

Saflaştırılmış kil ve onun organokili ile hazırlanan kil-PVA nanokompozitlerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu

Sevim İŞÇİ*, Nurfer GÜNGÖR

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Programı, Ayazağa, 34469, İstanbul

Özet

Polimerlerin kullanım alanlarının giderek artmasıyla özelliklerinin geliştirilmesi çalışmaları artmış ve nano ölçekteki katkıların, özellikleri çok geliştirdiğinin bulunmasıyla birlikte hangi katkı malzemelerinin daha etkili olduğu yönünde çalışmalar başlamıştır. Doğal olarak tabakalı yapıda olan killerin polimer içinde dağıtılabilmesi nedeniyle çok iyi katkı malzemesi olabilecekleri anlaşılmıştır. Böylece kil/polimer nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonları ve özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar başlamıştır. Bu çalışmanın amacı ilk aşamada saflaştırılmış kil dispersiyonunda kil taneleri arasındaki etkileşimi ve kil tanelerinin katyonik yüzeyaktiflerle etkileşimlerini belirleyerek organokil sentezlemektir. İkinci aşamada killerin ve organokillerin PVA polimeri ile nasıl etkileştiklerini belirleyerek, kil numunesinin saflaştırılmasının hangi durumlarda yararlı olduğunu ortaya koymaktır. Son aşamada ise sentezlenen kil/polimer nanokompozitlerin mikro yapılarını tanıyarak, karakteristik özelliklerini (mekanik, termal) belirleyerek kil ve organokil ile hazırlanan nanokompozitlerin polimere göre üstünlüklerini nedenleri ile birlikte ortaya koymaktır. Na aktif bir montmorillonit kilinin saflaştırılmış formunun PVA polimeri etkileşimi ile kil/polimer kompozitler, kilin oktadesiltrimetil amonyum bromür (ODTABr) yüzeyaktifi ile organokil formuna dönüştürülmelerinden sonra PVA ile etkileşimlerinden organokil/polimer kompozitleri elde edilmiş, kompozitler çeşitli yöntemlerle karakterize edilmişler ve mekanik, termal özellikleri bakımından karşılaştırılmışlardır. Nanokompozit yapımında çözeltilerin birleştirilmesi ve polimerizasyon olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak hangi yöntemle polimerin mekanik ve termal dayanımının arttığı nanokompozit elde edilebileceği belirlenmeye çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Saflaştırılmış kil, organokil, kil-polimer nanokompozitleri.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Sevim İŞÇİ. iscisev@itu.edu.tr, Tel: (212) 285 72 27.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Kil/PVA ve Organokil/PVA nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 26.01.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 22.02.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Synthesis and characterization of clay/PVA nanocomposites which prepared with purified clay and its organoclay

Extended abstract

Nanocomposites are materials that comprise a dispersion of nanometre size particles in a matrix. A clay/polymer nanocomposite is a polymer that contains nanometer sized clay particles. Because of the nanoscale structure, clay/polymer nanocomposites possess unique properties. The clay-containing nanocomposite offers several advantages over the matrix polymer or classical composites. The main improvements are in: modulus, impact strength, heat resistance, dimensional stability, barrier properties, flame retardance, optical properties, ion conductivity, thermal stability, etc. Montmorillonite is the most widely used clay in clay /polymer nanocomposites. It is a type of natural clay mineral and has a layered structure. It consists of stacked, layered silicates of about 1 nm thickness including two silica tetrahedral sheets sandwiching an edge-shared octahedral sheet of either aluminum or magnesium hydroxide. There are some hydrophilic cations residing in the basal space, such as Na or K ions, which can be exchanged by other cations. Clay minerals are hydrophilic but modifying the clay minerals with organic cations, the surface is made hydrophobic and the adsorption of polymer molecules is enhanced. With the purpose of increase the interaction of clay and polymer, clay particles are modified with cationic surfactant to change the hydrophilic surface to the hydrophobic ones, also to expand the clay basal spaces. It is possible to produce organoclay with optimum properties by determining clay-surfactant interactions. To increase the interaction of clay and polymer, clay flocks should be broken, the basal spacing of clay particles should be increased and the surface of the clay particles should not be totally covered with surfactants.

In this study, determining the interaction of the purified clay particles and cationic surfactant, organoclay has been synthesized. Clay-polymer nanocomposites have been made with the interaction of PVA polymer and two different types of clay, the purified montmorillonite, and its organoclay. The composites have been characterized by different methods for comparison of the thermal and mechanical properties. Two different methods, which

are intercalation of pre-polymer from solution method and in situ intercalative polymerization method, are used to make nanocomposite to understand which method is more effective to obtain mechanically and thermally stronger nanocomposite properties. The prepared clay and organoclay polymer composites are defined as nanocomposites by the analysis of XRD and FTIR.

The studies on rheology and zeta potential measurements indicate that surfactant attached on the surface of clay particles, $d(001)$ -spacings expanded the basal unit cells, based on XRD studies. According to the studies 0.1 M ODTABr is choosed as the proper concentration to prepare organoclay.

X-ray diffractometry was used to investigate the intercalation behaviors of organoclays. In SMt, and OSMt, the basal spacing determined to 11.54 Å and 16.35 Å, respectively. It revealed that a bilayer arrangement of the surfactant molecules parallel to the silicate layer occurred [lagaly, laird].

The FTIR spektra of SMt and OSMt shows the OH stretching peaks at 3630.8 ve 3631 cm^{-1} , Si-O stretching and bending peaks at (1047 and 1046.9 cm^{-1}) and (523 cm^{-1} and 467 cm^{-1} two different peaks) respectively.

According to the XRD analysis of the SMt/PVA nanocomposites, which are prepared by solution method, show exfoliated nanocomposite structure while OSMt/PVA show intercalated structure in 4% clay addition. In the case of the nanocomposites, which are prepared with in situ polymerization method, 0.5% clay content nanocomposites show exfoliated structure while 4% clay content nanocomposites show intercalated structure. FTIR spectra of the nanocomposites for the both preparation methods support the XRD analysis of the samples.

The mechanical and the thermal properties of PVA are improved with the nanocomposites which are prepared by in situ polymerization method more than the solution method. Elastic modulus of PVA increased about 4 times at 50 °C for both SMt/PVA and OSMt/PVA nanocomposites prepared in situ polymerization method while the nanocomposites of slution methods increased 67% at 100 °C.

Keywords: Purificated clay, organoclay, clay-polymer-nanocomposites.

