

Poliüretan-hektorit nanokompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu

M. Özgür SEYDİBEYOĞLU*, F. Seniha GÜNER

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı, 34469, Ayazaga, İstanbul

Özet

Bu çalışmada polimerler içerisinde üretim hacmi sürekli artan bir polimer olan poliüretan ve Türkiye'nin yerli kaynaklarından elde edilen doğal hektorit kili kullanılarak poliüretan nanokompozitleri hazırlanmıştır. Kimyasal ve mineralojik analizleri yapılan doğal hektorit kili saflaştırma işlemi yapılmadan ve herhangi bir organik yüzey aktif maddeyle modifiye edilmeden kullanılmıştır. Polimer nanokompozitlerin yapıları, X-ışınları kırınımı ve Fourier transform infrared spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda hazırlanmış nanokompozitlerin çok başarılı şekilde hazırlandıkları X-ışınları kırınım yöntemiyle tespit edilmiştir. Fourier transform infrared spektroskopisiyle de poliüretanın killere moleküler seviyede etkileşmesi sonucunda poliüretanın yapısının değiştiği ve kilin polimer yapısına çok iyi şekilde katıldığı tespit edilmiştir. Nanokompozitlerin ara yüzeyinin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiştir. Polimer nanokompozitindeki killerin tamamen delamine olmuş yapılarını gözlemek için geçirimli elektron mikroskopu kullanılmıştır. Yapılan çalışma sırasında geçirimli elektron mikroskopunda inceleme yapabilmek için çok yeni bir numune hazırlama yöntemi geliştirilmiştir. Nanokompozitlerin ısı özellikleri ısı ağırlık analizi ile karakterize edilmiştir. Hazırlanmış olan nanokompozitlerin viskoelastik özelliklerini ve mekanik özelliklerdeki sıcaklığa bağlı değişimini gözlemek için dinamik mekanik analiz çalışmaları yapılmıştır. Polimerin hidrofilik özelliğinin belirlenmesi için su temas açısı test yöntemi kullanılmıştır. Nanokompozitlerin çekme-uzama mukavemetlerini belirlemek için mekanik testler yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda çok iyi delamine olmuş nanokompozit yapılar elde edilmiştir ve bunun da neticesinde poliüretanın mekanik özellikleri iyileştirilmiş ve ısı kararlığı arttırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Poliüretan, nanokompozit, kil, hektorit, mekanik özellikler, ısı kararlılık.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: M.Özgür SEYDİBEYOĞLU seydibey@gmail.com; Tel: (532) 547 52 17.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Preparation and characterization of polyurethane micro and nanocomposites" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 26.06.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 01.11.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Preparation and characterization of polyurethane-hectorite nanocomposites

Extended abstract

Polyurethanes are unique polymeric materials in terms of various applications such as biomedical, coatings, adhesives, thermoplastic elastomers and composite. Polyurethanes have a copolymer structure synthesized with the isocyanates and polyols forming the hard domains and soft domains as a consequence of the isocyanates and polyol part, respectively.

The properties of the polyurethanes can be adjusted by two main routes. The first method is the chemical route changing the isocyanate/polyol ratio and using different amounts of chain extender. The second method is the materials route altering the properties of the polyurethanes with different fillers. The versatile types of these two main reactants (isocyanates and polyols), different ways to synthesize the polymer and finally the processing of the polymer change the structure and the properties of the polymer. The properties of the polyurethanes can be improved by using reinforcing material such as talc, mica and glass fiber in the form of polymer matrix composite material. The polymer composites prepared with glass fibers have been used since 1950s. They have been applied in the industrial scale as well. These materials increase the tensile strength and improve the mechanical properties but they sacrifice the elongation at break. Currently new composite materials are based on the reinforcing agents at the nano-scale enabling the increase in strength without loss in the elasticity of the material and even getting more tough materials. There are two other advantages of nanocomposites. The one is the increase of thermal properties and the other one is better optical properties. Within this context clays form important family of nano fillers.

The clays used in the preparation of polymer nanocomposites are generally from the smectite family with well ordered crystalline structure. Clay mineral is abundant in nature. It is a very cheap raw material for preparation of industrial product, if it is used without any modification and purification. The clays can be found in the polymer matrix in three forms such as intercalated, flocculated or exfoliated structure. The best structure is the exfoliated structure due to the best dispersion of clay can be ob-

tained in the polymer matrix and level of utilization for the reinforcement is maximum.

In this work, we have improved the properties of the polyurethanes with the materials route using the clays as the nano-scale reinforcing agent. In previous studies, the montmorillonite clay has always been examined to reinforce the polyurethane polymer. No work has been reported using the clay hectorite. In this work, we have investigated the effect of the hectorite content on the properties of the polyurethane. In some polymers such as polyethylene and starch, it has been observed that hectorite improves the mechanical properties of the matrix polymer. These led us to use the hectorite in the polyurethane matrix forming very novel nanocomposites.

In this study, very novel polyurethane nanocomposites were prepared with the natural nanoclay hectorite without purification and organical modification. Generally, in the preparation of the polymer-clay nanocomposites, the organically modified clays have been used to create partial delamination before interacting with the polymer. In this study the exfoliated structures could be obtained without organic modification of the clays because of the hydrophilic nature of the polyurethane and swelling capacity of hectorite in the solvent, dimethylformamide. Exfoliated structures were identified using the X-ray diffraction analysis. Moreover the scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were used to support the findings of the X-ray analysis. A novel sample preparation for transmission electron microscopy technique was used. With SEM, the clay particles could not be observed which shows the good dispersion of the clay platelets. With TEM, the individual layers of clay which could not be seen with SEM, were easily investigated with the thickness given in the pictures. Fourier infrared spectroscopy was used to determine the interactions at the molecular level. It was determined that the polyurethane and the clay interacted at the molecular level changing the structure of the polyurethane. Mechanical testing and thermal gravimetric tests were done for further investigations of the material. As a result of this successful nanocomposite preparation, the mechanical properties increased 113 wt % and thermal properties were also improved.

