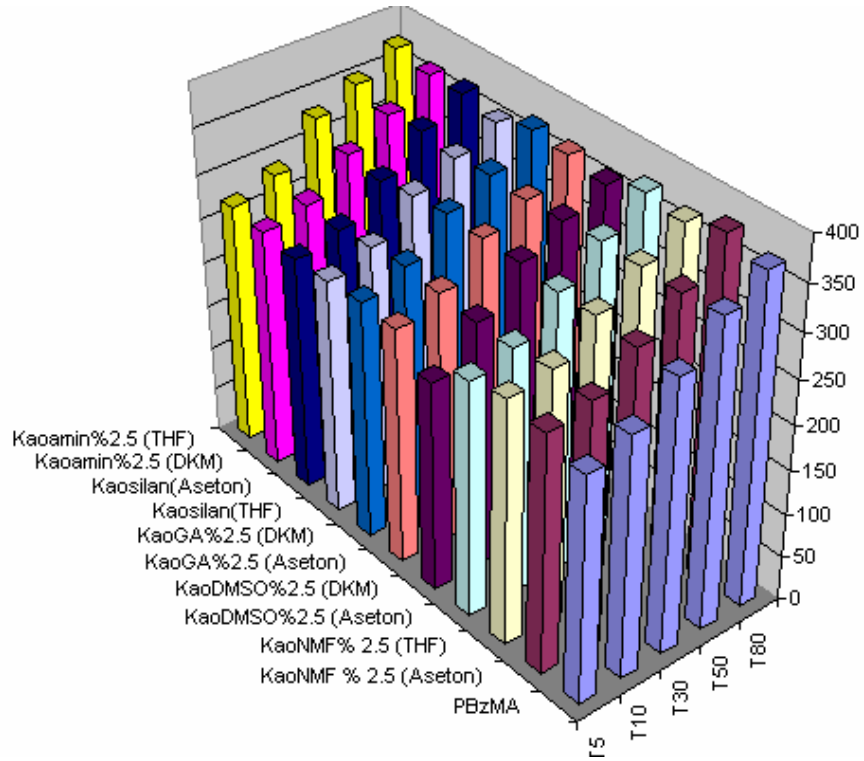
b)

Şekil 3.81 Kaolinit -PBzMA nanokompozitleri için a) TG b) DTG eğrileri

Tablo 3.15 Kaolinit-PBzMA nanokompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Sistem	T ₅ (°C)	T ₁₀	T ₃₀	T ₅₀	T ₈₀
PBzMA	255	272	307	346	370
KaoNMF-PBzMA % 2.5 (Aseton)	269	278	310	343	382
KaoNMF-PBzMA % 2.5 (THF)	275	283	316	344	369
KaoDMSO-PBzMA%2.5 (Aseton)	266	278	314	346	376
KaoDMSO-PBzMA%2.5 (DKM)	236	278	320	342	361
KaoGA-PBzMA%2.5 (Aseton)	267	284	320	340	368
KaoGA-PBzMA%2.5 (DKM)	269	287	322	344	372
Kaosilan-PBzMA(THF)	267	282	318	339	358
Kaosilan-PBzMA(Aseton)	265	277	311	346	368
Kaoamin-PBzMA %2.5 (DKM)	270	281	316	341	367
Kaoamin-PBzMA %2.5 (THF)	274	290	334	353	376

nanokompozitlerinin termal kararlılığını değiştirdiğini göstermektedir. Ayrıca Kaosilan ara bileşiminde THF ortamında T₅, T₁₀ ve T₃₀ sıcaklıkları daha yüksek iken, aseton ortamında T₅₀ ve T₈₀ değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da bize THF'nin PBzMA'nın ilk kütle kaybını, asetonun ikinci kütle kaybını daha fazla geciktirdiğini göstermektedir. PBzMA ve nanokompozitlerinin DTG eğrileri incelendiğinde, PBzMA'nın bozunma mekanizmasında 400°C'ye kadar modifiye sepiyolit nanokompozitlerinde olduğu gibi bir değişiklik meydana gelmediği, ancak 400-600°C arasında omuz ve geniş piklerin oluştuğu görülmektedir.



Şekil 3.82: Kaolinit-PBzMA nanokompozitleri için kütle kaybı sıcaklıkları

3.4.4 DSC ölçümleri

3.4.4.1 Sepiyolit/modifiye sepiyolit-PaMA nanokompozitleri

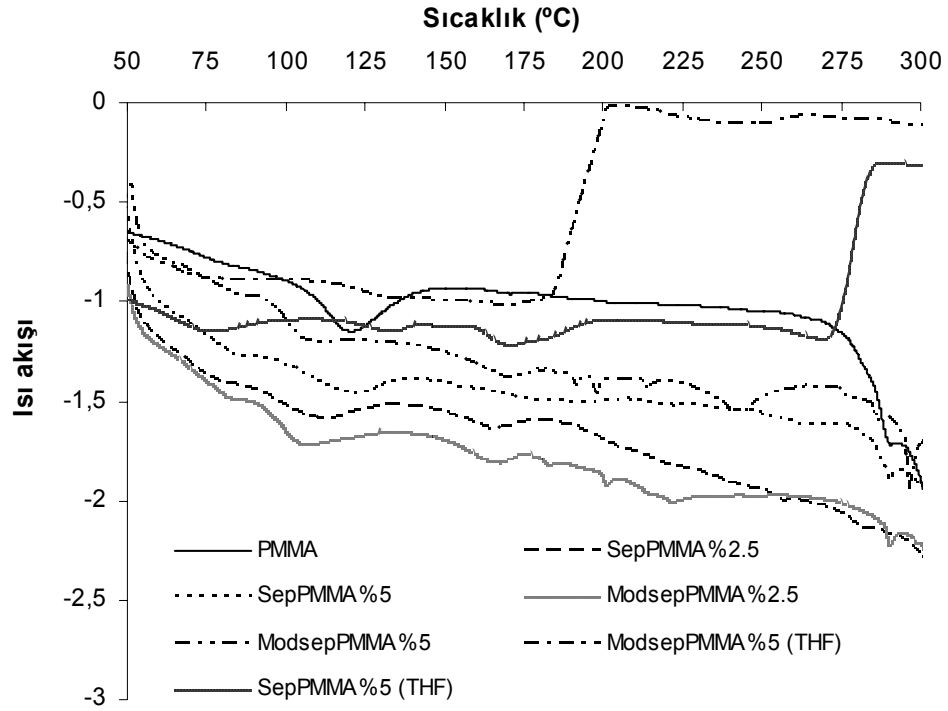
3.4.4.1.1 PMMA

PMMA-sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 3.83'da gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.16'da özetlenmiştir. Şekil 3.83 ve Tablo 3.16 incelendiğinde, sepiyolit ve modifiye sepiyolit'in PMMA'nın camsı geçiş sıcaklığında aseton ortamında azalma meydana getirirken, THF ortamında artış meydana getirdiği görülmektedir. Nanokompozitlerdeki Tg artışının, kilin polimerle etkileştiğini ve moleküler düzeyde hareketlenmeyi kısıtladığını gösterdiği belirtilmektedir [126]. Bu bulgular, sepiyolit/modifiye sepiyolit'in THF içerisinde PMMA zincirlerinin hareketini kısıtladığını, aseton ortamında PMMA için plastikleştirici olarak davrandığını ve çözücü ortamının nanokompozitlerin

camsı geçiş sıcaklığını etkilediğini göstermektedir. Ayrıca aseton ortamında kil yüzdesi arttıkça camsı geçiş sıcaklığının daha da azaldığı görülmektedir.

Tablo 3.16 Sep/modsep-PMMA nanokompozitleri için Tg sıcaklıkları

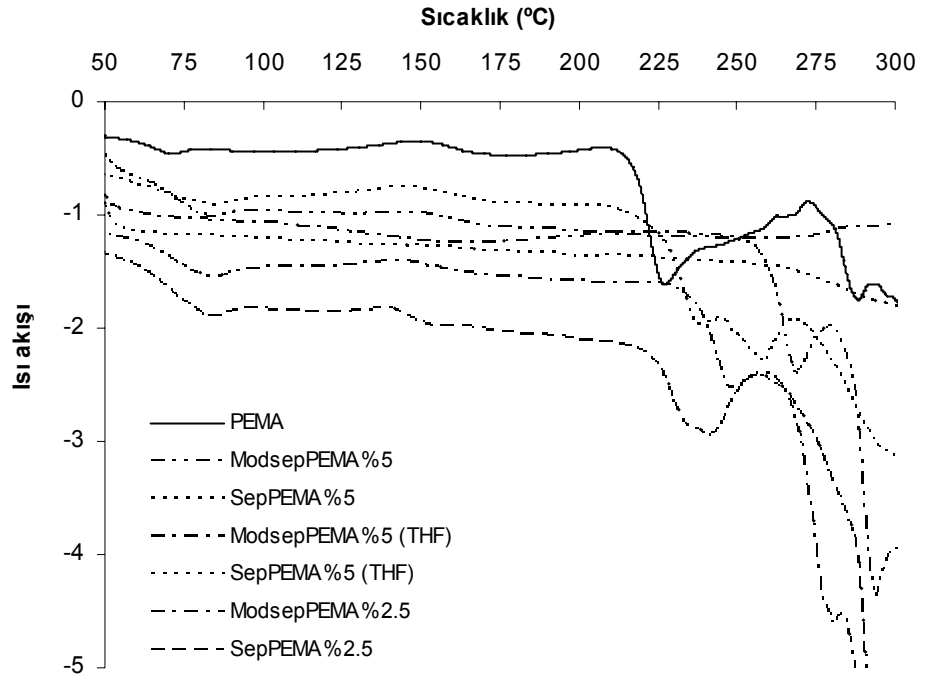
Sistem	Tg (°C)
PMMA	110
SepPMMA%2.5	107
SepPMMA%5	94
SepPMMA%5-THF	124
ModsepPMMA%2.5	100
ModsepPMMA%5	95
ModsepPMMA%5-THF	122



Şekil 3.83 Sep/modsep-PMMA nanokompozitlerinin DSC termogramları

3.4.4.1.2 PEMA

PEMA-sepiyolit/modifiye nanokompozitleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 3.84’de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.17’de özetlenmiştir. Şekil 3.84 ve Tablo 3.17 incelendiğinde, sepiyolit/modifiye sepiyolitinin DEE:EtOH ortamında PEMA’nın camsı geçiş sıcaklığında artış meydana getirdiği ve kil yüzdesi ile camsı geçiş sıcaklığı arasında anlamlı bir ilişki bulunmadığı görülmektedir. THF ortamında elde nanokompozitlerde ise camsı geçiş sıcaklığının bulunmadığı gözlenmektedir. Bu bulgular çözücü ortamının PEMA nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığını etkilediğini göstermektedir.



Şekil 3.84 Sep/modsep-PEMA nanokompozitlerinin DSC termogramları

Tablo 3.17 Sep/modsep-PEMA nanokompozitleri için Tg sıcaklıkları

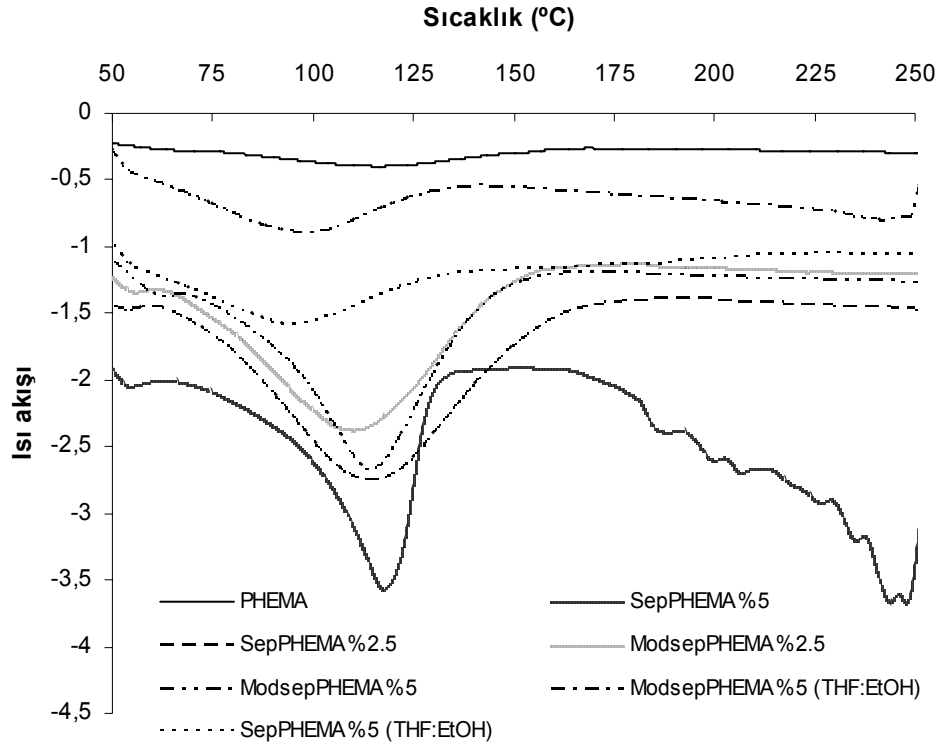
Sistem	Tg (°C)
PEMA	64
SepPEMA%2.5	70
SepPEMA%5	67
SepPEMA%5-THF
ModsepPEMA%2.5	72
ModsepPEMA%5	73
ModsepPEMA%5-THF

3.4.4.1.3 PHEMA

PHEMA-sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 3.85’de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.18’de özetlenmiştir. Şekil 3.85 ve Tablo 3.18 incelendiğinde, sepiyolit/modifiye sepiyolit’in PHEMA’nın camsı geçiş sıcaklığında etanol ortamında genellikle artış, THF:EtOH karışımında azalma meydana getirdiği ve kil yüzdesindeki artış ile camsı geçiş sıcaklığındaki artış arasında anlamlı bir ilişki olduğu görülmektedir. Bu bulgu, sepiyolit/modifiye sepiyolit’in etanol ortamında PHEMA zincirlerinin hareketini daha çok kısıtladığını ve çözücü ortamının PHEMA nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığını etkilediğini göstermektedir.

Tablo 3.18 Sep/modsep-PHEMA nanokompozitleri için Tg sıcaklıkları

Sistem	Tg (°C)
PHEMA	92
SepPHEMA%2.5	90
SepPHEMA%5	104
SepPHEMA%5-THF	79
ModsepPHEMA%2.5	96
ModsepPHEMA%5	99
ModsepPHEMA%5-THF	82



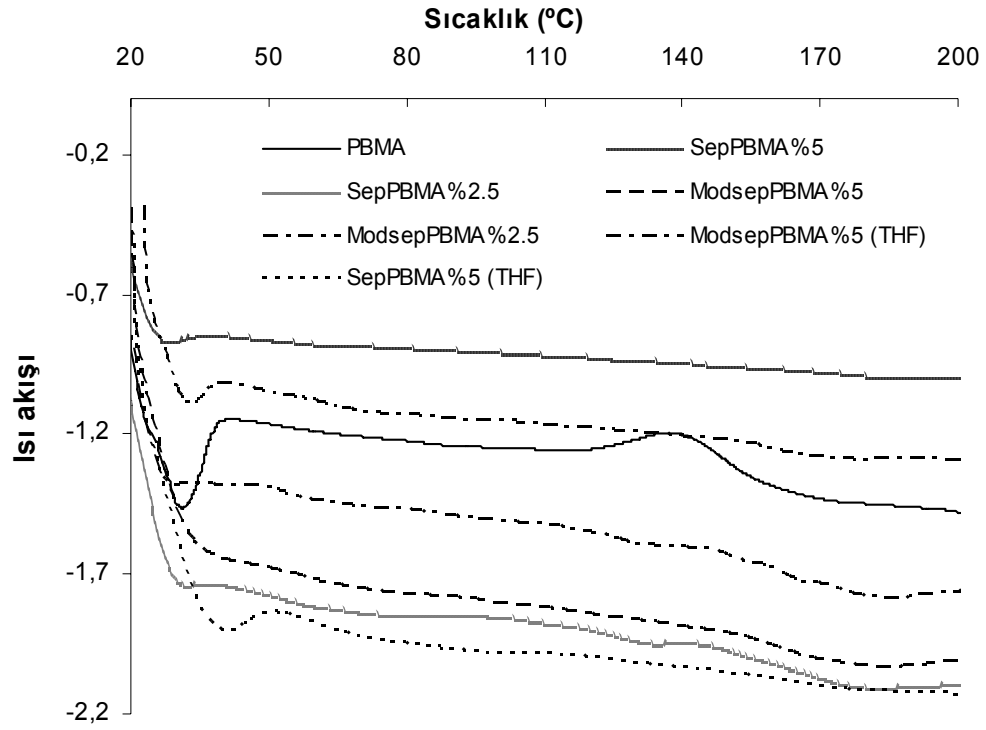
Şekil 3.85 Sep/modsep-PHEMA nanokompozitlerinin DSC termogramları

3.4.4.1.4 PBMA

PBMA-sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 3.86’da gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.19’da özetlenmiştir. Şekil 3.86 ve Tablo 3.19 incelendiğinde, modifiye sepiyolit hem THF hem DKM ortamında, sepiyolit ise sadece THF ortamında PBMA’nın camı geçiş sıcaklığında artış meydana getirdiği görülmektedir. DKM ortamında sepiyolit polimerin Tg sıcaklığında azalma meydana getirdiği ve plastikleştirici gibi davrandığı görülmektedir. Elde edilen veriler çözücü ortamının PBMA nanokompozitlerinin camı geçiş sıcaklığını etkilediğini ve modifiye sepiyolit sepiyolite oranla PBMA zincirlerinin hareketini daha fazla kısıtladığını göstermektedir.

Tablo 3.19 Sep/modsep-PBMA nanokompozitleri için Tg sıcaklıkları

Sistem	Tg (°C)
PBMA	26
SepPBMA%2.5	24
SepPBMA%5	26
SepPBMA%5-THF	33
ModsepPBMA%2.5	54
ModsepPBMA%5	57
ModsepPBMA%5-THF	30



Şekil 3.86 Sep/modsep-PBMA nanokompozitlerinin DSC termogramları

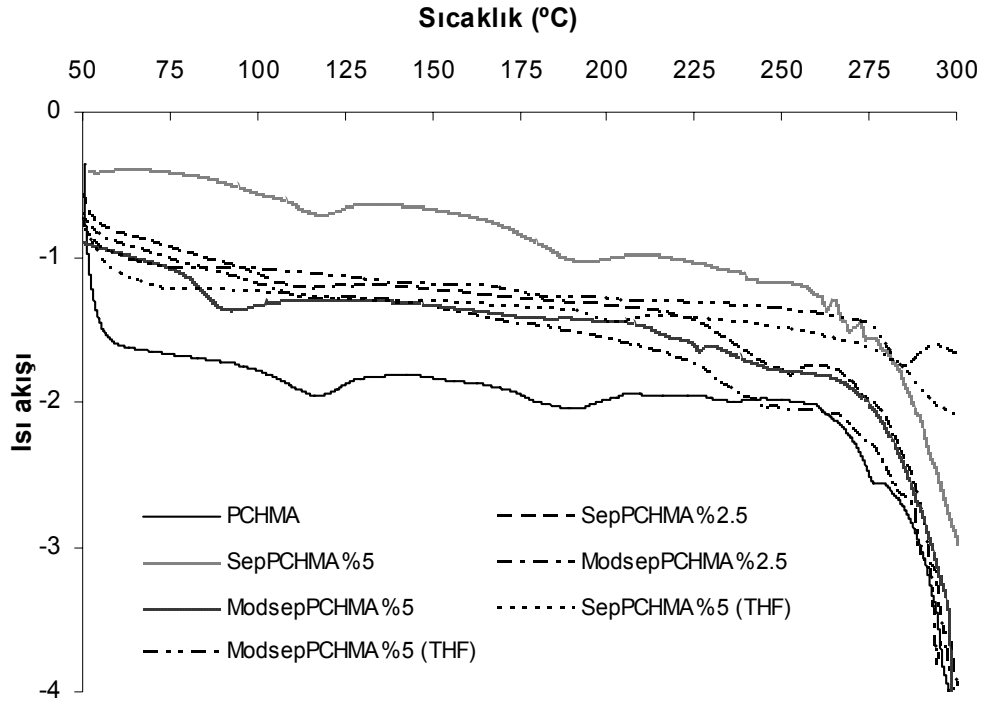
3.4.4.1.5 PCHMA

PCHMA-sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 3.87’de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.20’de özetlenmiştir. Şekil 3.87 ve Tablo 3.20 incelendiğinde, sepiyolit ve modifiye

sepiyolitin PCHMA'nın camısı geçiş sıcaklığında DKM ortamında genellikle azalma meydana getirdiği görölmektedir. THF ortamında elde edilen nanokompozitlerde camısı geçiş sıcaklığının bulunmadığı gözlenmektedir. Bu bulgular kullanılan dolgu maddelerinin DKM ortamında PCHMA için plastikleştirici olarak davrandığını ve çözücü ortamının nanokompozitlerin camısı geçiş sıcaklığını etkilediğini göstermektedir.

