

**POLİ(VİNİL ALKOL)/KİL NANOKOMPOZİTLERİNDEN HİBRİT
HİDROJEL HAZIRLANMASI**

**PREPARATION OF HYBRID HYDROGELS BASED ON
POLY(VINYL ALCOHOL)/CLAY NANOCOMPOSITES**

REZA ESGANDARZADEH

Prof. Dr. OLGUN GÜVEN
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2013

REZA ESGANDARZADEH'nin hazırladığı "Poli(Vinil Alkol)/Kil Nanokompozitlerinden Hibrit Hidrojel Hazırlanması" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan
(Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL)



Danışman
(Prof. Dr. Olgun GÜVEN)



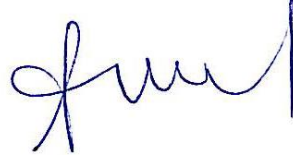
Üye
(Prof. Dr. Murat ŞEN)



Üye
(Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY)



Üye
(Doç. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI)



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada:

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

Beyan ederim.

01.04.2013

REZA ESGANDARZADEH

ÖZET

POLİ(VİNİL ALKOL)/KİL NANOKOMPOZİTLERİNDEN HİBRİT HİDROJEL HAZIRLANMASI

REZA ESGANDARZADEH

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. OLGUN GÜVEN

Nisan 2013, 96 sayfa

Kil/polimer nanokompozitlerinin “nano dolgulu polimer kompozitler” oluşturması ve özelliklerinin geliştirmesi 1950’ler de başlanmış, ancak kullanım alanlarının artmasıyla endüstri ve akademide güncel bir konu haline gelmiştir. Takip eden yıllarda kil ve polimer zincirler arası etkileşimlerin incelenmesi ve bu etkileşimleri arttırarak polimere daha gelişmiş özellikler kazandırma amacıyla çalışmalar artmaktadır.

Poli(vinil alkol) (PVA) sentetik bir polimer olarak toksik olmayan, suda çözünebilen, yüksek hidrofilik özelliğe sahip ve kolayca film haline dönüşen bir polimerdir ve yüksek su emme özelliğine sahip olarak endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptir. Montmorillonit (MMT) ise doğal ve tabakalı bir kil olarak bu tür polimerlerin en popüler katkı malzemesidir.

Bu tez çalışmasında PVA matriksine nano boyutlarda olan Na-MMT kili eklenerek Na-MMT/PVA nanokompozit hibrit hidrojelilerin elde edilmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi kullanarak kütlece farklı oranlarda (%0, 2, 5, 7) Na-MMT/PVA karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlara dondurma ve çözme (freezing and thawing) işlemi uygulanmıştır. Sonunda karışımlar ⁶⁰Co-γ kaynağında 20 kGy ışınlanarak çapraz bağlı hibrit hidrojel filmleri elde edilmiştir. Sonraki aşamada hibrit hidrojel filmlerin nanokompozit oluşumunu ve yapısal karakterizasyonu XRD, TEM, AFM, PALS ve

FTIR yöntemleri kullanarak gerçekleştirilmiştir. Deneilerin devamında hazırlanan hibrit hidrojel filmlerin jelleşme oranları ve şişme davranışları incelenmiştir. Son aşamada Na-MMT/PVA hibrit hidrojellerinin yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla, hazırlanan örnekler mekanik (Çekme-Uzama) ve termal (TGA) testler uygulanmış ve meydana gelen değişiklikler incelenmiştir.

Na-MMT ve 20 kGy ışınlanarak hazırlanan PVA ve Na-MMT/PVA hibrit hidrojel film örneklerinin yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR spektroskopisi ile yapılmıştır. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan Na-MMT/PVA hibrit hidrojel film örneklerden kil katkısız PVA'ya ait olan spektrumun çıkarılmasıyla fark spektrumları elde edilmiştir. PVA matrisine %2, %5 ve %7 konsantrasyonlarda (ağırlıkça polimere göre) Na-MMT killeri eklenerek hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerde kil miktarı arttıkça killerin karakteristik Si-O gerilme piklerinin şiddeti artmıştır.

XRD ve TEM analizlerine göre hazırlanan hibrit hidrojel örneklerde başlıca yapraklanmış yapı gözlenmiş (%2 Na-MMT/PVA tam yapraklanmış) kil katkı miktarı arttıkça tabakalanmış yapıların oranı artmıştır (%5 ve %7 Na-MMT/PVA). AFM yöntemi kullanılarak hazırlanan PVA, %2 ve %5 Na-MMT/PVA hibrit hidrojel örneklerin yüzeyleri taranmış, %2 ve %5 Na-MMT/PVA hibrit hidrojel film örneklerin yüzeyi kil katkısız PVA örneklerine göre daha az pürüzlü gözlenmiştir. PALS analizlerinden elde edilen verilere göre hazırlanan Na-MMT/PVA hibrit hidrojel örneklerin hem kristalin hem de amorf bölgedeki serbest hacim ortalama yarıçaplarında kil katkısız PVA örneklerine göre azalma gözlenerek daha kompakt yapıların oluştuğu anlaşılmıştır. Jelleşme ve şişme testlerinden elde edilen sonuçlara göre hibrit hidrojellerde (kil konsantrasyonu %2, %5 ve %7) kil katkısız PVA hidrojeline göre jelleşme yüzdelerinde artış ve denge yüzde şişme değerlerinde azalma gözlenmiştir. TGA (Termogravimetrik Analiz) analizlerinde PVA matrisine kil eklenerek hazırlanan Na-MMT/PVA hibrit hidrojel örneklerin kil katkısız PVA örneklerine göre termal kararlık açısından olumsuz etkilenmediği görülmüştür. Mekanik testlerinden elde edilen sonuçlarda hazırlanan Na-MMT/PVA hibrit hidrojel örneklerin kil katkısız PVA örneklerine göre E-Modülüs değerlerinde (%2Na-MMT/PVA: +%206, %5Na-MMT/PVA: +%300, %7Na-MMT/PVA: +%356) ve Akma Dayanımı değerlerinde (%2Na-MMT/PVA: +%7, %5Na-MMT/PVA: +%11.3, %7Na-MMT/PVA: +%12.23) artış gözlenerek hibrit hidrojel örneklerde mekanik özelliklerin iyileştiği anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Poli(vinil alkol), Montmorillonit, Polimer/Kil Nanokompozit, Hibrit Hidrojel.

ABSTRACT

PREPARATION OF HYBRID HYDROGELS BASED ON POLY(VINYL ALCOHOL)/CLAY NANOCOMPOSITES

REZA ESGANDARZADEH

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. OLGUN GÜVEN

April 2013, 96 pages

Preparation and development nanofilled polymer composites from clay/polymer nanocomposite have been started in the 1950s and became a popular subject in parallel with increasing of applications in industry and academic studies. In the following years, studies are increasing to gain more specific and expanded properties of polymer/clay by enhancing the interaction between polymer chains and clay layers.

Poly(vinyl alcohol) (PVA) is a polymer which is synthetic, non-toxic, water soluble, having high hydrophilic properties. It can easily be converted to film and has high water absorption attribute, so have reached vast application fields in industry. Montmorillonite (MMT) is a natural and layered clay which is the most popular filler of this kind of polymers.

In this thesis we aimed to prepare and characterize Na-MMT/PVA hybrid hydrogel nanocomposites by adding nano size Na-MMT clay to PVA matrix.

First at all (%0, 2, 5, 7) Na-MMT/PVA mixtures have been prepared by solution intercalation method with different mass ratios. Freezing and thawing processes were applied to prepared the mixtures. Then crosslinked hybrid hydrogel films were obtained by irradiating the mixtures to 20 kGy in ⁶⁰Co gamma source.

Then, formation of hybrid hydrogel film nanocomposites and nanocomposite structure were characterized XRD (X-ray diffraction), TEM (Transmission Electron Microscopy),

AFM (Atomic Force Microscopy), PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) and FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

The gelation and swelling behaviour of hybrid hydrogel films were also investigated. At the last step, with the aim of investigating physical and thermal behaviour of Na-MMT/PVA hybrid hydrogels, mechanical (stress-strain) and thermal (TGA) tests were made and corresponding changes were studied in more details.

The structural characterization of Na-MMT, 20 kGy irradiated PVA and Na-MMT/PVA hybrid hydrogel film samples were performed by ATR-FTIR spectroscopy. The spectral subtraction of clay-free PVA from 20 kGy irradiated Na-MMT/PVA hybrid hydrogel film samples results in a spectrum which shows that the intensity of characteristic Si-O stretching peaks were increased with an increase in clay amount for hybrid hydrogel film samples which is prepared by the addition of Na-MMT clays with concentrations of 2%, 5% and 7% (weight percentage-with respect to polymer) to the PVA matrix.

According to XRD and TEM results, hybrid hydrogel samples with base exfoliated morphology (specially at 2% Na-MMT/PVA) were observed. It is also found that the amount of intercalated Na-MMT in 5-7% Na-MMT/PVA hybrid hydrogels is increased as clay ratio increased.

In AFM measurements, surface of PVA and hybrid hydrogel samples (2% and 5% Na-MMT/PVA) were scanned. According to the results surface of hybrid hydrogel film samples (2% and 5% Na-MMT/PVA) were smoother than pure PVA samples.

In PALS measurements, crystalline and amorphous regions of the pure PVA showed decreased radius of free volume holes with the addition of clay. According to these results more compact structures were formed.

The gelation percentage of hybrid hydrogel samples was observed to increase compared to pure PVA and in equilibrium percent swelling values of hybrid hydrogel samples were found to decrease compared to the pure PVA.

In TGA experiments, it was observed that the thermal stability of clay containing MMT/PVA hybrid hydrogel samples were not affected adversely with reference to clay-free PVA samples.

In mechanic test measurements, Na-MMT/PVA hybrid hydrogel samples showed better E-Modulus values (2% Na-MMT/PVA: +206, 5% Na-MMT/PVA: +300, 7% Na-MMT/PVA: +356) and Yield Stress values (2% Na-MMT/PVA: +7, 5% Na-MMT/PVA: +11.3, 7% Na-MMT/PVA: +12.23) than pure PVA. According to the results, improvements were obtained in mechanic properties of composite samples.

Keywords: Poly(vinyl alcohol), Montmorillonite, Polymer/Clay Nanocomposite, Hybrid Hydrogel.

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, tezimin yönlendirilmesi ve yürütülmesi sırasında büyük emeği geçen ve yakın ilgisiyle beni sürekli destekleyen sayın hocam Prof. Dr. Olgun GÜVEN'e;

Bana her zaman manevi destekte bulunan ve her tür yardım istediğim zaman bana yardımcı olan Prof. Dr. Murat ŞEN, Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY ve Doç. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI'ya;

Çalıőmalarım sürecinde beni her zaman destekleyen ve yardımını hiçbir zaman esirgemeyen MohammadReza GHAFFARLOU, Tahsin ÇAĞLAYAN, S. Duygu IŞIK, Meshude AKBULUT, Feyza GENÇ KIRAÇ, Ayőe BAKAR, Ali Eren ATICI, Dr. Murat BARSBAY ve Dr. Murat TORUN'a;

Çalıőmalarımın süresince manevi olarak destek veren grubumuz üyelerine;

Sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISITLAMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Kompozit Malzemeler	3
2.2. Nanokompozit	4
2.2.1. Nanokompozitlerin Sınıflandırılması	4
2.2.2. Polimer Nanokompozitlerin Bileşenleri	6
2.2.2.1. Polimer	6
2.2.2.2. Nano Boyutlu Dolgu/Katkı Maddeleri	7
2.2.2.3. Uyumlaştırıcı	8
2.2.3. Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Tanımı.....	8
2.2.4. Kil-Polimer Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri	9
2.2.4.1. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi	10
2.2.4.2. Kil/Monomer Sisteminin Polimerizasyonu	10
2.2.4.3. Eritilmiş Polimere Kil İlavesi	11
2.2.5. Polimer Nanokompozitlerin Özellikleri	12
2.2.5.1. Mikro Yapı (Morfoloji)	12
2.2.5.1.1. Mikrokompozit Yapısı	12
2.2.5.1.2. Aralanmış Tabakalı (Intercalated) Yapı	13

2.2.5.1.3. Yapraklanmış (Exfoliated) Yapı	13
2.2.5.2. Mekanik Özellikler	13
2.2.5.3. Bariyer Özellikler	14
2.2.5.4. Reolojik Özellikler	14
2.2.5.5. Termal Özellikler	15
2.2.5.6. Optik Özellikler	15
2.2.6. Polimer Nanokompozitlerde Önemli Kavramlar	16
2.2.6.1. Dağılım Oranı (Aspect Ratio, A_f)	16
2.2.6.2. Perkolasyon Noktası (Percolation Threshold)	17
2.2.7. PVA	18
2.2.8. Kil	19
2.2.8.1. Killerin Sınıflandırılması	21
2.2.8.2. Montmorillonit	22
2.2.8.3. Kil-Su Sistemleri	23
2.2.9. Karakterizasyon Yöntemleri	24
2.2.9.1. X-Işını Kırınımı (XRD).....	24
2.2.9.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	27
2.2.9.3. Pozitron Yok Olma Ömrü Spektroskopisi (PALS)	29
2.2.9.3.1. Polimerlerin Pozitron Çalışmaları	32
2.2.9.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	34
3. DENEYSEL KISIM	38
3.1. Kullanılan Malzemeler	38
3.2. Yöntem	38
3.2.1. PVA/Na-MMT Hibrit Hidrojel Nanokompozitlerinin Hazırlanması	38
3.3. Deneysel Ölçümler	40

3.3.1. Jelleşme Testleri	40
3.3.2. Şişme Testleri	41
3.3.3. PVA/Na-MMT Hibrit Hidrojel Nanokompozit Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumları	41
3.3.4. Çekme-Uzama Deneyleeri	42
3.3.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri	42
3.3.6. X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri.....	43
3.3.7. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Ölçümleri	44
3.3.8. Pozitron Yok Olma Ömrü (PAL) Spektroskopisi	45
3.3.9. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Ölçümleri	45
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	46
4.1. Spektroskopik Ölçümler	46
4.2. XRD Analizleri	49
4.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Ölçümleri	55
4.4. AFM Analizleri	68
4.5. Pozitron Yok Olma Ömrü Spektroskopisi (PALS) Analizleri	68
4.6. Jelleşme Testleri	71
4.7. Şişme Testleri	74
4.8. TGA Analizleri	77
4.9. Mekanik Testleri	84
5. SONUÇLAR	89
KAYNAKLAR.....	91
ÖZGEÇMİŞ	96

KISALTMALAR

MMT	Montmorillonit
FTIR	Fourier Transform İnfared
PALS	Pozitron Yok Olma Ömrü Spektroskopisi
PAL	Pozitron Yok Olma Ömrü
XRD	X Işını Kırınımı
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
PVA	Poli(Vinil Alkol)
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
SAXS	Küçük Açılı X-ışını Saçılımı

1. GİRİŞ

Polimerlerin farklı türde doğal yada sentetik dolgu maddeleri ile harmanlanması işlemi, ekonomikliği ve kolaylığı nedeniyle kompozit malzemeler olarak tanımlanan yeni malzemelerin üretiminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Elde edilen “polimer-kompozit malzemeler”in, uzun yıllardır hem endüstriyel amaçlı kullanımları bilinmekte hem de bilimsel olarak üretim süreçleri ve yapısal özelliklerinin incelenmesi süregelmektedir. Kompozit malzemelerin yeni bir sınıfı olan “nanokompozitler” seramik, metal, plastik gibi genel malzeme grupları için, moleküler seviyede yapısı düzenlenmiş kompozit malzemelerin isimlendirilmesinde kullanılmakta ve “en az biri nanometre (10^{-9} m) seviyesinde boyutlara sahip, farklı yapıdaki iki veya daha fazla fazın bileşimi” olarak tanımlanmaktadır.

“Polimer nanokompozit” olarak adlandırılan malzeme grubu ise; “polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik yada anorganik, doğal yada sentetik ikinci bir faz veya katkı/dolgu (tanecik, elyaf, tabaka vs.) maddesi gibi yapılar içeren plastik kompozitleri tanımlamakta ve ayrıca “nano dolgulu polimer kompozitler” yada “anorganik-organik hibrit malzemeler” olarak da adlandırılmaktadır [1].

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 [2].

Kil mineralleri küçük tanecik boyutu ve tabakalar arası mesafesinin artırılabilmesinden dolayı nanokompozitlerde ve polimerlerde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Kil, polimerlerin termal, mekanik ve yanmazlık özelliklerini geliştirirken gaz geçirgenliğini de azaltmaktadır. Kolay elde edilebilir olması, iyon değişim kapasitesi, yüzey alanı, işlenebilirlik özelliklerinin fazla olması ve maliyetin düşük olması killerin polimer kompozitlerde kullanılmalarının tercih sebepleri arasındadır. Değişik türlerde kil yapıları bulunmaktadır. Nanokompozit üretimi için en sık kullanılan kil smektit grubu,

montmorillonit kilidir. Killerin polimerler ile etkileşimi arttırılarak 1950 lerde kil-polimer kompozitleri sentezlenmeye başlanmıştır, ancak bu konuda dikkati çeken ilk çalışma Toyota araştırma grubunun nylon-6 / montmorillonit nanokompozitlerinde çok küçük kil ilavelerinde malzemenin termal ve mekanik özelliklerinin geliştiğini gösterdiği çalışmadır [3]. Ardından Vaia ve grubunun bu tip kompozitlerin herhangi bir organik çözücü kullanmadan polimeri eriterek te yapılabildiğini gösterdikleri çalışma [4] son yıllarda kil/polimer nanokompozitleri konusunun hem endüstride hem de bilimsel çalışmalarda büyük ilgi görmesine neden olmuştur [3].