Giriş

Kil-polimer nanokompozitleri birbirlerinden çok farklı iki çeşit malzemenin “organiklerin ve minerallerin” birlikte biçimlendirilmesidir. İlk defa Toyota araştırma laboratuvarlarında birleştirilen bu organik ve mineral malzemeler saf polimerlere göre çok daha üstün mekanik ve termal özellikler göstermişlerdir. Elde edilen nanokompozitin (nylon-montmorillonite) pratikte ilk uygulaması Toyota Carmy otomobilinde zamanlamalı emniyet kemeri. Bu nanokompozit modülerde, gerginlik (strength) ve ısı direncinde yüksek artışlar gösterirken, su duyarlılığında, gaz geçirgenliğinde ve termal genleşme katsayısında düşüşler göstermiştir. Bütün bu özelliklerine rağmen polimerin berraklığında bir değişiklik gözlenmemiştir. İlerleyen çalışmalarda bu nanokompozitin polimerin saf halinde olmayan ateşe dayanıklılık ve UV ışınlarını daha az geçirme gibi bazı özellikler de kazandırdığı gözlenmiştir (Ray ve Okamoto, 2003).

Kil-polimer nanokompozitleri hazırlanırken 2:1 tabakalı silikatlar yada filosilikatlar kullanılır. 2:1 tabakalı silikatlar iki tetrahedral tabaka arasında oktahedral tabakadan oluşan yapılardır. Bu üç tabakanın oluşturduğu kristal yapı tabakasının kalınlığı 1nm boyundadır. Yapının eni ise 30nm ile birkaç mikron arasındadır. Nanokompozit üretimi için en sık kullanılan kil smektit grubu, montmorillonit kilidir. Killer madenden çıkarıldıklarında içlerinde montmorillonit ve kolloidal olmayan büyük parçacıklar ve safsızlıklar içerirler. Bu büyük parçacıklar ve safsızlıklar çıkarıldığında kil daha homojen ve küçük tane boyutlu hale dönüşür. Killerin polimer içerisine homojen dağılabilmesi ve yabancı parçacıkların uzaklaştırılması için saflaştırma etkin yöntemdir (Lagaly, 1989).

Polimer ve kilin fiziksel her karışımı nanokompozit oluşturmayabilir. Kil mineralleri ile polimerlerin etkileşimleri arttıkça oluşan kompozitin özellikleri de gelişir. Kil minerallerini polimer matriksleri içinde dağıtabilmek için öncelikle hidrofilik silikat yüzeyleri organofilik duruma getirmek gerekir. Bunun için iyon değişimi reaksiyonları yapılır. Alkilamonyum yada alkilfosfonyum katyonları organokillerin yüzey

enerjilerini düşürerek tabaka aralıklarını genişletirler. Alkilamonyum yada alkilfosfonyum katyonları polimerlerle etkileşerek polimerizasyona neden olabilirler bu da gerginlik özelliğini geliştirir.

Alkilamonyum tuzları ile killer etkileştiğinde sadece tabakalar arası mesafeleri arttırmakla kalmaz, aynı zamanda killerin yüzeylerini de etkileyerek killerin sıvı içerisinde oluşturdukları yapıların dağılmasına sebep olabilirler. Alkilamonyum tuzları ve killerin etkileşimlerini belirleyerek optimum özelliklere sahip organokil üretmek mümkündür.

Bu çalışmanın amacı; bir Na-montmorillonit (NaMt) numunesini saflaştırıp, ODTABr yüzeyaktifi ile etkileşimlerini incelemek ve optimum özelliklere sahip organokil üretmektir. Saflaştırılan kil ve üretilen organokil kullanılarak iki farklı yöntem ile kil/PVA nanokompozitleri sentezleyerek PVA polimerinin mekanik, termal özellikleri üzerine etkisini belirlemektir.

Deneyle

Malzemeler

Çalışmada kullanılan kil numunesi Bensan firmasından alınmış olup Edirne- Enez yöresine ait, XRD (Philips PW1140 model) ve IR (Jasco model 5300 FT/IR spektrofotometre) ile yapılan tanı analizlerinde değişebilir katyonu Ca olarak belirlenen bentonitik kildir. Ca-bentonit (CaMt) numunesi montmorillonitin yanısıra az miktarda illit, kuvars, feldispat ve kalsit içermektedir. Numune firma tarafından %35 nemli ortamda %4 ağırlık oranında NaHCO₃ ile yıkanarak Na aktif hale getirilmiştir (NaMt).

NaMt kili karbonatların, Fe-oksidin ve organik malzemelerin uzaklaştırılması, sedimentasyon ile 2µm den büyük parçacıkların ayrıştırılması ve diyaliz işlemlerine tabi tutularak saflaştırılmıştır (Hunter, 1968). Çalışmalarda saflaştırılmış NaMt (SMt) kili ve bu kilin organik modifikasyona tabi tutulmuş organokili (OSMt) kullanılmıştır.

Çözelti yönteminde kullanılan polivinil alkol Fluka firmasından alınmış olup molekül ağırlığı 145000mol/g' dır.

Çalışmalarda katyonik yüzeyaktif maddesi olarak Oktadesil trimetilamonyumbromür (ODTABr, C₂₁H₄₆BrN, Fluka, moleköl ağırlığı 392.52 gr/mol) kullanılmıştır.

Organokil hazırlama

Kil partiküllerinin ve kümelerinin birbirleriyle olan etkileşimlerini belirlemek için reolojik ölçümler yapılmıştır. Reolojik ölçümlerde ilave edilecek olan yüzeyaktifin konsantrasyon aralığını belirlemek için kritik koagölasyon (Ck) testleri yapılmıştır. Ck değerlerini belirlemek için ODTABr yüzeyaktifi 1.10⁻⁶ mol/l ile 1.10⁻² mol/l aralığında (35°C de), %0.25 ağırlık oranında SMt kiline ilave edilmiştir. SMt numunesi için ODTABr ile muamele edildiğinde Ck değeri 4.5.10⁻⁴ mol/l olarak belirlenmiştir.

Kil partiküllerinin etkileşimlerini belirlemek için seçilen konsantrasyon aralığı Ck değeri ci-varındaki konsantrasyonlardır.

Su bazlı %2'lik SMT dispersiyonlarına 5.10⁻⁵-10⁻² mol/l aralığında farklı konsantrasyonlarda ODTABr yüzeyaktifi ilave edilmiştir. Elde edilen tüm dispersiyonlarda reolojik parametreleri 0-330sn⁻¹ kayma hızı aralığında Brookfield LV III model reometre ile belirlenmiştir.

Tabakalar arası mesafeler XRD Philips PW1040 cihazı ile saptanmıştır.

Kil-yüzeyaktif etkileşimleri belirlendikten sonra ODTABr yüzeyaktifinin 0.01mol/l konsantrasyon değeri organokil hazırlamak için uygun konsantrasyon olarak seçilmiştir.

0.01 mol/l ODTABr, %2 katı oranında 65°C de kil-su dispersiyonuna eklenmiştir. Ortamın pH sı HCl kullanılarak 3.5 olarak ayarlanmıştır. Sedimentasyon ardından killer 45°C etüvde kurutulmuş ve bilyalı değirmende öğütölmüştür.