Tablo 3.20 Sep/modsep-PCHMA nanokompozitleri için Tg sıcaklıkları

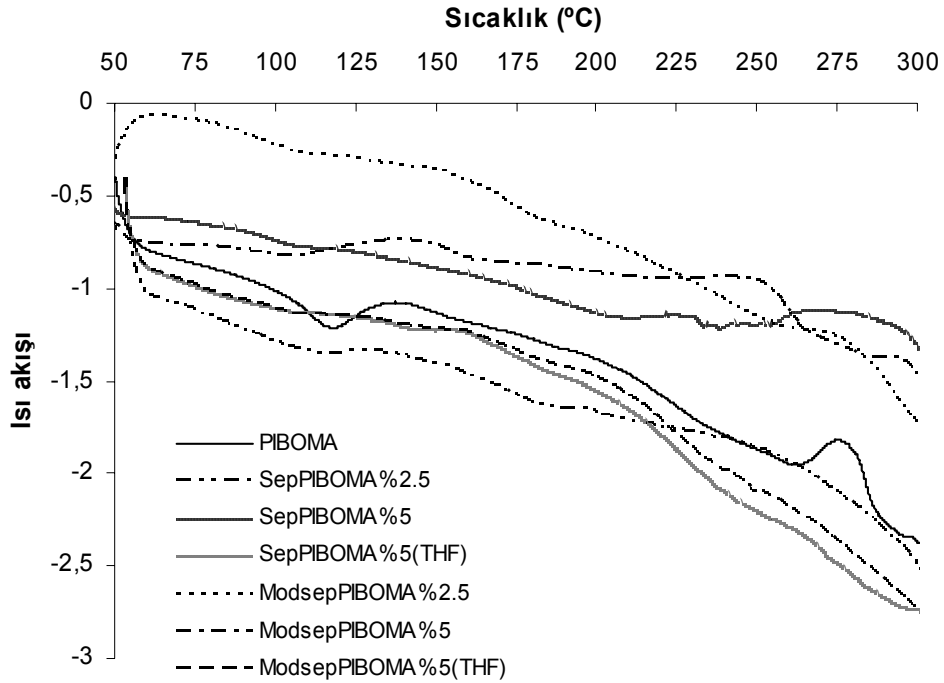
Sistem	Tg (°C)
PCHMA	108
SepPCHMA%2.5	99
SepPCHMA%5	111
SepPCHMA%5-THF
ModsepPCHMA%2.5	104
ModsepPCHMA%5	85
ModsepPCHMA%5-THF



Şekil 3.87 Sep/modsep-PCHMA nanokompozitlerinin DSC termogramları

3.4.4.1.6 PIBOMA

PIBOMA-sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 3.88’de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.21’de özetlenmiştir. Şekil 3.88 ve Tablo 3.21 incelendiğinde, DKM ortamında elde edilen sepiyolit/modifiye sepiyolit-PIBOMA nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığının polimere oranla azaldığı ve THF ortamında elde edilen nanokompozitler için ise camsı geçiş sıcaklığının bulunmadığı görülmektedir. Bu bulgular kullanılan dolgu maddelerinin DKM ortamında PIBOMA için plastikleştirici olarak davrandığını ve çözücü ortamının nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığını etkilediğini göstermektedir.



Şekil 3.88 Sep/modsep-PIBOMA nanokompozitlerinin DSC termogramları

Tablo 3.21 Sep/modsep-PIBOMA nanokompozitleri için Tg sıcaklıkları

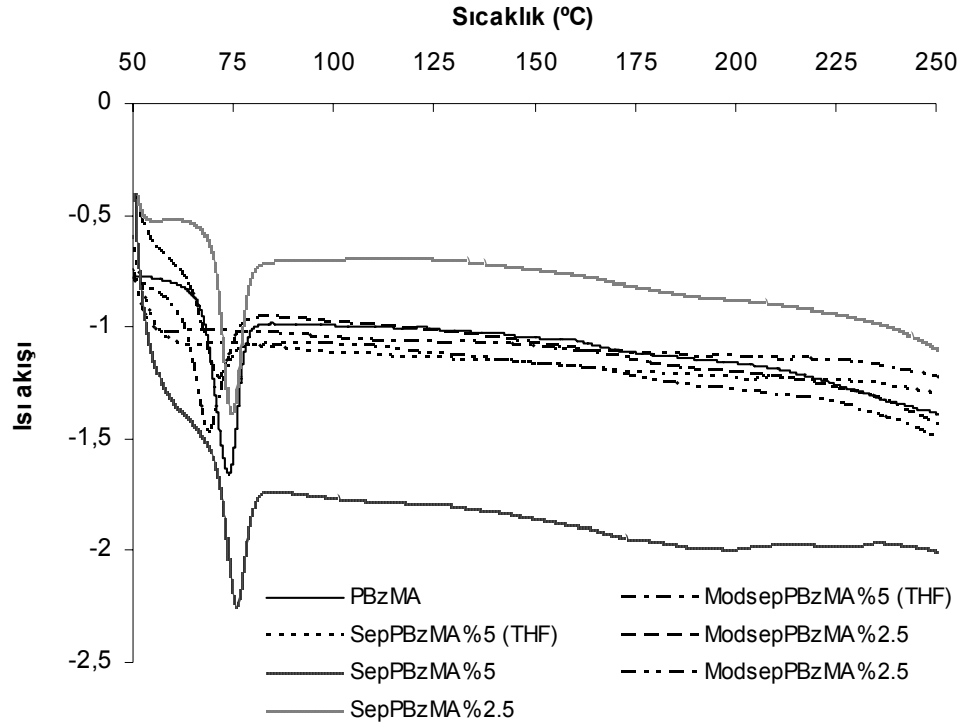
Sistem	Tg (°C)
PIBOMA	109
SepPIBOMA%2.5	90
SepPIBOMA%5	97
SepPIBOMA%5-THF
ModsepPIBOMA%2.5	99
ModsepPIBOMA%5	102
ModsepPIBOMA%5-THF

3.4.4.1.7 PBzMA

PBzMA-sepiyolit/modifiye sepiyolit nanokompozitleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 3.89’de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.22’de özetlenmiştir. Şekil 3.89 ve Tablo 3.22 incelendiğinde, aseton ortamında elde edilen sepiyolit-PBzMA nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığında artma görülürken, modifiye sepiyolit-PBzMA nanokompozitleri için azalma meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca THF ortamında elde edilen nanokompozitlerinde camsı geçiş sıcaklığının bulunmadığı gözlenmektedir. Bu sonuç, kullanılan modifiye sepiyolit in aseton ortamında PBzMA için plastikleştirici olarak davrandığını ve çözücü ortamının nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığını etkilediğini göstermektedir.

Tablo 3.22 Sep/modsep-PBzMA nanokompozitleri için Tg sıcaklıkları

Sistem	Tg (°C)
PBzMA	69
SepPBzMA%2.5	71
SepPBzMA%5	73
SepPBzMA%5-THF	...
ModsepPBzMA%2.5	64
ModsepPBzMA%5	68
ModsepPBzMA%5-THF	...

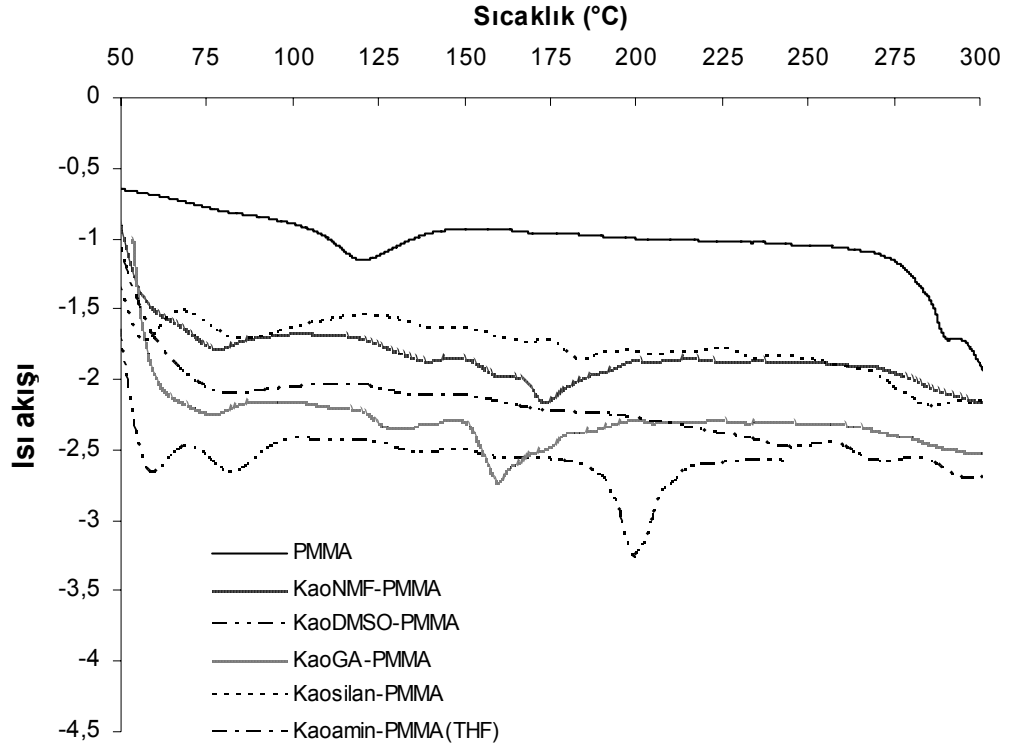


Şekil 3.89 Sep/modsep-PBzMA nanokompozitlerinin DSC termogramları

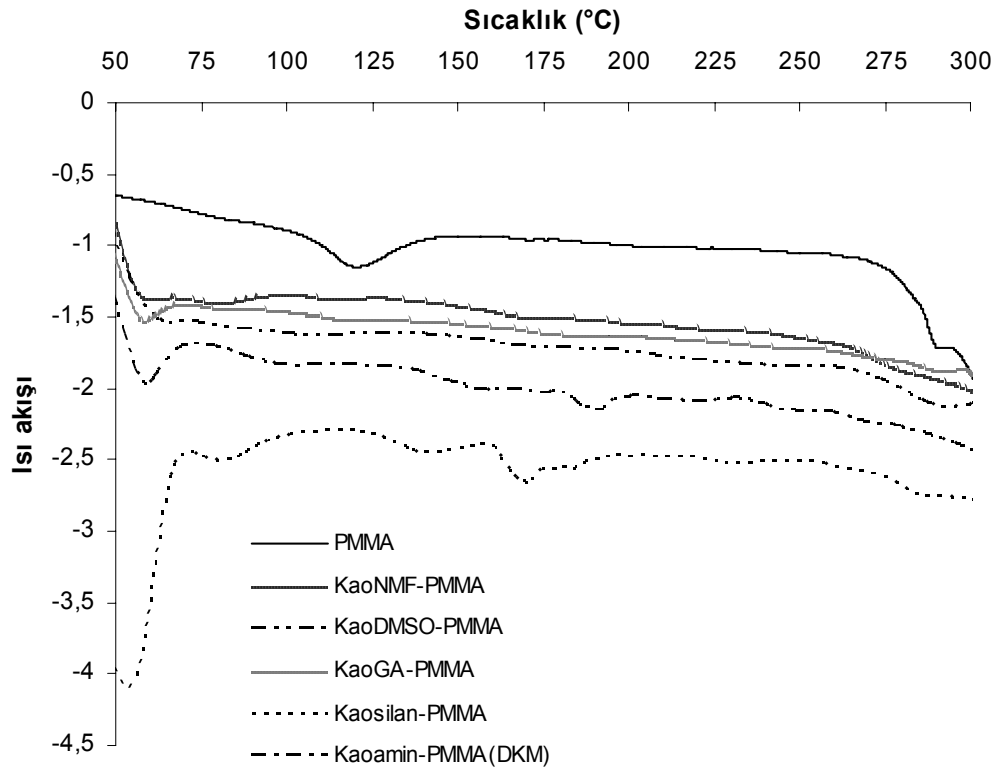
3.4.4.2 Kaolinit-PaMA nanokompozitleri

3.4.4.2.1 PMMA

PMMA-kaolinit nanokompozitleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 3.90'da gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.23'de özetlenmiştir. Şekil 3.90 ve Tablo 3.23 incelendiğinde, aseton ortamında Kaosilan ve Kaoamin ara bileşiklerinin PMMA'nın camısı geçiş sıcaklığını artırırken, diğer ara bileşiklerin azalttığı ve THF ortamında ise tüm kaolinit ara bileşiklerinin PMMA'nın camısı geçiş sıcaklığını arttırdığı görülmektedir. Bu sonuç kaolinit ara bileşiklerinin THF ortamında PMMA zincirlerinin hareketini daha fazla kısıtladığını ve çözücü ortamının nanokompozitlerin camısı geçiş sıcaklığını etkilediğini göstermektedir. Tg sıcaklığında en yüksek artışın DKM ortamında hazırlanan Kaoamin-PMMA nanokompozitinde olduğu görülmektedir.



a)



b)

Şekil 3.90:Kaolinit-PMMA nanokompozitlerinin DSC termogramları a)THF b) Diğer çözücüler

Ayrıca nanokompozitlerin çoğunda 50-100 °C arasında endotermilerin bulunduğu görülmekte, bu da başka çalışmalarda belirtildiği gibi [29, 80] polimer ve/veya kil tarafından çözücünün adsorplandığını göstermektedir.

Tablo 3.23 Kaolinit-PMMA nanokompozitlerinin Tg sıcaklıkları

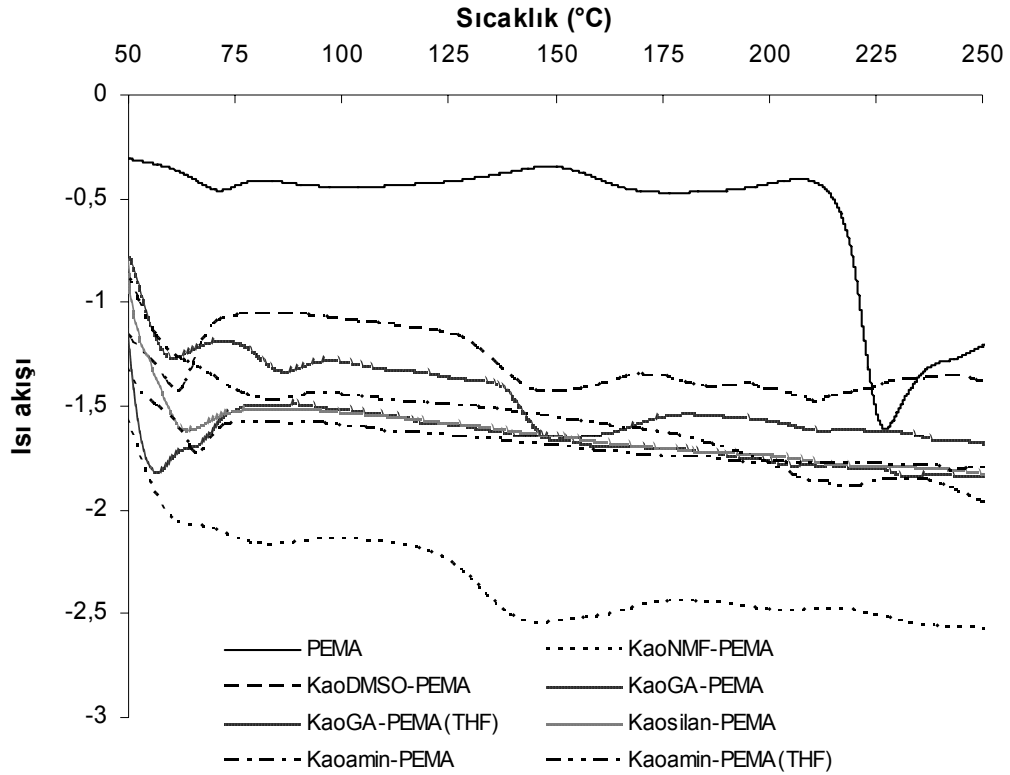
Sistem	Tg (°C)
PMMA	110
KaoNMF-PMMA % 2.5 (Aseton)	107
KaoNMF-PMMA % 2.5(THF)	126
KaoDMSO-PMMA%2.5 (Aseton)	98
KaoDMSO-PMMA%2.5(THF)	129
KaoGA-PMMA%2.5 (Aseton)	110
KaoGA-PMMA%2.5(THF)	123
Kaosilan-PMMA (Aseton)	133
Kaosilan-PMMA(THF)	134
Kaoamin-PMMA %2.5 (DKM)	143
KaoaminE-PMMA %2.5 (THF)	126

3.4.4.2.2 PEMA

PEMA-kaolinit nanokompozitleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 3.91’de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.24’de özetlenmiştir. Şekil 3.91 ve Tablo 3.24 incelendiğinde, DEE:EtOH ortamında KaoDMSO ve THF ortamında Kaoamin ara bileşiğinin PEMA’nın camsı geçiş sıcaklığını azalttığı, diğer ara bileşiklerin ise arttırdığı görülmektedir. Çözücü ortamları karşılaştırıldığında DEE:EtOH karışımında hazırlanan örneklerin camsı geçiş sıcaklığının daha çok arttığı görülmektedir. Bu da DEE:EtOH karışımında kaolinit ara bileşiklerinin PEMA zincirlerinin hareketini daha fazla kısıtladığını ve çözücü ortamının nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığını etkilediğini göstermektedir. Tg sıcaklığında en yüksek artışın DEE:EtOH ortamında hazırlanan KaoGA-PEMA nanokompozitinde olduğu görülmektedir.

Tablo 3.24 Kaolinit-PEMA nanokompozitlerinin Tg sıcaklıkları

Sistem	Tg (°C)
PEMA	64
KaoNMF-PEMA % 2.5	74
KaoDMSO-PEMA%2.5	58
KaoGA-PEMA%2.5-THF	66
KaoGA-PEMA%2.5	80
Kaosilan-PEMA	66
Kaoamin-PEMA %2.5	71
Kaoamin-PEMA %2.5 -THF	62



Şekil 3.91: Kaolinit-PEMA nanokompozitlerinin DSC termogramları

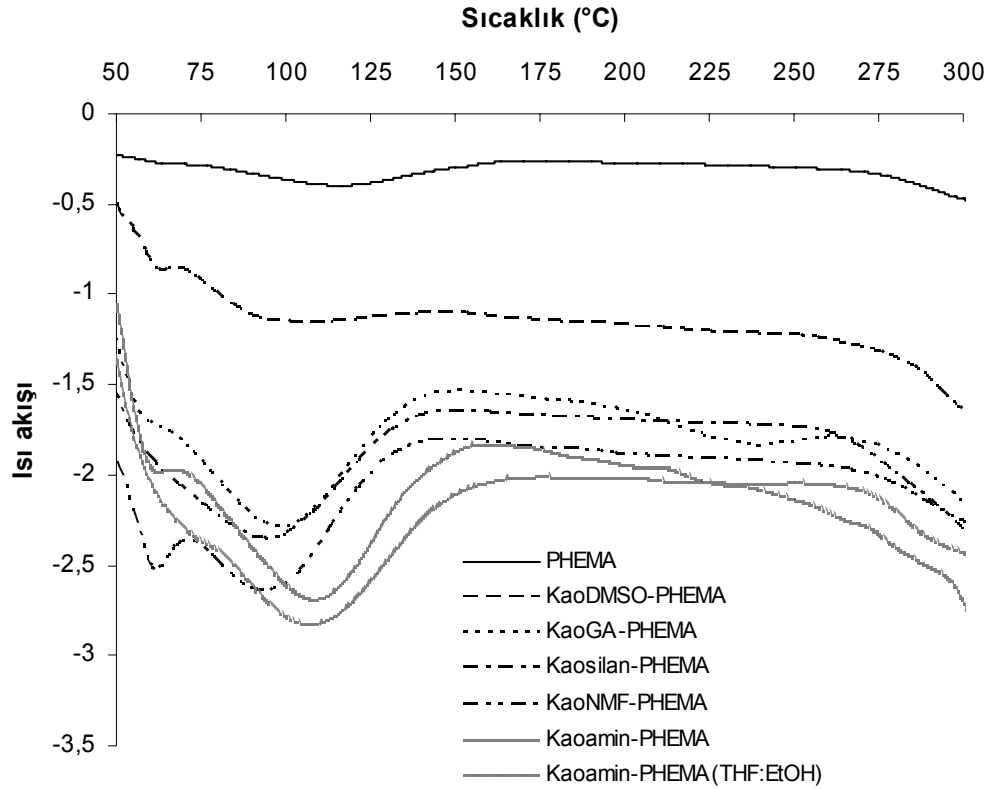
3.4.4.2.3 PHEMA

PHEMA-kaolinit nanokompozitleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 3.92'de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.25'de özetlenmiştir.