Keywords: Polyurethane, nanocomposite, clay, hectorite, mechanical testing, thermal stability.

Giriş

Poliüretan (PU) biyomedikal, kaplama, yapıştırıcı, kauçuk ve kompozit ana reçinesi gibi çok değişik kullanım alanı olan bir polimerdir (Moon vd., 2004; Gorrasi vd., 2005). Yapısında bulunan izosiyanatlar polimere sertliğini ve mukavemetini vermekte olup, yapısındaki polioller ise polimere yumuşaklığını vermektedir. Bu şekilde elde edilen poliüretanlar genellikle kopolimer yapısına sahiptir (Zhang vd., 2003).

Poliüretanların mukavemeti mika ve cam fiberi gibi güçlendirici maddeler ile arttırılabilmektedir. Diğer yandan bu malzemelerin katılmasıyla poliüretanın esnekliğinin azaldığı ve renginin değiştiği bilinmektedir (Vaia, 2002).

Günümüz araştırmalarında polimer kompozitlerinde nano boyutta güçlendirme yapıları büyük önem kazanmıştır. Nanokompozitle hazırlanan parça ve cihazlarda mukavemet artarken tokluk değerinde bir azalma olmamakta, gaz geçirgenlik, ısıl kararlılık ve alev geciktiricilik özelliklerinde gelişmeler olmaktadır. Bunlara ek olarak renginin ve şeffaflığının değişmemesi de çok önemli bir avantajdır (Vaia, 2002, Gao, 2004).

Nanokompozitler içinde kil ile hazırlanmış polimer nanokompozitlerin önemi büyüktür. Smektit ailesine ait killer düzenli tabakalı yapıları ile polimer nanokompozit hazırlamakta yaygın olarak kullanılmaktadır. Killerin polimerde dağılma durumlarına göre, polimer kil kompozitleri 3 farklı yapıya sahip olabilmektedir (Ray ve Okamoto, 2003). Bunlardan birincisi killerin polimer içerisinde dağıldığı ancak kil tabakalarının aralarının açılmadığı konvansiyonel mikro kompozitlerdir. Diğer ikisi, killerin polimer içerisinde kısmen delamine veya tamamen delamine olmasıyla elde edilen nanokompozitlerdir. Bu üç yapı arasında en çok istenen killerin polimer içerisinde tamamen delamine olduğu yapılarıdır (Ray ve Okamoto, 2003).

Bu çalışmada mukavemeti arttırılmış ve ısıl özellikleri geliştirilmiş poliüretan-hektorit nanokompozitleri hazırlanmıştır. Literatürde polietilen ve nişasta polimerleri için hektoritin,

montmorillonite göre daha iyi mukavemet sağladığı belirtilmekle birlikte (Ray ve Okamoto, 2003; Alexandre vd., 2002; Chen ve Evans, 2005), poliüretan-kil nanokompozit çalışmalarında kil bileşeni olarak montmorillonit kullanılmış (Choi vd., 2004; Tortorra vd., 2002; Cao vd., 2005; Rehab ve Saluhiddin, 2005; Wang ve Pinnavaia, 1998; Tien ve Wei, 2001) ve hektoritle çalışma yapılmamıştır.

Materyal ve yöntem

Poliüretan (PU) Flokser Tekstil San. ve Tic A.Ş firmasından poliüretan-dimetil formamid (DMF) çözültisi olarak (ağırlıkça %35 PU) temin edilmiştir. Poliüretan, MDI (metil-difenil-diisosiyanat) ve poliester poliollerin reaksiyonuyla zincir uzatıcı olarak 1,4 bütandiol kullanılarak sentezlenmiştir. Poliüretanın camsı geçiş sıcaklığı - 52.4°C olup molekül ağırlığı 30000 g/mol'dür.

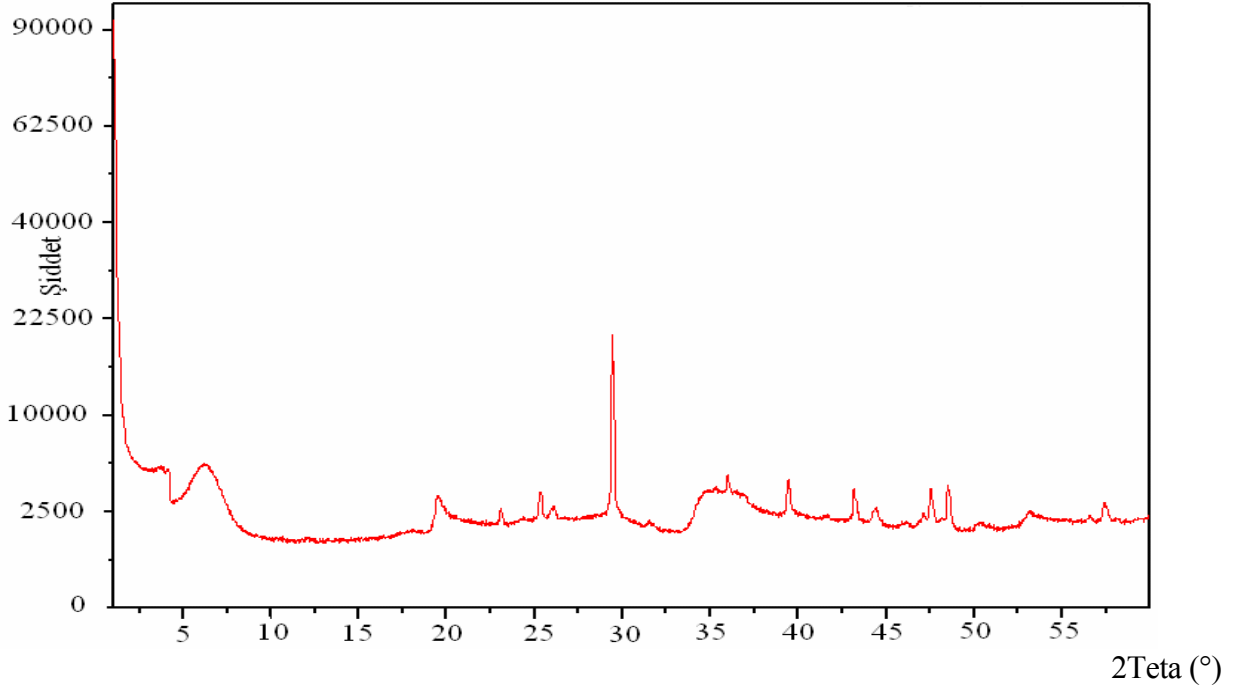
Çalışmada kullanılan hektorit Bigadiç bölgesinden temin edilmiş olup saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Hektoritin kimyasal analizi Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo1. Hektoritin kimyasal analizi