SMt kilinin ve hazırlanan organokilin metilen mavisi yöntemi ile CEC kapasiteleri hesaplanmış, sırasıyla 103 ve 14 meq/100gr olarak bulunmuştur.

Killerin ortalama tane boyutları Malvern Mastersizer 2000 cihazıyla belirlenmiştir.

XRD ve FTIR (Perkin Elmer Spectrum One) analizleri ile killer karakterize edilmiştir.

Kil-PVA nanokompozitleri hazırlama

Kil-polimer nanokompozitleri hazırlanırken iki farklı yöntem; çözeltilerin birleştirilmesi ve polimerizasyon yöntemleri kullanılmıştır.

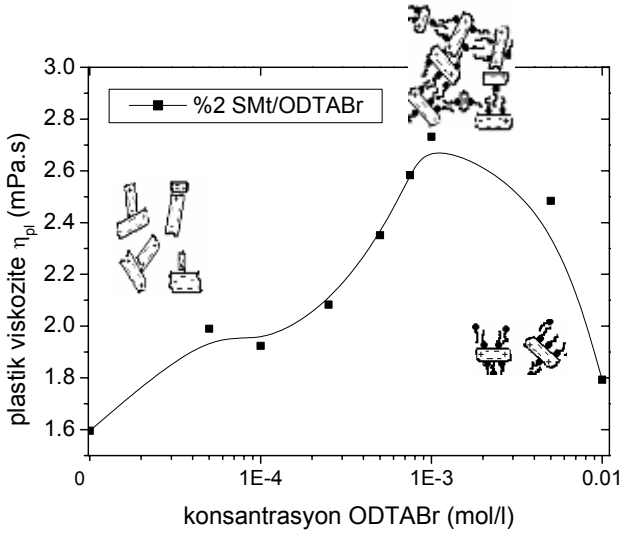
Çözeltilerin birleştirilmesi yönteminde killer su içerisinde dispersiyon olarak hazırlandı ve 2 gün karıştırıcıda bırakılarak şişmeleri sağlandı. Kum banyosu içerisinde 500ml'lik behere 5gr PVA, 200ml destile su ve polimerin ağırlıkça % 0.5 ve 4 oranlarında kil konulup mekanik karıştırıcı ile 80°C sıcaklığında 400 rpm de 100 dak karıştırıldı. Süre sonunda kompozitler asetattan hazırlanan kalıplara dökölerek oda koşullarında kurmaya bırakıldı.

Polimerizasyon yönteminde vinilasetat monomeri metanol içerisinde dispers edildikten sonra AIBN radikali ile 60°C de polimerizasyon başlatıldı. 4 saat sonunda hidrokinon ile polimerizasyon bitirildi ve ürün NaOH ile hidrolize edilerek PVA elde edildi. Nanokompozitler hazırlanırken vinilasetatın dispers edildiği metanol içerisinde ürün PVA nın ağırlıkça % 0.5 ve 4 katı oranında kil olacak şekilde killer dispers edilerek reaksiyonlar tekrarlandı.

İki yöntemle hazırlanan tüm nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonu XRD ve FTIR yöntemleri ile, mekanik testleri DMA (Perkin Elmer Diamond marka Dinamik Mekanik Analiz cihazında 20°C-200°C aralığında 50°C/dak hızında ve 1Hz frekansında) ve termal testleri TGA (Perkin Elmer Diamond cihazında 50 ile 900°C sıcaklıklarında azot atmosferinde yöntemleri ile yapılmıştır.

Sonuçlar

Kil partiküllerinin ve kümelerinin birbirleriyle olan etkileşimlerini belirlemek için reolojik ölçümler yapılmıştır. Ölçüm neticeleri ile çizilen plastik viskozite değerleri yüzeyaktif konsantrasyonunun fonksiyonu olarak veren eğriler şekil 1'de verilmiştir.



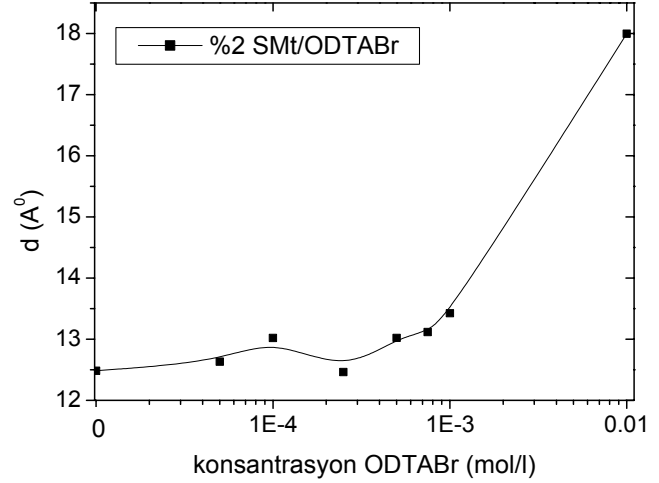
Şekil 1. SMt killerinin ODTABr yüzeyaktifinin farklı konsantrasyonları ile hazırlanan dispersiyonlarının plastik viskozitelerinin konsantrasyonlar ile değişim grafikleri

Yüzeyaktif, ortamın reolojik parametrelerinin artmasına neden olmaktadır. Yüzeyaktifin kil partikül yüzeylerine tutunması birim hücre aralıklarına girmesi ve yüzeye tutunan moleküllerin hidrofobik olan kuyruk kısımlarının birbirlerine dolanması ile akmaya daha büyük direnç gösterebilen kümeler meydana gelmektedir. Ancak yüzeyaktif konsantrasyonu daha da arttırıldığında bu yapıların dağılması ile ortamın akıcılığı artmaktadır ki bu durum nanokompozit yapımı için elverişli bir durumdur.

ODTABr yüzeyaktif Şekil 2’de görüldüğü gibi ilk ilavelerde tabakalar arasında çok etkin davranmamaktadır. 0.01mol/l ODTABr ilavesinde SMt’nin tabakalar arası mesafeyi 6.5 Å arttırmıştır. Literatüre göre bu değer yüzeyaktif moleküllerinin tabaka aralığında tabakalara paralel ve iki tabaka şeklinde yerleştiğini göstermektedir (Laird, 1994). Aynı konsantrasyon değerinde numunenin zeta potansiyel değeri belirlenerek yüzey yüklerinin kil yüzeyi üzerindeki etkinliği araştırılmıştır. 0.01 mol/l ‘lik dispersiyonunun zeta potansiyel değeri -25.3mV olarak belirlenmiştir.