Şekil 3.92 ve Tablo 3.25 incelendiğinde, muhtemelen çözücünün tam uzaklaştırılmaması nedeniyle tüm örneklerin camsı geçiş sıcaklıklarında azalma meydana geldiği görülmekte, bu da THF:EtOH karışımı ya da EtOH ortamında kaolinit ara bileşiklerinin PHEMA için plastikleştirici olarak davrandığını göstermektedir.

Tablo 3.25 Kaolinit-PHEMA nanokompozitlerinin Tg sıcaklıkları

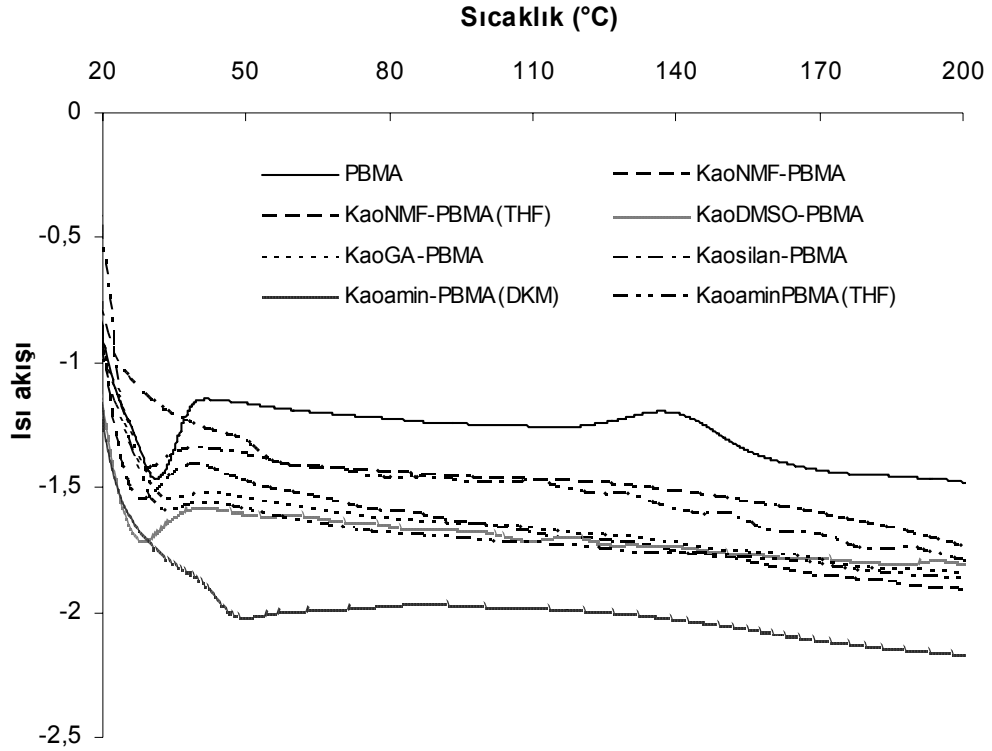
Sistem	Tg (°C)
PHEMA	92
KaoNMF-PHEMA % 2.5	86
KaoDMSO-PHEMA%2.5	84
KaoGA-PHEMA%2.5	84
Kaosilan-PHEMA	76
Kaoamin-PHEMA %2.5	90
Kaoamin-PHEMA%2.5 (THF:EtOH)	86



Şekil 3.92 Kaolinit-PHEMA nanokompozitlerinin DSC termogramları

3.4.4.2.4 PBMA

PBMA-kaolinit nanokompozitleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 3.93'da gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.26'da özetlenmiştir. Şekil 3.93 ve Tablo 3.26 incelendiğinde, tüm örneklerin camsı geçiş sıcaklıklarında artma meydana geldiği ve çözücü karşılaştırmasında DKM ortamında artışın daha fazla olduğu görülmüştür. Bu da DKM çözücüsünde KaoNMF ve Kaoamin ara bileşiklerinin PBMA zincirlerinin hareketini daha fazla kısıtladığını ve çözücü ortamının nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığını etkilediğini göstermektedir. Tg sıcaklığında en yüksek artışın DKM ortamında hazırlanan KaoNMF-PBMA nanokompozitinde olduğu görülmektedir.



Şekil 3.93 Kaolinit-PBMA nanokompozitlerinin DSC termogramları

Tablo 3.26 Kaolinit-PBMA nanokompozitlerinin Tg sıcaklıkları

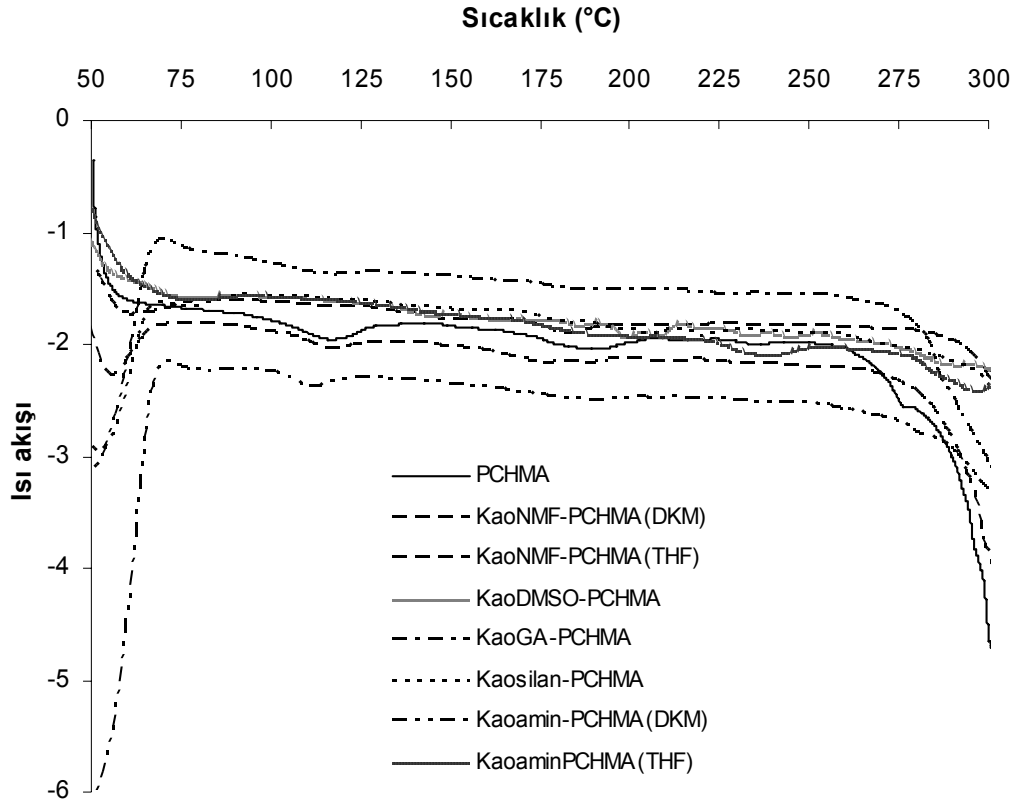
Sistem	Tg (°C)
PBMA	26
KaoNMF-PBMA % 2.5	52
KaoNMF-PBMA % 2.5 (THF)	48
KaoDMSO-PBMA%2.5	47
KaoGA-PBMA%2.5	35
Kaosilan-PBMA	36
Kaoamin-PBMA %2.5	29
Kaoamin-PBMA %2.5 (THF)	27

3.4.4.2.5 PCHMA

PCHMA-kaolinit nanokompozitleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 3.93’de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.27’de özetlenmiştir. Şekil 3.93 ve Tablo 3.27 incelendiğinde, DKM ortamında KaoGA ve Kaoamin ara bileşiklerinin PCHMA’nın camısı geçiş sıcaklığında azalma meydana getirirken, THF ortamında ise kullanılan tüm ara bileşiklerin artış meydana getirdiği görülmektedir. Ayrıca KaoNMF ara bileşiğinin THF ortamında PCHMA’nın Tg sıcaklığını daha çok arttırdığı görülmekte, bu da THF çözücüsünde KaoNMF ara bileşiğinin PCHMA zincirlerinin hareketini daha fazla kısıtladığını ve çözücü ortamının nanokompozitlerin camısı geçiş sıcaklığını etkilediğini göstermektedir

Tablo 3.27 Kaolinit-PCHMA nanokompozitlerinin Tg sıcaklıkları

Sistem	Tg (°C)
PCHMA	108
KaoNMF-PCHMA % 2.5-DKM	111
KaoNMF-PCHMA % 2.5-THF	133
KaoDMSO-PCHMA%2.5-THF	138
KaoGA-PCHMA%2.5-DKM	103
Kaosilan-PCHMA% 2.5-THF	115
Kaoamin-PCHMA %2.5-DKM	106
Kaoamin-PCHMA %2.5-THF	138



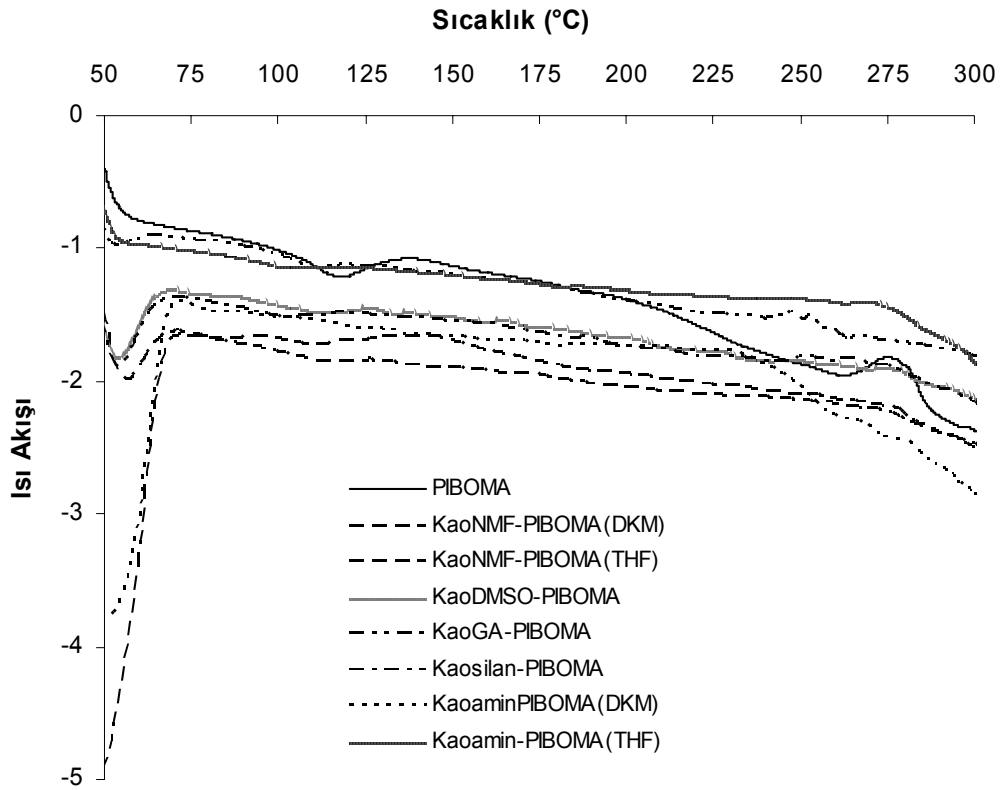
Şekil 3.94 Kaolinit-PCHMA nanokompozitlerinin DSC termogramları

3.4.4.2.6 PIBOMA

PIBOMA-kaolinit nanokompozitleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 3.95’de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.28’de özetlenmiştir. Şekil 3.95 ve Tablo 3.28 incelendiğinde, Kaoamin-PIBOMA(DKM) örneğinin camsı geçiş sıcaklığında artış meydana gelirken, diğer ara bileşikleriyle hazırlanan nanokompozitlerin Tg sıcaklıklarında azalma meydana geldiği ve bu azalmanın THF ortamında daha fazla olduğu görülmektedir. Bu da DKM ortamında KaoNMF ve Kaoamin ara bileşiklerinin PIBOMA zincirlerinin hareketini daha fazla kısıtlayabildiğini ve çözücü ortamının nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığını etkilediğini göstermektedir.

Tablo 3.28 Kaolinit-PIBOMA nanokompozitlerinin Tg sıcaklıkları

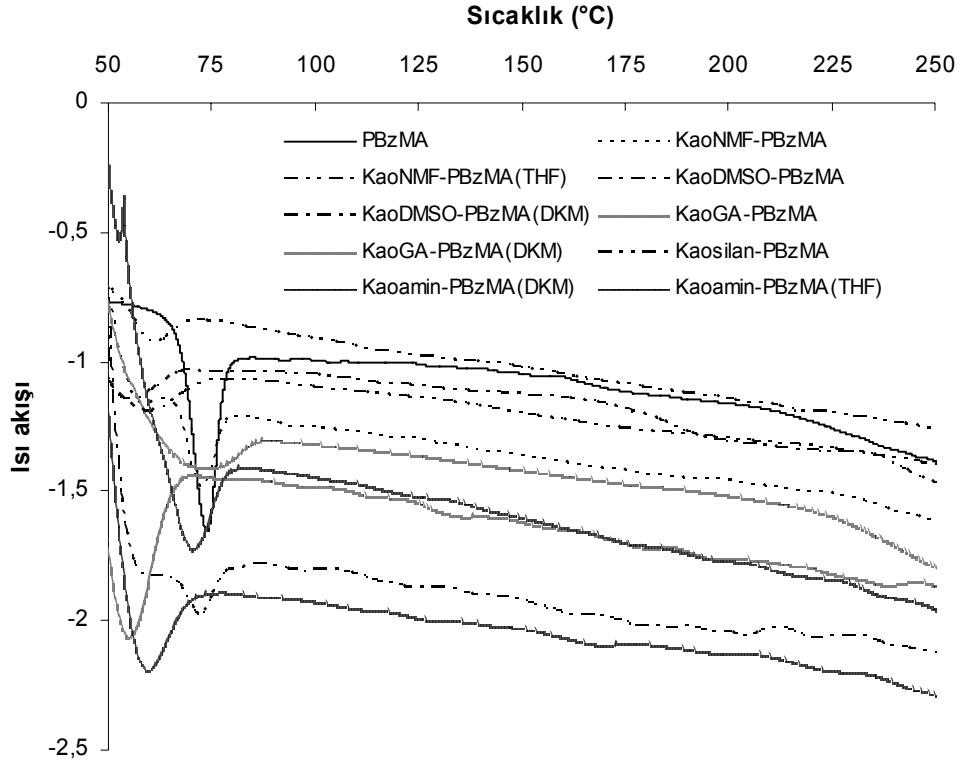
Sistem	Tg (°C)
PIBOMA	109
KaoNMF-PIBOMA % 2.5 -DKM	106
KaoNMF-PIBOMA % 2.5-THF	93
KaoDMSO-PIBOMA%2.5-THF	96
KaoGA-PIBOMA%2.5-THF	105
Kaosilan-PIBOMA%2.5-THF	96
Kaoamin-PIBOMA %2.5-DKM	115
KaoaminE-PIBOMA %2.5 -THF	97



Şekil 3.95 Kaolinit-PIBOMA nanokompozitlerinin DSC termogramları

3.4.4.2.7 PBzMA

PBzMA-kaolinit nanokompozitleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 3.96'da gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Tablo 3.29'da özetlenmiştir.



Şekil 3.96 Kaolinit-PBzMA nanokompozitlerinin DSC termogramları

Şekil 3.96 ve Tablo 3.29 incelendiğinde, KaoGA(DKM), KaoDMSO(aseton) ve KaoNMF(Aseton) dışındaki kaolinit ara bileşiklerinin PBzMA'nın camısı geçiş sıcaklığında azalma meydana getirdiği ve bu üç ara bileşik için çözücü ortamının PBzMA'nın camısı geçiş sıcaklığını etkilediği görülmektedir.

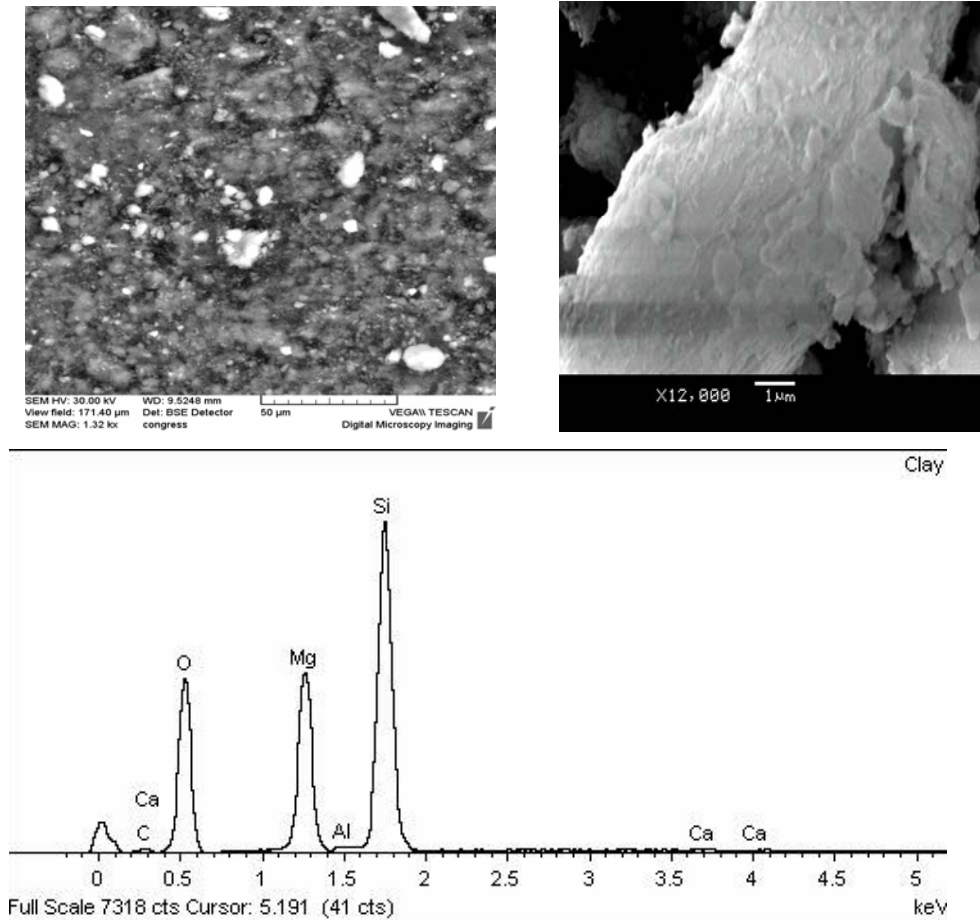
Tablo 3.29 Kaolinit-PBzMA nanokompozitlerinin Tg sıcaklıkları

Sistem	Tg (°C)
PBzMA	69
KaoNMF- PBzMA % 2.5-Aseton	69
KaoNMF- PBzMA % 2.5-THF	58
KaoDMSO- PBzMA %2.5-DKM	48
KaoDMSO- PBzMA %2.5-Aseton	70
KaoGA- PBzMA %2.5-Aseton	62
KaoGA- PBzMA %2.5-DKM	92
Kaosilan- PBzMA-THF	49
Kaosilan- PBzMA-Aseton	56
Kaoamin- PBzMA %2.5 -DKM	67
Kaoamin- PBzMA %2.5 -THF	54

3.4.4.3 SEM görüntüleri

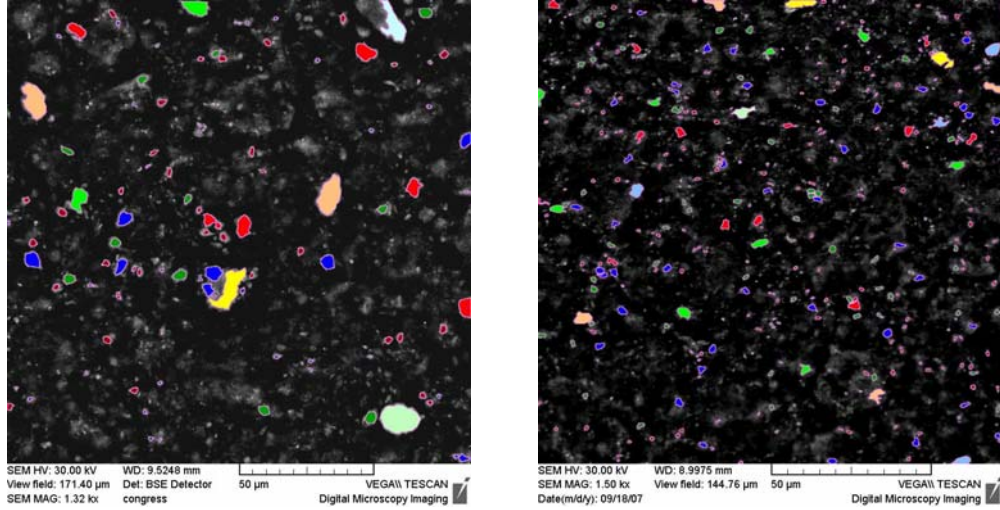
3.4.4.3.1 Sepiyolit ve Sep/modsep-PaMA nanokompozitleri

Sepiyolit örneği için elde edilen SEM mikrografikleri ve SEM-EDX sonuçları Şekil 3.97’te gösterilmiştir. Sepiyolitın çekim kuvvetleri nedeniyle doğada demetler halinde bulunduğu belirtilmektedir [50]. Şekil 3.97 incelendiğinde de, sepiyolitın yüzeyinde lif demetlerinden oluşan topakların bulunduğu görülmektedir. Ayrıca sepiyolit için SEM-EDX’ten elde edilen kimyasal bileşimin Tablo 2.1’de gösterilen XRF sonuçları ile uyduğu görülmektedir.