Hektorit Bileşenleri	Miktar (%)
Ateş Zayıtı	21.50
SiO ₂	50.57
Al ₂ O ₃	0.80
Fe ₂ O ₃	0.09
TiO ₂	0.02
CaO	14.49
MgO	11.70
Na ₂ O	0.10
K ₂ O	0.10
Li ₂ O	0.45

Hektoritin X-ışınları analiziyle yapılan mineralojik analizinde %90 saflıkta olduğu ve %5 kalsit içerdiği belirlenmiştir (Şekil 1).

Hektorit kilinin kation değiştirme kapasitesi 95 meq/100g ve yüzey alanı 163.5130 m²/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 1. Hektorit X-ışını kırınım analizi

Nanokompozit hazırlama yöntemi

Poliüretan-kil nanokompozitlerin hazırlanmasında çözücü uçurma tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla ağırlıkça %1, 3, 5, 7, 10 ve 15 olacak şekilde hektorit PU-DMF çözeltisiyle karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi iki kademe yapılmıştır. İlk olarak 15 dakika ultrasonik banyoda çalışılarak kil DMF içinde dağıtılmış (örneğin %1 için, 5 ml DMF içinde 0.035 gram kil), daha sonra PU-DMF karışımı kil-DMF karışımına eklenerek 4.5 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım düz bir yüzey üzerine dökülerek otomatik döküm bıçağıyla 1000 mikrometre kalınlığında çekilmiştir. 150°C'da etüvde 10 dakika çalışılarak çözücünün uzaklaşması sağlanmış ve 100 mikrometre kuru film kalınlığında PU-kil filmleri elde edilmiştir. Nanokompozitlerin özelliklerinin karşılaştırılması amacıyla kil katkısız PU filmler de hazırlanmıştır.

Çalışmada kil katkısız polimer PU olarak adlandırılmış, katkılı polimerler PUH-(kil yüzdesi) olarak belirtilmiştir.

Nanokompozit filmlerin karakterizasyonu

X-ray analizleri PANalytical X'Pert Pro cihazında 1°/dakika hızıyla ve 1/2 slit ile yapılmıştır.

Poliüretan filminin hidrofil/hidrofob özelliği KSV Cam200 temas açısı cihazı ile ölçülmüştür.

Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) analizleri Perkin Elmer FT-IR spektrometreyle ATR aksesuarı kullanılarak yapılmıştır.

Numunelerin mekanik özellikleri çekme-uzama testleriyle belirlenmiştir. Bu amaçla 10x100x0.1 mm boyutunda hazırlanan numuneler ve Shimadzu AGS-J marka test cihazıyla 20 mm/dakika hızla 22°C'da test edilmişlerdir.

Dinamik mekanik analizler (DMA) Perkin Elmer Diamond DMA cihazı ile yapılmıştır. Numuneler 40x10x0.1 mm boyutunda hazırlanmış, -100°C ile + 100°C arasında 1 Hz frekans ile 3°C/dak. ısıtma hızında test edilmişlerdir.

Numunelerin ısı kararlılığı ısı ağırlık analizi (TGA) ile 50°C ile 1200°C aralığında 100°C/dak. ısıtma hızıyla belirlenmiştir.

Numunelerin ara yüzey morfolojisi Jeol 5410 marka taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) incelenmiştir. Numuneler, iletkenlik sağlanması

ve aşırı elektrik yüklenmemesi için altın ile kaplanmıştır.

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile kille rin poliüretan içerisinde delamine olmuş yapıları belirlenmiştir. Numune hazırlamak için çözelti yöntemi kullanılmıştır. Jeol JEM 1011 kullanılmıştır ve 80 kV'de ölçümler yapılmıştır.