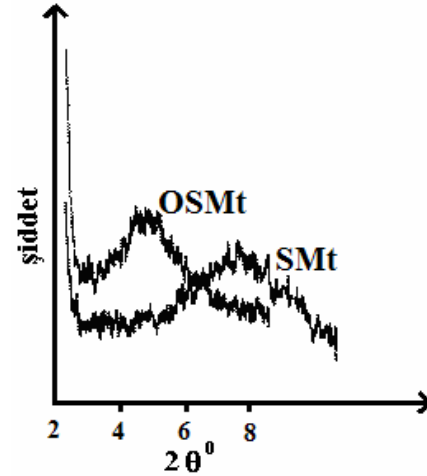
Organokil hazırlanması için yapılan öncü çalışmalarda istenilen tüm özellikleri (kümelerin kırılması, tabakaların açılması, yüzeylerin negatif

olması) ODTABr yüzeyaktifinin 0.01mol/l konsantrasyon değerinde sağladığı gözlenmiştir ve bu konsantrasyon değerinde organokil sentezlenmiştir (İşçi vd., 2007).



Şekil 2. SMt kilinin basal mesafelerinin ODTABr konsantrasyonu ile değişimi

Sentezlenen kilin yapısal karakterizasyonu XRD ile yapılmış “Şekil 3” ve basal mesafesi 16.35Å olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. SMt ve OSMt killerinin XRD difraktometreleri

Modifikasyon sonrası basal aralık 6.29Å kadar genişlemiştir. Bu değer literatüre göre yüzeyaktif moleküllerinin silikat tabakalarının aralığında iki tabakalı olarak tanımlanan bir düzende yerleştiğini göstermektedir(Laird, 1994; Lagaly ve Weiss, 1969; Weiss, 1963).

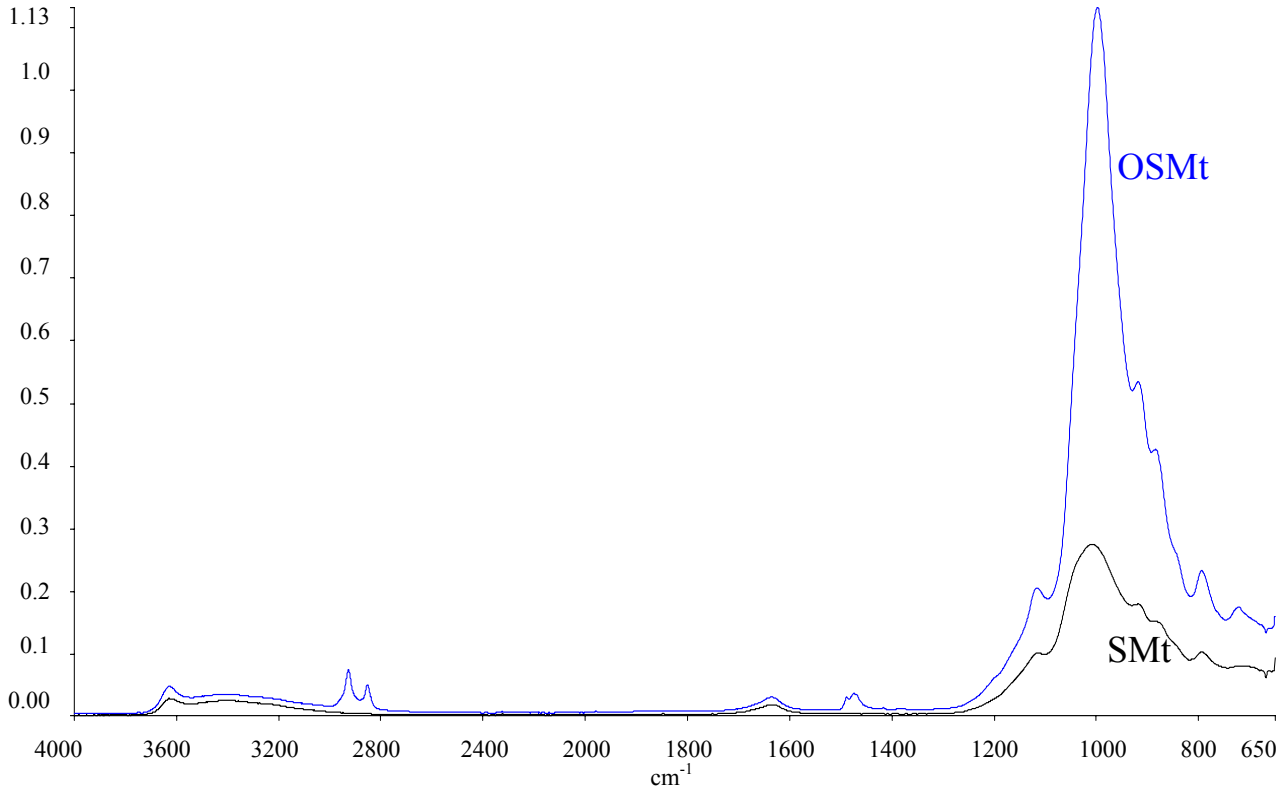
NaMt, SMt, ve OSMt numunelerinin ortalama tane boyutları sırasıyla 3.45, 2.86, ve 13.42 μm olarak bulunmuştur. Saflaştırılma işleminin kil taneciklerinin boyutlarını küçültmesi onların yüzey alanlarını arttıracak için katkı malzemeleri ile etkileşimleri de artacaktır. OSMt numunesi için bulunan tane boyut değerlerinin daha büyük olması yüzeyaktif molekülleri ile etkileştiklerini göstermektedir.

Şekil 4'te 3630.8 ve 3631 cm^{-1} de SMt ve OSMt killerinin yapısal OH gerilim pikleri görülmektedir. Hazırlanan organokilde SMt de olmayan 2926 ve 2853 cm^{-1} dalga boylarındaki CH asimmetrik ve CH simetrik pikleri bu numuneye ilave edilen yüzeyaktiflerin kile tutunduğunu ve organik olarak modifiye ettiğini görülmemesi saflaştırma sırasında organik malzemelerin tamamen uzaklaştırıldığını göstermektedir. SMt kilinde bu bölgede pik malzemelerin tamamen uzaklaştırıldığını göstermektedir. SMt ve OSMt yapısındaki Si-O ların gerilim pikleri (1047 ve 1046.9 cm^{-1}) ve bükülme pikleri (523 cm^{-1} ve 467 cm^{-1} de ayrı ikişer pik) gözlenmektedir.

Hazırlanan kil-polimer nanokompozitlerinin yapısal karakterizasyon için numunelerin XRD analizleri yapılmıştır. Kil katkısız PVA numunesinde killerin karakteristik pik bölgesinde ($2-8\theta^\circ$ arası) herhangi bir pike rastlanmamıştır. Bu gözlemler killerin PVA içinde dağılım şekilleri ile nanokompozitlerin türü belirlenebilecektir (Pinnavia vd., 2003).