Poli (vinil alkol) (PVA) suda çözünebilen, toksik olmayan, yüksek hidrofilik özelliğe sahip ve kolayca film haline dönüşen bir polimerdir ve yüksek su emme özelliğine sahip olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. Montmorillonit (MMT) ise doğal bir kil olarak bu tür polimerlerin en popüler katkı malzemesidir [5] [6] [7].

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ve γ-radyasyonu kullanarak kütlece farklı oranlarda (%0, 2, 5, 7) Na-MMT/PVA hibrit hidrojel filmleri hazırlanmıştır. Sonraki aşamada hibrit hidrojel filmlerin nanokompozit oluşumunu ve yapısal karakterizasyonu XRD, TEM, AFM, PALS ve FTIR yöntemleri kullanarak gerçekleştirilmiştir.

Şişme, hidrojel yapılarının karakteristik bir özelliğidir. Deneilerin devamında hazırlanan hibrit hidrojel filmlerin jelleşme oranları ve şişme davranışları incelenmiştir.

Son aşamada Na-MMT/PVA hibrit hidrojellerinin yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla, hazırlanan örnekler mekanik (Çekme-Uzama) ve termal (TGA) testler uygulanmış ve meydana gelen değişiklikler incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

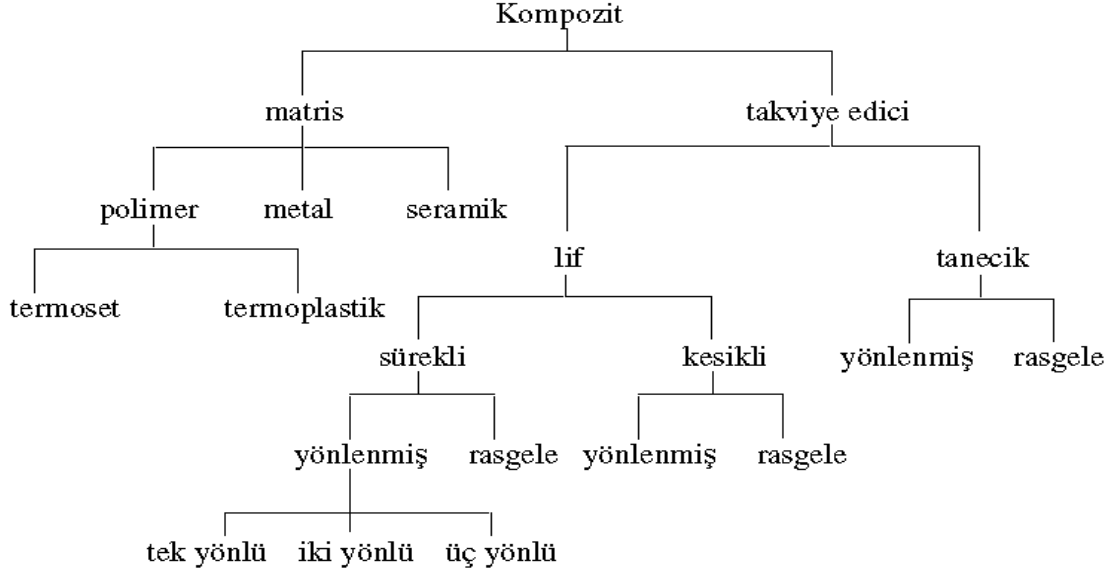
2.1. Kompozit Malzemeler

İki ya da daha fazla sayıdaki aynı ya da farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin birleştirilmesiyle oluşan malzemelere “Kompozit Malzeme” denir. Başka bir deyişle birbirlerinin zayıf yönünü düzelterek üstün özellikler elde etmek amacı ile bir araya getirilmiş değişik tür malzemelerden ya da fazlardan oluşan malzemeler olarak da adlandırılabilirler. Her kompozitte matriks ve takviye malzemesi olmak üzere genellikle iki tip madde bulunur. Bu malzemeler birbirlerinden farklı fiziksel özelliklere sahiplerdir ve bir araya getirilmeleri ile oluşan kompozit malzeme her ikisinden farklı özelliklere kavuşur. Bazı durumlarda üçüncü eleman olarak ise katkı maddeleri kullanılabilir [8].

- **Matriks Elemanı:** Kompozit malzemelerde matriksin üç temel fonksiyonu vardır. Bunlar, katkı maddesini bir arada tutmak, yükü katkılara dağıtmak ve çevresel etkilerden korumaktır. İdeal bir matriks malzemesi başlangıçta düşük viskoziteli bir yapıda iken daha sonra elyafları sağlam ve uygun bir şekilde çevreleyebilecek katı forma kolaylıkla geçebilmelidir [8].

- **Takviye Elemanı:** Matriksin içinde yer alan takviye elemanı, kompozit yapının temel mukavemet elemanıdır. Düşük yoğunluğunun yanı sıra yüksek elastiklik modülüne ve sertliğe sahip olan elyaflar kimyasal korozyona karşı da dirençlidir. Günümüzde kompozit yapılarda kullanılan en önemli takviye malzemeleri sürekli liflerdir. Bu lifler özellikle modern kompozitlerin oluşturulmasında önemli bir yer tutarlar.

- **Katkı Maddeleri:** Dolgular, kimyasallar ve diğer katkıları matrikse niteliklerine göre özelliklerin geliştirilmesi amacıyla eklenirler. Yapılarında çok sayıda farklı malzeme kullanılabilen kompozitlerin gruplandırılmasında kesin sınırlar çizme olanağı yoktur, ancak yapıdaki malzemelerin formuna göre Şekil 2.1. gibi bir sınıflama yapılabilir [8].



Şekil 2.1. Kompozitlerin gruplandırılması [9]

2.2. Nanokompozit

Kompozit malzemelerin yeni bir sınıfı olan nanokompozitler seramik, metal, plastik gibi genel malzeme grupları için, moleküler seviyede yapısı düzenlenmiş kompozit malzemelerin isimlendirilmesinde kullanılmakta ve en az biri nanometre (10^{-9} m) seviyesinde boyutlara sahip, farklı yapıdaki iki veya daha fazla fazın bileşimi olarak tanımlanmaktadır.

Polimer nanokompozit olarak adlandırılan malzeme grubu ise; polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik ya da anorganik, doğal ya da sentetik ikinci bir faz veya katkı/dolgu (tanecik, elyaf, tabaka vs.) maddesi gibi yapılar içeren plastik kompozitleri tanımlamakta ve ayrıca nano dolgulu polimer kompozitler ya da anorganik-organik hibrit malzemeler olarak da adlandırılmaktadır.

2.2.1. Nanokompozitlerin Sınıflandırılması

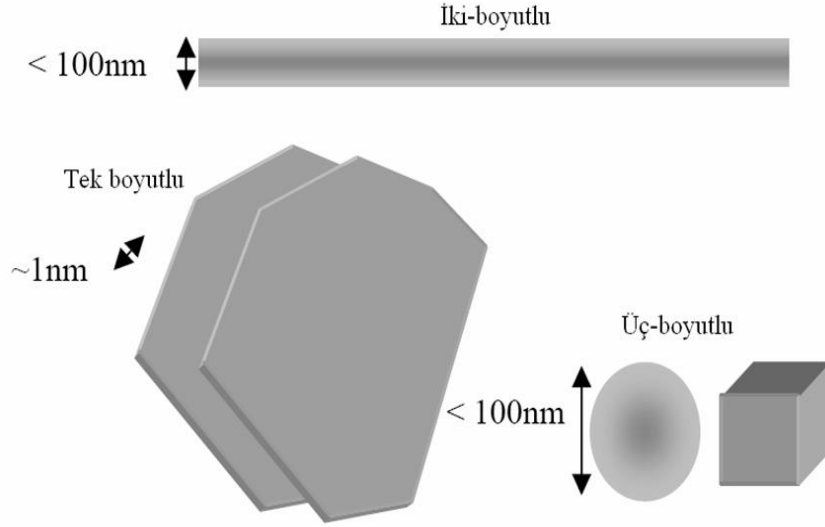
Nanokompozitler, kullanılan dolgu maddelerinin boyutsal özelliklerine göre 3 sınıfa ayrılabilir [10] [11].

Nanokompozitlerin inorganik bileşenleri; zeolitler gibi üç boyutlu; kil, metal oksitler, metal fosfatlar gibi iki boyutlu ve tabakalı materyal zincirleri gibi tek boyutlu malzemelerdir.

a) Küresel (üç boyutlu) dolgu maddeleri ile hazırlanan nanokompozitler: Küresel veya kısmen küre şeklindeki nano boyutlu tanecikler üç boyutlu yapıya sahiptir. Bu taneciklerin bir polimer matriksi içerisinde dağıtılmasıyla birbirinden farklı yöntemlerin kullanıldığı sayısız deneme yapılmıştır. Bu sınıfta en çok kullanılanlar karbon siyahı, çöktürülmüş kalsiyum karbonat ve silikattır.

b) Lif ve tüp şeklinde olan (iki boyutlu) dolgu maddeleri ile hazırlanan nanokompozitler: Nanotüp ve nanolifler iki boyutlu bir yapıya sahiptirler. Bu malzemenin ileri seviyede mekanik ve elektriksel özellikleri vardır. Teorik ve deneysel araştırmalar karbon nano tüplerin esnek olduğunu ispatlamıştır. Karbon nano tüpler, karbon atomlarına bağlı olarak çok düzgün bir yapıya sahiptirler.

c) Silikat tabakalı (bir boyutlu) dolgu maddeleri ile hazırlanan nanokompozitler: Bu tür nanokompozitte dolgu maddesi birkaç nm kalınlığında yüzlerce ya da binlerce tabakadan oluşur. Bu nanokompozitler polimer-tabakalı nanokompozitler adı altında toplanabilir. Bu malzemeler yalnızca kristalin tabakaları arasında polimerlerin (ya da daha sonra polimerleşecek olan monomerin) interkalasyonu ile elde edilir. Polimerin özel şartlar altında interkalasyonu için geniş çeşitliliği olan hem sentetik hem de doğal kristalin dolgu maddeleri vardır. Bunlar içinde doğal kil ve tabakalı silikatlara dayananlar, kolay bulunabilmeleri ve bunların interkalasyon kimyasının uzun zamandır çalışılan bir konu olması nedeniyle yaygın olarak incelenmektedir. Bentonit, hektorit ve saponit en çok kullanılan silikat tabakalarıdır.



Şekil 2.2. Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi [12]

2.2.2. Polimer Nanokompozitlerin Bileşenleri

Termoplastik ya da termoset polimerlerin nano boyutlu dolgu maddeleri ile harmanlanarak hazırlanan nanokompozitler başlıca üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; asıl malzeme matriksini oluşturan polimer, nano boyutlu dolgu/katkı maddesi ve bazı durumlarda polimer fazı ile dolgu maddesi arasındaki ara yüzey etkileşimleri sağlamak ya da bu etkileşimleri artırmak amacıyla kullanılan uyumlaştırıcılardır.

2.2.2.1. Polimer

Polimer nanokompozitlerin üretiminde termoplastik ve termoset sınıfı polimerlerden birçoğunun kullanımı mümkündür. Bu alanda yapılan çalışmalarda birçok polimer kullanılmış olup, bunların çeşitli nano dolgular kullanılarak nanokompozitleri hazırlanmış ve özellikleri incelenmiştir.

Özellikle ana ya da yan zincirler üzerinde polar gruplar taşıyan polimerlerin çeşitli tipteki killer ile harmanlanarak nanokompozitlerinin hazırlanması ve bu malzemelerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan polimerler; poliamidler (PA) [13], polistiren (PS) [14], poli (metil metakrilat) (PMMA) [15], epoksi reçineleri [16], poli (etilen tereftalat) (PET) [17],

poli(etilen oksit) (PEO) [18], ve poli(laktik asit) (PLA) [19] gibi biyo-bozunur polimerler, poli(vinil klorür) (PVC) [20], poli(vinil alkol) (PVA) [21], etilen-vinil asetat kopolimerleri (EVA) [22], etilen-vinil alkol kopolimerleri (EVOH) [23], çeşitli tipte kauçuklar [24], polianilin [25], gibi polimer ve kopolimerlerdir.

Poliolenfinler gibi zincir üzerinde polar gruplar içermeyen polimerlerin kil dolgulu nanokompozitlerinin hazırlanması konusunda ise yukarıdaki polimerlerin nanokompozitleri konusundaki çalışmalara göre çok daha sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Poliolenfinlerin nanokompozitlerinin hazırlanmasındaki zorluklara rağmen, poliolenfinlerin toplam plastik tüketimi içindeki oranı (yaklaşık %45-50) ve üstün fiziksel özelliklere sahip yeni poliolenfin kompozit malzemelere duyulan ihtiyaç, bu polimerlerin nanokompozitlerinin geliştirilmesi yönündeki itici gücü oluşturmaktadır. Polipropilen (PP)'in otomotiv plastiği olarak kullanımı nedeniyle, poliolenfin nanokompozitlerin hazırlanması alanındaki çalışmaların önemli bir kısmı üstün fiziksel özelliklere sahip polipropilen/kil nanokompozitlerinin üretimi konusunda yoğunlaşmaktadır [11].

2.2.2.2. Nano Boyutlu Dolgu/Katkı Maddeleri

Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan nano boyutlu dolgu maddeleri farklı türde, yapıda ve geometride olabilmektedir. Bunlardan en çok kullanılanlar; doğal ve sentetik killer, karbon malzemeler (nano boyutlu karbon siyahı, karbon nanotüpler, grafit tabakaları vs.), nano boyutlu çeşitli metaller, metal tuzları ve metal oksitler, amorf silika, polihedral silisyum bileşikleri ve selüloz lifleri olarak sıralanabilir.

Özellikle simektit (smectite) grubu tabakalı killer, nano boyutlu tabaka yapısı ve bazı fiziksel özelliklerinin uygunluğu nedeniyle polimer nanokompozit üretiminde en yoğun kullanıma sahip malzeme grubudur. Tabakalı yapıdaki killer doğada hidrofilik ve turbostatik birimler halinde bulunur ve endüstriyel kullanımları çok uzun zamandan beri bilinmektedir. Bu grup killerin en çok kullanıldığı uygulama alanları, başta seramik endüstrisi olmak üzere, su bazlı sistemler için reolojik katkı (kıvamlaştırıcı), iyon değiştirici, katalizör, organik bileşikler için adsorban, yağ sanayi için ağartıcı, kozmetik

katkısı, kağıt kaplama bileşeni, hayvan gıda katkı, kedi toprağı, metal döküm kumu, zirai amaçlı katkı vb. olarak sayılabilir [26].

Nano boyutlu dolgu maddelerinin en karakteristik özelliğı, yüksek yüzey alanları nedeniyle (örneğin; kil için 750-800 m²/g) [27] kompozit malzemede, polimer ile dolgu arasındaki ara yüzey etkileşimlerini arttırmalarıdır. Böylece nanokompozit malzemelerde, fazla miktarda geleneksel dolgu maddesi (ağırlıkça %20-40) kullanılarak elde edilebilen üstün fiziksel özellikler çok daha az miktarda (ağırlıkça %3-5) nano dolgu maddesi ile sağlanmış olur.

2.2.2.3. Uyumlaştırıcı

Polimer nanokompozitlerin üretiminde, hidrofilik kil tabakaları ile organik polimer (hidrofobik) zincirleri arasındaki uyumsuzluğu giderebilmek ve dolgu (kil)-polimer arayüzey etkileşimlerini arttırmak amacıyla, bileşenler arası arayüzeyde Nano boyutlu dolgu/katkı maddeleri kullanılır. Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan nano boyutlu dolgu maddeleri farklı türde, yapıda ve geometride olabilmektedir. Bunlardan en çok uyumluluk sağlayacak katkıların kullanımı gerekmektedir. Özellikle poliolefinler gibi apolar yapılı ve ana zincir üzerinde herhangi bir reaktif grup içermeyen polimerlerin nanokompozitlerinin üretiminde, ana matriksin yapısına benzeyen ve uyumlaştırıcı (compatibilizer) olarak tanımlanan bu polar/reaktif polimer ya da bileşiklerin kullanımı zorunludur. Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında uyumlaştırıcı olarak kullanılan bileşiklerin kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri ve nanokompozit bileşimindeki oranları kil dağılımı ve elde edilen nanokompozitlerin fiziksel özellikleri üzerinde de doğrudan etkilidir [28].

2.2.3. Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Tanımı

Kil-polimer nanokompozitleri birbirlerinden çok farklı iki çeşit malzemenin “organiklerin ve minerallerin” birlikte biçimlendirilmesidir. İlk defa Toyota araştırma laboratuvarlarında polimerizasyon ile birleştirilen bu organik ve mineral malzemeler saf polimerlere göre çok daha üstün mekanik ve termal özellikler göstermişlerdir [29].

Elde edilen nanokompozitin (nylon-montmorillonite) pratikte ilk uygulaması Toyota Camry otomobilinde zamanlamalı emniyet kemeridir. Bu nanokompozit elastik modül, gerginlik (strength) ve ısı direncinde yüksek artışlar gösterirken, su duyarlılığında, gaz geçirgenliğinde ve termal genişleme katsayısında düşüşler göstermiştir. Bütün bu özelliklerine rağmen geleneksel kompozitlerin tersine 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 [3].