Şekil 3.97 Çalışmada kullanılan sepiyolit için elde edilen SEM mikrografikleri ve SEM-EDX sonuçları

Sepiyolit ve Sep-PEMA%2.5 örnekleri için elde edilen SEM mikrografikleri Şekil 3.98’te gösterilmiştir. Şekil 3.98 incelendiğinde, SepPEMA%2.5 örneğinde sepiyolite oranla tane boyutunun azaldığı ve kil parçacıkların matrikste homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.

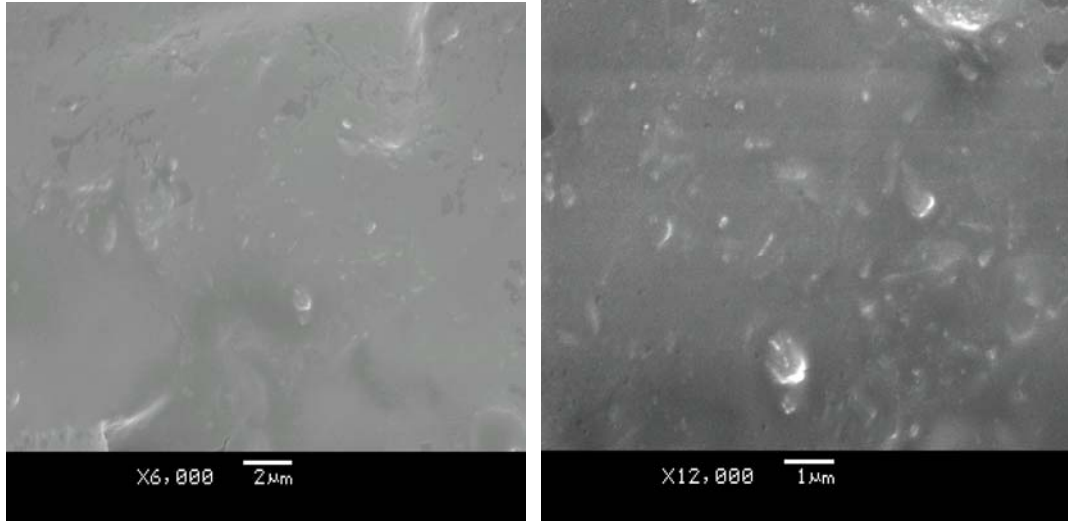


Sepiyolit

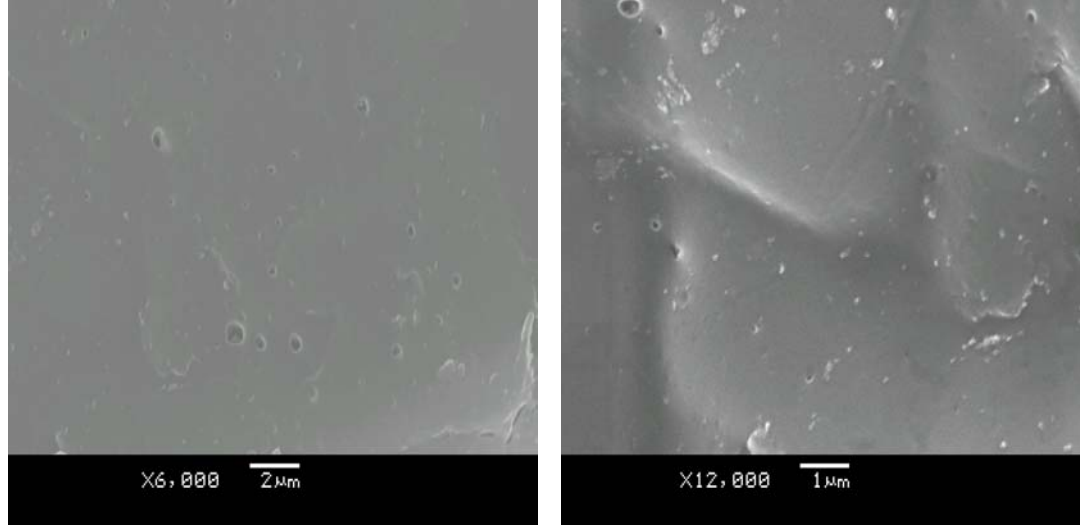
SepPEMA%2.5

Şekil 3.98 Sepiyolit ve SepPEMA%2.5 için elde edilen SEM mikrografikleri

Modifiye sepiyolit içeren örneklerden PBMA ve PIBOMA nanokompozitleri için 6000 ve 12000 büyütmede elde edilen SEM mikrografikleri Şekil 3.99’da gösterilmiştir. Şekil 3.99 incelendiğinde, nanokompozitlerin yapısında z eksenine dik ve yatay konumda sepiyolit lif demetlerinin bulunduğu ve modifiye sepiyolit PBMA ve PIBOMA içerisinde düzenli bir şekilde dağıldığı görülmektedir.



Modsep-PBMA (THF)



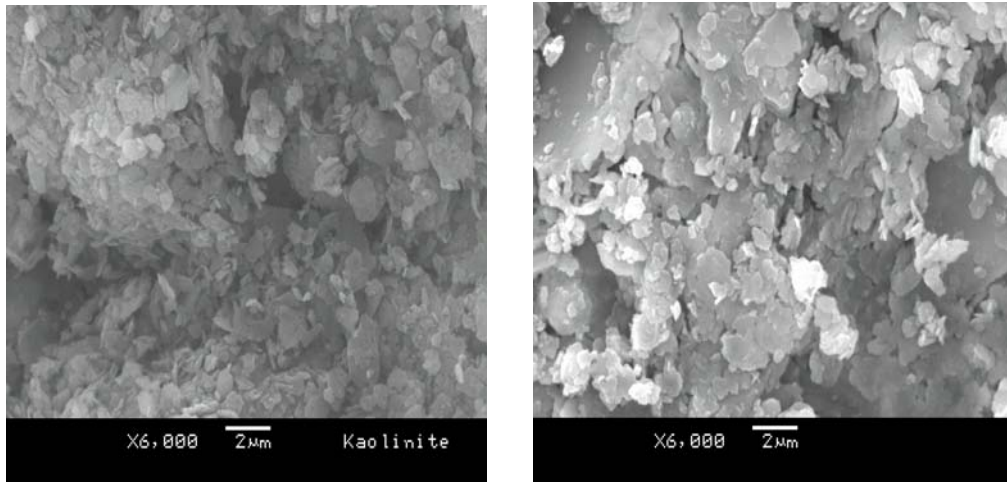
Modsep-PIBOMA (THF)

Şekil 3.99 Modifiye sepiyolit içeren PBMA ve PIBOMA nanokompozitleri için elde edilen SEM mikrografikleri

3.4.4.3.2 Kaolinit ve Kaolinit-PaMA nanokompozitleri

Kaolinit ve Kaoamin ara bileşiği için 6000 büyütmede elde edilen SEM mikrografikleri Şekil 3.100'de gösterilmiştir. Kaolinitin 80 nm kalınlığında ve 0.2 μm 'den 2 μm 'ye değişen yüzeye sahip genellikle hegzagonal morfolojiye sahip plakalardan oluştuğu bilinmektedir [20]. Şekil 3.100 incelendiğinde, kaolinitin

yapısında plakaların bulunduğu, Kaoamin ara bileşiginde bu plakaların birleşerek büyük parçalar oluşturduğu ve hem kaolinit hem de modifiye üründe plakaların hekzagonal morfolojisinin biraz bozulduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni, literatürde belirtildiği gibi, interkale olmuş yapıların morfolojisinin sadece tabakalar arası genişlemeden değil, aynı zamanda hazırlama ve saflaştırma sırasında mekanik öğütme ve yıkama gibi faktörlerden de etkilenebilmesidir [20].

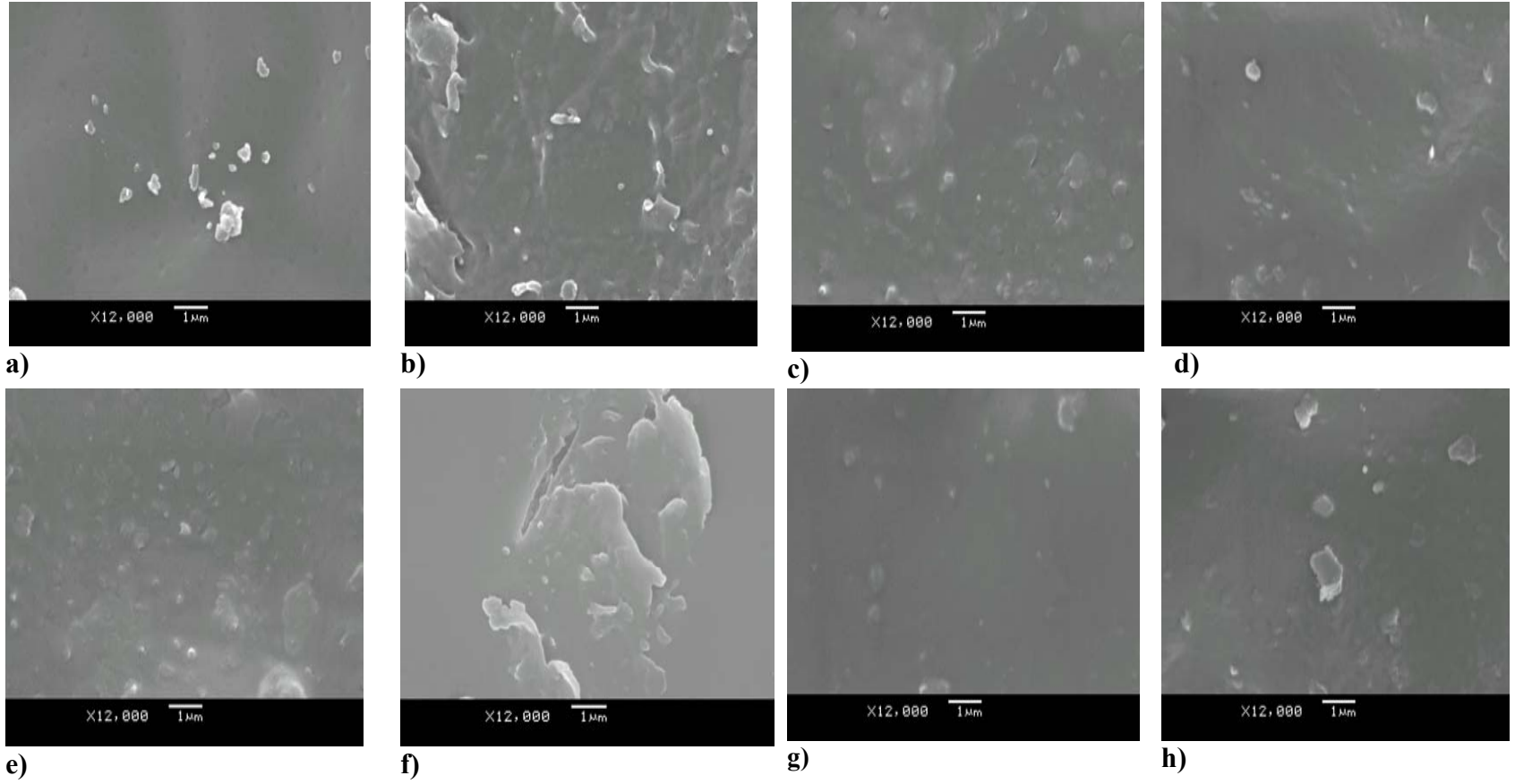


Kaolinit

Kaoamin

Şekil 3.100 Kaolinit ve Kaoamin için elde edilen SEM mikrografikleri

Kaolinit ara bileşikleriyle elde edilen bazı PaMA nanokompozitleri için 12000 büyütmedeki SEM mikrografikleri Şekil 3.101’de gösterilmiştir. Şekil 3.101 incelendiğinde, nanokompozitlerde tek ya da daha çok katlı kaolinit tabakalarının polimerde dağıldığı gözlenmektedir.

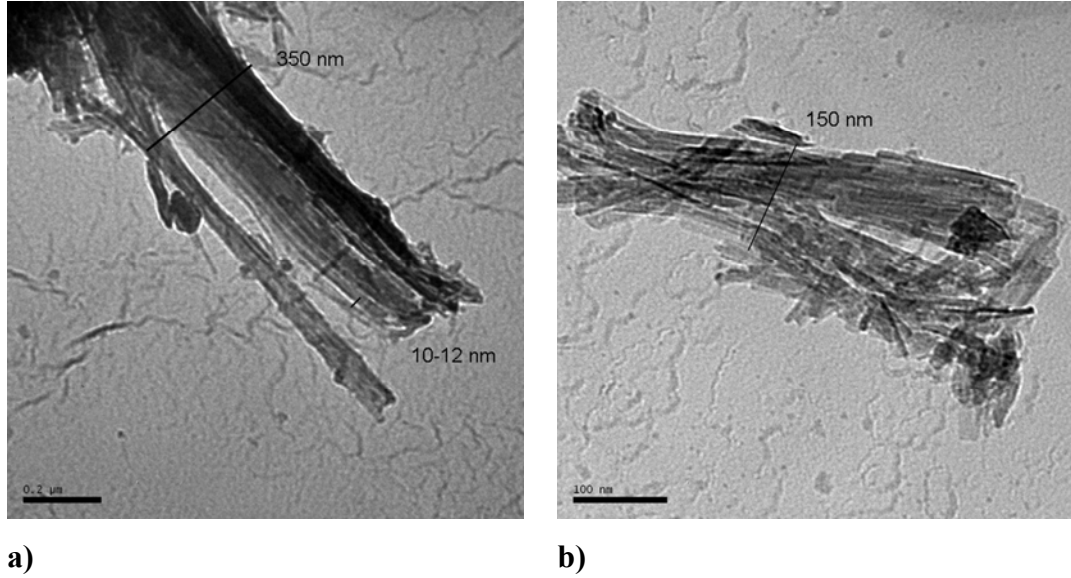


Şekil 3.101 Kaolinit-PaMA nanokompozitlerinin SEM mikrografiklerinden örnekler a) KaoNMF-PEMA, b) KaoNMF-PHEMA, c) KaoGA-PEMA, d) Kaoamin-PMMA, e) Kaoamin-PEMA, f) Kaoamin- PIBOMA g) Kaoamin-PBMA h) Kaoamin-PCHMA

3.4.4.4 TEM görüntüleri

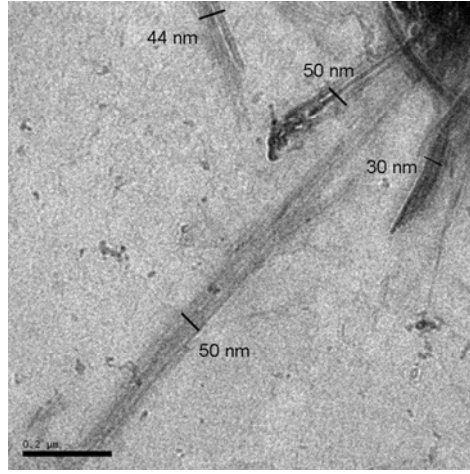
3.4.4.4.1 Sepiyolit-PaMA nanokompozitleri

Sepiyolit ve modifiye sepiyolit örnekleri için elde edilen TEM mikrografikleri Şekil 3.102’de gösterilmiştir. Şekil 3.102 incelendiğinde, sepiyolit lifli morfolojide olduğu doğrulanmakta, bir tane lifin yarıçapının yaklaşık 10 nm civarında olduğu ve sepiyolitteki lif demeti çaplarının modifikasyon sonucu azaldığı görülmektedir.

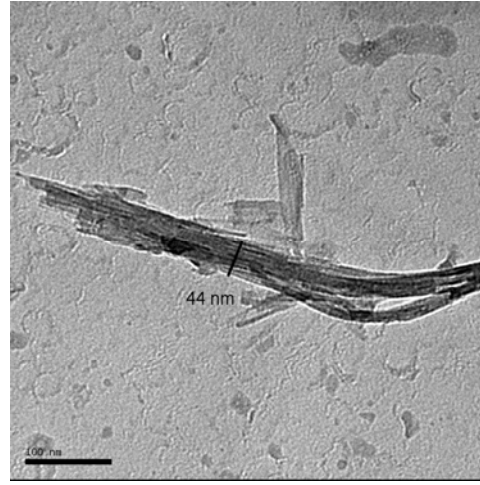


Şekil 3.102 a) Sepiyolit ve b) modifiye sepiyolit için elde edilen TEM mikrografikleri

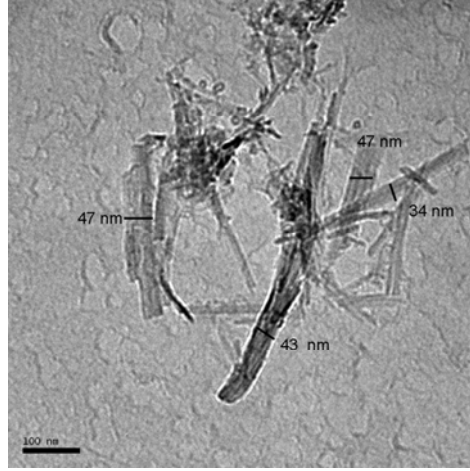
Şekil 3.103’te sepiyolit/modifiye sepiyolit (%2.5) ile çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile elde edilen bazı PaMA nanokompozitleri için elde edilen TEM mikrografiklerinden örnekler sunulmuştur. Şekil 3.103 incelendiğinde, sepiyolit/modifiye sepiyolit lif demetlerinin polimerler içerisinde nanometre boyutunda dağıldığı görülmekte, bu da nanokompozit oluşumunu doğrulamaktadır. Ayrıca Şekil 3.102 ile Şekil 3.103 karşılaştırıldığında, nanokompozitlerde sepiyolit liflerinin yığılma kesrinin nanometre düzeyine azaldığı görülmektedir.