SMt/PVAkompozitlerine ait difraktometrelerde her iki kil konsantrasyonunda da hiçbir kil piki gözlenmemiştir(yapraklanmış nanokompozitler) (Ray ve Okamoto, 2003). Bu iki netice kilin saflaştırılması durumunda yüksek kil konsantrasyonlarında bile yapraklanmış nanokompozitlerin sentzlenebileceğini göstermektedir.

SMt kilinin modifikasyonu ile elde edilen organokilin kullanıldığı kompozitlere ait XRD pikleri incelendiğinde organokilin % 0.5 konsantrasyonunda yapraklanmış, %4 organokil konsantrasyonlarında elde edilen kompozitin ise polimerin araya girdiği tipte nanokompozit yapılarında oldukları anlaşılmaktadır. Şekil 5 a

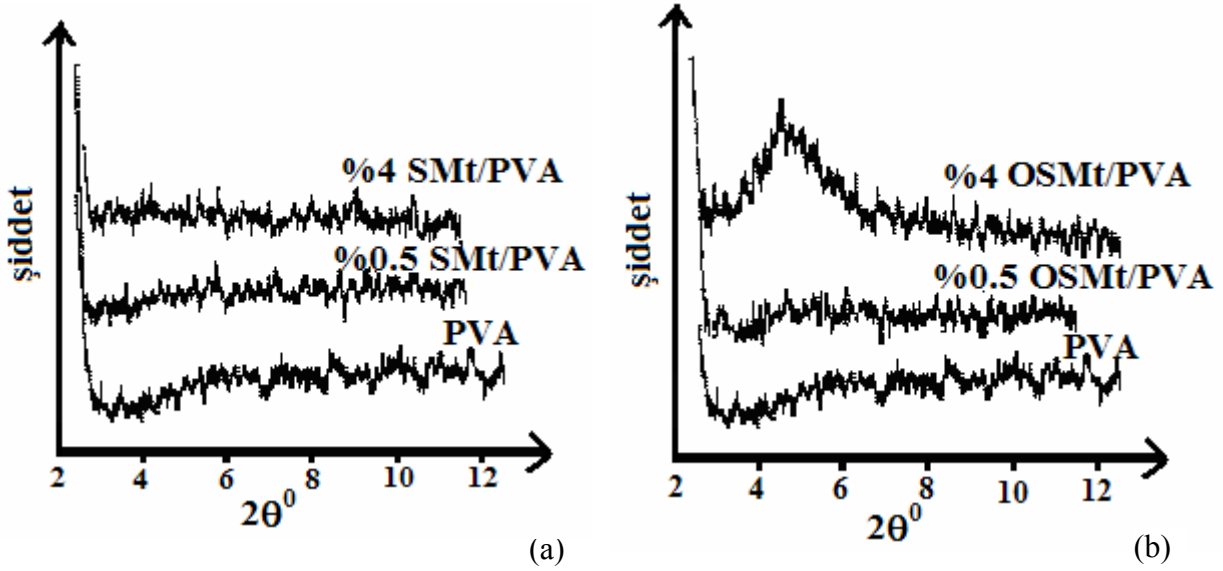


Şekil 4. SMt ve OSMt numunelerinin FTIR spektrumları

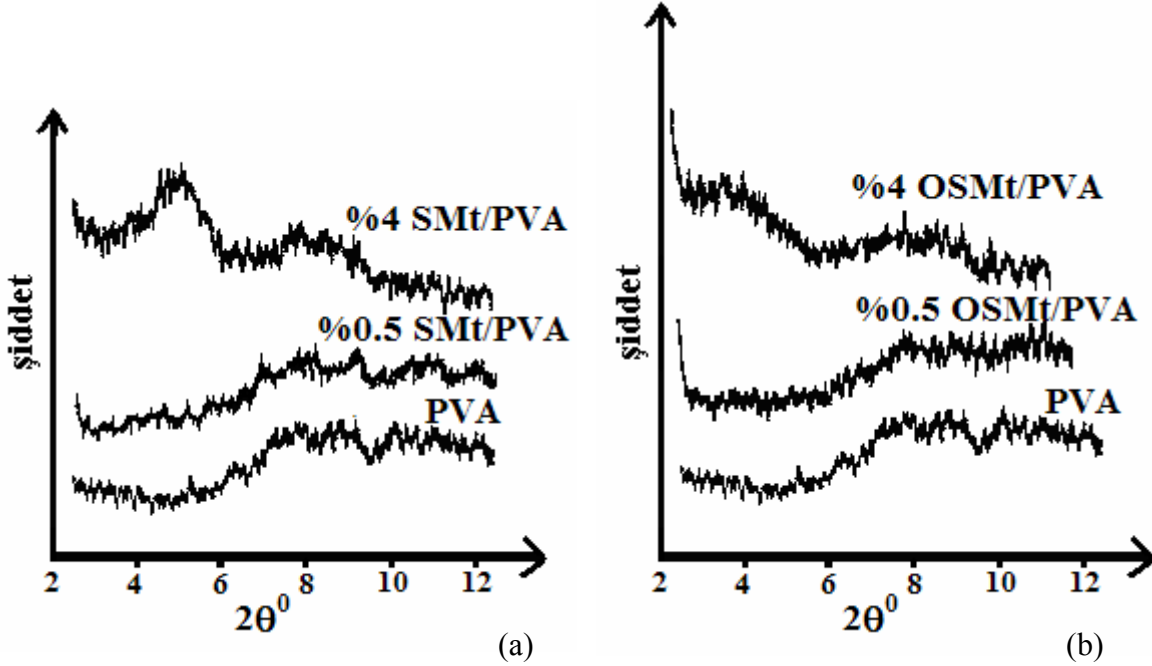
ve b aralarında karşılaştırıldıklarında Mt kilinin saflaştırdığımız formunun yüzeyaktif ile modifiye edilmese bile yapraklanmış türde nanokompozit elde edilebileceği anlaşılmıştır.

Polimerizasyon yöntemi ile elde edilen nanokompozitlerin tümünde “Şekil 6 a ve b” de %0.5 kil konsantrasyonlarında yapraklanmış yapılar-

dan oluştuğu, konsantrasyon arttırıldığında tüm nanokompozitlerin tabakalaşmış yapılardan oluştuğu anlaşılmaktadır. Hidrofobik olan monomerler, hidrofilik olan killerin kümeleşmelerine neden olarak killerin tabakaları arasında girememektedir. Oluşan polimerler tabakalar arasında değil yüzeylerde oluşmaktadır. Bu nedenle % 0.5 kil konsantrasyonu değerinde yaprak-



Şekil 5. Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanan (a) SMt ve (b) OSMt kilinin % 0.5 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu kompozitlerinin difraktometreleri



Şekil 6. Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan (a) SMt ve (b) OSMt kilinin % 0.5 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu kompozitlerinin difraktometreleri

lanmış, % 4 kil konsantrasyonu değerinde ise tabakalanmış nanokompozitler oluşmaktadır.