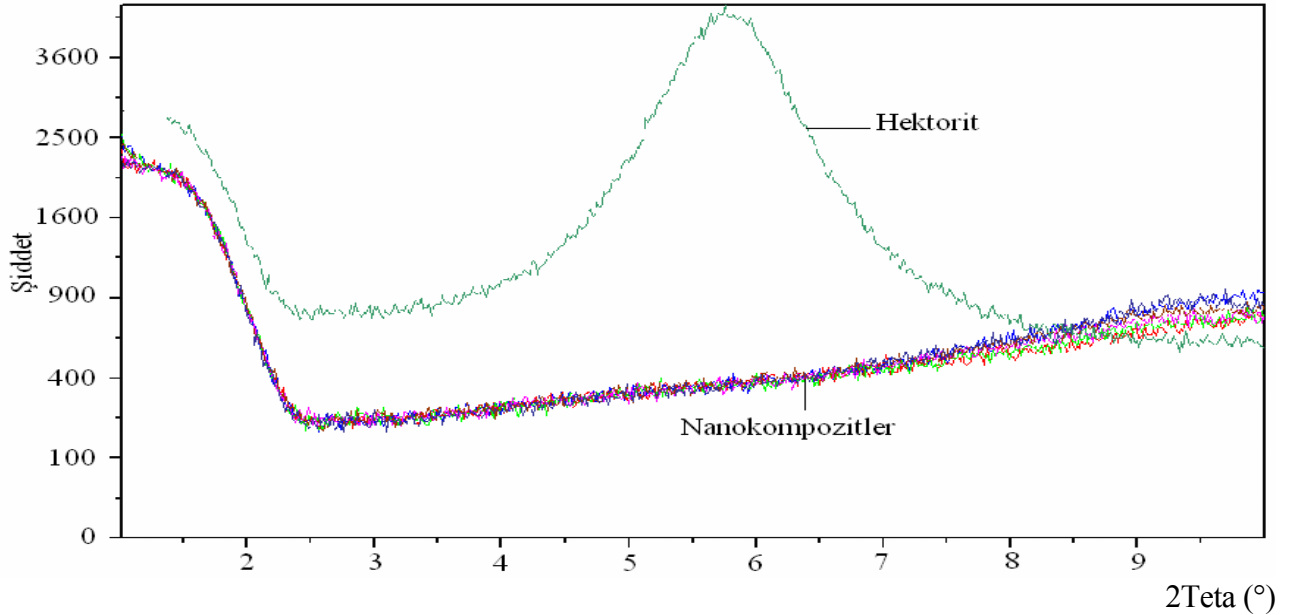
Deneysel çalışma sonuçları

Nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonu

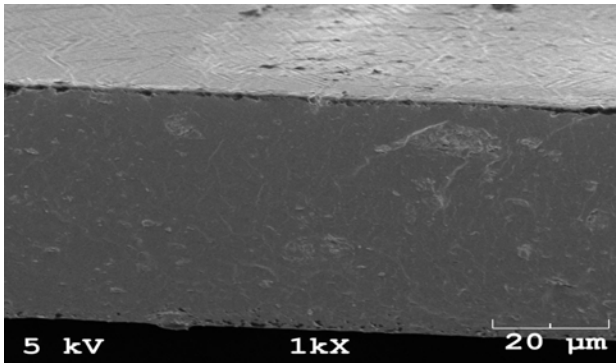
Kil tabakalarının poliüretanda dağılmasıyla ilgili bilgi X-ışınları analizi yöntemiyle elde edilmiştir. Şekil 2'de gösterilen X-ışınları desenlerinde 5.6° 'de görülen kil pikinin tüm kil konsantrasyonlarında polimer-kil kompozitlerinde görül-

memesi kil tabakalarının polimerde tamamen dağıldığının bir göstergesi olarak yorumlanabilir. Kırınım elde edilebilmesi için gerekli olan kristal yapı, kil tabakalarının polimer içerisinde dağılmasıyla bozulmuştur. Bu sonuçlardan delamine nanokompozitler elde edildiği sonucuna varılabilir. Bu sonuçlar SEM ve TEM çalışmalarlarıyla desteklenmiştir.

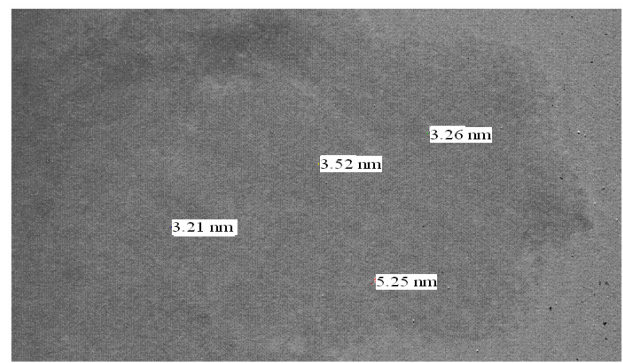
Ağırlıkça % 7 hektorit içeren SEM fotoğrafı Şekil 3'de, TEM fotoğrafı Şekil 4'de görülmektedir. SEM fotoğrafında kil taneciklerinin görülmemesi, TEM fotoğrafında da kil tabakalarının dağınık yapısı hazırlanan kompozitin tamamen delamine yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Tüm konsantrasyonlar için benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 2. Kil ve nanokompozitlerin X-ışın desenleri