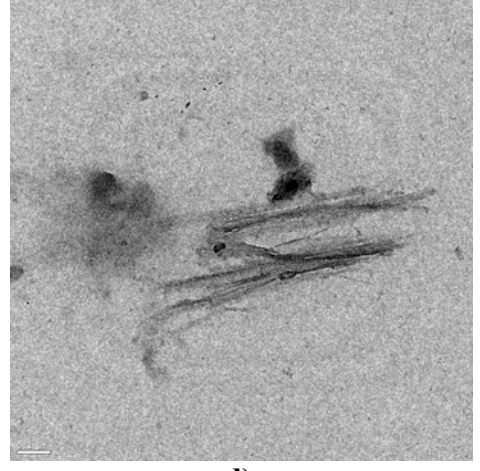
a)



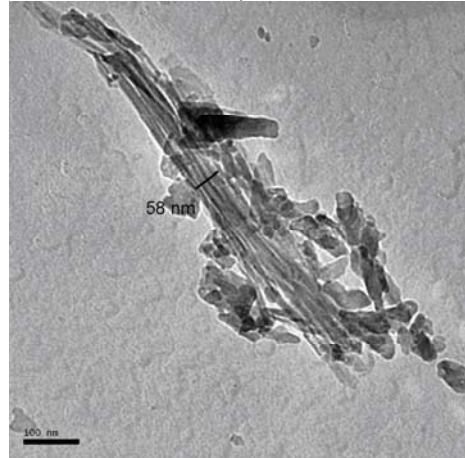
b)



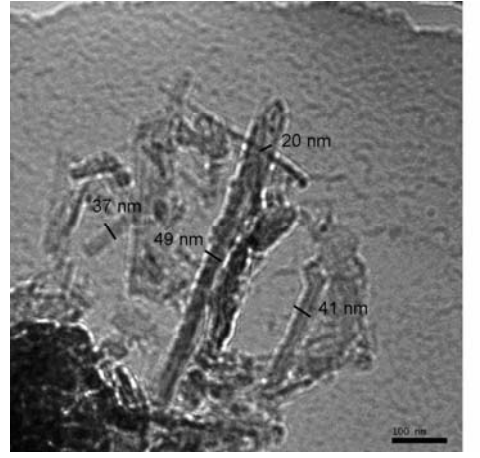
c)



d)



e)

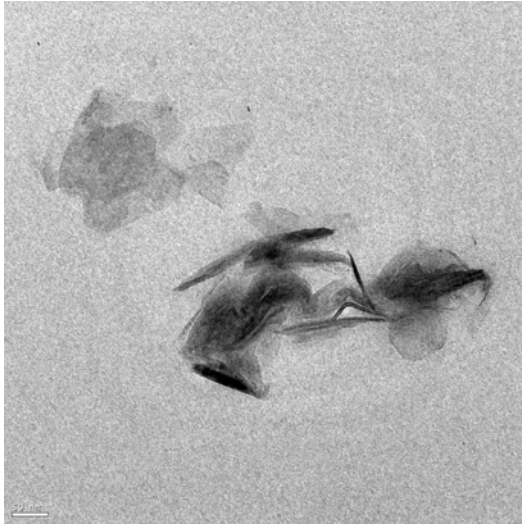


f)

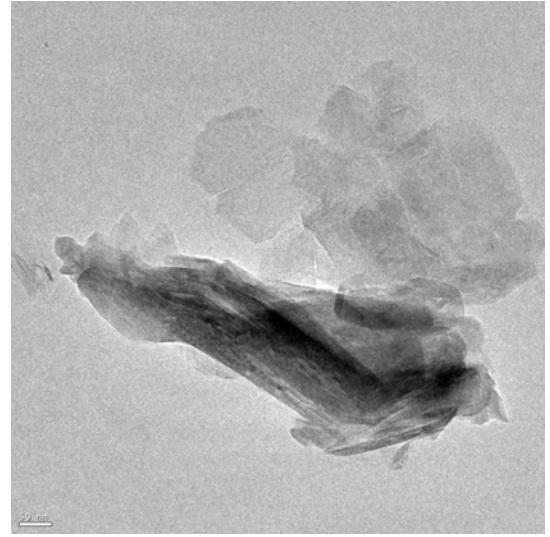
Şekil 3.103 Sep-PaMA nanokompozitleri için TEM mikrografikleri a) SepPHEMA b) ModsepPHEMA c) SepPEMA d) SepPCHMA e) SepPIBOMA f) SepPBzMA

3.4.4.2 Kaolinit-PaMA nanokompozitleri

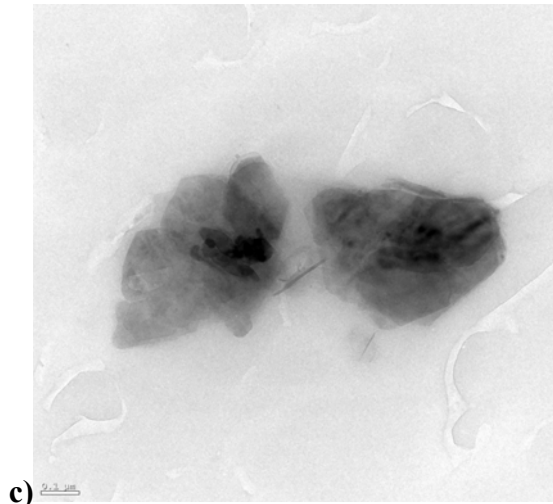
Kaolinit ara bileşikleriyle elde edilen bazı PaMA nanokompozitleri için elde edilen TEM mikrografiklerinden örnekler Şekil 3.104'te gösterilmiştir. Şekil 3.104 incelendiğinde, Kaolinit-PaMA nanokompozitlerinde kaolinit tabakalarının ya tek tek ya da birkaç tabakanın üst üste yığılmasıyla polimerler içerisinde dağıldığı görülmektedir. Bu da nanokompozit oluşumunu doğrulamakta ve elde edilen nanokompozitlerin genelde karışık morfolojiye (aralanmış ve dağılmış) sahip olduğunu göstermektedir.



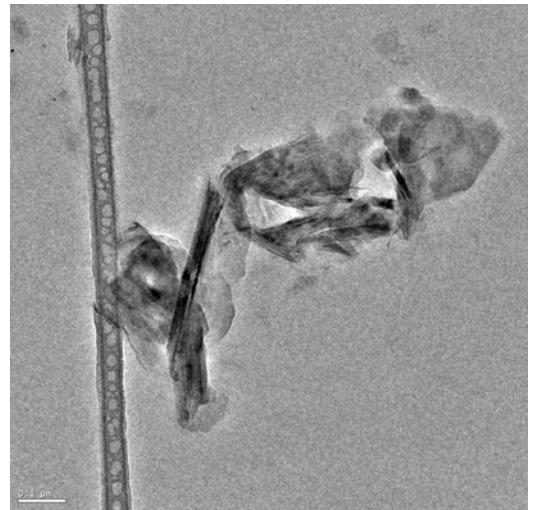
a)



b)

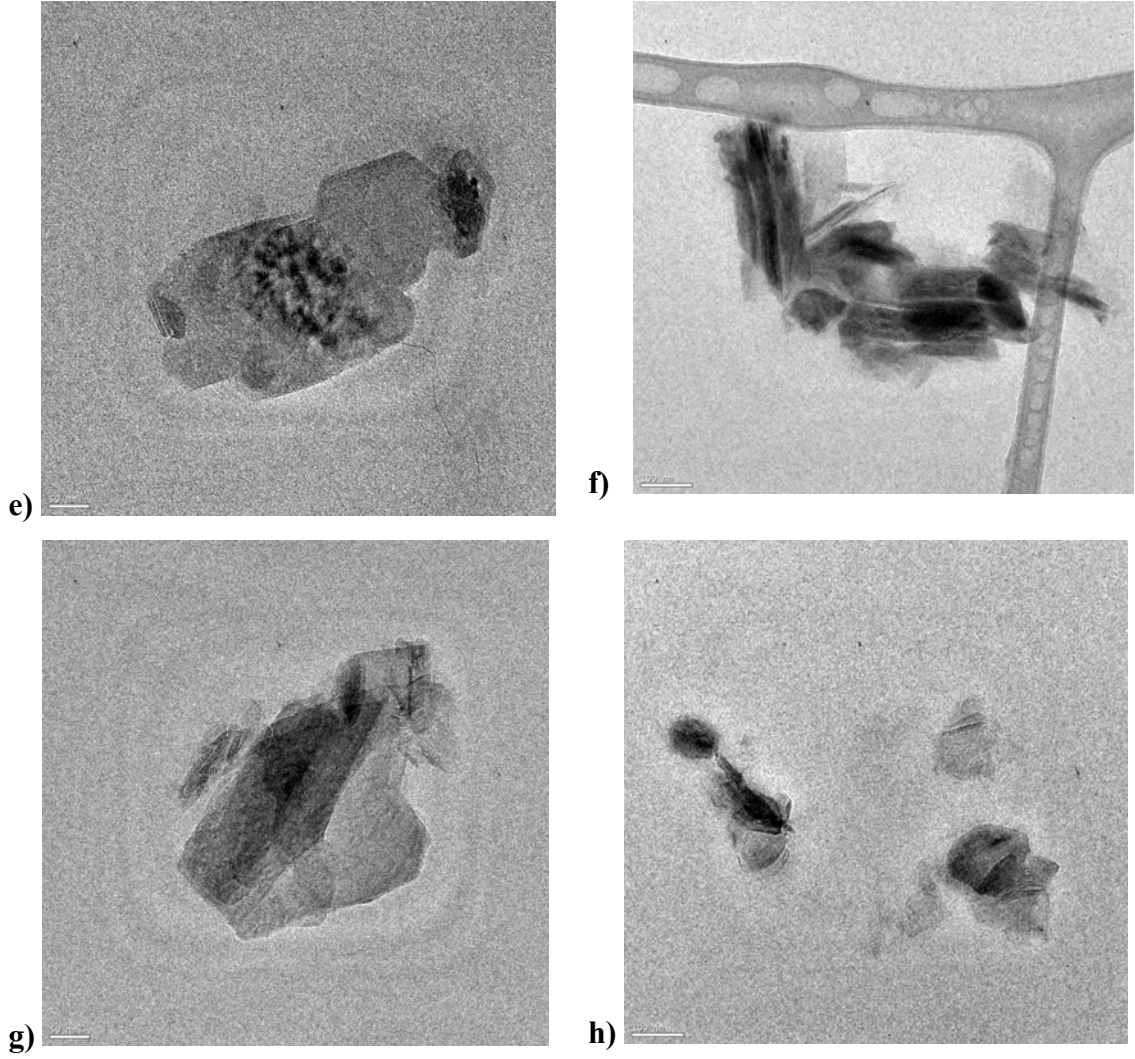


c)



d)

Şekil 3.104'ün devamı



Şekil 3.104 Kaolinit-PaMA nanokompozitleri için elde edilen TEM mikrografikleri Kaoamin-PEMA (a-b), Kaoamin PHEMA (c), Kaoamin-PBMA (d-e), Kaoamin-PCHMA (f), Kaoamin-PIBOMA (g, h)

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

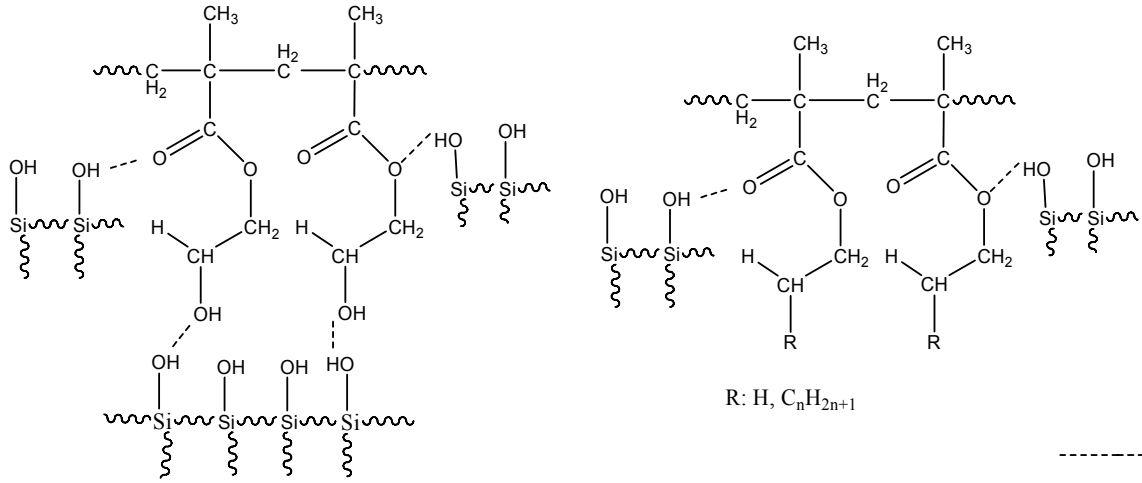
4.1 Killerin modifikasyonu

Sepiyolitın 3-APTS ile modifiye olduğu Şekil 3.1'deki FTIR spektrumu ve Şekil 3.3'teki XRD deseni sonuçları ile doğrulanmış, sepiyolit yüzeyindeki OH grupları ile silan moleküllerinin reaksiyona girdiği görülmüştür.

Kaolinit modifikasyonu ile ilgili olarak Şekil 3.4-3.9'da verilen FTIR spektumları ve Şekil 3.10-3.15'te verilen XRD desenleri incelendiğinde, NMF, DMSO ve oktadesil amin moleküllerinin kaolinit tabakaları arasına büyük oranda girerek tabakalar arası uzaklığı arttırdığı ve tabakalar arasında kille yeni hidrojen bağları oluşturduğu, GA ve 3-TMPM molekülleri için ise interkalasyonun yanında diğer ara bileşiklere göre daha çok kaolinit yüzeyi ile etkileşmenin adsorpsiyon şeklinde meydana geldiği belirlenmiştir.

4.2 Sepiyolit-PaMA türevi nanokompozitleri

Şekil 3.16-3.22'de sepiyolit-PaMA nanokompozitleri için verilen FTIR spektrumlarına göre, nanokompozitlerde sepiyolit/modifiye sepiyolit ile polimerler arasında daha çok C=O ve C-O grupları aracılığıyla etkileşim meydana geldiği görülmüş ve sepiyolit için meydana gelen olası etkileşimler Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Bu gruplara ait piklerdeki kaymayı, dolayısıyla etkileşimleri dolgu maddesi türü, kil yüzdesi ve çözücü ortamının etkilediği görülmüştür.



Şekil 4.1 Sepiyolit ile PaMA'lar arasındaki etkileşimler

Şekil 3.30-3.36'da sepiyolit-PaMA nanokompozitleri için verilen XRD desenlerine göre, sepiyolit'in 110 düzlemine ait pik'in kaybolması nedeniyle, hazırlanan nanokompozit örneklerinde sepiyolit liflerinin yığınlaşma kesrinin azaldığı ve % 5 kil içeren örneklerin bazılarında sepiyolit liflerinin aglomere olduğu görülmüştür. Çözücü farkının PMMA, PIBOMA, ModsepPEMA ve ModsepPHEMA nanokompozitlerinin XRD desenlerinde farklılık oluşturmazken, diğer nanokompozitlerde oluşturduğu görülmüştür. %5 oranında sepiyolit'in PEMA'da THF, PHEMA'da etanol ortamında daha iyi dağıldığı görülmüştür. Sepiyolit/modifiye sepiyolit, DKM ortamında PBMA, PCHMA ve PBzMA polimerlerinin XRD desenlerinde 6 ile 10° arasında gözlenen piki yani bu dereceye karşılık gelen polimer düzlemleri arasındaki uzaklığı etkilerken, THF ortamında değiştirmemiştir.

Şekil 3.44-3.65'de sepiyolit-PaMA nanokompozitleri için elde edilen TG verileri incelendiğinde, sepiyolit/modifiye sepiyolit'in PMMA dışında diğer polimerlerin termal kararlılığında genellikle artış meydana getirdiği görülmüştür. Bu sonucun iki nedeni olabilir: 1. Sepiyolit montmorillonit-polimer nanokompozitlerinde [14] görüldüğü gibi bozunma esnasında oluşan uçucu ürünlere karşı kütle taşınma bariyeri (mass transport barrier) ve iyi bir izolatör olarak davranabilir. Bu etki sepiyolit montmorillonit gibi

tabakalı değil lifli morfolojide olduğu için sepiyolit nanokompozitleri için çok önemli olmayabilir. ü. Sepiyolit polimer zincirlerinin hareketini sınırlayan bir çapraz bağlayıcı olarak davranabilir [35]. Ayrıca killerin malzeme içerisinde oksijenin difüzyonunu geciktirdiği belirtilmektedir [126]. Tablo 3.3, 3.4 ve 3.7'deki veriler incelendiğinde, SepPBzMA, ModsepPEMA ve PHEMA nanokompozitlerinde dolgu maddesi yüzdesi arttıkça termal kararlılıkların arttığı gözlenirken ve diğer örneklerde kil yüzdesi ile termal kararlılık arasında düzenli bir ilişki olmadığı görülmüştür. Poliüretanın sepiyolit ile hazırlanan nanokompozitlerinde de kil yüzdesi ile termal kararlılığın doğru orantılı bir şekilde artmadığı görülmüş, % 1, % 3 ve % 5 içeren örneklerden % 3'lük örneğin termal kararlılığının en yüksek olduğu belirtilmiştir [36]. Tüm örnekler dikkate alındığında sepiyolit'in 3-APTS ile modifikasyonunun nanokompozit örneklerinin termal kararlılığında önemli ölçüde bir farklılık oluşturmadığı görülmüştür. PCL'nin 3-APTS ile modifiye edilmiş sepiyolit ile hazırlanan nanokompozitleri için de, sepiyolit ve modifiye sepiyolit nanokompozitlerinin termal özellikleri arasında anlamlı bir farklılık bulunamamıştır [25].

Çözücü farklılığının nanokompozitlerin termal kararlılığında PMMA dışında anlamlı bir farklılık oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Sepiyolit içeren PMMA, PCHMA ve PIBOMA nanokompozitlerinin çoğunda ve ModsepPEMA(THF), PHEMA(THF:EtOH) nanokompozitleri için T₅ sıcaklıklarında azalma meydana geldiği görülmüştür. Benzer durum poliamid-paligorskit nanokompozitlerinde de görülmüş, fakat nedeni üzerine açıklama yapılmamıştır [52]. THF'nin diğer çözücülere oranla tüm nanokompozitlerde daha fazla hapsediği görülmüş ve bu nedenle de depolimerizasyon için gerekli radikal oluşumunu kolaylaştırarak ilk bozunma sıcaklıklarında azalma meydana getirebileceği düşünülmüştür. Bunun yanında THF ortamında sepiyolit/modifiye sepiyolit ile hazırlanan PEMA, PBMA, PCHMA ve PIBOMA nanokompozitlerinin termal kararlılıklarının DKM ve DEE:EtOH (PEMA için) ortamlarına oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, THF'nin ortaklaşmamış elektron çiftine sahip oksijeni sayesinde kille, alkil grupları sayesinde polimerlerle etkileşerek, kilin polimer içinde dağılımını daha iyi sağlaması olabilir. Çünkü kilin polimer içindeki dağılımı termal özellikleri etkilemektedir [36]. Bunun

yanında PHEMA'nın etanolde, PBzMA'nın aseton ortamında hazırlanan nanokompozitlerin termal kararlılıklarının sırayla THF:EtOH karışımı ve THF ortamlarında hazırlananlardan daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeni PHEMA'nın diğer polimerlere oranla daha polar olması ve bu nedenle de etanol içerisinde daha iyi dağılması, PBzMA için ise benzen yapısında bulunan elektronlarla THF molekülleri arasında daha fazla itmenin meydana gelmesi olabilir.