şekil 7'de çözeltilerin birleştirilmesi yönteminde kullanılan PVA numunesinde OH gerilim piki 3339.7 cm^{-1} 'de, polimerizasyon yönteminde ise 3338 cm^{-1} de belirmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerde bu pik, kil ve PVA arasında hidrojen bağları oluşması nedeniyle birkaç cm^{-1} kadar kaymaktadır. Tüm nanokompozitlerde alkil CH gerilim pikleri 2942, 2911 cm^{-1} 'de, CH bükülme pikleri 1423 cm^{-1} de ve C-O gerilim pikleri 1093 cm^{-1} 'de gözlenmiş ve küçük kaymaların olduğu tespit edilmiştir. Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerde killerin karakteristik Si-O ların gerilim pikleri (1047 ve 1046.9 cm^{-1}) gözlenmemektedir.

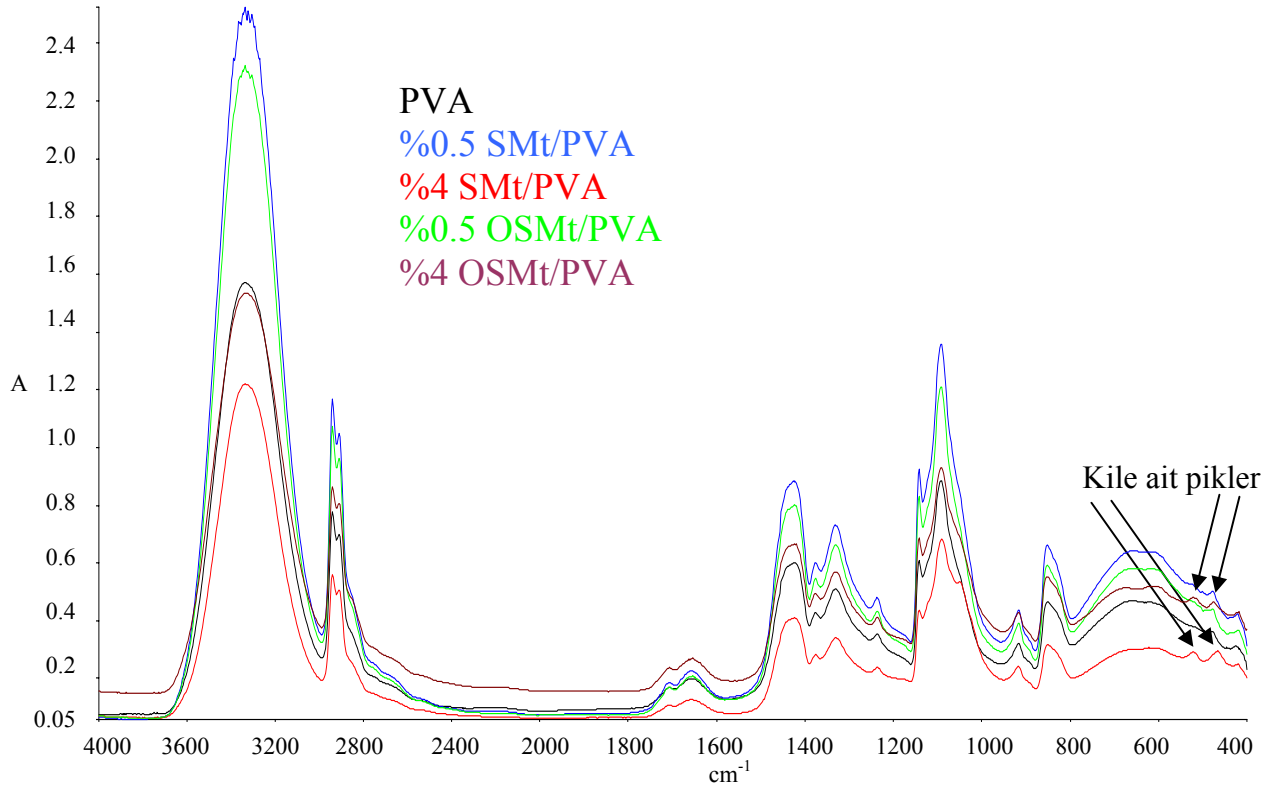
Si-O bükülme pikleri (521 cm^{-1} ve 466 cm^{-1} 'de) ok küçük pikler olarak %4 kil konsantrasyonunda belirlemektedir.

şekil 8'de polimerizasyon yöntemiyle hazırlanan %4 SMt ve OSMt kil konsantrasyonlu

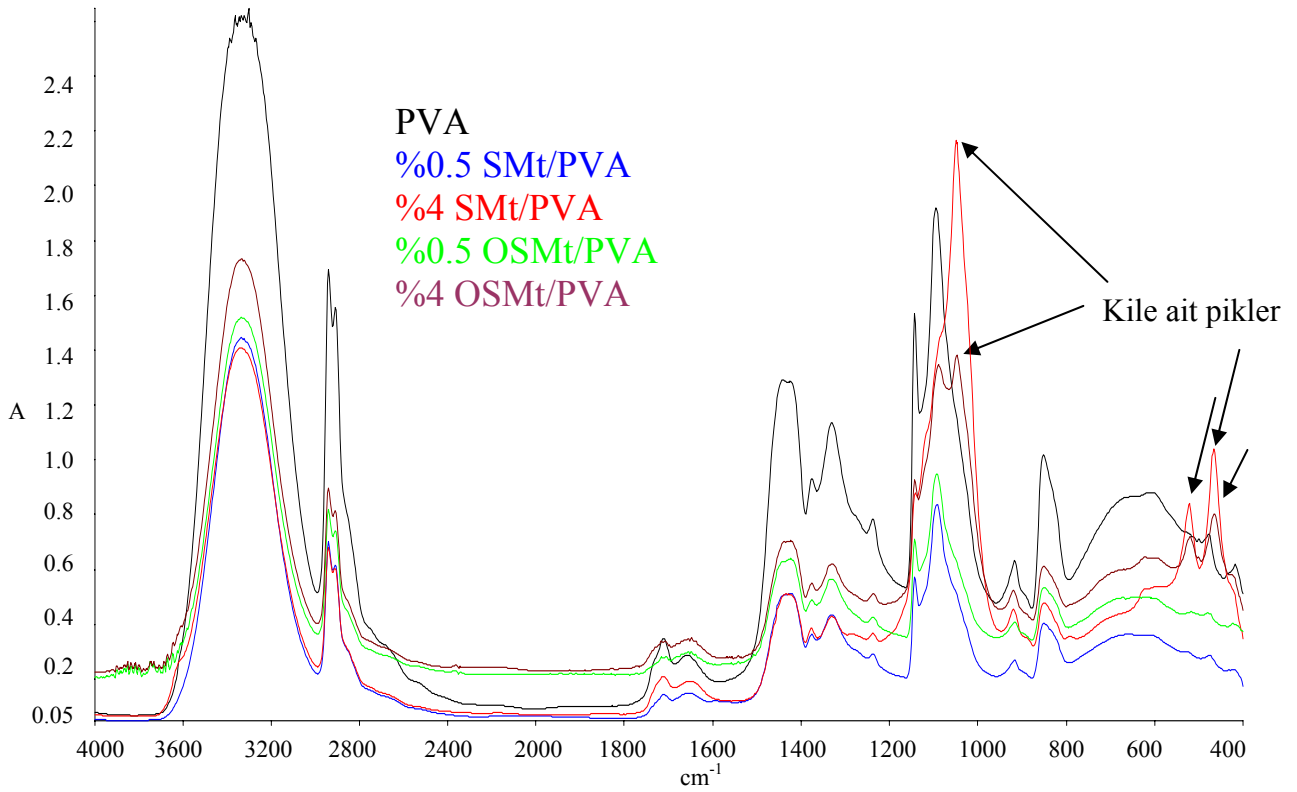
nanokompozitlerde Si-O ların gerilim pikleri (1050.7 ve 1048.3 cm^{-1}) ve Si-O bükülme pikleri (522.9 ve 520.1 cm^{-1} , 466.9 ve 466.7 cm^{-1}) keskin pikler olarak gözlenmiştir. %4 konsantrasyonlarda killer polimer içerisinde XRD sonuçlarından da görüldüğü gibi kümeleşerek yapı içerisinde belirgin hale gelmektedir. Düşük kil konsantrasyonlarında bu pikler gözlenmemiştir (Yürüdü vd., 2006).