Kil ve polimer kompozit oluşturma çalışmalarının tarihsel gelişimine bakıldığında 1930 larda kilin basal tabakalarının su ile genişlediği, 1950'ler de ise bu genişlemenin kuaternize amonyum tuzlarıyla daha da fazla olduğu gözlenmektedir. 1950'de Carter vd. [30], elastomerik lateks içine organokil karıştırmış, 1961'de ise Blumstein organokil ortamında vinil monomerlerini polimerleştirmiştir [31]. 1963'de Nahin ve Backlund gama ışınlarını kullanarak kili düşük yoğunluklu polietilene birebir oranında ilave ederek çalışmada tabakalanma yöntemi, sıcak karıştırma, nanokompozit kavramları tartışılmıştır. 1976'da Fujiwara ve Sakamoto amonyum tuzuyla tabakalar arasını genişletilmiş kili monomer ile karıştırdıktan sonra polimerizasyonu başlatmış ve ilk kil-polimer nanokompozitini üretmiştir. Birkaç yıl sonra Toyota araştırma grubu birkaç vinil monomerinin polimerizasyonu ile ürettiği kil-polimer nanokompozitinin polimere göre mekanik dayanıklılığının arttığını bulmuş ve patent almıştır. Takip eden yıllarda kilin ilavesi azaltılarak yapılan çalışmalar dikkat çekmiştir [32].

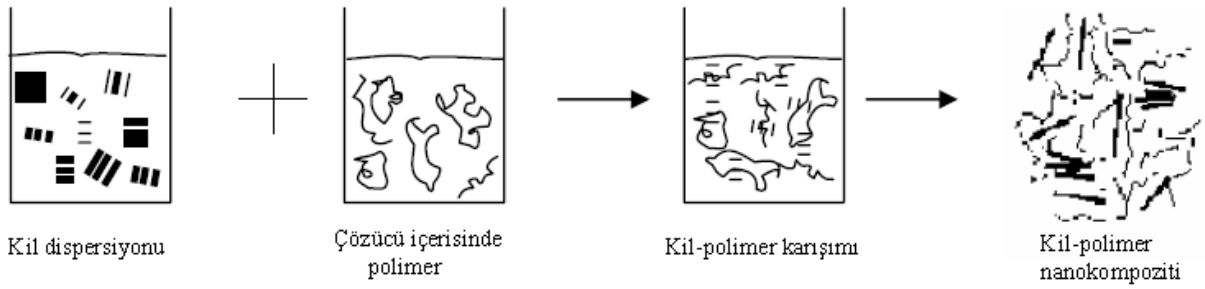
2.2.4. Kil-Polimer Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri

Kil-polimer nanokompoziti hazırlamak için genel olarak 5 yöntem tanımlanmıştır. Bunlar; çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi, organokil-monomer sisteminin polimerizasyonu, eritme yöntemi, monomer ile modifikasyon yöntemi ve vulkanizasyon yöntemidir [33]. En çok kullanılan üç yöntem aşağıda açıklanmıştır.

2.2.4.1. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi

Kil önceden bir çözücü içinde (su, kloroform, toluen gibi) dağıtılır ve şişmesi sağlanır. Aynı şekilde polimer de aynı cins çözücü içinde çözülür yada sentezlenmek üzere çözücüye bırakılır ve sonra bu iki sistem karıştırılır, polimer zincirleri kristal yapı tabakaları arasına yerleşir. Çözücünün sistemden çıkarılmasıyla kil-polimer nanokompozit oluşur. Bu metot sadece belirli polimer/çözücü çiftleri için geçerlidir. Özellikle polimer ince film hazırlanırken kullanılan bir yöntemdir.

Bu yöntem genelde poli(vinil alkol) (PVA) ve poli(vinil pirolidon) (PVP) gibi suda çözünebilir polimerler için kullanılır. Ayrıca toluen, kloroform, asetonitril, dimetil asetat ve tetrahidrofur gibi organik çözücülerin fazla miktarda kullanılmasını gerektirdiğinden ticari nanokompozit elde edilmesinde uygun bir yol değildir [34].



Şekil 2.3. Çözücü yöntemi ile kil polimer nanokompoziti hazırlama yönteminin şematik gösterimi

2.2.4.2. Kil/Monomer Sisteminin Polimerizasyonu

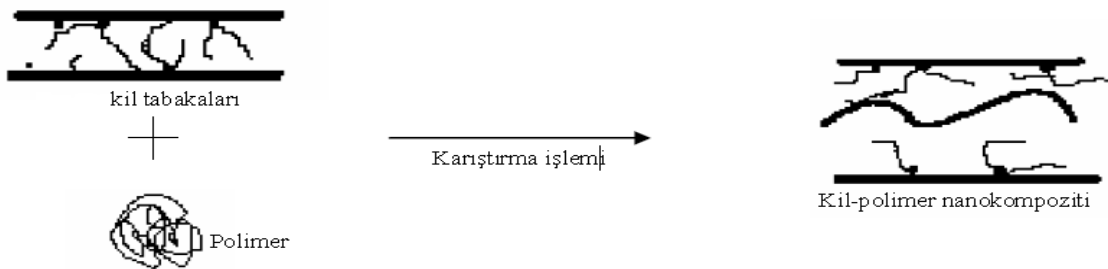
Kil, polimeri oluşturacak olan monomerlerin de içinde bulunduğu çözeltiliye atılır ve şişmeleri sağlanır, polimerizasyon gerçekleştirilir. Monomerler killerin tabaka aralıklarına girerek orada polimer oluşturur, böylece killerin çok fazla şişmelerine neden olurlar. Bu polimerizasyon yöntemi killerin polimer içerisinde en fazla dağıldığı yöntem olarak bilinir. Polimerler kil tabakaları arasında oluştuğu için kil tabakalarının birbirlerinden uzaklaşma olasılığı en fazla olan yöntemdir.



Şekil 2.4. Kil/polimer nanokompozitinin polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmasının şematik gösterimi

2.2.4.3. Eritilmiş Polimere Kil İlavesi

Yumuşama noktasının (softing point) üzerinde olan polimerlerle kiler karıştırılır. Bu yöntemin büyük avantajları vardır. Çözünmeyen yada polimerizasyonla nanokompozit hazırlanamayan polimerlerle de nanokompozit hazırlanmasını sağlar. Son zamanlarda kil-polimer nanokompozit hazırlanırken kullanılan standart yoldur. Sistem çözücü içindeyken kiler çözücüyü çok fazla adsorbladıkları için polimerler kil tabakaları arasına çok rahat giremez. Kil tabakaları arasına giren polimerler çözücü moleküllerinin ortamdaki çıkmasına neden olurlar. Çıkan çözücü molekülleri sistemin entropisinin değişmesine neden olur. Bu yüzden çözücü hazırlamadan nanokompozit hazırlamak daha kullanışlı bir yöntemdir. Yalnız bu metot da iki zorunluluk söz konusudur (a) nanokompozit formasyonu için optimum tabaka aralığı ve yüzeyaktif zinciri kullanılmalıdır, (b) polimer dağılımı için polimer ile kil arasında polar etkileşme olmalıdır [3].

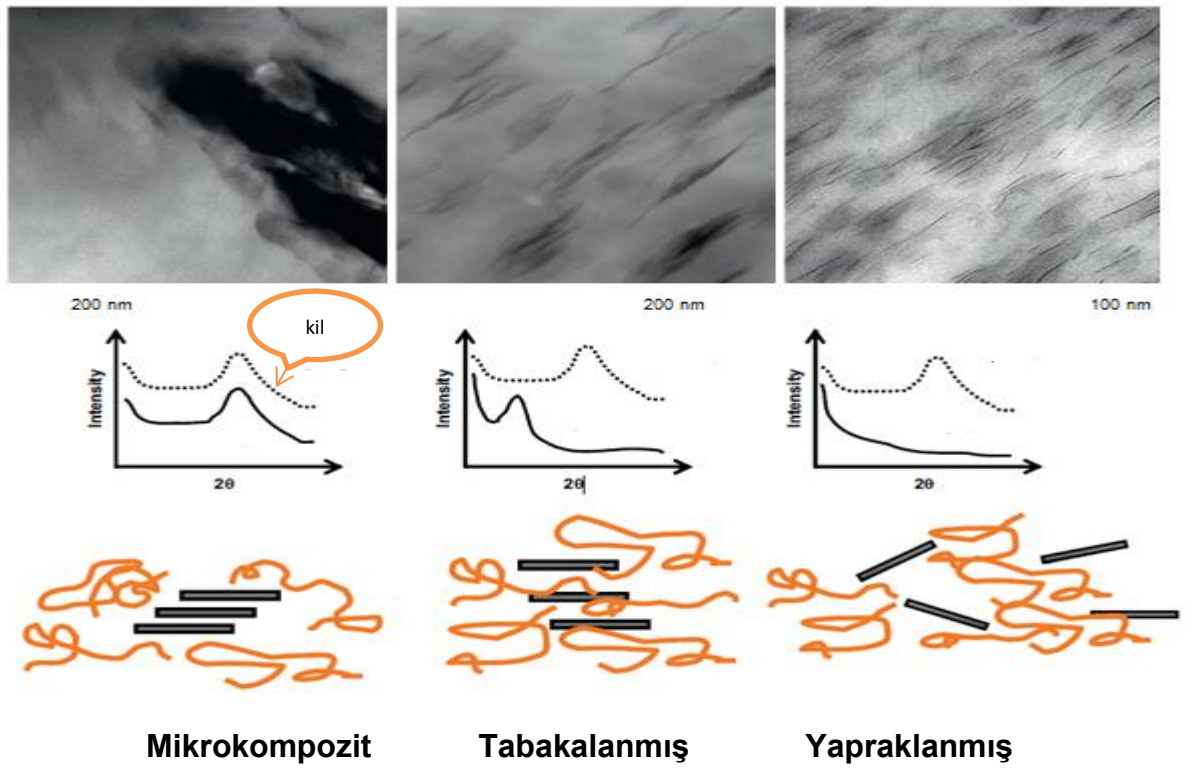


Şekil 2.5. Eritme yöntemi ile kil-polimer nanokompoziti hazırlama yönteminin şematik gösterimi

2.2.5. Polimer Nanokompozitlerin Özellikleri

2.2.5.1. Mikro Yapı (Morfoloji)

Polimer/tabakalı silikat nanokompozitler mikro yapılarına bağlı olarak üç gruba ayrılırlar. Bunlar; mikrokompozit yapılar, aralanmış tabakalı (intercalated) yapılar ve yapraklanmış (exfoliated) yapılarıdır [35]. Bu yapılar için şematik gösterim Şekil 2.6.'da verilmiştir. Bir diğer nanokompozit yapı da, genellikle eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan polimer-kil nanokompozitlerinde gözlenen dağılmış-aralanmış tabakalı karma yapı olarak tanımlanabilir.



Şekil 2.6. Polimer/kil nanokompozitlerde, kil dağılımına bağlı olarak gözlenen mikro-yapı farklılıkları [36]

2.2.5.1.1. Mikrokompozit Yapısı

Bu tip mikro yapı oluşumu, polimer ve kil arasındaki yüzey etkileşimlerinin en zayıf olduğu ve kil tabakalarının polimer içinde dağılımının en düşük oranda gerçekleştiği

kompozit tipi için kullanılır. Bu malzemelerden gerçek bir nanokompozit olarak bahsetmek mümkün değildir.

2.2.5.1.2. Aralanmış Tabakalı (Intercalated) Yapı

Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı nanokompozitlerde gözlenen morfolojik yapı aralanmış tabaka yapısına sahip nanokompozittir. Bu tür nanokompozitlerin X-ışını kırınımı (XRD), küçük açılı X-ışını saçılması (SAXS), geniş açılı X-ışını saçılması (WAXS) gibi cihazlarda gerçekleştirilen yapısal analizlerinde düşük açılarda kil tabakalarının varlığını gösteren pikler gözlenmekte ve kil tabakaları arasındaki mesafe 2.0-4.0 nm olarak belirlenmektedir [37].

2.2.5.1.3. Yapraklanmış (Exfoliated) Yapı

Dağılmış tabakalı nanokompozit yapı, polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer faz içinde, düzenli yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdikleri durumdur. Aynı oranda kil içeren polimer/kil nanokompozit bileşimleri için, yapraklanmış polimer/kil nanokompozitlerin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler tabakalar arası nanokompozit yapıları olanlara göre daha fazladır. Bu sebeple yapraklanmış yapıları nanokompozitlerin elde edilmesi genellikle çoğu polimer/kil nanokompoziti için hedeflenen bir durumdur. XRD analiz yöntemlerinde kil tabakalarının düzenli yapısını belirten herhangi bir pik gözlenmez [38].

2.2.5.2. Mekanik Özellikler

Mikro boyutlu konvansiyonel dolgularla hazırlanan plastik kompozitlerin mekanik özelliklerindeki iyileşmeler, kompozit malzemenin bazı makroskopik özelliklerinde kayıpları da beraberinde getirir. Örneğin konvansiyonel dolgulu plastik kompozitlerde, mekanik özelliklerde iyileşme sağlayabilmek için fazla miktarda (ağırlıkça %20-40)

dolgu maddesi kullanımı gerekirken, bu durum nanokompozitlerde çok daha az (ağırlıkça %3-5) nano boyutlu dolgu maddesi kullanımı ile sağlanmaktadır. Konvansiyonel kompozitlerde, dolgu maddesi miktarındaki artış kompozit malzemenin esneklik ve işlenebilme özelliklerinde oldukça önemli kayıplara sebep olur, malzeme sertleşir ve kırılma eğilimi artarken, darbe dayanımı düşer. Oysa nanokompozitlerde malzemelerin işlenebilme özelliklerinde, esneklik ve darbe dayanımında belirgin kayıplar olmaz. Polimer/kil nanokompozitlerinin elastik modül değerlerindeki artış, kullanılan kilin polimer ile etkileşimi, tabaka uzunluğu ve dolayısıyla dağılım oranı ile doğrudan ilişkilidir. Kil tabakaları ile polimer arasındaki etkileşimlerin ve kil dağılımının iyi olduğu nanokompozitlerde malzemeye uygulanan gerilim, polimer zincirlerinden tabakalar üzerine çok daha etkin olarak aktarılabilmektedir.

2.2.5.3. Bariyer Özellikler

Polimer/kil nanokompozitleriyle hazırlanan malzemelerin gaz (oksijen, azot, karbon dioksit, su buharı, hidrokarbon vs.) geçirgenliklerinin konvansiyonel dolgulu kompozitlere ve polimer fazına göre çok daha düşük olduğu tesbit edilmiştir. Gaz geçirgenliğindeki bu iyileşme, özellikle dağılmış yapılı nanokompozitlerde, polimer fazının geçirgenlik değerine oranla %50'ye varabilmektedir. Dağılmış yapılı polimer/kil nanokompozitlerinin gaz geçirgenliğindeki düşüş, akışkanlara karşı geçirimsiz olan kil tabakalarının akışkan moleküllerinin yapı içindeki difüzyonlarını engelleyici bloklar olarak davranmaları ve akışkan moleküllerinin geçiş yolunu uzatmaları şeklinde açıklanmaktadır [39].

2.2.5.4. Reolojik Özellikler

Polimer nanokompozitlerin reolojik özelliklerinin bilinmesi, polimer şekillendirme yöntemleri ile proses edilebilirlikleri, şekillendirme süreçlerindeki akış davranışları ve bazı yapı-fiziksel özellik ilişkilerinin öngörülebilmesi için çok önemlidir. Polimer nanokompozitlerin özellikle eriyik haldeki reolojik özellikleri, nano dolgunun polimer içindeki dağılımı, dolgu ve polimer arasındaki etkileşimlerin kuvveti ve dolgu maddelerinin mezo-mikro boyuttaki yapıları ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle

nanokompozitlere uygulanan reolojik testlerle, nano dolgunun polimer fazı içindeki miktarı ve dağılımının, malzemenin lineer ve non-lineer viskoelastik özelliklerine etkisi incelenerek, kompozit yapısının aralanmış tabakalı yada dağılmış olması hakkında bilgi elde edilebilir ve kil dağılımını veren kantitatif hesaplamalar yapılabilir [40].

2.2.5.5. Termal Özellikler

Polimer-kil nanokompozitlerinin termal özelliklerinde polimer yada mikrokompozitlere göre belirgin farklılıklar gözlenmektedir. Nano dolgu olarak kil tabakalarının, kompozit malzemenin termal özelliklerinde sebep olduğu önemli değişimler; ısı deformasyon sıcaklığında (heat distortion temperature) artma, oksidatif yada non-oksidatif şartlarda bozunma sıcaklığında artma, yanmazlık yada yanmayı geciktirme (flame retardant) ve termal genleşme katsayısında düşüş olarak sıralanabilir [41]. Termal özelliklerdeki bu iyileşmeler özellikle dağılmış yapıdaki polimer-kil nanokompozitlerinde, aralanmış tabakalı yapıdakilere oranla daha fazladır. Polimer-kil nanokompozitlerinin termal bozunma davranışı üzerine yapılan çalışmalarda, bozunma sıcaklığının artması ve yanma gecikmesi gibi malzemenin termal dayanımını arttıran üstün fiziksel özellikler, kil dağılımı, mikro-yapı, ısı bozunma mekanizması ve oksijen difüzyonu gibi etkenler ile birlikte değerlendirilmektedir.