Şekil 3. PUH7'nin SEM görüntüsü

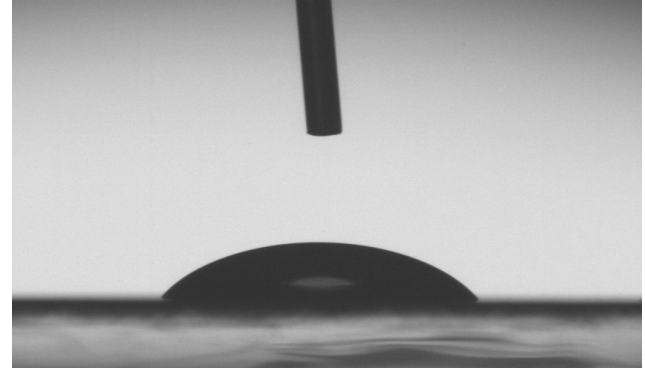


Şekil 4. PUH7'nin TEM görüntüsü

Herhangi bir organik yüzey aktifle modifiye edilmeden hektoritin poliüretanda dağılarak delamine yapılı nanokompozit hazırlanabilmesinde iki etmenin çok önemli olduğu düşünülmektedir. Bunlardan birincisi hektoritin DMF ile şişebilme özelliğidir. Kil kuru halde 1.54 nm tabaka aralığına sahip iken, DMF ile şişmesi sonucunda tabaka aralığı 1.93 nm'ye çıktığı X-ışınları analizi sonucu belirlenmiştir. Killerin özellikle DMF ile çok iyi etkileştiği daha önceki bir çalışmada kapsamlı olarak açıklanmıştır (Graber ve Mingelgrin, 1994). Çalışmada killerin belirli süre çözücülerle etkileşmesi sağlanmış ve bu sürenin sonunda killerin tabaka aralığındaki değişiklik belirlenmiştir.

Poliüretan-hektorit nanokompozit hazırlanabilmesinde ikinci önemli etmen, poliüretanın, poliolenin aksine hidrofilik olmasıdır. Su temas açısı ölçümleri sonucunda poliüretan filmin su damlasıyla yaptığı temas açısının 63.73° olduğu belirlenmiştir (Şekil 5).

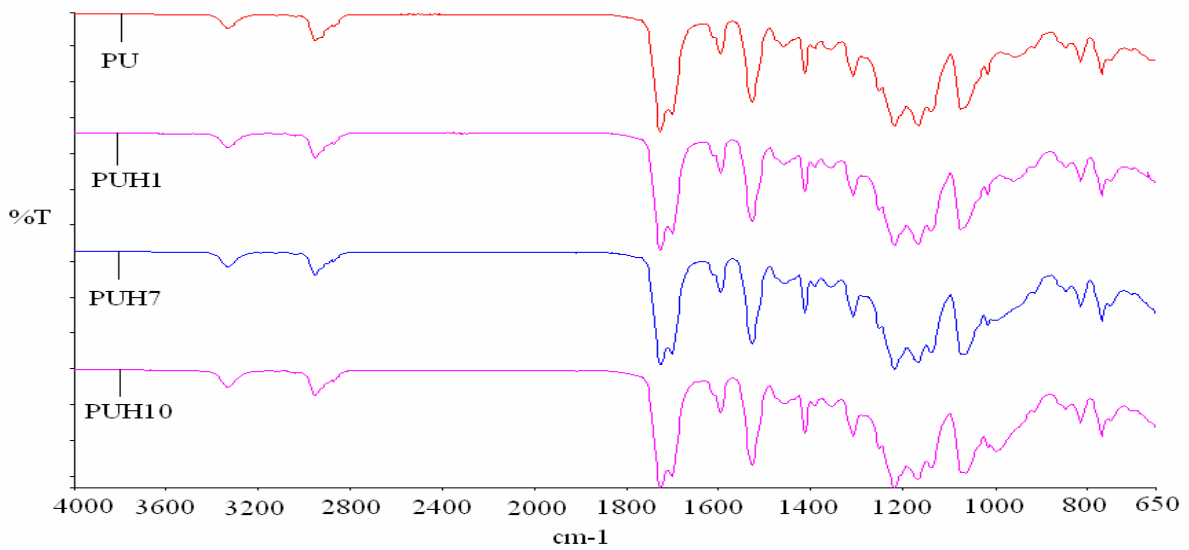
Yapılan çalışmanın bir diğer önemli sonucu ise delamine yapıların %10 ve %15 gibi çok yüksek kil konsantrasyonlarında da elde edilebilmiş olmasıdır. Literatürde genellikle % 5-7 kil içeriğine kadar polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanabildiği belirtilmektedir ve çalışmalarda organik yüzey aktiflerle modifiye edilmiş montmorillonit kullanılmıştır.



Şekil 5. Poliüretan filminin su temas açısı

FT-IR analizlerinin sonuçları

FT-IR analizleriyle kilin polimere katılmasından sonra poliüretanın yapısındaki değişiklikler incelenmiştir (Şekil 6). Yapılan incelemelerde %1 katkılı poliüretanın yapısında hiçbir değişiklik olmadığı, ancak %3 ve daha yüksek katkılı polimerde 959.30 cm^{-1} 'deki pikin kaybolduğu belirlenmiştir. Bu da kilin polimerin yapısını değiştirmiş olmasıyla birlikte polimere çok iyi karıştığı şeklinde yorumlanabilir. Takeichi ve Guo (2003) 947 cm^{-1} C-O düzlem dışına deformasyon olduğunu belirtmişlerdir. Wu ve diğerleri (2004) ise 937 cm^{-1} de O-H düzlem dışına gerilmesi olduğunu belirtmişlerdir. Bu da poliüretanın yapısından ileri gelen C-O-H bağının bozunduğunu ve kilin polimerin yapısına katıldığını göstermektedir.



Şekil 6. PU ve hektorit içeren nanokompozitlerin FT-IR analizleri

%7 ve %10 kil katkılı polimerlerde 998.80 cm^{-1} 'de kilin tipik silikat gerilmesi belirlenmiştir. Bu çalışmanın bir diğer önemli sonucu ise, X-ışını analizinde belirleyen ve delamine olmuş olan kil FT-IR analizlerinde ortaya çıkmıştır.