Saf PVA ve kil/PVA nanokompozitlerinin elastik modülü sıcaklığın fonksiyonu olarak şekil 9 ve 10'da verilmiştir.

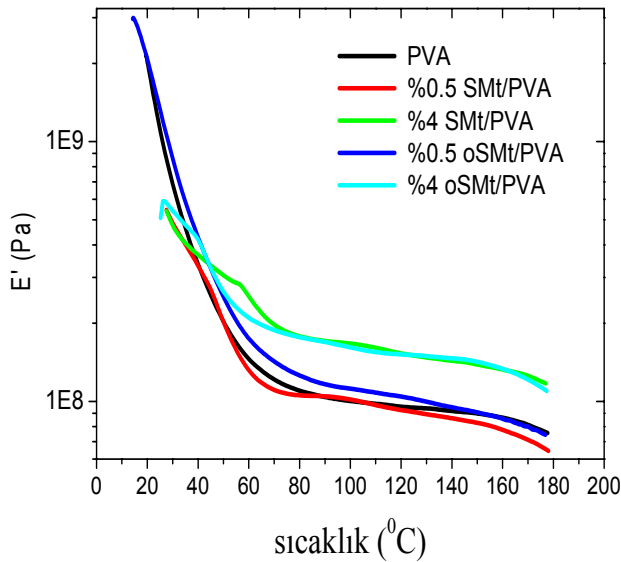
Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile üretilmiş nanokompozitlerde PVA'nın elastik modülü safılaştırılmış kil numunelerin kullanıldığı nanokompozitlerde daha fazla artmıştır. Örneğin %4 kil konsantrasyonunun kullanıldığı kompozitlerde 100 $^{\circ}\text{C}$ de SMt/PVA için % 67 olmuştur. Tane boyutu küçük yüzeyalanı daha büyük tanelerden oluşmuş olan SMt kilinde tanelerin polimerle etkileşimi daha çok olacağından kil fazın elastik modül üzerindeki etkinliği daha büyük olmuştur. Kilin modifiye edilmesiyle elde



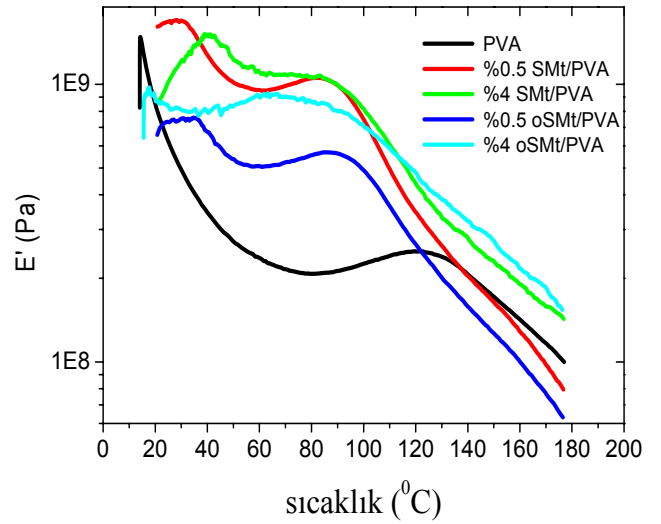
şekil 7. Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmış PVA, %0.5 ve 4 SMt/PVA ve % 0.5 ve 4 OSMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları



Şekil 8. Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış PVA, %0.5 ve 4 SMt/PVA ve % 0.5 ve 4 OSMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları



Şekil 9. Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmış PVA, SMt/PVA ve OSMt/PVA nanokompozitlerinin elastik modüllerinin sıcaklık ile değişimleri



Şekil 10. Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış PVA, SMt/PVA ve OSMt/PVA nanokompozitlerinin elastik modüllerinin sıcaklık ile değişimleri

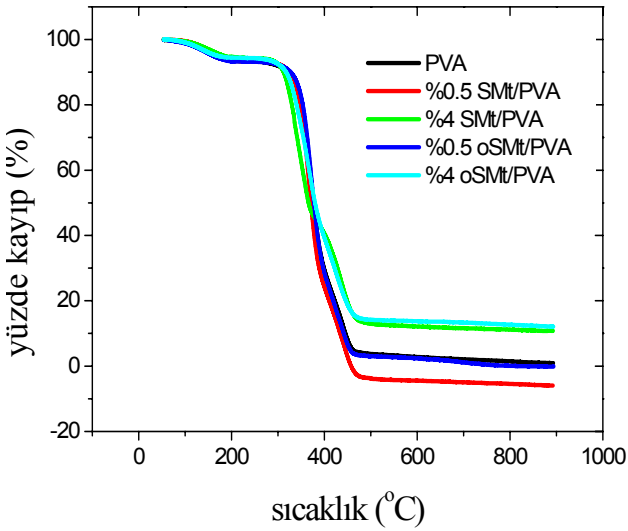
edilen nanokompozitlerde elastik modül artan kil konsantrasyonu ile artmaktadır. Ölçülen elastik modül değerleri düşük kil konsantrasyonunda

matrisin özelliklerine yakın, yüksek kil konsantrasyonunda ise tersine katı fazın sertlik özelliğine yakın değerlerde bulunmuştur. Özellikle saflaş-

tırılmış kilin modifiye edilmesi ile elde edilen organokillerle hazırlanan nano-kompozitlerde 50°C'de elastisite modülü PVA'nın elastisite modülünün 4 katı değere çıkmıştır.

Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan nano-kompozitlerde elastisite modülleri diğer yöntemle hazırlananlardan daha büyük değerlere çıkmıştır. Özellikle 50°C sıcaklıkta tüm nano-kompozitlerin elastik modüllerinde daha büyük değerler bulunmuştur.

Saf PVA ve kil/PVA nanokompozitlerinin sıcaklıkla yüzdeler kütlesi kayıpları sıcaklığın fonksiyonu olarak Şekil 11 ve 12'de verilmiştir.

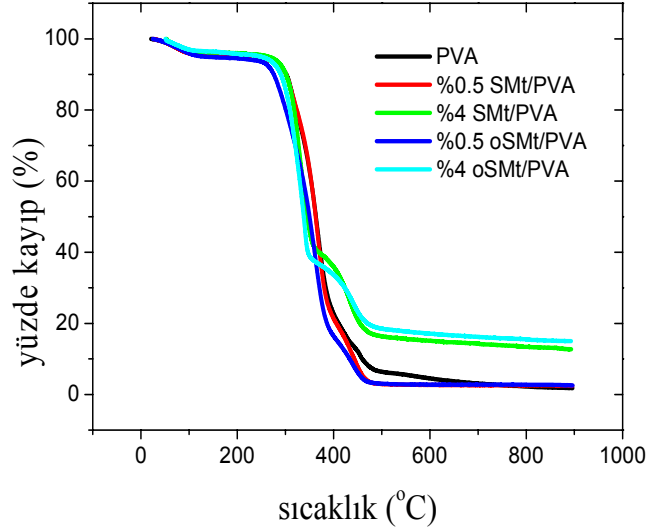


Şekil 11. Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmış PVA, SMt/PVA ve OSMt/PVA nanokompozitlerinin yüzdeler kütlesi kayıplarının sıcaklık ile değişimleri

Nanokompozitlerin; polimerin dekompoze olmaya başladığı ve maksimum dekompoze olduğu sıcaklıklarda numunelerin kalan yüzde miktarları polimere göre çok fazla değişmemiştir. Buna karşılık saf polimerin dekompozisyonunun bittiği sıcaklıkta killerin %4 oranında kullanıldığı nanokompozitlerde artış gözlenmiştir. Bu durumun nedeni artan kil miktarları ile kil fazının daha etkin olmasıdır.

PVA'nın dekompoze olmaya başladığı sıcaklıkta tüm nanokompozit örneklerinin kalan miktarlarının yüzdeleri polimerinkine yakın değerler-

dedir. PVA'nın maksimum dekompoze olduğu sıcaklıkta numunelerin kalan miktarlarının yüzdeleri saf polimerinkinden daha düşük değerlerdedir. Saf polimerin dekompozisyonunun bittiği 525°C de çözeltilerin birleştirilmesi yönteminde olduğu gibi killerin %4 oranında kullanıldığı nanokompozitlerde artışlar gözlenmiştir.



Şekil 12. Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış PVA, SMt/PVA ve OSMt/PVA nanokompozitlerinin yüzdeler kütlesi kayıplarının sıcaklık ile değişimleri

Tartışma

Saflaştırma işlemi kilin katyon değiştirme kapasitesini arttırmış, boyut küçültmeyi sağlamıştır. Yüzeaktif katkısı saflaştırılmış numunenin basal boşluklarını çok fazla genişletemese de (sadece çift tabaka şeklinde yerleşebildiklerini saptamıştık) bu numune ile hazırlanan nanokompozitlerde kilin daha iyi ve daha homojen dağıldığı yapraklanmış yapıların daha çok oluştuğu, oluşan kümelerin daha küçük ve ayrık olduğu gözlenmiştir.

İki yöntem zaman, ekonomi ve sağlık açısından karşılaştırılırsa nanokompozitin çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi tercih edilmelidir.

Polimerizasyon yöntemi ile kompozitin üretimi sırasında monomerler killerin kümeleşmelerine neden olmaktadır. Ancak PVA polimerinin mekanik (elastisite) ve termal dayanıklılığı daha

çok arttığı kompozitler, polimerizasyon yöntemi ile hazırlananlardır. İki yöntemle de hazırlanan tüm nanokompozitler değerlendirildiğinde elastisite modülü ve termal parametre değerleri için; yapının yapraklanmış yada tabakalanmış olmasının çok önemli olmadığı da anlaşılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma fonu (No: 00_05_106) ve TÜBİTAK [(Proje No: 105M088 (MAG-HD-18)] tarafından desteklenmiştir. Ayrıca XRD analizleri için Prof.Dr. Ö. Işık Ece'ye, FTIR analizleri için Prof.Dr. Oya Atıcı ve Araş. Gör. H. Cüneyt Ünlü'ye, DMA ve TGA analizleri için Prof.Dr. F.Seniha Güner ve Y.Kimya Müh.Işık Yavuz'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

Hunter, R.J., (1986). *Foundation of colloid science, vol 1*, Clarendon Press, Newyork.
İşçi, S., Alemdar, A., Ece, Ö. I., Güngör, N., (2006). Influence of clay surface modification on morphology and rheology of Polyethylene glycol/montmorillonite nanocomposites, *Journal of Composite Materials*, (Basımda).

Lagaly, G., Weiss, A., (1969). Determination of the layer charge in mica-type layer silicates: in L. Heller (ed.), *Proceedings of the International Clay Conference* vol I: Israel Univ. Press Jerusalem, 61-80.
Lagaly, G., (1989). Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions, *Applied Clay Science*, **4**, 105-123.
Laird, D., A., (1994). Evaluation of structural formulae and alkylammonium methods determining layer charge, Layer Charge Characteristic of 2:1 Silicate, *Clay Minerals The Clay Mineral Society*, **6**, 81-101.
Pinnavaia, T.J., Beall, G.W., (2000). *Polymer-Clay Nanocomposites*, Wiley Series in Polymer Science, New York.
Ray, S.S., Okamoto, M., (2003). Polymer/Layer silicate nanocomposites: A review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, **28**, 1540-1641.
Weiss, A., (1963). Type layer silicates with alkylammonium ions, *Clays and Clay Minerals*, **10**, 191-224.
Yürüdü, C., İşçi, S., Ünlü, C., Atıcı, O., Ece, Ö. I., Güngör, N., (2006). Preparation and Characterization of PVA/OMMT composites *Journal Of Applied Science*, **102**, 2315-2323.