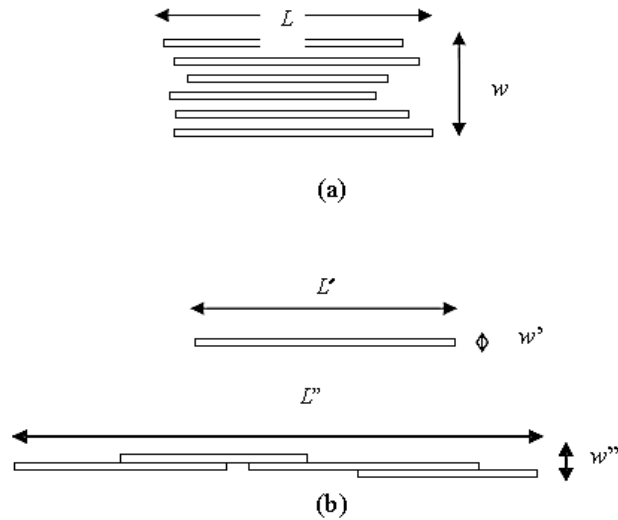
2.2.5.6. Optik Özellikler

Killer enine mikro boyutta olmalarına karşın kalınlıkları 1 nm boyundadır. Bu yüzden polimer matrisi içinde tek tek tabakalar halinde dağıldıklarında görünür ışıkta polimerin geçirgenliği ya değişmemekte veya az değişmektedir. Geleneksel kompozitlerde polimere ilave edilen tanecikler polimerin ışık geçirgenliğini gözle görünür oranda düşürürler. UV/görünür spektroskopisi ile incelendiğinde ise nanokompozitin geçirgenliğinin saf polimere göre çok değişmediği gözlenmiştir [33] [35].

2.2.6. Polimer Nanokompozitlerde Önemli Kavramlar

2.2.6.1. Dağılım Oranı (Aspect Ratio, A_f)

“Dağılım oranı” kavramı, polimer nanokompozitlerde kullanılan dolgu maddesinin polimer fazı içindeki dispersiyon derecesini belirten bir ölçüdür ve dolgu maddesinin boyutları ile tanımlanır. Özellikle kil gibi tabaka/disk yapılı dolgu maddeleri için çok daha önemli olan dağılım oranı, dolgu fazını oluşturan bileşenin yatay boyutlarının (L) dikey boyuta (yada kalınlığa) (w) oranı olarak tanımlanır. Küresel tanecikler için dağılım oranı 1’e eşittir. Şekil 2.7.(a)’de şematize edilen ve çok sayıda tabakanın yığılımından oluştuğu kabul edilen bir kil partikülünün dağılım oranı (A_f), tabakaların yatay boyutlarına ve yığılımı oluşturan tabaka sayısına bağlı olarak genellikle 5-10 arasında değişmektedir. Şekil 2.7.(b)’de dağılım yapıda polimer-kil nanokompozitlerindeki tek bir tabakanın A_f ifadesi de gösterilmiştir. Bazı durumlarda (özellikle kil tabakalarının akma yada deformasyon yönünde yönelmeleri durumunda) morfolojik gözlemlere dayanan dağılım oranı hesaplamalarında, çok sayıda kil tabakası aynı yatay düzlemde tek bir tabaka olarak algılanabilmekte ve morfolojik gözlem ve analize dayanan kil dağılım oranı, ortalama gerçek değerinden daha yüksek bulunabilmektedir.



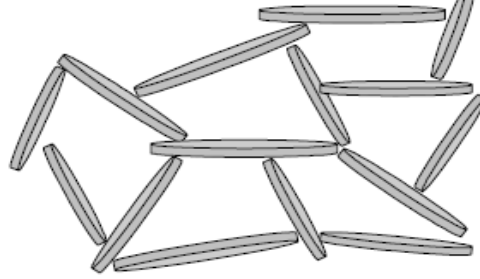
Şekil 2.7. Kil tabaka yada tabaka yığılımlarının dağılım oranı

Dağılmış yapıdaki polimer/kil nanokompozitleri, maksimum dağılım oranına sahiptir. Çünkü 1 nm kalınlığındaki kil tabakaları polimer içinde tek tek dağıtılmış halde bulduklarından, dağılım oranı tek bir kil tabakasının boyutları ile belirlenir (100-500). Aralanmış tabakalı yapıdaki polimer/kil nanokompozitlerinde ise dağılım oranı, dağılmış yapılı nanokompozitlere göre daha düşüktür. Polimer/kil nanokompozitlerinde, kil tabakalarının dağılım oranının belirlenmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın olanı, nanokompozitlerin elektron mikroskopu (TEM) görüntüleri üzerinde, özel görüntü analizi metod ve yazılımları kullanılarak doğrudan boyut belirlenmesi yöntemidir. Son yıllarda, bu türlü doğrudan yöntemler yanında, nanokompozitlerin bazı fiziksel özelliklerinin tesbit edilmesi ve bu deneysel bulguların matematiksel modeller ve teorik yaklaşımlarla açıklanması gibi yöntemlerle de dağılım oranları hesaplanmaktadır. Örneğin, çeşitli nanokompozit örneklerinin mekanik özelliklerindeki iyileşme, gaz ve sıvı geçirgenliklerindeki azalma ve reolojik özelliklerindeki değişim, kil tabaka yada tabaka yığılımlarının dağılım oranlarındaki farklanmalar ile ilişkilendirilir.

2.2.6.2. Perkolasyon Noktası (Percolation Threshold)

Polimer nanokompozitlerin içerdiği dolgu miktarına bağlı olarak fiziksel özelliklerindeki değişimlerin incelendiği çalışmalarda, belirli bir dolgu oranından sonra nanokompozit malzemelerin fiziksel özelliklerinde (iletkenlik, viskozite, modül vs.) ani değişimlerin olduğu saptanmıştır. Bu bileşim noktası, dolgu maddesine göre perkolasyon noktası (percolation threshold, percolation network yada percolation point) olarak tanımlanır. Bu konudaki ilk yaklaşımlar, elektriksel olarak iletken dolgu maddeleri içeren polimer kompozitlerde, iletkenliğin (σ_c) dolgu maddelerinin kompozit bileşimindeki hacim oranları (ϕ_f) ile değişimlerinin ölçülmesine dayanmaktadır ve elektriksel perkolasyon, “iletken dolgu maddelerinin, kompozit malzeme içinde sürekli iletkenlik sağlayabilmeleri için gerekli makroskopik ağ yapı oluşturabildikleri minimum konsantrasyon” olarak tanımlanır [42]. Dağılmış yapılı polimer/kil nanokompozitlerinde perkolasyon noktasının ötesindeki bileşimlerde, kil tabakalarının dağılımı ve morfolojisini tanımlamak için, Şekil 2.8.’de gösterilen “kart-ev yapısı” (house of card

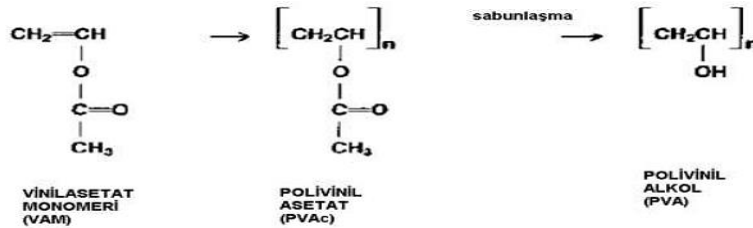
structure) benzeşimi/terimi de kullanılmaktadır [43]. Perkolasyon noktasında, dolgu fazını oluşturan birimlerin fiziksel bir ağ yapı (network) oluşturdukları ve bu kritik fraksiyondan sonraki bileşimlerde birbirleri ile fiziksel temasları olduğu düşünülür.



Şekil 2.8. Kil tabakalarının perkolasyon noktasındaki dağılımı (kart-ev yapısı)

2.2.7. PVA

Beyaz toz şeklinde sentetik bir polimer olan poli(vinil alkol), ilk olarak 1939 yılında Amerika da üretilmiştir. Poli(vinil alkol)'un kısaltmaları da PVA, PVOH ve PVAL şeklindedir. Etilen ve asetik asitten üretilen vinilasetatın polimerizasyonu sonucu poli(vinilasetat) ve poli(vinilasetat)'ın hidrolizi ile poli(vinilalkol) elde edilir. Şekil 2.9.'da PVA'nın kimyasal oluşum reaksiyonu görülmektedir. Polimerizasyon ve hidroliz derecelerine göre pek çok farklı PVA polimerleri üretilebilir. Uzun polimer zincirleri ile molekül ağırlığı yüksek poli(vinilasetat) ve bunun sonucu olarak da yüksek viskoziteye sahip poli(vinilalkol) reçinesine ulaşılır [44].



Şekil 2.9. PVA sentez reaksiyonu

PVA, hidrofilik, suda çözünebilir, biyobozunur, toksik etki göstermeyen, biyoyumlu, film, tüp ve lif olarak şekillendirilebilir, beyazımsı sert bir polimerdir. PVA'nın poli(vinil

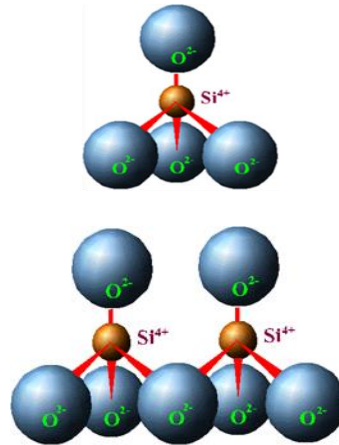
asetat)'ın etil yada metil alkol ile sabunlaşması yoluyla elde edildiği ilk defa Herman ve Haehnel tarafından belirtilmiştir. PVA, hidrokarbon çözücülere oldukça dayanıklıdır. Zincirinde hidrofilik OH grubu bulunduğu için suyun ve sulu çözeltilerin etkisi büyüktür. Bu yüzden PVA suda çözünebilir ve su ile tamamen karışan çözücülerde nispeten çözünebilir bir polimerdir. Su ile karışmayan çözücülere ise oldukça dirençlidir. Hidrokarbon çözücülerden ve yağdan etkilenmez. PVA, tamamen suda çözünebildiği için bazı süspansiyon ve emülsiyonlarda inceltici olarak kullanılabilir. Genellikle şekilsiz (amorf) olmasına rağmen yarıkristalin film halinde çekilebilir. Bununla birlikte kristal halinin erime noktası termal bozunma sıcaklığının üzerindedir. PVA'nın sulu karışımlarda kararlılığı düşük olduğu için dehidrasyona uğrama olasılığı yüksektir. Bu yüzden kararlılığı çapraz bağlama reaksiyonu ile kimyasal yapısı modifiye edilerek geliştirilebilir [45].

2.2.8. Kil

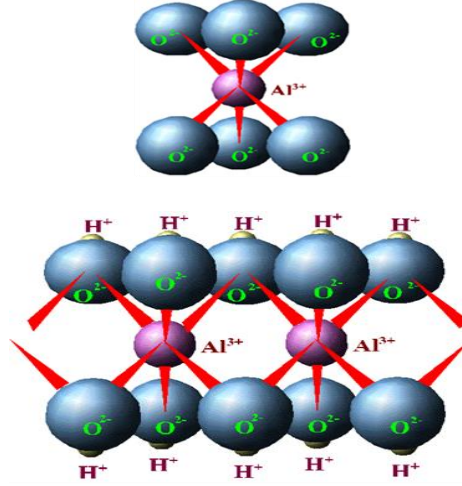
Killer, sediment veya kayaç bileşimli ve tane boyutu 0,02 mm'den küçük olan çok ince taneli silikat mineralleridir. Kimyasal analizler, killerin su tutma ve iyon değiştirme güçleri yüksek alüminyum silikat bileşikleri olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu minerallerin içerisinde ihmâl edilemeyecek miktarlarda demir ve alkali oksitleri de bulunmaktadır. Tüm kil minerallerinin iki farklı yapıtaşından oluştuğu belirlenmiştir. Düzgün dörtyüzlü olan birinci yapıtaşının merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunmaktadır. Düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde kalmak koşuluyla köşelerinden altılı halkalar halinde birleşmesiyle tetrahedral tabaka veya diğer adıyla silika tabakası oluşur (Şekil 2.10.). Düzgün sekizyüzlü olan ikinci yapıtaşının merkezinde alüminyum iyonu ve köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunmaktadır (Şekil 2.11.). Düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlemde kalacak şekilde köşelerinden birleşmesiyle oktahedral tabaka veya diğer adıyla alümina tabakası oluşur. Yük denkleğinin sağlanması için alümina tabakasındaki oktahedrallerin yalnızca 2/3'nün merkezlerinde alüminyum iyonu bulunmaktadır. Alüminyumun yerine merkez iyonu olarak magnezyum geçtiğinde her bir oktahedralin merkezi dolu olan magnezya veya brusit tabakası

oluşur. Kil mineralleri bu tabakaların yapılarına göre; iki tabakalı, üç tabakalı ve karışık tipte olabilir. İki tabakalı kil minerallerinde birim hücre bir tetrahedral ve bir oktahedral katmandan oluşurken, üç tabakalı killerde iki tetrahedral ve bir oktahedral tabaka bulunur. Karışık tipte olanlarda ise oktahedral ve tetrahedral katman sayısı farklı olabilir. Kil minerallerinin genel yapısında, katmanlar arasında su ve değişebilen katyonlar bulunmaktadır. Silika tabakasındaki tetrahedral yapıların bazılarının merkezlerine Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Fe^{+2} gibi, alümina tabakasındaki Al^{+3} yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} ve Li^{+} gibi yükseltgenme basamağı daha küçük olan iyonların geçmesi nedeniyle yapıda negatif yük fazlalığı meydana gelmektedir. Bu fazlalık katmanlar arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek yapıda elektronötrallik sağlanmaktadır. Katmanlar arasında bulunan Na^{+} , K^{+} , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirebildiklerinden, bu katyonlar değişebilen katyonlar olarak adlandırılmaktadır [46].

Killerin değişebilen katyonlarının miktarı 100 gr kuru kil numunesi için ölçülür. Ölçüm birimi miliekivalenttir. Bentonit için değişebilen katyon kapasitesi 80-150 miliekivalenttir. Kil minerallerinde bulunan değişebilir katyonların miktarı ve cinsi kilin birçok özelliğini ve kolloidalliğini etkiler. Bağlı nem, pH, spesifik iletkenlik, geçirgenlik, gözeneklilik, suda şişme kapasitesi, rehidrasyon hızı, disperse olabilme derecesi, partikül dağılımı gibi özellikler kilin net yük miktarına ve değişebilir katyonlarının cinsine bağlıdır. Kil numunelerinin şişme miktarı tabakalar arası mesafenin değişimi ile belirlenebilir.



Şekil 2.10. Silisyum tetrahedrali ve bağlanmış silisyum tetrahedralleri [8]



Şekil 2.11. Alüminyum oktahedrali ve bağlanmış alüminyum oktahedralleri [8]

Killerin fiziksel ve kimyasal aktiflikleri, spesifik yüzeylerinin büyüklüğü ve taşıdıkları negatif elektrik yükü ile ilgilidir. Parçacığın büyüklüğü azaldıkça, spesifik yüzey artar. Örneğin, parçacıkları büyük olan kaolinit kil mineralinde spesifik yüzey 10-20 m²/g iken parçacıkları çok küçük olan montmorillonit kil minerali için bu değer 600-800 m²/g arasında değişmektedir. Killer, yüksek yüzey alanlarıyla adsorplama, negatif elektrik yükleri ile katyon değiştirme kapasitesine sahiptirler.

2.2.8.1. Killerin Sınıflandırılması

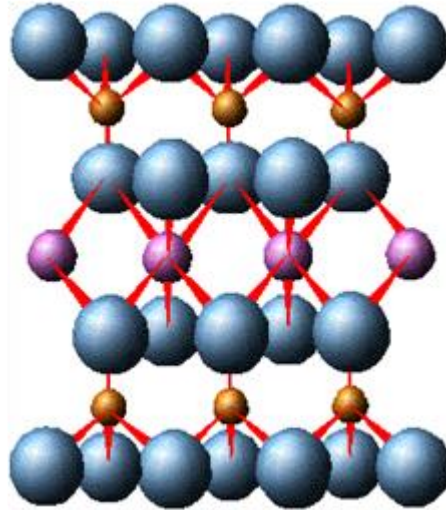
Killer yapısal özelliklerine göre 3 ana grupta sınıflandırılmaktadırlar. Bunlar Kaolin, Smektit (montmorillonit) ve İllit mineralleridir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Killerin sınıflandırılması [8]

Kaolin $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	- Çok az şişme özelliği - Silika-alümina tabakası
Montmorillonit $(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	- Yüksek şişme özelliği - Silika-alümina-silika tabakası
İllit $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$	- Çok az şişme özelliği - Silika-alümina-silika tabakası

2.2.8.2. Montmorillonit

Bentonit, smektit grubu kil minerallerindendir. İlk kez ABD Wyoming Eyaleti Ford-Benton yakınında bulunan plastisitesi yüksek ve koloidal yapı özelliği gösteren bir çeşit kile bentonit adı verilmiştir. Aynı özellikte başka bir kil Fransa'nın Montmorillon bölgesinde bulunmuş ve montmorillonit adı verilmiştir. Sementit kili ile aynı özelliklere sahip bu killerin grup adı Smektit olarak bilinmektedir. Bentonit %80 den fazlası montmorillonit olan kildir. Endüstride çok fazla kullanılan bentonit, montmorillonit mineralinin ticari ismi olarak da bilinir [3]. MMT'in genel formülü, $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2nH_2O$ şeklindedir. Montmorillonitin kimyasal yapısını alüminyum hidrosilikatlar oluşturmaktadır. MMT kil mineralinde, bir yapısal ünite 3 tabakadan meydana gelir. Ortada alüminyum iyonlarının yer aldığı oktahedral tabaka, her iki uçta, silisyum dioksidin oluşturduğu tetrahedral tabakalar tarafından sandviçlenmiştir (Şekil 2.12). Tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın, kil minerallerinin üst üste gelmesiyle oluşan birim tabakalar birbirlerine zayıf bağlarla bağlanmıştır [47].