Sepiyolit-PaMA nanokompozitleri için verilen elde edilen DTG eğrileri incelendiğinde, sepiyolit/modifiye sepiyolit için PEMA için DEE:EtOH ve THF, PHEMA için THF:EtOH karışımı ve EtOH, PBMA için sadece THF, PIBOMA için THF ve DKM, PCHMA için THF ve DKM ortamlarında polimerlerin bozunma mekanizmalarında değişiklikler meydana getirdiği ve farklı çözücü ortamlarının PEMA, PBMA, SepPBzMA ve PIBOMA nanokompozitlerinin bozunma mekanizmalarındaki değişiklikleri etkilediği görülmüştür. Bu sonuçlar, çözücü ve dolgu maddesi türünün nanokompozitlerin bozunma mekanizması üzerinde etkili olabileceğini göstermiştir. Ayrıca Şekil 3.66-3.68'de ısıtılmış polimer ve nanokompozitlerinin FTIR spektrumları ve nanokompozitlerin DTG eğrileri incelendiğinde, sepiyolit/modifiye sepiyolit, polialkil metakrilatların bozunmasında, radikal oluşumu, polimetakrilik asit/polimetakrilik anhidrit yapıların oluşumu ve parçalanması süreçlerini etkilediği sonucuna varılmıştır.

Şekil 3.83-3.89'da sepiyolit-PaMA nanokompozitleri için verilen DSC termogramları incelendiğinde, sepiyolit/modifiye sepiyolit için THF ortamında PMMA, PBMA, PCHMA ve PBzMA, etanol ortamında PHEMA ve DEE:EtOH ortamında PEMA'nın camı geçiş sıcaklığını arttırdığı ve polimer zincirlerini hareketlerini kısıtlayabildiği görülmüştür. Aseton ve DKM ortamlarında ise sepiyolit/modifiye sepiyolit için PMMA, PCHMA, PBzMA'nın camı geçiş sıcaklığını azalttığı ve plastikleştirici olarak davrandığı görülmüştür. Literatürde PMMA-MMT nanokompozitlerinde de Tg sıcaklıklarında 10-12⁰C'ye kadar düşmenin görüldüğü çalışmalar bulunmaktadır [82]. Ayrıca sepiyolit için DKM ortamında PBMA'nın Tg sıcaklığını azaltırken, modifiye sepiyolit için arttırdığı ve sepiyolit için modifikasyonunun

camsı geçiş sıcaklıklarında bunun dışında anlamlı bir farklılık meydana getirmediği görülmüştür. THF ortamında hazırlanan PEMA, PCHMA, PIBOMA ve PBzMA nanokompozitlerinde ise Tg'nin bulunmadığı görülmüş, bu da THF ortamında bu polimerlerin zincir hareketlerinin sepiyolit/modifiye sepiyolit tarafından ciddi bir şekilde kısıtlandığını göstermektedir. PMMA-silika nanokompozitlerinde [91] de camsı geçiş sıcaklığının bulunmadığı görülmüş ve bu durumun polimer ve dolgu maddesi arasında oluşabilecek çarpaz bağlanmadan kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Tüm örnekler dikkate alındığında, nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklıklarında kil yüzdesi ile orantılı olarak bir artış meydana gelmediği görülmüştür. Epoksi ile hazırlanan sepiyolit nanokompozitlerinde de kil yüzdesinin camsı geçiş sıcaklığı üzerine etkisinin olmadığı belirtilmiştir [41].

Tablo 2.4'de özetlenen çözücü ortamlarında elde edilen SepPEMA ve SepPHEMA nanokompozitlerinin Şekil 3.31 ve 3.32'de verilen XRD desenlerinin, bu nanokompozitler için elde edilen TG sonuçlarını (Tablo 3.3 ve Tablo 3.4) desteklediği görülmüştür. DEE:EtOH karışımında elde edilen SepPEMA%5 nanokompozitinin XRD deseninde sepiyolite ait pik gözlenirken, THF ortamında gözlenmemesi, SepPEMA(THF)'nin termal kararlılığının daha yüksek olmasını açıklamaktadır. Yine THF:EtOH karışımında elde edilen SepPHEMA%5 nanokompozitinin XRD deseninde sepiyolite ait pik gözlenirken, etanol ortamında gözlenmemesi, SepPHEMA(EtOH)'nin termal kararlılığının daha yüksek olmasını açıklamaktadır.

Şekil 3.98 ve 3.99'da sepiyolit-PaMA nanokompozitleri için verilen SEM mikrografiklerinde, nanokompozit sisteminde kile oranla tane boyutunda azalma olduğu, sepiyolit lif demetlerinin z eksenine dik ya da yatay bir şekilde polimerler içerisinde dağıldığı görülmüştür. Şekil 3.103'de verilen TEM mikrografiklerinde ise liflerin yığılma kesrinin azaldığı ve matrikste lif demetlerinin nanometre boyutunda dağıldığı ve bu sonuçların XRD desenlerinden elde edilenlerle uyum içinde olduğu görülmüştür.

4.3 Kaolinit-PaMA türevi nanokompozitleri

Şekil 3.23-3.29’da kaolinit-PaMA nanokompozitleri için verilen FTIR spektrumlarına göre, nanokompozitlerde kaolinit ara bileşikleriyle ile polimerler arasında, sepiyolitte olduğu gibi, daha çok C=O ve C-O grupları aracılığıyla etkileşimin meydana geldiği görülmüştür. Nanokompozitlerin çoğunun yapısında 3600 ile 3800 cm^{-1} ve 1500 ile 1550 cm^{-1} aralıklarında yeni piklerin oluştuğu görülmüştür. İlk aralıktaki değişimler, Kaoamin-PMMA nanokompozitlerinde de [29] görüldüğü gibi, nanokompozitlerde ara bileşiklerin ve/veya modifiye edici maddelerin polimer içerisinde gömülü olarak kaldığını göstermektedir. İkinci aralıktaki değişimler ise nanokompozitlerde çözücülerin hapsoldüğünü düşündürmektedir. Ayrıca C=O ve C-O gruplarına ait piklerdeki kaymayı, dolayısıyla etkileşimleri dolgu maddesi türü ve çözücü ortamının etkilediği görülmüştür.

Şekil 3.37-3.43’te kaolinit-PaMA nanokompozitleri için verilen XRD desenlerinde, nanokompozitlerin yapısında çoğunlukla kaolinit ara bileşiklerine ait piklerin bulunmadığı, bunun göstergesi olarak tabakalar arasındaki modifiye edici moleküllerle polimer zincirlerinin yer değiştirdiği ve kaolinitin tabakalar halinde polimer içerisinde dağıldığı ve çözücü farkının sadece KaoDMSOPMMA, KaoaminPHEMA, KaoNMFPBMA, KaoaminPBMA, KaoaminPBzMA nanokompozitlerinin XRD desenlerinde anlamlı bir farklılık oluşturduğu görülmüştür. Nanokompozitlerin XRD desenlerinde ilginç olan nokta, adsorpsiyon/ interkalasyon oranının yüksek olduğu yani adsorpsiyon oranının daha fazla olduğu KaoGA ve Kaosilan ara bileşiklerini içeren nanokompozitlerin XRD desenlerinde de ara bileşiklere ait piklerin görülmemesi ve dolayısıyla polimerler içerisinde kaolinitin tabakalar halinde dağıldığının gözlenmesidir. Bu sonuç, kaolinit nanokompozitlerinin eldesinde % 100 interkalasyona uğramış ara bileşiklerin elde edilmesinin gerekliliğini ortadan kaldırmaktadır.

Şekil 3.69-3.82’de kaolinit-PaMA nanokompozitleri için elde edilen TG verileri incelendiğinde, kaolinit ara bileşiklerinin PMMA dışında diğer polimerlerin termal kararlılığında artış meydana getirdiği ve bu artışın genelde sepiyolit/modifiye

sepiyolitten daha yüksek olduğu görülmüştür. Kaolinit yapı olarak montmorillonite benzediği için, montmorillonit-polimer nanokompozitlerinde [14] olduğu gibi kaolinit bozunma esnasında oluşan uçucu ürünlere karşı kütle taşıma bariyeri ve iyi bir izolatör olarak davranarak termal kararlılığı arttırabilir [14]. PMMA için elde edilen sonuç ise literatürde var olan Kaolinit-PMMA nanokompozitlerinin [29] termal kararlılığı için elde edilenlerle uyumaktadır. Bu çalışmada da termal kararlılıkta dikkate değer bir artış görülmemiş, aynı zamanda 200-300°C arasında polimere oranla daha fazla kütle kaybının olduğu görülmüştür. Kaolinit ara bileşikleri ve çözücü farklarının PMMA dışında polialkil metakrilat türevi polimerlerin termal kararlılığında önemli artışlar ve farklılıklar oluşturduğu görülmüştür. Termal kararlılıkta en yüksek artışın THF ortamında/karışımında Kaoamin ara bileşiği ile edilen nanokompozitlerde olduğu görülmüştür. Bunun nedeni Kaoamin ara bileşiğinde tabakalar arasındaki uzaklığın diğer ara bileşiklere oranla daha fazla olması ve THF'nin de bu ara bileşiğin polimer içerisinde iyi bir şekilde dağılmasını sağlaması olabilir. Kaoamin ara bileşiğinden sonra, PEMA için KaoGA(THF); PBMA, PCHMA, PIBOMA için KaoNMF(THF); PHEMA için KaoNMF(EtOH) ara bileşikleriyle elde edilen nanokompozitler gelmektedir. Termal kararlılıkta en az artışın PEMA için KaoNMF (DEE:EtOH); PHEMA için Kaosilan(EtOH); PBMA, PCHMA ve PIBOMA için KaoNMF (DKM); PBzMA için Kaosilan(THF) ara bileşikleriyle elde edilen nanokompozitlerde meydana geldiği görülmüştür. KaoNMF ara bileşiğinin polialkil metakrilat türevi polimerlerde THF ortamında daha iyi dağıldığı görülmüştür.

Kaolinit içeren PMMA, PHEMA, PCHMA ve PIBOMA nanokompozitlerinin çoğu için T_5 değerlerinde azalma meydana geldiği görülmüştür. Eritme yöntemi ile hazırlanan kaolinit-PBA nanokompozitlerinde de 30 ile 200°C aralığında polimerde bulunmayan kütle kaybının meydana geldiği belirtilmiş, nedeni olarak ise DMSO ya da GA gibi küçük moleküllerin kil yüzeyi ve ara yüzeyine adsorplanması gösterilmiştir [58] Yine polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan PVA-kaolinit nanokompozitlerinde ilk kütle kaybının kil yüzdesinden bağımsız olduğu ve bu kaybın adsorplanan nemden veya sistemde hapsolmuş çözücünden kaynaklanabileceği belirtilmiştir [55]. PaMA nanokompozitlerini hazırlamada çözelti yöntemini kullandığımız düşünülürse, ilk

sıcaklıklarda polimerlerde bulunmayan kütle kayıpları kil yüzeyine ya da ara yüzeyine adsorplanmış modifiye edici madde ya da çözücünden de kaynaklanabilir.

Kaolinit-PaMA nanokompozitleri için verilen DTG eğrileri incelendiğinde, kaolinit ara bileşiklerinin PEMA, PHEMA, PBMA, PCHMA, PIBOMA polimerlerinin bozunma mekanizmalarında değişiklikler meydana getirdiği gözlenmiştir. Bu değişiklikler sepiyolit nanokompozitleri için elde edilenlerle karşılaştırıldığında, genelde bazı PEMA, PHEMA, PBMA, PCHMA ve PIBOMA nanokompozitleri için benzer olduğu görülmektedir. Ayrıca farklı çözücü ortamlarının KaoGAPEMA, KaoNMF ara bileşiklerinin PBMA ve PCHMA, Kaoamin ara bileşiklerinin PBMA, PIBOMA, PBzMA, PEMA ve PCHMA nanokompozitlerinin bozunma mekanizmalarındaki değişiklikleri etkilediği görülmüştür. Bu sonuçlar, çözücü ve dolgu maddesi türünün nanokompozitlerin bozunma mekanizması üzerinde etkili olabileceğini göstermiştir.

Şekil 3.81 ve Tablo 3.15 incelendiğinde diğer polimerlerden farklı olarak kaolinit-PBzMA nanokompozitlerinde genelde T₅, T₁₀ ve T₃₀ sıcaklıklarında artış meydana geldiği, sadece Kaoamin(THF) ara bileşiği için T₅₀'de artış olduğu görülmüştür. Bu da Kaoamin ara bileşiğinin PBzMA'nın bozunmasında polimer ana zincirinde tekrarlanan birimdeki rastgele zincir parçalanmalarıyla radikal oluşumunu zorlaştırdığını göstermektedir.

Şekil 3.90-3.96'da kaolinit-PaMA nanokompozitleri için verilen DSC termogramları incelendiğinde, aseton ortamında KaoNMF, KaoDMSO ve KaoGA ara bileşiklerinin PMMA'nın; DEE:EtOH ortamında KaoDMSO ve THF ortamında Kaoamin ara bileşiğinin PEMA'nın; tüm kaolinit ara bileşiklerinin PHEMA'nın; DKM ortamında KaoGA ve Kaoamin arabileşiklerinin PCHMA'nın; Kaoamin(DKM) dışındaki kaolinit ara bileşiklerinin çoğunun PIBOMA ve PBzMA'nın camsı geçiş sıcaklıklarını azalttığı, diğer çözücü ortamlarında kaolinit ara bileşiklerinin bu polimerlerin T_g sıcaklıklarını arttırdığı görülmüştür. Camsı geçiş sıcaklıklarında en yüksek artışın KaoaminPMMA(DKM), KaoGAPEMA(DEE:EtOH), KaoNMFPBMA(DKM), KaoDMSOPCHMA(THF), KaoaminPIBOMA(DKM) ve

KaoGAPBzMA(DKM) nanokompozitlerinde olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, kil modifikasyonun ve çözücü ortamının PaMA-kaolinit nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığını etkilediğini göstermektedir. Eritme yöntemi ile EvOH-kaolinit nanokompozitleri hazırlanmasında da Kao-DMSO ve Kao-amin ara bileşiklerinden yararlanılmış ve Kaoamin ara bileşiği için camsı geçiş sıcaklığında daha fazla artış meydana geldiği görülmüştür [65]. Literatürde ayrıca kaolinitin PVA, PMMA polimerlerinin camsı geçiş sıcaklığında da artış meydana getirdiği [55, 91] ve PMMA ve MMT ile hazırlanan nanokompozitlerde genel olarak erime ortamında hazırlanan ürünlerde termal kararlılığın, çözelti ortamında hazırlananlarda camsı geçiş sıcaklığının arttığı belirtilmiştir [72].

Yukarıda özetlenen TG ve DSC ölçümlerinden elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, THF ortamında Kaoamin ara bileşikleriyle elde edilen PEMA, PBMA, PCHMA, PIBOMA, PBzMA nanokompozitlerinin, diğer kaolinit ara bileşiklerinin nanokompozitlerine oranla genelde en yüksek termal kararlılığa sahipken, camsı geçiş sıcaklıklarının polimere oranla düşük olduğu görülmüştür.

Tablo 2.4’de özetlenen çözücü ortamlarında elde edilen KaoaminPHEMA, KaoNMFPBMA ve KaoaminPBMA nanokompozitlerinin Şekil 3.39 ve 3.40’da verilen XRD desenlerinin, bu nanokompozitler için elde edilen TG sonuçlarını (Tablo 3.11 ve Tablo 3.12) desteklediği görülmüştür. KaoNMFPBMA(DKM), KaoaminPBMA(DKM) ve KaoaminPHEMA(EtOH)’nın XRD desenlerinde az da olsa kile ait piklerin varlığı, bu nanokompozitlerin termal kararlılığın THF ortamına oranla daha düşük olmasının nedenini açıklamaktadır.

Şekil 3.101’de kaolinit nanokompozitleri için verilen SEM mikrografiklerinde, tek ya da daha çok katlı kaolinit tabakalarının polimerde dağıldığı gözlenmiştir. Kaolinit-PMMA nanokompozitleriyle Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada kil parçacık boyutunun 1 nm’den 1000 nm’ye değişerek PMMA içerisinde dağıldığı belirtilmiştir [59]. Şekil 3.104’te kaolinit nanokompozitleri için verilen TEM mikrografiklerinde, kaolinit-PaMA nanokompozitlerinde kaolinit tabakalarının ya tek

tek ya da birkaç tabakanın üst üste yığılmasıyla polimerler içerisinde dağıldığı görülmektedir. Bu da nanokompozit oluşumunu doğrulamakta ve elde edilen nanokompozitlerin genelde karışık morfolojiye (aralanmış ve dağılmış) sahip olduğunu göstermektedir.

4.4 Kil morfolojilerindeki farklılığın nanokompozitlerin özelliklerine etkisi

Nanokompozitlerin özelliklerindeki iyileşmenin dolgu maddesi boyutu, türü, yüzey özellikleri, polimerde dağılma derecesine bağlı olduğu belirtilmektedir [110]. Literatürde kil morfolojilerinin nanokompozit özelliklerine etkisinin incelendiği çalışmalar son birkaç yılda önem kazanmıştır. Eritme yöntemi ile hazırlanan poli(m-ksilen apidamid)'in kaolinit ve montmorillonit nanokompozitlerinin özellikleri karşılaştırıldığında, TEM sonuçlarına göre kaolinitin polimerde montmorillonite oranla daha zor dağıldığı, buna rağmen nanokompozitlerin karbondioksit geçirgenlikleri ve camsı geçiş sıcaklıklarının benzer olduğu ve kaolinit nanokompozitlerinin sadece kristallik derecelerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur [63]. Xie ve arkadaşları, Naylon-6 ile tabakalı ve lifli yapıda olan sepiyolitlerin nanokompozitlerini eritme yöntemi ile hazırlamış ve kristal yapı, nanokompozit morfolojisi ve termomekanik özellikler bakımından elde ettikleri sonuçları montmorillonit nanokompozitleri ile karşılaştırmışlardır. Her iki morfolojideki sepiyolitinin Naylon-6'nın erime noktasını arttırdığı ve kristallik derecesini montmorillonite göre daha fazla değiştirdiği, tabakalı ve lifli sepiyolit nanokompozitleri arasında çok fazla farklılık oluşmadığı ve sepiyolit içeren nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin daha iyi olduğu belirtilmiştir. Uzama elastikliğinde (Young modülüsü) sepiyolit-Naylon-6 nanokompozitleri için daha iyi sonuç elde edilmesinin nedeni olarak sepiyolit yapısındaki Si-OH ile Naylon-6 arasında meydana gelen kuvvetli etkileşimler gösterilmiştir. Ayrıca sepiyolitinin tüm dış yüzeyinin Si-OH grubu ile kaplıyken, montmorillonitte Si-O kırık bağları nedeniyle sadece kenarlarda Si-OH gruplarının bulunduğu belirtilmiştir [47]. Sepiyolit ve montmorillonitin epoksi nanokompozitlerinin mekanik özellikleri karşılaştırıldığında, sepiyolit nanokompozitlerinde MMT'ye oranla daha fazla artış meydana geldiği gözlenmiştir. Sepiyolit lifleri ile mekanik özelliklere sağlanan katkının, parçacık

boyutundan çok polimer-dolgu maddesi etkileşimine bağlı olduğu belirtilmiştir [44]. Fukushima ve arkadaşları PLA ve PCL'ye dayanan sepiyolit ve montmorillonit nanokompozitlerini eritme yöntemi ile hazırlamış ve termomekanik özelliklerini karşılaştırmıştır. Sepiyolit varlığında PLA'nın camsı geçiş ve termal kararlılığında daha fazla artış olduğu ve montmorillonitin katalitik etki göstermiş olduğu belirtilmiştir [48]. Epoksi reçinenin sepiyolit ve montmorillonitle hazırlanan nanokompozitlerin termal kararlılıklarında anlamlı bir farklılık gözlenmediği belirtilmiştir [42]. Garcia ve arkadaşları, üç farklı dolgu maddesinin (silika, sepiyolit, montmorillonit) varlığında PEMA'nın termal özelliklerini karşılaştırmışlardır. Termooksidasyon için elde edilen verilerde MMT ve sepiyolit için 100°C artış gözlemlendiği, kil farklılığı için anlamlı bir farkın bulunmadığı ve her iki kilin de bozunmuş yüzey üzerinde silikat tabakası oluşturduğu belirtilmiştir [127]. Yukarıda sonuçları verilen çalışmalarda morfoloji karşılaştırmasının daha çok eritme yöntemi ile hazırlanan nanokompozitler için yapıldığı ve çözelti yöntemi için böyle bir karşılaştırmanın literatürde bulunmadığı görülmüştür.