Mekanik test sonuçları

Hektorit katkılı ve katkısız malzemelerin çekme kopma testleri sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre en iyi mukavemete %7 kil içeren nanokompozitin sahip olduğu görülür. Saf poliüretanla karşılaştırıldığında % 7 katkılı kompozitte mukavemet yaklaşık %113.5 artmıştır. Bunun nedeni poliüretan ile hektoritin oluşturduğu güçlü hidrojen bağlarıdır (Choi vd. 2004; Tien ve Wei, 2001).

Mekanik değerlerdeki artışlar poliüretan malzemesinin kullanım sahasının artırılmasına neden olacaktır. %7'den sonra killin kompozitteki oranı artmasına rağmen mukavemet değerleri düşmektedir. Literatürde buna benzer sonuçlar rapor edilmiştir (Ray ve Okamoto, 2003; Choi vd., 2004). Bunun da sebebi killerin yoğunlaşması ve polimerin yapısını bozmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 2. Mekanik test sonuçları

Numune	Çekme Mukavemeti (MPa)
PU	508.642
PUH1	557.971
PUH3	727.273
PUH5	884.058
PUH7	108.586
PUH10	913.636
PUH15	667.098

DMA sonuçları

Mekanik testlere paralel olarak DMA testleri de yapılmıştır. DMA temel olarak belirli sıcaklık aralığında ve belirli frekansta malzemelerin dinamik olarak depolama ve kayıp modüllerinin ölçülmesini sağlayan bir yöntemdir. Depolama modülü malzemenin elastik bölgedeki modül değerine eşdeğer modül değeri olup test edilen malzemelerin karşılaştırmalı olarak mukavemet-

lerini ölçmek için kullanılmaktadır. Kayıp modülü ile depolama modülünün oranından tan delta değerleri elde edilir. Tan delta eğrilerinin maksimum olduğu noktadaki sıcaklık değeri malzemenin camsı geçiş sıcaklığını verir. Eğrilerin yükseklerindeki değişimler polimer zincirlerinin esnekliğindeki değişimleri yansıtmaktadır. Poliüretan nanokompozitlerinin ve katkısız poliüretanın depolama modüllerinin eğrileri ve tan delta eğrileri Şekil 7 ve Şekil 8'de verilmiştir. Depolama modül değerleri incelendiğinde, PUH15 hariç diğer nanokompozitlerin katkısız poliüretandan yüksek değerlere sahip olduğu görülür. PUH5 ve PUH7 kompozitlerinin, mekanik test sonuçlarıyla uyumlu olarak, diğerlerinden daha yüksek depolama modülüne sahip oldukları belirlenmiştir. Dolayısıyla daha yüksek modül ve mukavemet değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Literatürde benzer sonuçların rapor edildiği çalışmalar bulunmaktadır (Wu vd., 2004). PUH15 kompozitinde ise, kil miktarının fazla olması nedeniyle, kilin mekanik özellikleri geliştirici bir etki yapmadığı belirlenmiştir.

Tan delta eğrileri incelendiğinde, PUH5 ve PUH7 hariç diğer kompozitlerin, katkısız polimere göre camsı geçiş sıcaklıklarının kil miktarının artmasıyla biraz azaldığı görülür. Bu beklenen bir sonuçtur. Malzeme mukavemetinin artmasıyla polimer zincirlerinin esnekliğinde hızla azalma olur.

TGA sonuçları

Yapılan TGA çalışmasında, 300-600°C arasındaki sıcaklıklarda poliüretan nanokompozitlerinin katkısız poliüretana göre kalan nihai kütle miktarı artan kil miktarı ile artmaktadır (Şekil 9).

Sonuçlar

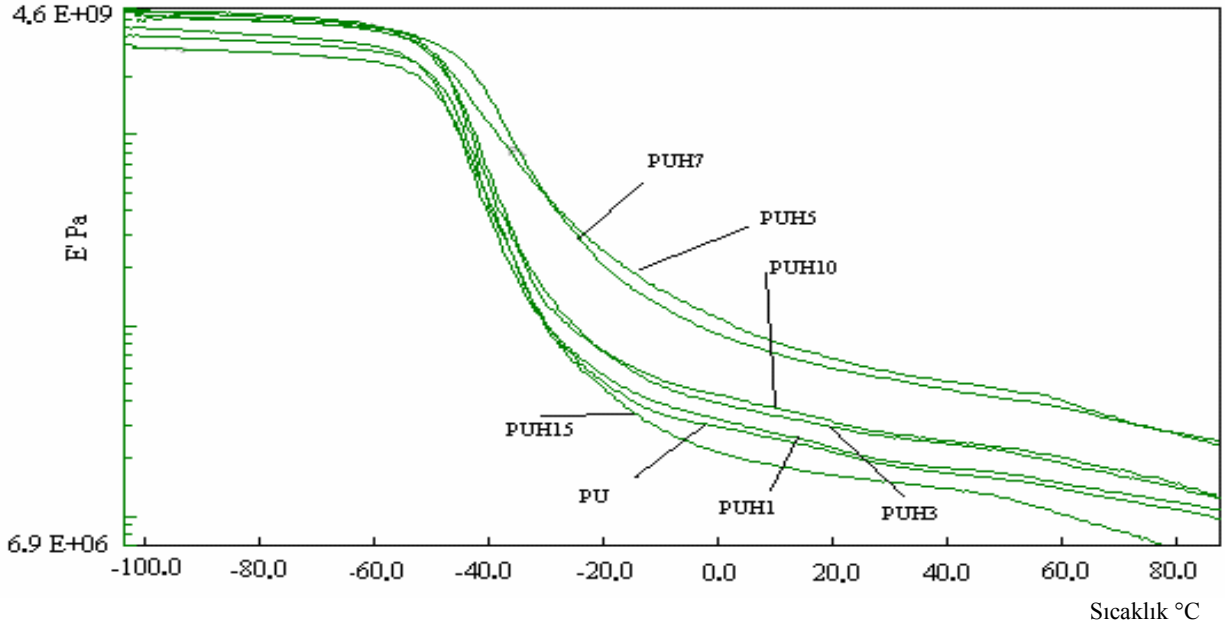
Çalışmadan elde edilen en önemli sonuçlardan biri poliüretan-hektorit nanokompozitlerinin, hektoritin saflaştırılmadan ve modifiye edilmeden hazırlanabilmesidir. Bir diğer önemli sonuçta, birçok polimer-kil çalışmasının aksine %10 ve %15 gibi kil oranının yüksek olduğu kompozitlerde de