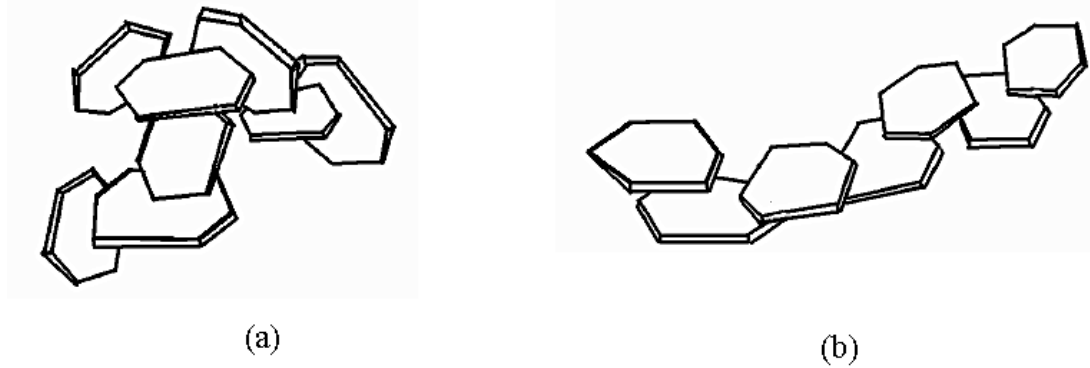


Şekil 2.12. Montmorillonitin kristal yapısı [8]

2.2.8.3. Kil-Su Sistemleri

Su ve su içerisinde çözünmüş maddeler bentonitlerle çeşitli şekillerde etkileşebilirler. Su molekülleri direkt olarak kil parçacıklarının yüzeylerine tutunur, tabaka aralıklarına yerleşir ve onların fiziksel durumlarını değiştirerek daha karmaşık yapılar oluşturmalarına ve akış özelliklerinin değişmesine neden olurlar. Su bazlı kil dispersiyonlarının jelleşme mekanizmaları konusunda bugünde kabul gören iki farklı görüş Van Olphen [48], Norrish [49], Callaghan vd. [50], ve Moan [51] isimli araştırmacılar tarafından ileri sürülmüştür. Van Olphen kil dispersiyonlarında gözlenen jel yapının; parçacıkların negatif yüklü yüzeyleri ve pozitif yüklü kenarları arasındaki elektrostatik çekimden ileri geldiğini öne sürerken, ikinci gruptaki araştırmacılar jelin uzun erişimli elektrostatik çift tabaka itmelerinden (kenar-kenar yada yüzey-yüzey) meydana geldiğini ileri sürmüşlerdir [3].

Sudaki kil partiküllerinin birbirleri ile etkileşmeleri konusunda Van Olphen kenar/yüzey, yüzey/yüzey ve kenar/kenar bitişme modellerini önermiştir. Kil partikülleri kenar/yüzey yada kenar/kenar etkileşimleri ile birbirlerine tutunduklarında Card-house denilen bir yapı, yüzey/yüzey bitişmelerinin sonucunda ise üç boyutlu band ağ yapısı (banderstrukturen) oluşur. Bu yapı card-house yapıya göre daha yaygın, daha uzun bir görünümde "Şekil 2.13." [3].



Şekil 2.13. (a) Card-house yapı (b) Band ağ yapısı

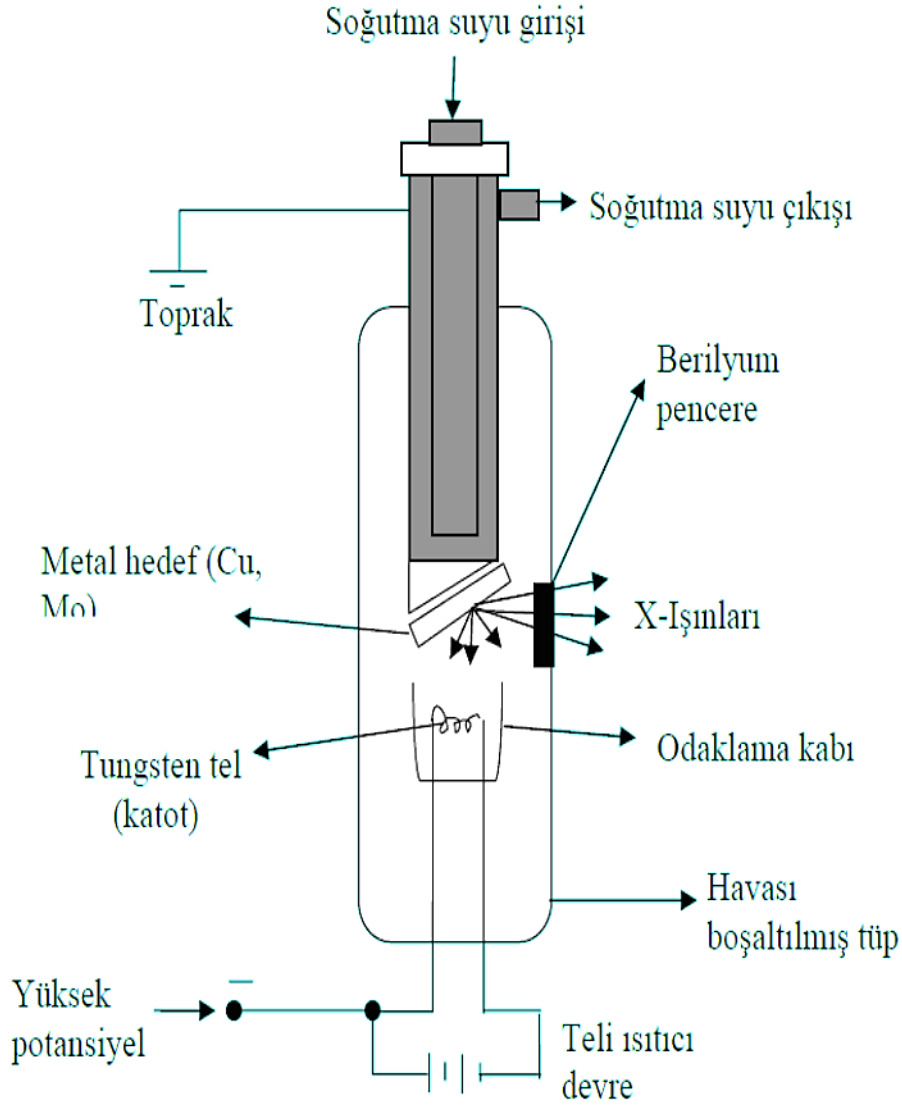
2.2.9. Karakterizasyon Yöntemleri

2.2.9.1. X-Işını Kırınımı (XRD)

Kristallerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi bu yöntemle elde edilmektedir. Bundan dolayı x-ışınları kırınımı (XRD) kristalin bileşiklerin nitel olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışını kırınımı, aşırı miktarlardaki x-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir. XRD tekniği, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir. X-ışınının içinden geçtiği madde elektronları arasındaki etkileşme neticesinde saçılma oluşur. Eğer x-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılırsa, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık x-ışınının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar olumlu ya da olumsuz girişim yaparlar. Bu durumda kırınım meydana gelir.

XRD çalışmalarında, dalga boyu sabit x-ışınları kullanılır. X-ışınları kaynağı olarak x-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalga boyu sabit x-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir tungsten filamandan ısı tahriki ile yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır (Şekil 2.14).

Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anota (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anotun elektron kabuklarına girerler [52]. Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji, karakteristik x-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji, $E = hc/\lambda$ bağıntısıyla belirlenir. Burada; h: Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s), c: ışık hızı (3×10^8 m/s), λ ise x-ışınının dalga boyudur.



Şekil 2.14. Bir X-ışını tüpü

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen x-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir. X-ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen x-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansımalarıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansımalarıyla çok farklıdır. Kırınım olayında, gelen x-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Düzensiz yapıda (amorf) bir düzlem gelen x-ışını demeti farklı düzlemler herhangi bir açıyla çarparsa,

kırınım gerçekleşmez. Çünkü farklı düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini söndürürler. Bunun sonucu olarak herhangi bir kırınım (difraksiyon) piki gözlenmez.

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınıma uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni oluşur. Difraksiyon deseni elde edebilmek için; x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen x-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir x-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, x-ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir. Kırınımın meydana gelişi Şekil 2.15(a)'da gösterilmektedir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil 2.15(b)'deki MBN yol farkının λ dalga boyuna veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar Şekil 2.15(b)'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark;

$$MBN = MB + BN \quad 2.1$$

olarak yazılabilir. AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

$$\sin\theta = MB/d = BN/d \quad 2.2$$

$$MB = BN = d \sin\theta \quad 2.3$$

şeklinde yazılır.

Buradan, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

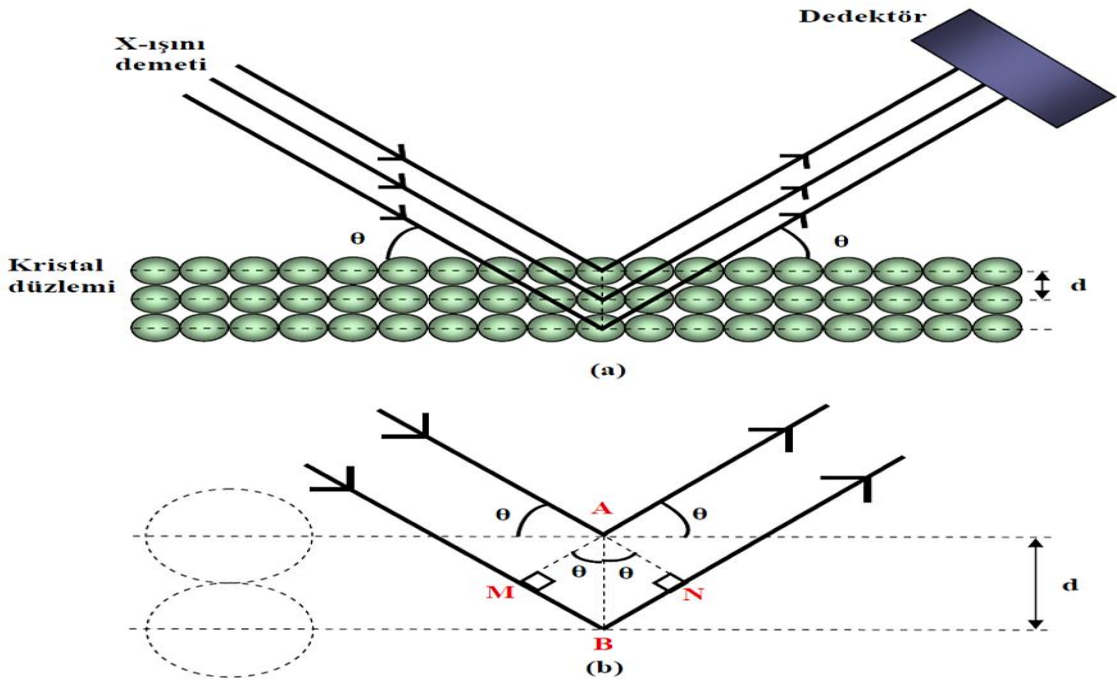
$$MB + BN = 2d \sin\theta \quad 2.4$$

olarak bulunur. Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının λ veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Bu nedenle;

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

2.5

bağıntısı elde edilir. Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan x-ışınının dalga boyu) bilirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı x-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder.

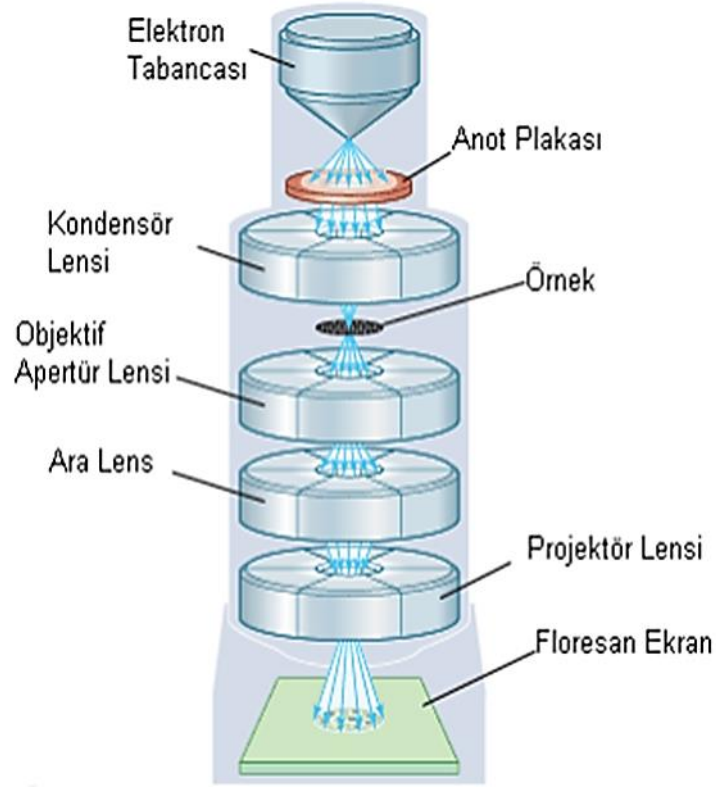


Şekil 2.15.(a) Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi ve (b) Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi

2.2.9.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

TEM üç bölümde incelenir. Birincisi vakum yapılan bölümdür. Burada elektron ışınlarının elde edilebilmesi için 10^{-4} ile 10^{-5} torr arasında bulunan vakum elde edilmesi gerekmektedir. Bu bölüm hava emen döndürücü pompalardan oluşan

rotasyon pompası ve serbest difüzyon olayından istifade ederek hazırlanmış olan difüzyon pompalarından oluşur. İkincisi ise optik silindir bölümüdür. Burada elektron ışınları ile görüntü elde edilir ancak bu bölüm vakum elde edildikten sonra çalıştırılabilir. Optik silindir bölümünde elektron ışını kaynağı, ışınları odaklama alanları, ışıklandırma ayar sistemi, diyafragmanlar sistemi, kesit taşıyıcısı manyetik bobin devreleri ve floresan görüntü ekranı bulunur. Üçüncü bölüm ise fotoğraf çekme bölümüdür. TEM'de floresan ekran üzerine net şekilde düşürülen görüntü floresan ekranının kaldırılmasıyla altta bulunan 7×7 cm'lik özel filmler üzerine düşer.



Şekil 2.16. TEM' in şematik gösterimi

Bir optik sistemin ayırma gücü ne kadar fazla ise iki nokta arasında görülebilen uzaklık o kadar küçüktür. Bu da kullanılan ışığın dalga boyu uzunluğu (λ) ile doğru, objektif nümerik açıklığı ile ters orantılıdır. Objektifi nümerik açıklığı bir taraftan apertür açısına, diğer taraftan kırılma indisine (n) bağlıdır. Daha küçük cisimlerin görülebilmesi için daha küçük dalga boyuna sahip ışınların kullanılması

gerekmektedir. 1924'de Louis de Broglie hareket halindeki her cisme bir dalganın eşlik ettiğini teorik olarak ortaya koymuştur. Hızlandırılmış elektronlarla yapılan difraksiyon denemeleri, de Broglie'ye Nobel Ödülü kazandırarak bu teorinin doğruluğunu teyit etmiştir. TEM'in çalışması ışığın cam merceklereki sapma davranışının benzeri olan, elektron demetinin elektromanyetik alanlarda sapma ilkesine dayanır. Elektronlar vakum ortamında metalik bir filamanın (katot) yüksek derecede ısınmasıyla elde edilir. Bu elektronlar salıverildikten sonra katot ile anot arasında 60-100 kV ya da daha fazla potansiyel farkına sokulur. Anot merkezinde ufak bir delik olan metalik bir plakadır. Elektronlar katottan anoda doğru ivme kazanarak hızlanır. Bu hızlanmayla da 0,04-0,05 Å dalga boyunda elektron ışınları elde edilir. Bu ışın demeti elektromanyetik mercekler tarafından saptırılır. Böylece kondansör mercek elektron demetini nesne düzlemine odaklar ve objektif mercek incelenen nesnenin bir görüntüsünü oluşturur. Bu görüntü yansıtıcı merceklerle daha da büyütülür ve son olarak floresan ekranda bir görüntü oluşturulur. İstenirse bu görüntü fotoğraf plakaları üzerine aktarılır [11].

Morgan vd., [53] kil-polimer nanokompozitlerini hem XRD hem de TEM ile karakterize etmiş, iki yöntem birden kullanıldığında kompozitin tam olarak çeşidinin belirlenebildiğini göstermişlerdir. Kompozitin tabakalanmış yada yapraklanmış olmasının dışında tabakalanma biçimi yada düzenli veya düzensiz yapraklanmış olmasının belirlenebildiğini ancak XRD'nin tek başına kompoziti karakterize edemeyeceğini saptamışlardır [3].