Sepiyolit ve kaolinit her ne kadar tetradhedral ve oktahedral tabakaların düzenlenmesiyle oluşan killer olsa da farklı morfolojilere sahiptirler. Şekil 1.1 ve Şekil 1.3'ten görüldüğü üzere sepiyolit lifli, kaolinit tabakalı morfolojiye sahiptir. Sepiyolit liflerinin yarıçapı, kaolinitin tabakalarının kalınlığı nanometre boyutundadır. Bu nedenle, Şekil 3.103 ve Şekil 3.104'te verilen TEM mikrografiklerinden görüldüğü gibi bu killerin PaMA polimerleriyle elde edilen nanokompozit morfolojilerinin farklı olduğu görülmektedir. Aynı çözücü ortamlarında aynı polimerlerle elde edilen nanokompozitler karşılaştırıldığında, kaolinit ara bileşiklerinin sepiyolite oranla daha fazla çözücü adsorpladığı, PMMA, PIBOMA ve PCHMA nanokompozitleri için TG verileri açısından çok anlamlı bir farklılık gözlenmezken PEMA, PHEMA ve PBMA'nın kaolinit nanokompozitlerinin ve PBzMA-sepiyolit nanokompozitlerinin termal kararlılıklarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, muhtemelen aşağıda belirtilen nedenlerin, polimer-çözücü-kil etkileşiminde oluşturduğu farklılıklardan kaynaklanmaktadır.

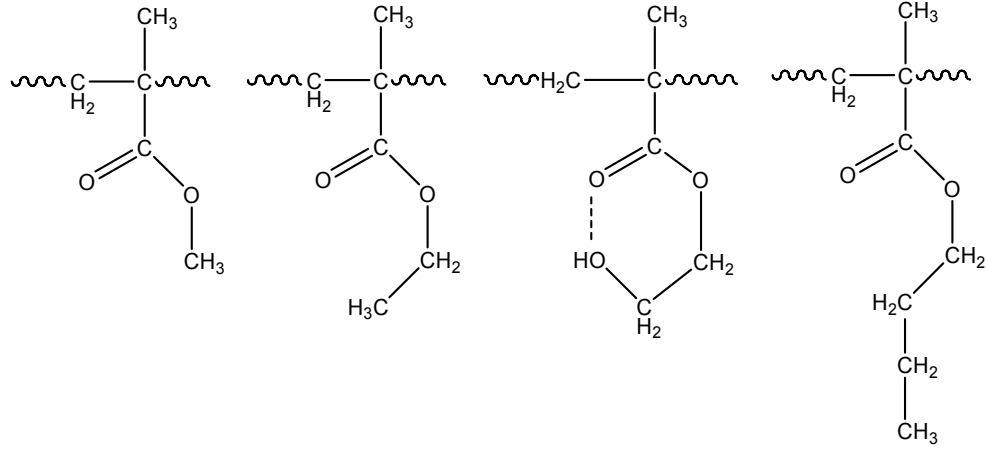
- Kaolinitin 80 nm kalınlığında ve 200 nm'den 2000 nm'ye değişen yüzeye sahip genellikle hegzagonal morfolojiye sahip plakalardan [20] oluşurken, sepiyolitinin 10-

5000 nm uzunluğunda, 10-30 nm genişlik ve 5-10 nm kalınlığına sahip liflerden oluşması [25] nedeniyle bu iki kil mineralinin uzunluk/genişlik oranları ve yüzey alanları farklıdır.

- Sepiyolitın dış yüzeyi, lif kenarları boyunca her 5Å'da bir bulunan Si-OH grupları ile kaplıken [128], kaolinit sadece kırık yüzeyler nedeniyle Si-OH gruplarına sahiptir.
- Sepiyolit yüzeyinde polimer ve daha küçük moleküllerin kile nüfus etmesini sağlayan farklı büyüklükte porlara sahiptir [51].

4.5 Poli(alkil metakrilat) türevi polimerlerin fonksiyonel gruplarındaki farklılıkların nanokompozitlerin termal özelliklerine etkisi

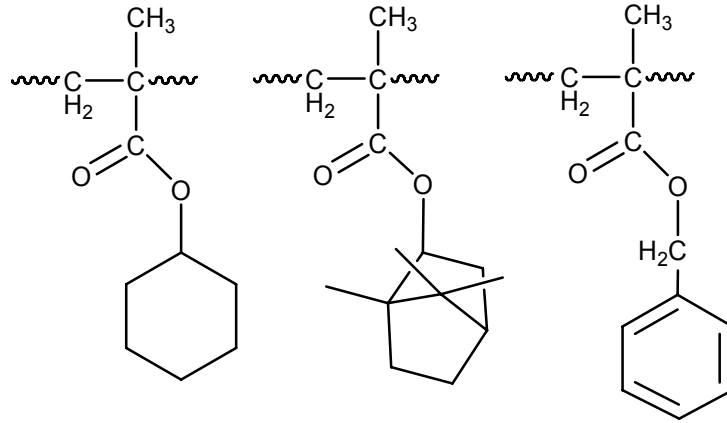
Çalışmada kullanılan düz zincirli PaMA'ların yapıları incelendiğinde, ester grubuna bağlı R gruplarının değiştiği, metilden bütile gidildikçe zincirin uzadığı Şekil 4.2'de görülmektedir. THF'nin yapısındaki hem oksijen hem de alkil grupları nedeniyle, çalışmada kullanılan killer ve PaMA'lar ile genelde diğer çözücülere oranla daha iyi etkileşebildiği görülmüştür. THF ortamında çeşitli dolgu maddeleriyle hazırlanan PaMA nanokompozitlerinin farklı termal özelliklere sahip olmasının nedenlerini polimerlerin yapısındaki R gruplarının değişimiyle açıklamak mümkündür. THF ortamında PMMA nanokompozitlerinin termal kararlılığında genelde azalma meydana geldiği ve böyle bir durumun PEMA ve PBMA nanokompozitlerinde olmadığı ve termal kararlılığının büyük oranda arttığı görülmüştür. Ayrıca PMMA nanokompozitlerinde daha fazla olmak üzere, PEMA nanokompozitlerinde de çözücü adsorplandığı ve sistemde hapsoldüğü görülürken, PBMA'da böyle bir durumun söz konusu olmadığı görülmüştür. Bu sonuçlar, R grubunun zincir uzunluğundaki artışın polimerlerle THF'nin etkileşimini engelleyecek bir sterik engel oluşturduğunu ve etkileşimdeki azalma nedeni ile de zincir uzunluğu artıkça çözücünün sistemde tutunamadığını göstermektedir. Ayrıca gerek sepiyolit gerek kaolinit nanokompozitlerinde PMMA'nın bu nedenle daha fazla çözücü hapsedmesi, radikal oluşumuna ve polimerde bozunmanın daha önce başlamasına neden olmakta ve bu da termal kararlılıktaki ilk azalmayı açıklamaktadır.



Şekil 4.2 Düz zincirli polialkil metakrilatların yapısı

PEMA ve PHEMA nanokompozitleri karşılaştırıldığında, PHEMA nanokompozitlerinin hem etanol hem THF:EtOH ortamlarında termal kararlılığının PEMA'ya oranla daha az arttığı görülmüştür. Bunun nedeni dolgu maddelerinin PHEMA'daki hidrojen bağlarını zayıflatmasına ek olarak, Şekil 4.2'de gösterilen PHEMA'nın yapısında, kararlılığının molekül içi hidrojen bağına bağlı olduğu altılı halka yapısının oluşması olabilir. Bu altılı halkanın oluşumu sepiyolit-polimer-çözücü etkileşimini zayıflatabilir ve polimerin bozunmasını büyük ölçüde etkileyebilir.

Çalışmada kullanılan halkalı PaMA'ların yapıları Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Şekil 4.3 incelendiğinde, üç polimer için de ester grubuna bağlı R grubunun temelde altılı halka içerdiği görülmektedir. Bu R grupları karşılaştırıldığında, gruplar arasında sikloheksil ve isobornil için London etkileşimleri mevcutken, benzil grubu için ayrıca pi-pi (π - π) etkileşimlerinin olduğu, isobornilin diğerlerine göre hacimsel olarak daha büyük olduğu ve üç grubunda oksijenle aralarındaki σ bağı nedeniyle dönme yeteneğine sahip olduğu görülmektedir. Tüm bunlar dikkate alındığında, PCHMA ile PIBOMA polimerlerini birbiri arasında karşılaştırmak daha uygun olacaktır.



Şekil 4.3 Halkalı polialkil metakrilatların yapısı

THF ve DKM ortamlarında aynı dolgu maddeleriyle hazırlanan PCHMA ve PIBOMA nanokompozitlerinin termal özellikleri karşılaştırıldığında, PIBOMA nanokompozitlerinin termal kararlılıklarında daha fazla artış meydana geldiği görülmektedir. IBOMA'nın hacimli olması nedeniyle daha fazla sterik etki oluşturarak polimer-kil etkileşimini azaltabileceği düşüncesi bu sonucu açıklayamamaktadır. Belki de neden, sikloheksil grubunun koltuk konformasyonuna sahip olması nedeni ile tekrarlanan birimlerin belli bir düzen içinde olmasının gerekliliği ve bunun da kilin polimerde dağılımını azaltmasıdır.

PBzMA nanokompozitleri için elde edilen sonuçlar diğer halkalı PaMA'ları ile karşılaştırıldığında, Kaoamin ara bileşiği dışında diğer kaolinit ara bileşiklerle elde edilen nanokompozitler için PCHMA ve PIBOMA nanokompozitlerinin termal kararlılığının daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca aseton ortamında sepiyolit ve kaolinit kullarıyla hazırlanan PBzMA nanokompozitlerinin termal kararlılıkları karşılaştırıldığında, sadece sepiyolit ile elde edilen PBzMA nanokompozitlerinin termal kararlılığının daha yüksek olduğu ve kil yüzdesi arttıkça arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçların nedenleri:

- kaolinit ara bileşiklerinde kullanılan NMF, DMSO, GA ve 3-TMPS'nin yani modifiye edici maddelerin yapısında bulunan C=O grupları ile benzil grubu arasındaki

pi-pi itmelerinin kil yüzeyi ile meydana gelebilecek pi-H etkileşmesine baskın gelmesi nedeniyle polimer-kil arasındaki etkileşimi zayıflatması,

- sepiyolitın tüm yüzeyinde bulunan Si-OH grupları ile benzil grubu arasında pi-H etkileşiminin daha rahat oluşması,
- kil morfolojilerindeki farklılığın polimer-kil etkileşimini değiştirmesi şeklinde özetlenebilir.

4.6 Sonuçların genel olarak değerlendirilmesi

Çalışmada kullanılan PaMA türevi polimerlerin çoğunun termal kararlılık ve camsı geçiş sıcaklıklarının sepiyolit ve kaolinit killerinin ilavesi ile arttığı görülmüştür. Sepiyolit ve kaolinit içeren PaMA nanokompozitlerinin termal kararlılık ve camsı geçiş sıcaklıklarında meydana gelen değişimler göz önüne alındığında THF'nin genel olarak bu polimerlerin killerle nanokompozitlerini hazırlamada iyi bir çözücü olduğu belirlenmiştir. Polimer-kil etkileşimini sağlayacak uygun çözücünün belirlenmesi çözücü yönteminin en büyük dezavantajı olduğu için, bu sonucun daha sonra PaMA'larla yapılacak nanokompozit çalışmalarına ışık tutacağı düşünülmektedir.

Sepiyolit ve kaolinit içeren PaMA nanokompozitlerinin XRD, TEM ve TG verilerinin genelde birbirini desteklediği görülmüştür. Sepiyolit ve kaolinit piklerinin nanokompozitlerin XRD desenlerinde görülmesinin, yani dolgu maddesinin polimer içerisinde iyi bir şekilde dağılamamasının, termal kararlılıkta azalmaya neden olduğu görülmüştür. Ayrıca sepiyolit ve kaolinit PaMA nanokompozitlerinin morfolojilerinin farklı olduğu ve hem sepiyolit hem de kaolinitin polimer matrislerinin çoğunda nanometre boyutunda dağıldığı görülmektedir.

Kaolinit ve sepiyolitın PaMA nanokompozitlerinin termal bozunma mekanizmalarında genelde benzer değişiklikleri meydana getirdikleri ve radikal oluşumu, polimetakrilik asit/polimetakrilik anhidrit yapıların oluşumu ve parçalanması süreçlerini etkileyebilecekleri sonucuna varılmıştır.

Çözücü ortamının, kil modifikasyonun, kil morfolojisinin ve PaMA'lar için tekrarlanan grubun genelde PaMA nanokompozitlerinin termal ve yapısal özelliklerini etkilediği görülmüştür. Hangi polimerde, hangi ara bileşiğin, hangi çözücü ortamında en iyi etkileşebileceğine dair sonuçlar elde edilmiştir.

Kil yüzdesindeki artışın sepiyolit-PaMA nanokompozitlerinin termal özelliklerine etkisi olup olmadığı incelenmiş ve genel olarak anlamlı bir ilişkinin olmadığı görülmüştür. Bu sonucun bazı polimerlerde kilin % 2.5 oranında daha iyi dağılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu çalışmanın bir kısmı *Polymer Composites* dergisinde basılmak üzere kabul edilmiştir.

Benlikaya, R., Alkan, M. ve Kaya, İ., " Preparation and Characterization of Sepiolite-Poly(ethylmethacrylate) and Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Nanocomposites", *Polym. Compos*, Accepted manuscript, Published Online: November 4 2008, DOI: 10.1002/pc20731

KAYNAKLAR

- [1] Vaia, R. Polymer Nanocomposites open a new dimension for plastics and composites, *The AMPTIAC Newsletter*, (2002), **6 (1)**, 17.
- [2] Ajayan P. M., Schadler L. S., Braun, P.V., Nanocomposite Science and Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2003), 77-95.
- [3] Kornmann, X., Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites, Ph. D. Thesis, Luleå Tekniska University, Division of Polymer Engineering, Luleå (1999).
- [4] Krishnamoorti, R., Vaia, R. A., Polymer nanocomposites: synthesis, characterization and modelling, Amer. Chem. Soc., Washington, DC., (2001), 7-9.
- [5] Thostenson, E. T., Li, C., Chou, T., "Nanocomposites in context", *Comp. Sci. and Techn.*, (2005) **65**, 491.
- [6] Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., Gorga, E. R., Polymer-matrix nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application: An overview, *J. Comp. Mater.*, (2006), **40**, 1511.
- [7] Koo, J.H., Stretz, J., Weispenning, Z., Luo, P. and Wootan, W. "Nanocomposite Rocket Ablative Materials: Subscale Ablation Test", In: SAMPE Symposium, Long Beach, California, May, (2004).
- [8] Paul, D. R., Robeson, L. M., "Polymer nanotechnology: Nanocomposites", *Polymer*, (2008), **49** (15), 3187.
- [9] Koo, J. H., Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications, The McGraw-Hill Companies, USA, (2006), 51-55.
- [10] Enşici, A., Polimer esaslı nanokompozit malzemeler ve ürün tasarımında kullanımları, <http://www.argeportal.com/haberler/38-makale-ve-raporlar/36-polimer-esaslimpozit-malzemeler-ve-tasarda-kullanr.html> (01.09.08)
- [11] Carrandi, L. V., Polymer nanocomposites, nano-bio.ehu.es/files/POLYMERNANOCOMPOSITES.pdf (05.10.08)
- [12] <http://www.tedarik.com/urunler/2115/elastomerler> (10.10.08)

- [13] Koo, J., Pilato, L., Polymer nanostructured materials for high temperature applications, *SAMPE Journal*, 2005, 41(2).
- [14] Ray, S. S., Okamoto, M., "Polymer/layered silicate nanocomposite: a review from preparation to processing", *Prog. Polym. Sci.* (2003) **28**, 1539.
- [15] Vaia, R. A., Ishii, H., Giannelis, E. P., "Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates", *Chem. Mater.*, (1993), **5**, 1694.
- [16] Moore, D. N. ve Reynolds, JR, R. C., X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Second Edition, Oxford University Press, Oxford Newyork, (1997), 104, 167.
- [17] Velde, B., Introduction to clay minerals, First Edition, Chapman&Hall, London, (1992), 45, 46, 86.
- [18] Giese, R.F., Van Oss, C. J., Colloid and surface properties of clays and related minerals, Marcel Dekker, Inc., Newyork, BASEL, (2002) 15, 30.
- [19] Alkan, M., Demirbaş, Ö., Doğan, M., "Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions", *Micro. and Meso. Mater.*, (2005) **83**, 51.
- [20] Gardolinski, J. E., Carrera, L. C. M., Cantao, M. P., Wypych, F., "Layered polymer-kaolinite nanocomposites", *J. Mater. Sci.*, (2000) **35**, 3113.
- [21] Grim R. E., Clay Mineralogy, McGraw-Hill, (1968) http://www.ees.nmt.edu/Hydro/courses/hyd507/Lecture_Notes/8_November.pdf (20.10.05)
- [22] Pinnavaiva, T.J., Beall, G. W., Polymer-Clay Nanocomposites, John Wiley&Sons, Ltd., England, (2000), 9,10.
- [23] Geo, F., "Clay/polymer nanocomposites: the story", *Mater. Today*, (2004), November, 50-54,
- [24] Hay, J. N., Shaw, S.J, A Review of Nanocomposites 2000 <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=921>,
- [25] Duquesne, E., Moins, S., Alexandre, M., Dubois, P. "How can nanohybrids enhance polyester/sepiolite nanocomposite properties", *Macromol. Chem. Phys.*, (2007), **208**, 2542.

- [26] Choudhury A., Bhowmick A. K., Ong C., Novel role of polymer–solvent and clay–solvent interaction parameters on the thermal, mechanical and optical properties of polymer nanocomposites, *Polymer*, (2009), **50**(1), 201.
- [27] Sabah, E., Çelik, M. S., Sepiyolit oluşumu, özellikleri, kullanım alanları, İnci Ofset, Afyon, (1998), 1-2.
- [28] Ray, S. S., Okomoto, K., Okomoto, M., "Structure-property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites", *Macromolecules*, (2003) **36**, 2355.
- [29] Essawy, H. A., "Poly(methyl methacrylate)- kaolinite nanocomposites prepared by interfacial polymerization with redox initiator system", *Colloid. Polym. Sci.*, (2008) **286**, 795.
- [30] Pavlidou, S., Papaspyrides, C. D., "A review on polymer–layered silicate nanocomposites", *Prog. Polym. Sci.*, (2008) **33**, 1119.
- [31] Li, Y., Ishida, H., "Solution Intercalation of Polystyrene and the comparison with poly(ethyl methacrylate)" *Polymer*, (2003) **44**, 6571.
- [32] Vaia RA, Giannelis EP. "Lattice of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates", *Macromolecules*, (1997), **30**, 7990.
- [33] Nguyen, Q. T., Baird, D. G., "Preparation of polymer–clay nanocomposites and their properties", *Adv. Polym. Tech.*, (2006), **25**(4), 270.
- [34] Saçak, M. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, (2002), 117-123.
- [35] <http://www.cheric.org/ippage/e/ipdata/2002/01/file/e200201-07.doc> (30.05.2004)
- [36] Chen H, Zheng M, Suna H., Jia O, "Characterization and properties of sepiolite/polyurethane nanocomposites", *Mater. Sci. Eng., A*, (2007) **445-446**, 725.
- [37] Bokobza, L., Burr A., Garnaud G., Perrin M., Pagnotta S., "Fibre reinforcement of elastomers: nanocomposites based on sepiolite and poly(hydroxyethyl acrylate)". *Polym. Int.*, (2004), **53**, 1060.
- [38] Franchini, E., Galy, J. ve Gérard J-F., "Sepiolite-based epoxy nanocomposites: Relation between processing, rheology and morphology", *J. Colloid Interface Sci.*, (2009), **329**, 38.
- [39] Santiago, F., Mucientes, A. E., Osorio, M., Poblete, F. J., "Synthesis and swelling behaviour of poly(sodium acrylate)/sepiolite superabsorbent composites and nanocomposites", *Polym. Int.*, (2006) **55**, 843.