delamine yapının elde edilmesidir. X-ray, SEM ve TEM analizleri ile kilin delamine şekilde polimer yapısına katıldığı gösterilmiştir.

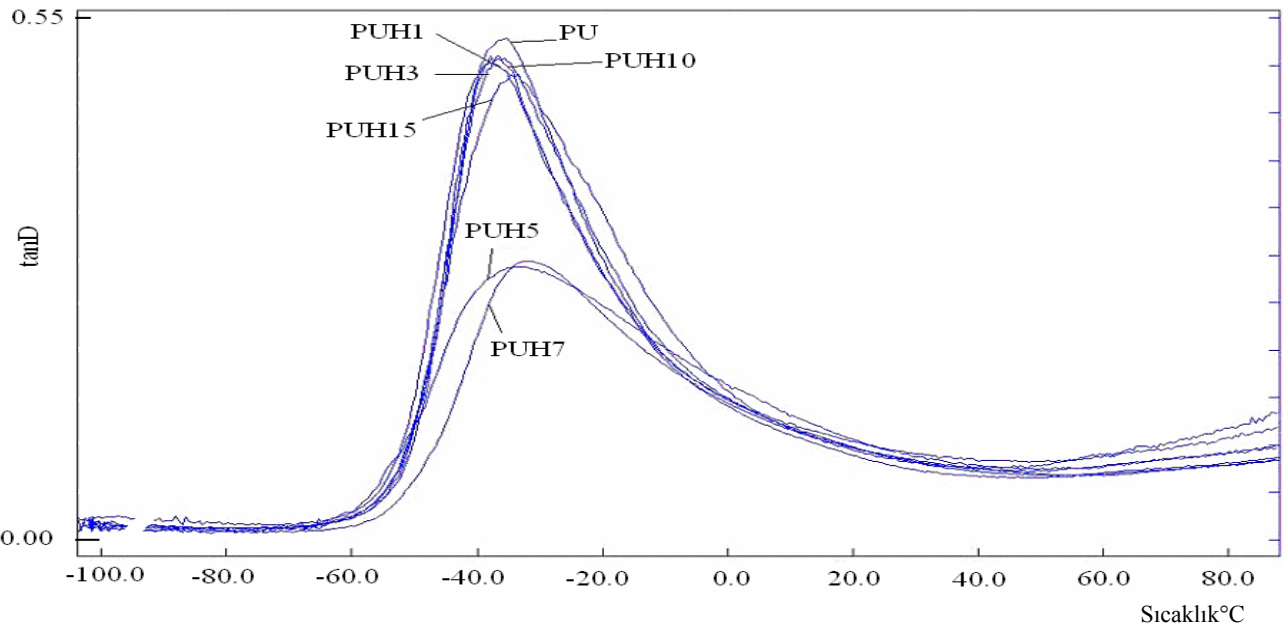
Başarılı delamine polimer-kil nanokompozit yapısı elde edilmesiyle polimerin mekanik mukavemetinin artmasını sağlanmış, ısıl özelliklerini geliştirilebilmiştir. %3 kil katkısında polimerin mukavemeti %43, %7 kil katkısında ise %113 artmıştır.

En yüksek mukavemet değerine sahip nanokompozitin % 7 hektorit içeren PUH7 olduğu belirlenmiştir.