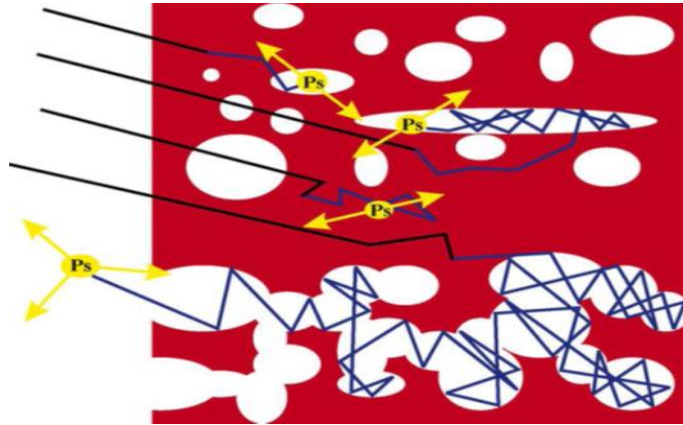
2.2.9.3. Pozitron Yok Olma Ömrü Spektroskopisi (PALS)

Pozitron elektronun anti parçacığı olan pozitif yüklü bir parçacıktır. Pozitronyum (Ps) bir pozitron ve bir elektronun bağlı halidir ve hidrojen atomu gibi düşünülebilir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Pozitronyum ve hidrojenin atom modelleri

Pozitronyum temel olarak paralel spinli orto-pozitronyum (o-Ps) (triplet hal) ve anti paralel spinli para-pozitronyum (singlet hal) olmak üzere iki halde oluşur . Bunlardan orto-pozitronyum, madde ile etkileşir (Şekil 2.18). Orto-pozitronyum içindeki pozitron etkileştiği örnekteki atom ya da molekülün elektronu ile yok olabilir. Yok olma süresinin değişimine bakılarak madde içindeki boşlukların miktarı ve ortalama büyüklüğü hakkında bilgi edinilebilmektedir.

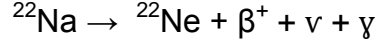


Şekil 2.18. o-Ps'un madde ile etkileşmesi

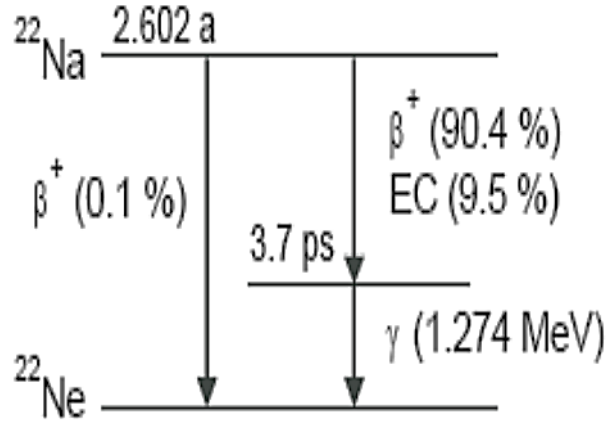
o-Ps'un yaşam süresi ve şiddeti pozitronun yakın çevresindeki elektron yoğunluğuna oldukça duyarlı olduğundan yerleştiği serbest hacim boşluklarının ve bu boşlukların çeşitliliğinin tanımlanması için kullanılır. Polimerlerde 0.1 nm -10 µm arası boşluklar bu mantıktan yola çıkılarak incelenebilir.

Pozitronlar radyoaktif izotopların β^+ bozunmasıyla oluşur. Pozitron oluşumunda bazı avantajlara sahip olduğu için, ^{22}Na en çok kullanılan radyoizotoptur. Yarı ömrü 2,6 yıl

olan izotopun makul fiyatı en önemli avantajlarından biridir. Biyolojik ömrü birkaç gün olduğu için olası bir kaza durumunda oluşabilecek zarar diğer izotoplara göre çok daha azdır. Diğer avantajı da %90,4 gibi yüksek bir verimle pozitron oluşumu sağlamasıdır (Şekil 2.19). Na izotopunun bozunma reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



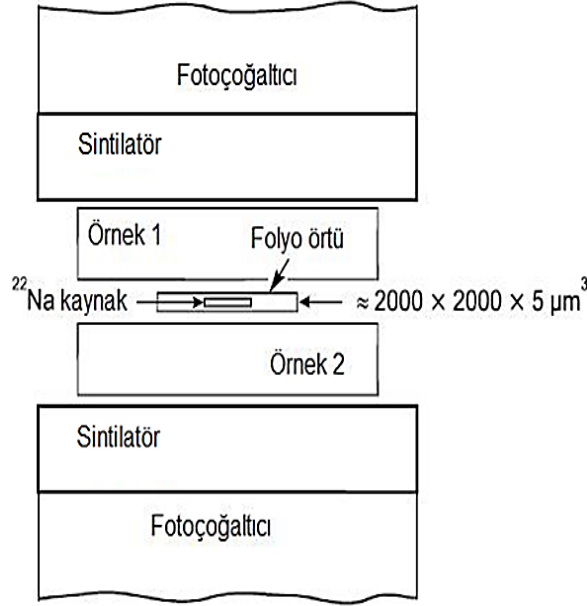
^{22}Na izotopuna ek olarak çok sık olmasa da ^{64}Cu , ^{58}Co gibi radyoizotopları da kullanılır. Yüksek enerjili fotonlardan elektron-pozitron çifti oluşturularak pozitronyum oluşumu için alternatif bir yöntemdir.



Şekil 2.19. ^{22}Na radyoizotopunun radyoaktif bozunma şeması. % 90,4 pozitron ve elektron nötrino emisyonu ile uyarılmış ^{22}Ne oluşur. Temel hal oluşumu 3,7 ps sonra 1,274 MeV'luk γ -ışınının salımı ile gerçekleşir. Daha düşük olasılıkla elektron yakalama işlemi ile temel halde Ne oluşumu da gerçekleşebilir.

Pozitronyum kaynakları genellikle bir sodyum tuzunun çözeltisinin bir metal ya da polimer folyo üzerinden buharlaştırılması ile hazırlanır. Genellikle folyo olarak kullanılan maddeler Al, Ni, Mylar ya da Kaptondur. Pozitronların örnek hacim içinde tamamen sönümünü sağlamak için, kaynak iki eş örnek arasına yerleştirilir (Şekil 2.20). Örnek çiftinde gerekli pozitron kesrinin sönümü için minimum kalınlıkta örnek kullanılır. Sintilatörler mümkün olduğunca örneğe yakın yerleştirilir. Pozitronların %2

ya da %15 oranındaki küçük bir kısmı kaynaktan sönümlenir. Veri değerlendirilmesinde kaynaktan sönümlenen pozitron miktarı dikkatlice hesaplanıp, çıkartılmalıdır.



Şekil 2.20. Örnek-kaynak-örnek sandviç düzenlemesi

2.2.9.3.1. Polimerlerin Pozitron Çalışmaları

Pozitron çalışmaları, serbest hacimli boşlukların ölçümlerinde kullanılabildiği için amorf ve yarı-kristalin polimerlerin incelenmesinde kullanılan oldukça ilginç bir yöntemdir. Pozitron yok olma ömrü spektroskopisi yapı içindeki ya da yüzeyindeki nanometre boyutundaki boşlukların boyutu ve boyut dağılımı hakkında bilgi verir. Ayrıca sonuçlar makroskopik hacim değerleriyle birleştirildiğinde serbest hacim kesri ve boşluk yoğunluğu sayısı elde edilebilir.

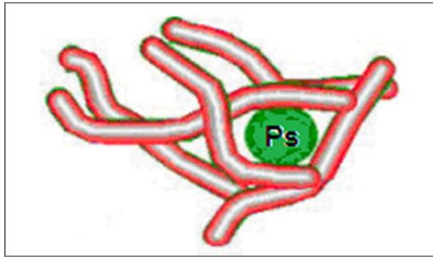
Moleküler katılar ve sıvılarda radyoaktif kaynaklardan yayılan pozitronların bir kesri pozitronyuma dönüşür. Bu pozitronyumlar 1:3 oranda oluşum olasılığı ile para-Ps ve orto-Ps hallerden sönümlenirler. Amorf polimerlerin pozitron yaşam ömrü spektrumlarının p-Ps'lerin ($\tau_1 = 125-180$ ps), serbest pozitronların ($\tau_2 = 300 - 400$ ps) ve o-Ps'leri ($\tau_3 = 1-10$ ns) sönümüne karşılık gelen üç tane üstel bileşeni vardır.

Pozitronyum, amorf polimerlerin serbest hacimlerinde oluşturulur. Eğer bu boşluklar dışında başka bir yerde oluşursa ortalama ~ 1 nm kadar difüzlendikten sonra yine bu tarz boşluklarda hapsedilir (Şekil 2.21). o-Ps'un bir elektronla çarpışması sonucunda yaşam ömrü τ_3 , vakumdaki değeri olan 142 ns'den (kendiliğinden sönüm) daha düşük ns' ye aralığına düşer (kopma sönümü). Daha küçük boşluklarda daha yüksek çarpışma frekansları ve daha kısa o-Ps ömrü görülür.

o-Ps'un yaşam süresi, τ_{o-Ps} yapı içindeki serbest hacimli boşlukların boyutu ile orantılıyken o-Ps'un yaşam süresinin şiddeti I_{o-Ps} , serbest hacim yoğunluğu hakkında bilgi içerir. Serbest hacimli boşlukların ortalama yarıçapı (R), Eşitlik 2.6. ile hesaplanabilir.

$$\tau_{o-Ps} = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) \right]^{-1} \quad 2.6$$

Bu eşitlikte τ_{o-Ps} , o-Ps'un yaşam süresi (ns); R, serbest hacimli boşlukların ortalama yarıçapı (nm); ΔR , Ps dalga fonksiyonunun girdiği çevresel derinliğini gösteren bir sabittir ($\Delta R=0,1656$ nm). MELT ve LT gibi programlar kullanılarak pozitron sönüm eğrisinin bileşenlerine ayrılmasıyla p-Ps'un, serbest pozitronların ve o-Ps'un yaşam ömürleri belirlenir. o-Ps yaşam ömrü τ_{o-Ps} , ağ yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçaplarının hesaplanmasında kullanılır.



Şekil 2.21. Amorf polimerin serbest hacmi içinde Ps yerleşmesi

o-Ps yaşam ömrünün hesaplanması polimerlerin fonksiyonel grupları, camsı geçiş sıcaklığı ve camsı katılarda gaz geçirgenliği gibi özelliklerin belirlenmesini de mümkün kılar.

Durulma süreci ağ yapı içindeki açık hacimli boşlukların büyüklüklerini ve yoğunluklarını etkileyen moleküler hareketler olarak düşünülebilir. PALS deneylerinin yapısal değişiklikten kaynaklanan bu tarz boşlukların belirlenmesinde son derece duyarlı oldukları kanıtlanmıştır [54] [55] [56]. Bu tür çalışmalarda polimerik yapının farklı dış etkilere karşı durulma ve geçiş sıcaklıklarının takip edilmesi amaçlanmıştır.

Hidrokarbon polimerlerinin bozunması genellikle oksidasyonla birlikte gerçekleşir. Oluşan karbonil gruplarının yoğunlukları PALS yöntemleri ile belirlenebilir [57].

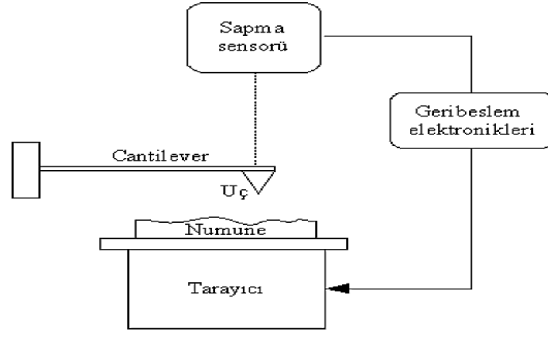
Bunlara ek olarak PALS deneyleri çeşitli harmanlanmış polimerlerin (blend) yüksek enerjili parçacıklarla ışınlanmasından sonra bileşimlerinin ve bozunma türünün tayininde kullanılmaktadır [58].

Killerle hazırlanan polimer/kil nanokompozitleri, kil polimer yapı içinde homojen olarak dağılırsa homopolimerlere göre daha iyi mekanik ve boyutsal özellikler gösterir. Polimerlerde mekanik ve termal özellikler ile serbest hacimli boşluklar arasında doğrudan bir ilişki vardır. Nanokompozitlerde eklenen kilin serbest hacimli boşlukların boyutu ve dağılımı üzerindeki etkisi PALS deneyleri ile tayin edilmesi PALS'nın polimerlerdeki önemli uygulamalarından biridir [59].

2.2.9.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

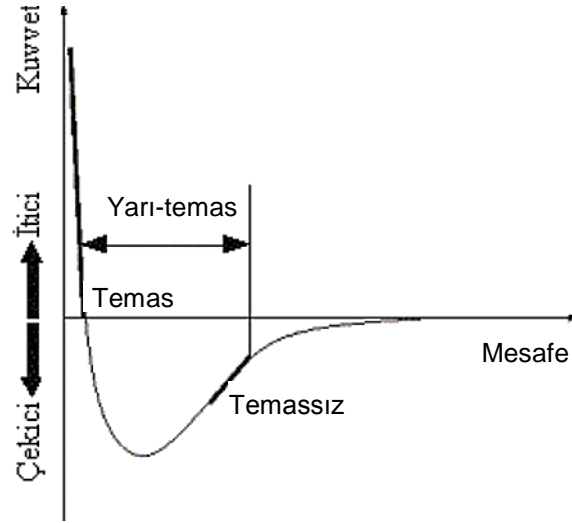
Taramalı tünelleme mikroskobu (STM) sayesinde çok sayıda iletken malzemenin yüzeyi atomik ölçekte başarılı bir biçimde araştırılmıştır. STM'nin başarıları yeni taramalı uç (probe) mikroskoplarının geliştirilmesini sağlamıştır. Bunlardan biri olan AFM, yüzey topografisini angstrom seviyesinden 100-150 mikrona kadar ölçebilen bir tekniktir. AFM 1986'da Binnig, Quate ve Gerber tarafından icat edilmiştir . Teknik, uç-yüzey arasındaki atomlar arası etkileşimleri esas alır. Tipik bir AFM'nin çalışma prensibi oldukça basittir. Şekil 2.22'de görüldüğü üzere bir kaldıraç kolunun 'cantilever'ın yanına yerleştirilmiş birkaç mikron uzunluğunda atomik sivrilikte bir uç ile nümune yüzeyi taranır. Tarama esnasında uç-yüzey arasındaki atomlar arası kuvvetler (10^{-11} - 10^{-6} N) kolun sapmasına sebep olur. Bu sapma bir sensörle ölçülerek nümune yüzeyinde taranan alanın yüzey topografisi elde edilir. AFM ile incelenen nümunenin yüzey topografisinden büyüme modu, nümunenin yüzey pürüzlülüğü,

nümune yüzeyindeki kusur tipleri ve kusur yoğunluğu hakkında bilgi edinilebilir. Tekniğin en büyük avantajı STM'nin aksine incelenecek malzemenin elektriksel iletken olmasını gerektirmemesidir. AFM benzer amaçlar için kullanılan diğer teknikler (SEM, TEM, STM) gibi vakum gerektirmez, hava ve sıvı içerisinde çalışabilir. Ayrıca kaplama vb. numune hazırlığı gerektirmediğinden yüzeye zarar vermez. Bu nedenle çok yönlü, hızlı ve düşük maliyetli bir tekniktir. AFM'nin çözünürlüğü SEM'den daha iyidir, uygun şartlar sağlandığında STM ve TEM ile karşılaştırılabilecek düzeydedir. Görüntü boyutları (tarama alanı ve derinlik), görüntü kalitesinin ucun eğrilik yarıçapıyla sınırlı olması ve piezoelektrik malzemeden etkilenmesi AFM tekniğinin önemli dezavantajlarıdır.



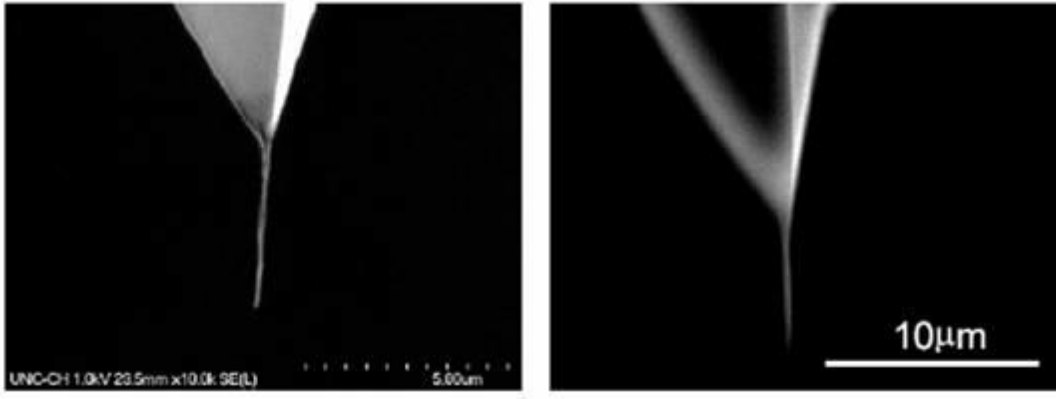
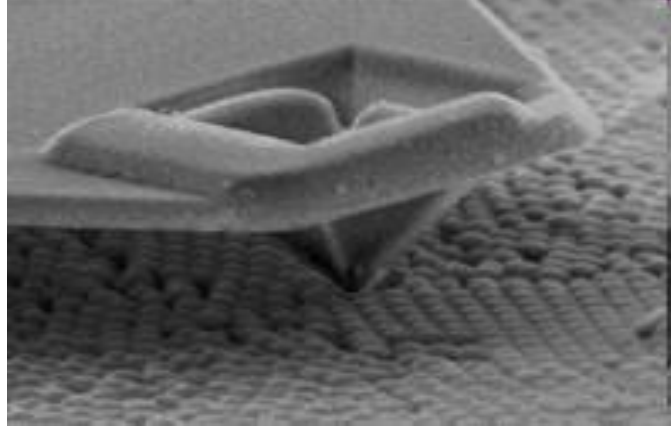
Şekil 2.22. AFM'nin çalışma prensibi

AFM ölçümleri temaslı, temassız ve yarı-temaslı (semicontact or tapping) olmak üzere üç farklı modda gerçekleştirilir. İşlemin modu uç-nümune mesafesine göre belirlenir. Bunun için öncelikle uç ve nümune yüzeyi arasındaki kuvvetlerin mesafeye bağlı değişiminin verildiği Şekil 2.23'ü göz önüne alalım. Ucun nümuneye yaklaştırıldığı ilk durumda uç, nümune yüzeyi tarafından zayıf bir biçimde çekilir (eğrinin sağ tarafı). Uç-nümune mesafesinin azalmasıyla bu çekim, uç ve nümune yüzeylerindeki atomların elektron bulutlarının birbirlerini elektrostatik olarak itmeye başladığı mesafeye kadar artar. Mesafenin biraz daha azalması durumunda itici kuvvet artar ve net kuvvet kimyasal bağ uzunluğu mertebesinde (birkaç Å) bir mesafede sıfır olur. Bu noktada uç ile numune yüzeyi arasında fiziksel temas başlar.