- [40] Darder, M., Lopez-Blanco, M., Aranda, P., Aznar, A. J., Bravo, J., Ruiz-Hitzky, E., "Microfibrous chitosan-sepiolite nanocomposites", *Chem. Mater.*, (2006) **18** (6), 1602.
- [41] Zheng, Y., Zheng, Y., "Study on sepiolite-reinforced polymeric nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.* (2006) **99** (5), 2163.
- [42] Toldy, A., Tóth, N., Anna, P., Keglevich, Gy., Kiss, K., Marosi, Gy., "Flame retardancy of epoxy resin with phosphorus containing reactive amine and clay minerals", *Polym. Adv. Technol.*, (2006) **17**, 778.
- [43] Deneuborg, F-X, Beigdeber, A., Degee, Ph., Viville, P., Dubois, Ph., "Silicone-based nanocomposites: New materials for antifouling coatings", <http://morris.umh.ac.be/SMPC/Posters/2006-BPG-FRDE.pdf>, (10.02.2007)
- [44] Bokobza, L., "Elastomeric composites: I. Silicone composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, (2004) **93**, 2095.
- [45] Alkan, M., Benlikaya, R., "Poly(vinyl alcohol) nanocomposites with sepiolite and heat-treated Sepiolites, *J. App. Polym. Sci.*, Accepted manuscript, In pres, December 2008.
- [46] Xie, S., Zhang, S., Wang, F., Yang, M., Seguela, R., Lefebvre, J-M., "Preparation, structure and thermomechanical properties of naylor-6 nanocomposites with lamella-type and fiber-type sepiolite", *Comp. Sci. and Techn.*, (2007), **67**(11-12), 2334.
- [47] Fukushima, K., Tabuani, D., Camino, G., "Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite", *Mater. Sci. Eng., C*, Accepted manuscript, In pres.
- [48] Ma, J. , Bilotti, E., Peijs, T., Darr, J. A., "Preparation of polypropylene/sepiolite nanocomposites using supercritical CO₂ assisted mixing", *Eur. Polym. Sci.*, (2007), **43** (12), 4931.
- [49] Bilotti, E., Fischer H. R., Peijs T. J., "Polymer nanocomposites based on needle-like sepiolite clays: Effect of functionalized polymers on the dispersion of nanofiller, crystallinity, and mechanical properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, (2008), **107** (2), 1116.
- [50] Fernandez-saavedra, R., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E., "Templated synthesis of carbon nanofibers from polyacrylonitrile using sepiolite", *Adv. Funct. Mater.*, (2004) **14** (1), 77.
- [51] Gomez-aviles, A., Darder, M., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E., "Functionalized carbon-silicates from caramel-sepiolite nanocomposites", *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2006) **45**, 1.

- [52] Shen, L., Lin, Y., Du, Q., Zhong, W., "Studies on structure-property relationship of polyamide-6/attapulgite nanocomposites", *Compos. Sci. and Technol.*, (2006) **66**(13), 2242.
- [53] Xie, S., Reinholdt, M., Pinnavia T. J., "Palygorskite as an epoxy polymer reinforcement agent", *Polymer*, (2006) **47**, 3344.
- [54] Elbolck, T. A., Detellier, C., "Aluminasilicate nanohybrid materials. Intercalation of polystyrene in kaolinite", *J. Phys. Chem. Solids*, (2006) **67**, 950.
- [55] Jia, X., Li, Y., Zhang, B., Cheng, Q., Zhang, S., "Preparation of poly(vinyl alcohol)/kaolinite nanocomposites via in situ polymerization", *Mater. Res. Bull.*, (2008) **43**, 611.
- [56] Azevedo, W.M., Schwartz, M. O. E., Nascimento, G. C. do., Silva E. F. da., "Synthesis and characterization of polyaniline/clay nanocomposite", *Phy. Stat. Sol.*, (2004) **1**(2), 249.
- [57] Itagaki, T., Komori, Y., Sugahara, Y., Kuroda, K., "Synthesis of a kaolinite-poly(β -alanin) intercalation compound", *J. Mater. Chem.*, (2001) **11**, 3291.
- [58] Chen, Z., Huang, C., Liu, S., Zhang, Y., Gong, K., "Synthesis, characterization and properties of clay-polyacrylate hybrid materials", *J. Appl. Polym. Sci.*, (2000) **75**, 796.
- [59] Li, Y, Zhang Bo, Pan X, "Preparation and characterization of PMMA-kaolinite intercalation composites", *Compos. Sci. Technol.*, (2008) **68**, 1954.
- [60] Wang, Y-L., Lee, B-S., Chang K-C., Chiu, H-C., Lin, F-H., Lin, C-P., "Characterization, fluoride release and recharge properties of polymer-kaolinite nanocomposite resins", *Compos. Sci. and Technol.*, (2007), **67**, 3409.
- [61] Bahramian, A. R., Kokabi, M., Famili M. H. N., Beheshty, M. H., "High temperature ablation of kaolinite layered silicate/phenolic resin/asbestos cloth nanocomposite", *J. Hazard. Mater.*, (2008), **150**, 136.
- [62] Capiteno, J. L., Silva, F. T. Da, Caffarena, V. R., "Preparation of layered polyvinyl chloride (PVC)-kaolinite Nanocomposites" (26.01.06), <http://www.icam2004.org/upload/pap0114.pdf>
- [63] Ammala, A., Hill, A.J., Lawrence, K.A., Tran, T., "Poly(m-xylene apidamid)-kaolinite and poly(m-xylene apidamide)-montmorillonite nanocomposites" *J. Appl. Polym. Sci.*, (2007) **104** (3), 1377.
- [64] Tunney J. J., Detellier C., "Aluminosilicate nanocomposite materials. Poly(ethylene glycol)-kaolinite intercalates", *Chem. Mater.*, (1996), **8**, 927.

- [65] Cabedo, L., Gimenez, E., Lafaron, J. M., Gavara, R., Saura, J. J., "Development of EvOH-kaolinite nanocomposites", *Polymer*, (2004) **45**, 5233.
- [66] Itagaki, T., Matsumura A., Kato M., Usuki A., Kuroda, K., "Preparation of a kaolinite-naylon6 composites by blending naylon6 and a kaolinite-naylon6 intercalation compound", *J. Mater. Sci. Lett.*, (2001) **20**, 1483.
- [67] Komori, Y., Sugahara, Y., Kuroda, K., "Direct intercalation of poly(vinyl pyrrolidone) into kaolinite by a refined guest displacement method", *Chem. Mater.*, (1999) **11**, 3.
- [68] Wang, B., Zhao, X., "The influence of intercalation rate and degree of substitution on the electrorheological activity of a novel ternary intercalated nanocomposite", *J. Solid State Chem.*, (2006) **179**, 949.
- [69] Zhao, X, Wang, B., Li, J., "Synthesis and electrorheological activity of a modified kaolinite/carboxymethy starch hybrid nanocomposite", *J. Appl. Polym. Sci.*, (2007), **108**, 2833.
- [70] Mark, HF,. Encyclopedia of polymer science and engineering, In: Bikales NM, Overberger Ch G, Menges G, Kroschwitz JI, editors, Wiley, New York, (1985), 234.
- [71] Yoshihiro, S., Mitsuhiro S., "Morphology, thermal, and viscoelastic properties of poly(glycidyl methacrylate-co-methyl methacrylate)-based nanocomposites with various organo-modified clays" , *Polymer*, (2005) **46**, 4891.
- [72] Choi, S.Y., Choi M. H., Wang K. H., Kim S. O., Kim Y. K., Chung I. J. "Synthesis of exfoliated PMMA/Na-MMT nanocomposite via soap-free emulsion polymerization", *Macromolecules*, (2001) **34**, 8978.
- [73] Jash, P., Wilkie, C. A., "Effects of Surfactants on the thermal and fire properties of poly(Methyl Methacrylate)/clay nanocomposites", *Polym. Degrad. Stab.*, (2005) **88**, 401.
- [74] Zhao, Q., Samulski, E. T., "A comparative study of poly(methyl methacrylate) and polystyrene/clay nanocomposites prepared in supercritical carbon dioxide", *Polymer*, (2006) **47**, 663.
- [75] Yeh, J-M.; Liou, S-J.; Lin, C-Y.; Cheng, C-Y., Chang, Y-W., "Anticorrosively enhanced PMMA-clay nanocomposite materials with quaternary alkylphosphonium salt as an intercalating agent", *Chem. Matter.* (2002) **14**, 154.
- [76] Meneghetti, P., Qutubiddin, S., "Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites", *Thermochim. Acta* , (2006) **442**, 74.

- [77] Chen, W.; Feng, L., Qu, B., "In situ synthesis of poly(methyl methacrylate)/MgAl layered double hydroxide nanocomposite with high transparency and enhanced thermal properties", *Solid State Commun.*, (2004) **130 (3)**, 259.
- [78] Mohamed, K., Gerasimov, T. G., Abourahma, M. J., Zaworotko, M. J. ve Harmon, J. P., *Mater. Sci. Eng., A*, (2005) **409**, 227.
- [79] Wheeler, P. A.; Wang, J., Mathias, L. J., "Poly(methyl methacrylate)/laponite nanocomposites: Exploring covalent and ionic clay modifications", *Chem. Mater.*, (2006) **18**, 3937.
- [80] Huang, X., Brittain, W. J., "Synthesis and characterization of PMMA nanocomposites by suspension and emulsion polymerization", *Macromolecules*, (2001) **34**, 3255.
- [81] Costache, M. C., Wang, D., Heidecker, M. J., Manias, E., Wilkie, C. A., "The thermal degradation of poly(methyl methacrylate) nanocomposites with montmorillonite, layered double hydroxides and carbon nanotubes", *Polym. Adv. Technol.*, (2006) **17**, 272.
- [82] Kumar, S., Jog, J.P., Natarajan U., "Preparation and characterization of Poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposites via melt intercalation: The effect of organoclay on the structure and thermal properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, (2003) **89(5)**, 1186.
- [83] Laachachi, A.; Leroy, E., Cochez, M., Ferriol, M., Lopez Cuesta, J. M., "Use of oxide particles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate)", *Polym. Degrad. and Stab.*, (2005) **89**, 344.
- [84] Shen, Z., Simon, G. P., Cheng, Y-B., "Nanocomposites of poly(methyl methacrylate) and organically modified layered silicates by melt intercalation", *J. Appl. Polym. Sci.*, (2004) **92**, 2101.
- [85] Vohra, V. R., Schmidt, D. F., Ober, C. K., Giannelis, E. P., "Deintercalation of a chemically switchable polymer from layered silicate nanocomposite", *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, (2003) **41**, 3151.
- [86] Manninen, A. R., Naguib, H. E., Nawaby, A. V., Liao, X., Day, M., "The effect of clay content on PMMA-clay nanocomposite foams", *Cell. Polym.*, (2005) **24(2)**, 49.
- [87] Hwu, J.M., Jiang G.J., Gao Z.M., Xie W., Pan W.P., "The characterization of organic modified clay and clay-filled PMMA nanocomposite", *J. Appl. Polym. Sci.*, (2002) **83**, 1702.
- [88] Tran, T. A., Said, S., Grohens, Y., "Compared study of cooperativity in PMMA nanocomposites and thin films", *Composites: Part A*, (2005) **36**, 461.

- [89] Gao, Z., Xie, W., Hwu, J. M., Wells L., Pan, W. P., "The characterization of organic modified montmorillonite and its filled PMMA nanocomposite", *J. Therm. Anal. Calorim.*, (2001) **64**, 467.
- [90] Garcia, N., Corrales, T, Guzman, J, Tiemblo, P., "Understanding the role of nanosilica particle surfaces in the thermal degradation of nanosilica-poly(methyl methacrylate) solution-blended nanocomposites: From low to high silica concentration", *Polym. Degrad. and Stab.*, (2007) **92**, 635.
- [91] Liu, Y-L., Hsu, C-H., Hsu, K-H., "Poly(methylmethacrylate)-silica nanocomposites films from surface-functionalized silica nanoparticles" *Polymer*, (2005) **46**, 1851.
- [92] Xu, Y., Brittain, W.J., Xue, C., Eby, R. K., "Effect of clay type on morphology and thermal stability of PMMA-clay nanocomposites prepared by heterocoagulation method", *Polymer*, (2004) **45**, 3735.
- [93] Wilder, E. A., Braunfeld, M. B., Jinnai, H., Hall, C. K., Agard, D. A., Spontak, R. J., "Nanofibrillar Networks in Poly(ethyl methacrylate) and Its Silica Nanocomposites" *J. Phys. Chem. B*, (2003) **107**, 11633.
- [94] Abdel-Razek, E. M., "Influence of FeCl₃ filler on the structure and physical properties of polyethyl-methacrylate", *Physica B*, (2007) **200**(1-2), 26.
- [95] Mark, E. J., *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, New York, (1999), 390, 598.
- [96] Huang, S-L, Chin W-K, Yang, W. P., "Structural characteristics and properties of silica/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) nanocomposites prepared by mixing colloidal silica or tetraethoxysilane (TEOS) with PHEMA", *Polymer*, (2005) **46** 1865.
- [97] Prashantha, K., Rashmi, B. J., Venkatesha, T. V., Lee, J-H., "Spectral characterization of apatite formation on poly(2-hydroxyethylmethacrylate)-TiO₂ nanocomposite film prepared by sol-gel process", *Spectrochim. Acta A*, (2006) **65** (2), 340.
- [98] Yang, I., Hu, C., "Preparation and rheological characterization of poly(n-butyl methacrylate)/montmorillonite composites", *Eur. Polym. J.*, (2006) **42**, 402.
- [99] Liao, Y, Wang, Qi., Xia, H., "Preparation of poly(butyl methacrylate)/g-Al₂O₃ nanocomposites via ultrasonic irradiation", *Polym. Int.*, (2001) **50**, 207.
- [100] Beal, L., Chevalier, Y., "Control of interface in PBMA-silica nanocomposites" *Congres SFC-EuroChem Nancy-2005*, Universite Henri Poincare Vandoeuvre-les-Nancy, 8 August-1 September 2005.

- [101] Doğan, F., Kaya, İ., Yürekli, M., "Kinetic of thermal degradation of poly(isobornyl methacrylate)", *Catal. Lett.*, (2007) **114**, 1.
- [102] Zhang, X. Q., Wang, C.H., "Solution characterization of poly(isobornyl methacrylate) in tetrahydrofuran", *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.*, (1994), **32**, 1951.
- [103] Brandrup, J., Immergut E. H., Polymer Handbook, John Wiley&Sons, Third Edition, Canada. (1989), VII 528-532.
- [104] Burke, J. , AIC Book and Paper Group International 1984 ; 13, at <http://sul-server-2.stanford.edu/byauth/burke/solpar/>.
- [105] Alkan, M., Tekin, G., Namli, H., "FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes", *Microporous Mesoporous Mater.*, (2005) **84** (1-3), 75.
- [106] Kelleher, B. P., Sutton, D., O'Dwyer T. F., "The effect of kaolinite intercalation on the structural arrangements of N-methylformamide and 1-methyl-2-pyrrolidone", *J. Coll. Inter. Sci.*, 2002, **255**, 219.
- [107] Nakagaki, S., Benedito, F. L., Wypych, F., "Anionic iron (III) porphyrin immobilized on silanized kaolinite as catalyst for oxidation reactions", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, (2004) **217**, 121.
- [108] Komori, Y., Sugahara, Y., Kuroda, K., "A kaolinite-NMF-methanol intercalation compound as a versatile intermediate for further intercalation reaction of kaolinite", *J. Mater. Res.*, 1999, **13**, 930.
- [109] Komori, Y., Sugahara, Y., Kuroda, K., "Intercalation of alkylamines and water into kaolinite with methanol kaolinite as an intermediate", *Chem. Mater.*, (1999) **11**, 3.
- [110] Nohales, A., Solar, L., Porcar, I., Vallo, C. I., Gomez, C. M., "Morphology, flexural, and thermal properties of sepiolite modified epoxy resins with different curing agents", *Eur. Polym. J.*, (2006) **42**, 3093.
- [111] Olejnik, S., Aylmore A. G., Posber, A. M. ve Quirk J. P., "Infrared spectra of kaolin mineral-dimethyl sulfoxide complexes", *The J. Phys. Chem.*, (1968), **72**, 241.
- [112] Johansson, U., Holmgren, A., Forsling, W., Frost, R. L., "Adsorption of silane coupling agents onto kaolinite surfaces", *Clay Minerals*, (1999), **34**, 239.
- [113] Braggs B., Fornasiero, D., Ralston, J., Smart, R. St., "The effect of surface modification by an organosilane on the electrochemical properties of kaolinite", *Clays Clay Miner.*, (1994) **42**, 123.

- [114] Xie, X., Hayashi, S. J., NMR study of kaolinite intercalation compounds with formamide and its derivatives. 1. Structure and orientation of guest molecules, *Phys. Chem. B.*, (1999) **103(29)**, 5949.
- [115] Johnston, C. T., Sposito, G., Bocian, D. F., Birge, R. R., "Vibrational spectroscopic study of the Interlemellar kaolinite-dimethyl sulfoxide complex", *J. Phys. Chem.*, (1984), **88 (24)**, 5959.
- [116] Coşkun, M., Demirelli K., Erol, I., Ahmedzade, M., "Thermal degradation of poly[2-(3-aryl-3-methylcyclobutyl)-2-hydroxyethyl methacrylate]", *Polym. Degrad. Stab.*, (1998) **61(3)**, 493.
- [117] Grassie, N., Johnston, A. ve Scotney, A., "Thermal degradation of bromine-containing polymers-I Poly(2-bromoethyl methacrylate) ", *Eur. Polym. J.*, (1981) **17**, 589.
- [118] Işık-Yürüksoy, B., Şenel, S., Güven, O., "Thermal degradation of poly(ethyl methacrylate) and its copolymer with poly(ethyl acrylate)" *J. Therm. Anal.* , (1997) **48 (4)** , 783.
- [119] Teijon C., Olmo R., Blanco M. D., Teijon J. M., Romero A., "Effect of the crosslinking degree and the nickel salt load on the thermal decomposition of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels and on the metal release from them", *J. Colloid. Interf. Sci.*, (2006) **295**, 393.
- [120] Matsumoto, A., Mizuta, K., Oysu, T., "Synthesis and thermal properties of poly(cycloalkyl methacrylate)s bearing bridged- and fused-ring structures", *J. Appl. Polym. Sci. Pol. Chem.*, (1993) **31**, 2531.
- [121] Depuy, C. H., King, R. W. "Pyrolytic cis eliminations", *Chem. Rev.*, (1960) **60(5)**, 431.
- [122] Bertini, F., Audisio, G., Zuev, V. V., "Investigation on the thermal degradation of poly-*n*-alkyl acrylates and poly-*n*-alkyl methacrylates (C₁-C₁₂)", *Polym. Degrad. Stab.*, (2005) **89**, 233.
- [123] Razga, J., Petranek, J., "Thermal degradation of poly-2-hydroxyethylmethacrylate by pyrolysis gas chromatography", *Eur. Polym. J.* , (1975) **11**, 805.
- [124] Cardenas, G. T. , Salgado, E. C. ve Tagle L. H. D., "Thermal studies of metal poly(*n*-Butyl Methacrylates)", *Thermochim. Acta*, (1993) **230**, 259.
- [125] Demirelli, K., Coşkun, M., Kaya, E., "Polymers based on benzyl methacrylate: synthesis via atom transfer radical polymerization, Characterization, and thermal stabilities", *J. Polym. Sci. A1*, (2004) **42**, 5964.

[126] Yılmaz, Ü., İnceoğlu, B., Doymamış polyester nanokompozitleri, I. Polimerik Nanokompozitler Sempozyumu ve Sergisi, İzmir, (2006), 27-37.

[127] García, N., Hoyos, M., Guzmán, J., Tiemblo, P., "Comparing the effect of nanofillers as thermal stabilizers in low density", *Polym. Degrad. Stab.*, (2009) **94**, 39.

[128] Acosta, J. L., Gonzáles, L., Ojeda, M. C., Rio, C. D., "Ionomer composites based on sepiolite/hydrogenated poly(styrene butadiene) block kopolymer systems", *J. Appl. Polym. Sci.*, (2002) **86**, 3512.