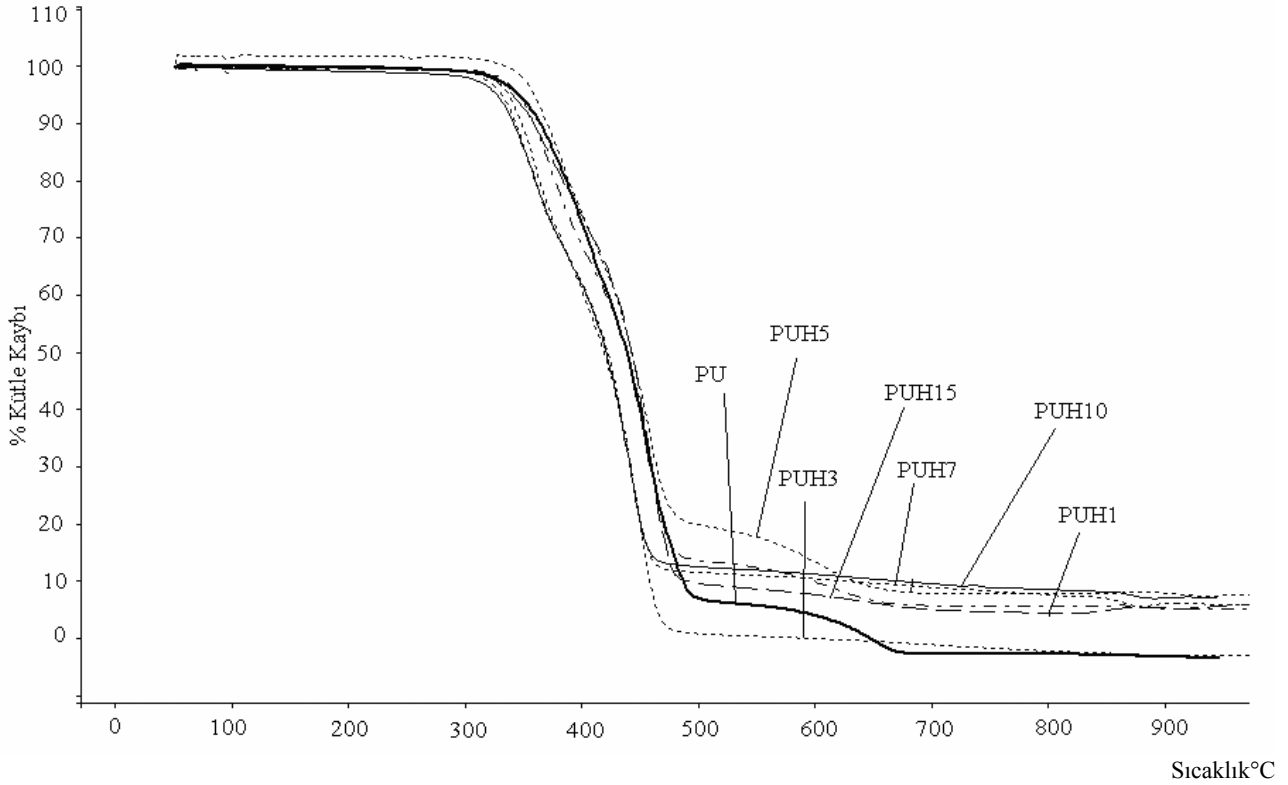
Bu çalışmanın sonuçları endüstriyel ürünlerin üretimi için kullanıldığında hem ürün özellikleri hem de Türkiye'nin kaynaklarının kullanılması bakımından büyük kazançlar sağlanacaktır.



Şekil 7. PU ve nanokompozitlerinin depolama modül değerleri



Şekil 8. PU ve nanokompozitlerinin tan delta değerleri



Şekil 9. PU ve nanokompozitlerinin TGA sonuçları

Kaynaklar

- Alexandre, M., Dubois, P., Sun, T., Garces J. M., ve Jérôme, R., (2002). Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties, *Polymer* **43**, 8, 2123-2132.
- Cao, X., Lee, L. J., Widya, T. ve Macosko, C., (2005). Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties, *Polymer*, **46**, 3, 775-783.
- Chen B. ve Evans, J. R.G., (2005). Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics, *Carbohydrate Polymers*, **61**, 8, 455-463.
- Choi, W. J., Kim, S. H., Kim, Y. J. ve Kim, S. C. (2004). Synthesis of chain-extended organifier and properties of polyurethane/clay nanocomposites, *Polymer* **45**, 17, 6045-6057.
- Gao, F., (2004). Polymer-clay composites: the story, *Materials Today*, **11**, 50-55.
- Gorrasi, G., Tortora, M., Vittoria, V., (2005). Synthesis and physical properties of layered silicates/polyurethane nanocomposites, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **43**, 18, 2454-2467.
- Graber, E. R. ve Mingelgrin, U., (1994). Clay swelling and regular solution theory, *Environmental Science and Technology*, **28**, 13, 2360-2365.
- Moon, S.Y., Kim, J. K, Nah, C. ve Lee, Y.S., (2004). Polyurethane/montmorillonite nanocomposites prepared from crystalline polyols, using 1,4-butanediol and organoclay hybrid as chain extenders, *European Polymer Journal*, **40**, 8, 1615-1621.
- Ni, P., Li J., Suo, J., Li S., Li, J., Suo, J. ve Li, S., (2004). Novel polyether polyurethane/clay nanocomposites synthesized with organic-modified montmorillonite as chain extenders, *Journal of Applied Polymer Science*, **94**, 2, 534-541.
- Ray, S.S. ve Okamoto M., (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science* **28**, 11, 1539-1641.
- Rehab, A., ve Salahuddin N., (2005). Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay, *Materials Science and Engineering A* **399**, 1-2, 368-376.
- Takeichi, T. ve Guo Y., (2003). Synthesis and characterization of poly(urethane-enxazine)/clay hybrid nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, **90**, 14, 4075-4083.
- Tien, Y. I. ve Wei, K. H., (2001). Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite-polyurethane nanocomposites of dif-

- ferent hard segment ratios, *Polymer*, **42**, 7, 3213-3221.
- Tortora, M., Gorrasi, G., Vittoria, V., Galli, G., Ritrovati, S., ve Chiellini, E., (2002). Structural characterization and transport properties of organically modified montmorillonite- Polyurethane nanocomposites, *Polymer*, **43**, 23, 6147-6157.
- Vaia, R A., (2002). Polymer nanocomposites open a new dimension for plastics and composites. *The AMPTIAC Newsletter*, **6**, 1, 17-24.
- Wang, Z. ve Pinnavaia, T. J. (1998). Nanolayer Reinforcement of Elastomeric Polyurethane, *Chemistry of Materials*, **10**, 12, 3769-3771.
- Wu, N., Fu, L., Su, M., Aslam, M., Wong, K. C. ve Dravid, V. P., (2004). Interaction of fatty acid monolayers with cobalt nanoparticles, *Nano Letters*, **4**, 2, 383-386.
- Zhang, X., Xu, R., Wu, Z. ve Zhou C., (2003). The synthesis and characterization of polyurethane/clay nanocomposites, *Polymer International*, **52**, 5, 790-794.