Şekil 2.23. Uç-nümune arasındaki van der Waals kuvvetinin mesafe ile değişimi

Bundan sonraki daha yakın mesafelerde ise itici kuvvet baskındır (eğrinin sol tarafı). temaslı modda uç-nümune mesafesi birkaç A° mertebesindedir. Bu yüzden uç nümune yüzeyi ile hafif fiziksel temas halindedir ve itici kuvvetlere (10^{-9} N) tabiidir. Bu modda yüzey topografisi, sabit yükseklikte tarama sonucu kolun sapmasından veya kol sapması sabit tutularak yüzey yükseklik değişiminden olmak üzere iki değişik şekilde elde edilebilir. Temassız modda ise uç-nümune mesafesi yaklaşık $50-150 A^{\circ}$ mertebesindedir. Bu durumda uç zayıf çekici kuvvetlere tabiidir. Bu çekici kuvvet temaslı moddaki kuvvetlerden daha zayıftır ve kuvvet- mesafe eğrisinden de görüleceği üzere yüzey yükseklik değişimine daha az duyarlıdır. Bu yüzden bu modda yüzey topografisini elde etmek için temaslı moddakinden farklı bir mekanizma kullanılır. kol, rezonans frekansına yakın bir frekansta titreştirilir. Uç nümuneye yaklaştırıldığında frekans veya genlikteki değişimler saptanır. Temassız ölçümler dış titreşimlerden, uç ve kol kalitesinden çok etkilenir. Yarı-temaslı mod temassız modun biraz değişik şeklidir. Bu modda kol kendi rezonans frekansında titreştirilir. Uç her bir salınımda nümune yüzeyi ile anlık fiziksel temas sağlar. Nümuneye yaklaşma durumunda salınımın şiddetinde meydana gelen değişim esas alınır. Ancak bu modda kuvvetler temassız moddakinden daha yüksek olduğundan ölçüm ucun kalitesine veya dış titreşimlere karşı duyarsızdır [60].



Şekil 2.24. Bir AFM cihazı ucu

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada hibrit hidrojel nanokompozitlerin hazırlanmasında matris olarak kullanılan poli(vinil alkol), 125000 g/mol molekül ağırlığında, BDH firmasından alınmıştır. Na-montmorillonit kili (Aldrich) ise takviye malzemesi olarak kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan maddeler ve kimyasallar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan maddeler ve kimyasallar

Bileşimin Adı	Bileşimin İçeriği
Polivinil alkol (BDH)	Molekül ağırlığı: 125,000 g/mol Hidroliz derecesi: %87-89
Montmorillonit/Nanomer PGV (Aldrich)	Formülü: $H_2Al_2O_6Si$ Molekül ağırlığı: 180,1 g/mol pH: 6,0-9,0 Yoğunluk: 2,400 g/cm ³ CEC (meq/100g) $\pm 10\%$: 145

3.2. Yöntem

3. 2. 1. PVA/Na-MMT Hibrit Hidrojel Nanokompozitlerinin Hazırlanması

Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi kullanarak PVA/Na-MMT nanokompozitleri elde edilmiştir. Poli(vinil alkol) (PVA) suda çözünebilen ama çözünürlüğü düşük olan bir polimerdir. 20°C nin altındaki sıcaklıklarda çözülmeyen bir polimerdir. Polimerin çözünürlüğü arttırmak için yüksek sıcaklıklarda çözmek gerekir.

PVA çözeltileri ve kil dispersiyonları 25 ml lik balon jodelerde hazırlanmıştır. Belirlenmiş miktarlarda PVA ve kil balon jodelere konulup üzerine hacmi belirten çizgiye kadar saf su eklenmiştir.

- PVA Çözeltilerinin Hazırlanması

Poli(vinil alkol) saf su içerisinde 90-95°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda 6 saat karıştırılmış ve %15 lik konsantrasyonlarda homojen PVA çözeltileri elde edilmiştir.

- Na-MMT Dispersiyonlarının Hazırlanması

Na-MMT killerinin polimere göre ağırlıkça %2, %5 ve %7 oranlarında saf su içerisinde dispersiyonu yapıldı. 400 rpm'de 48 saat karıştırıcıda bırakılarak şişmeleri sağlandı.

- PVA/Na-MMT Karışımlarının Hazırlanması

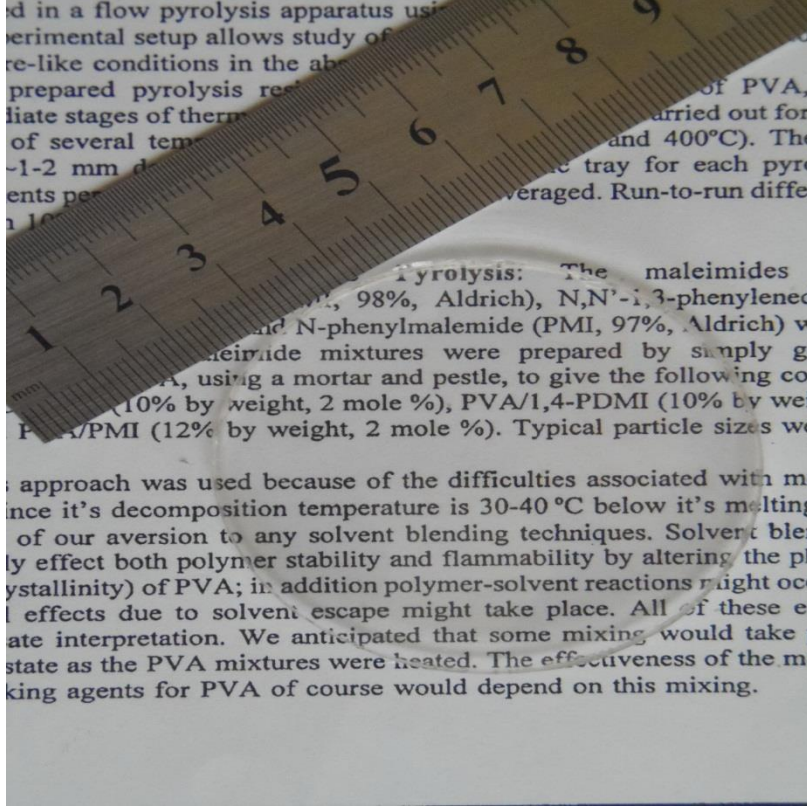
Su banyosunda 100 ml beher içerisinde öncelikle 30 dakika sonikasyon yapılmış kil dispersiyonları konulup, 400 rpm'de karıştırma altında ısıtarak PVA çözeltileri ilave edildi. Sıcaklığı 80°C sabit tutarak karıştırma işlemine 4 saat devam edildi. Süre sonunda hazırlanmış karışımlara 30 dakika sonikasyon yapıldı (hava kabarcıklarını ortamdaki kaldırılması için) ve petri kaplarına döküldü.

- Dondurma-Çözme (Freezing-Thawing) İşlemi

Petri kaplarındaki karışımlar -20°C sıcaklıkta 18 saat dondurulup ve sonra oda sıcaklığında 6 saat ısınmaya bırakıldı. Bu işlem 4 kere tekrarlandı. Dondurma-Çözme (Freezing-Thawing) işlemi Na-MMT ve PVA zincirler arası tutulumlar ve etkileşimlerin artırılması ve ayrıca fiziksel çapraz bağlı hibrit hidrojellerin elde edilmesi amacıyla yapılmıştır.

- Karışımların Işınlanması

Karışımlar ⁶⁰Co-γ kaynağında 20 kGy ışınlanarak çapraz bağlı hibrit hidrojeller elde edilmiştir.



Şekil 3.1. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan %2 (ağırlıkça polimere göre) Na-MMT/PVA hibrit hidrojel film örneğinin fotoğrafı

3.3. Deneysel Ölçümler

3.3.1. Jelleşme Testleri

Hazırlanan hibrit jeller kurutulmuş ve kuru halinde bulunan hidrojel filmlerinden 0.5 g hassas terazi ile tartılarak (W_0), beher içerisinde 200 ml saf suda 2 gün bırakılmıştır. Süre sonunda örnekler sudan çıkarılıp 40°C'lık etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler etüvden çıkarılıp yeniden tartılmıştır (W_1). Hibrit hidrojel filmlerin yüzde jelleşmeleri aşağıda verilen eşitlik yardımı ile hesaplanabilir.

$$\% \text{ Jelleşme} = [(W_1 - W_k) / (W_0 - W_k)] \times 100$$

Burada, W_k ; örnekteki kil miktarını tanımlamaktadır.

3.3.2. Şişme Testleri

Hidrojel filmlere oda sıcaklığında saf suda dinamik şişme testleri uygulanarak şişme karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Hidrojel filmleri küçük parçacıklara (1 x 1 cm) kesilmiş ve kuru halde terazi ile tartılarak (W_0), beher içerisinde saf suda şişmeye bırakılmıştır. Filmlerin suya bırakıldığı an $t=0$ olarak alınmış, belirli zaman aralıklarında (1 saat), sudan çıkarılıp ve yüzeydeki su kurularak tartılmıştır (W_t). Zamanla değişmeyen kütle değerleri elde edilene dek düzenli olarak tartıma devam edilmiştir. Hibrit hidrojel filmlerin %şişmeleri aşağıda verilen eşitlik yardımı ile hesaplanabilir.

$$\%Şişme = [(W_t - W_0) / W_0] \times 100$$

3.3.3. PVA/Na-MMT Hibrit Hidrojel Nanokompozit Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumları

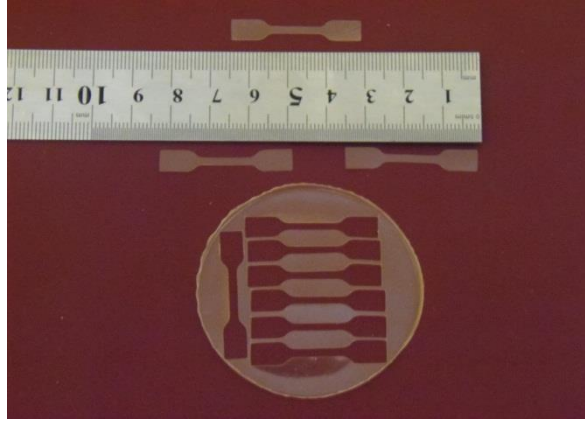
Hibrid hidrojel filmlerin kimyasal yapısını aydınlatmak için Thermo Electron Nicolet iS10 Diamond ATR cihazı kullanılarak $650-4000 \text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında, 4 cm^{-1} ayırıcılıkta, 32 sayım yapılarak infrared analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Thermo Electron Nicolet iS10 Diamond ATR cihazı

3.3.4. Çekme-Uzama Deneyleri

Çekme-uzama testleri (Zwick Z010 Universal) cihaz ile, kemik şeklinde kesilmiş (Cutting Press ZCP020, Zwick) hibrit hidrojel filmlere uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Çekme deneylerinde örnekler ASTM D638 standardı gereği 35 mm uzunluğunda, 2 mm eninde, yaklaşık olarak 0,25 mm kalınlığında hazırlanarak iki ucundan tutturularak 5 mm/dak hız ile çekilmişlerdir. Farklı bileşimlerdeki her bir kompozitten 5 örnek test edilerek, ortalama değerler ve sapma aralıklarına göre sonuçlar alınmıştır.



Şekil 3.3. Çekme-Uzama testleri için kemik şeklinde kesilmiş örneklerin fotoğrafı

3.3.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri

Hibrit hidrojel örnekler yaklaşık 10 mg ağırlığında tartılmış olup termal analiz testleri TGA (Perkin Elmer Pyris1 TGA) cihazında 25°C'den 900 °C'ye 10°C/dak. hız ile azot gazı atmosferinde ısıtılarak polimere değişik oranlardaki kil katkısının polimerin bozunma sıcaklıklarını nasıl etkilediği incelenmiştir.



Şekil 3.4. Perkin Elmer Pyris1 TGA cihazı

3.3.6. X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri

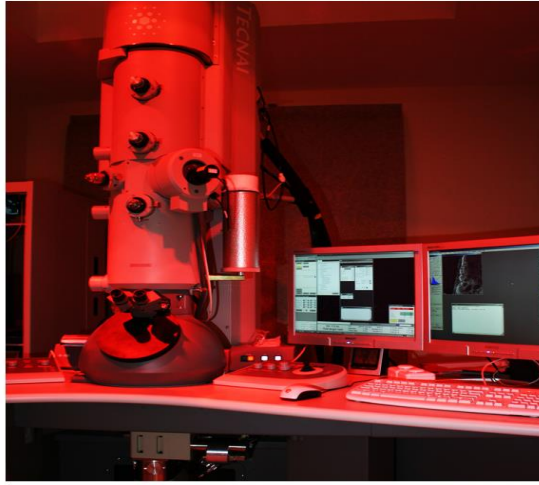
XRD analizleri hibrit hidrojel filmlerinin yapısal karakterizasyonu için yapılmıştır. Cihaz; Rigaku D/Max-2200/PC XRD Cihazı, tarama aralığı $2 < 2\theta < 40$, 200 VAC, 3 faz, 50/60 Hz güç kapasitesine sahip Cu kaynaklı (40kV, 40 mA) X ışını tüpü ve ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna (Thermo NESLAB, M 100) sahiptir. X-ışını kırınımı cihazı ile dalga boyu $\lambda = 0,15406$ nm olan CuK_α ışınlarının birinci mertebeden ($n=1$) kırınım açıları ölçülerek XRD desenleri belirlenerek her pike karşılık gelen düzlemler arası $d_{\text{aralık}}$, XRD desenlerindeki piklerden θ açıları alınarak Bragg tarafından türetilen $2d \sin\theta = n \lambda$ şeklindeki bağıntı kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.5. Rigaku D/Max-2200/PC XRD cihazı

3.3.7. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Ölçümleri

Hibrit hidrojel filmlere ait TEM görüntüleri TECNAI G2 F30 model Geçirimli Elektron Mikroskobu (çalışma voltajı 300 kV) ile elde edilmiştir. Nanokompozit örneklerinin morfolojileri ve kil dağılımı Ulusal Nanoteknoloji Merkezi'nde (UNAM) analiz edilmiştir. Örnekler elmas bıçaklı bir mikrotom (Leica Microsystems, Model EMUC6 + EMFC6) ile sıvı azot içinde çok ince kesitler (<200 nm) halinde kesilerek, mikroskop altında görüntülenmiştir.



Şekil 3.6. TECNAI G2 F30 TEM cihazı

3.3.8. Pozitron Yok Olma Ömrü (PAL) Spektroskopisi

Pozitron yok olma ömrü ölçüm deneyleri (ORTEC) için, 0.3-0.5 MBq aktiviteye sahip $^{22}\text{NaCl}$ çözeltisi kapton üzerine emdirilip, kurutulduktan sonra aynı boyutlarda kapton ile üzeri kapatılmıştır. Kapton epoksi reçine ile kenarlarından yapıştırılmıştır. PAL deneyleri sırasında örnek analizi için sandviç düzenlemesi (örnek-kaynak-örnek) kullanılmıştır. PAL deneyleri, 312 ps zaman ayıricılığına sahip alışılmış hızlı-hızlı eş zamanlı oluşum (fast-fast coincidence) sistemi kullanılarak yapılmıştır.

PAL deneyleri için Şekil 2.20'de görülen sandviç düzenlemesi hazırlanarak PAL spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen deneysel spektrumlar LT9 programı ile çözümlenmiştir.



Şekil 3.7. ORTEC PALS cihazı

3.3.9. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Ölçümleri

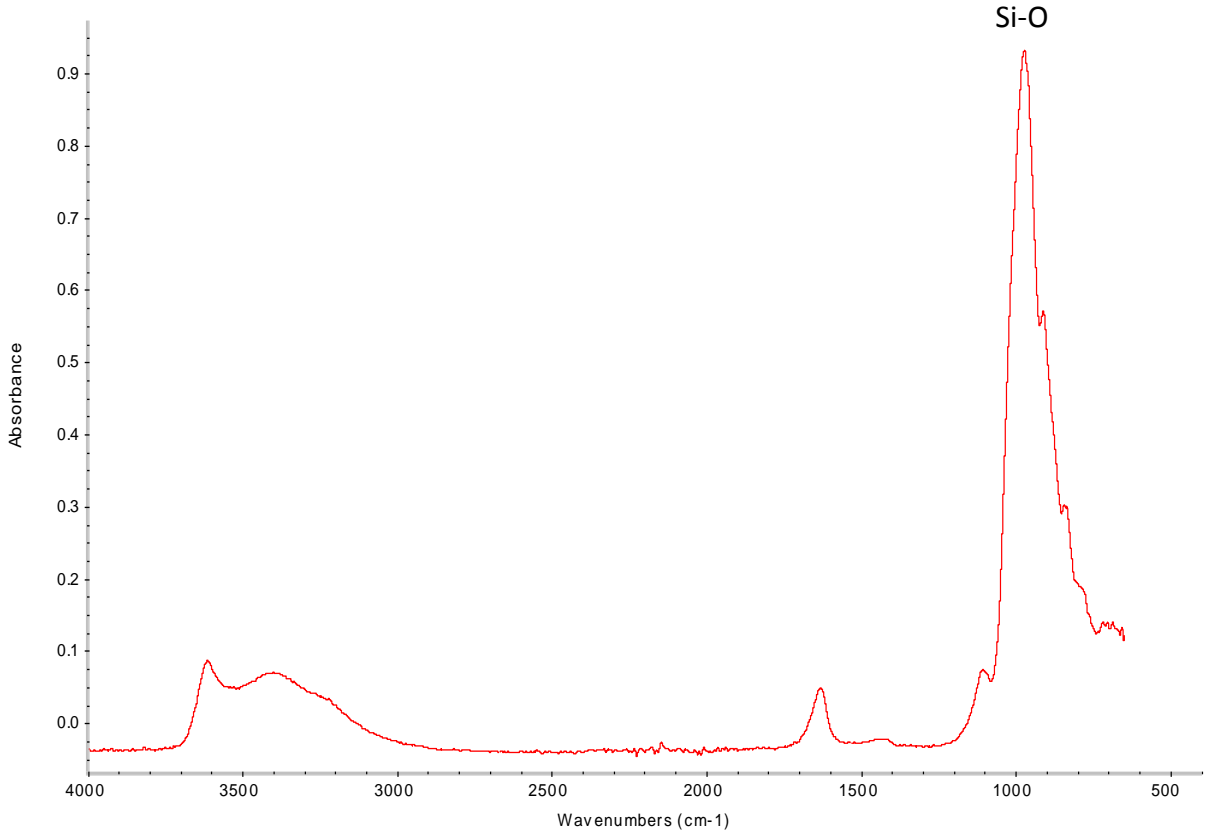
Hibrit hidrojel filmlerin yüzey özellikleri Nanomagnetics Veeco 5A Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile tıklama (tapping) modda yapılan deneylerle incelenmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Spektroskopik Ölçümler

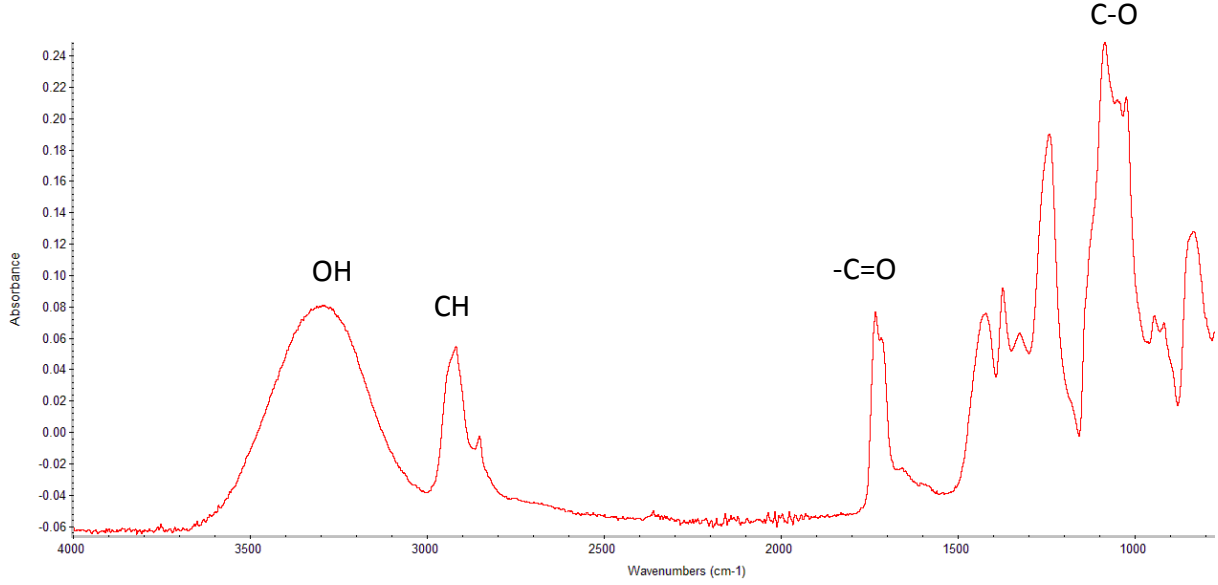
Na-MMT ve 20 kGy ışınlanarak hazırlanan PVA ve Na-MMT/PVA hibrit hidrojel film örneklerinin yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR spektroskopisi ile yapılmıştır.

Şekil 4.1'de Na-MMT'nin FTIR spektrumu verilmiştir. 3617 cm^{-1} 'de Na-MMT kilinin yapısal OH gerilme pikleri görülmektedir. $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen daha yaygın bant ise kilde adsorplanmış suyun H-OH gerilme titreşim bandıdır. 980 cm^{-1} 'de gözlenen pik killerin karakteristik pikleri olup Si-O gerilme titreşim bantlarına karşılık gelmektedir. 1634 cm^{-1} 'deki pik ise H-OH eğilme titreşim bandına karşılık gelmektedir.



Şekil 4.1. Na-MMT'nin ATR- FTIR spektrumu

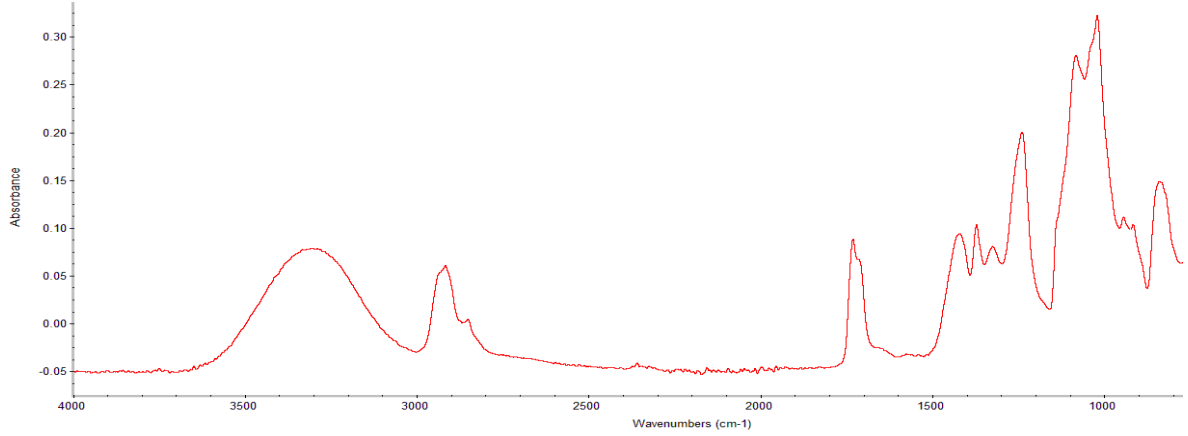
Şekil 4.2. ve Şekil 4.3'de 20 kGy ışınlanarak hazırlanan PVA ve %2Na-MMT/PVA hibrit hidrojel film örneklerin FTIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.2. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan kil katkısız PVA hidrojel film örneklerin ATR-FTIR spektrumu

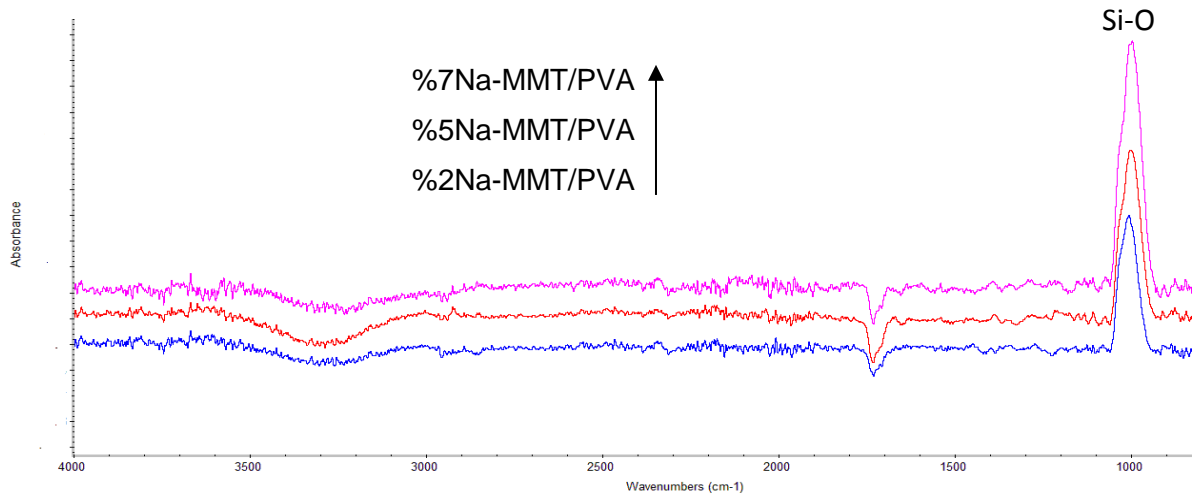
Şekil 4.2'deki PVA'nın FTIR spektrumunda gözlenen titreşim bantları incelenecek olursa; OH gerilme piki 3291 cm^{-1} 'de belirmiştir. %2Na-MMT/PVA hibrit hidrojel film örneğinde bu pik, Na-MMT ve PVA arasında hidrojen bağları oluşması nedeniyle birkaç cm^{-1} kadar kaymaktadır. 2920 ve 2849 cm^{-1} 'de alkil CH gerilme, 1416 cm^{-1} 'de CH bükülme ve $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O gerilme pikleri görülmektedir. 1731 cm^{-1} 'de gözlenen pik yapıdaki asetat ($-\text{C}=\text{O}$) grubundan kaynaklı gerilme titreşim bandıdır. %2Na-MMT/PVA hibrit hidrojel film örneğinde aynı pikler gözlenmiş ve küçük kaymaların olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.3).

%2Na-MMT/PVA hibrit hidrojel film örneklerde killerin karakteristik Si-O gerilme pikleri örtüşme nedeniyle gözlenmemiştir.



Şekil 4.3. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan %2Na-MMT/PVA hibrit hidrojel film örneklerin ATR-FTIR spektrumu

Şekil 4.4'deki spektrumlar 20 kGy ışınlanarak hazırlanan Na-MMT/PVA hibrit hidrojel film örneklerden kil katkısız PVA'ya ait olan spektrumun çıkarılmasıyla elde edilen fark spektrumlarıdır. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerde killerin karakteristik Si-O gerilme pikleri birkaç cm^{-1} dalgaboyu değerinde kayarak ortaya çıkmıştır. PVA matrisine %2, %5 ve %7 konsantrasyonlarda (ağırlıkça polimere göre) Na-MMT killeri eklenerek hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerde kil miktarı arttıkça Si-O gerilme piklerinin şiddeti artmıştır.



Şekil 4.4. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan Na-MMT/PVA hibrit hidrojel film örneklerden kil katkısız PVA'ya ait olan spektrumun çıkarılmasıyla elde edilen fark spektrumları

4.2. XRD Analizleri

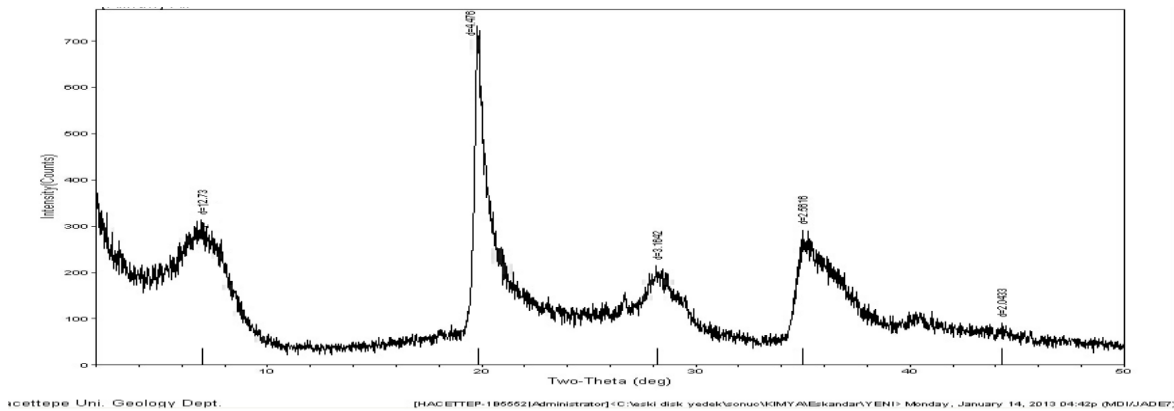
XRD tekniği, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir. Kristallerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi bu yöntemle elde edilmektedir. Bundan dolayı XRD (X-Işını Kırınımı) kristalin bileşiklerin nitel olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir (Bölüm 2.2.9).

XRD (X-Işını Kırınımı) kolaylık ve ulaşım açısından, nanokompozit yapılarının belirlenmesinde en çok kullanılan yöntemdir. Nanokompozit yapısını ve killerin polimer eriyiği içine eklenme kinetiğini belirlemek için kullanılır. Nanokompozitin yapısı, dağılmış halde bulunan silikat tabakalarının konumu, şekli ve basal boşlukların yansımalarının şiddetlerine göre belirlenmektedir [6].

Bu çalışmada Na-MMT'in yapısını ve d-boşluklarını, ayrıca hazırlanan hibrit hidrojel filmlerin nanokompozit oluşumunu (yapısal) ve örneklerdeki silikat tabakalarını karakterize etmek için, x-ışını difraktometresi (XRD) kullanılmıştır.

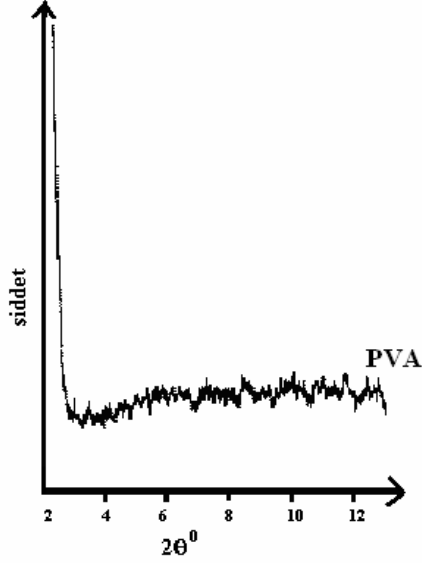
Kilin tabakalar arası mesafesi, Bragg tarafından türetilen $n\lambda=2d\sin\theta$ bağıntısında 2θ değeri yerine koyularak bulunmaktadır. Kullanılan cihaz için $\lambda=0,15406$ nm bilinmektedir.

Şekil 4.5'de Na-MMT kilinin XRD difraktogramı verilmiştir. Bragg eşitliğinde Na-MMT'ye ait $2\theta=7^\circ$ değeri yerine koyularak tabakalar arası mesafe 1,27 nm olarak bulunmuştur.



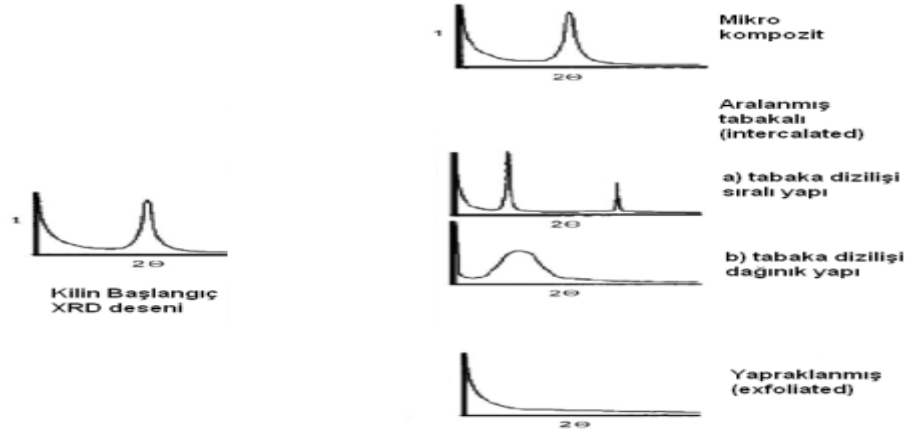
Şekil 4.5. Na-MMT kilinin X- ışını kırınım deseni

Kil katkısız PVA numunesinde killerin karakteristik pik bölgesinde ($2\theta^\circ=2-10^\circ$ arası) herhangi bir pike rastlanmamıştır (Şekil 4.6). Bu gözlemlerle killerin PVA içinde dağılım şekilleri ile nanokompozitlerin türü belirlenebilecektir [3].

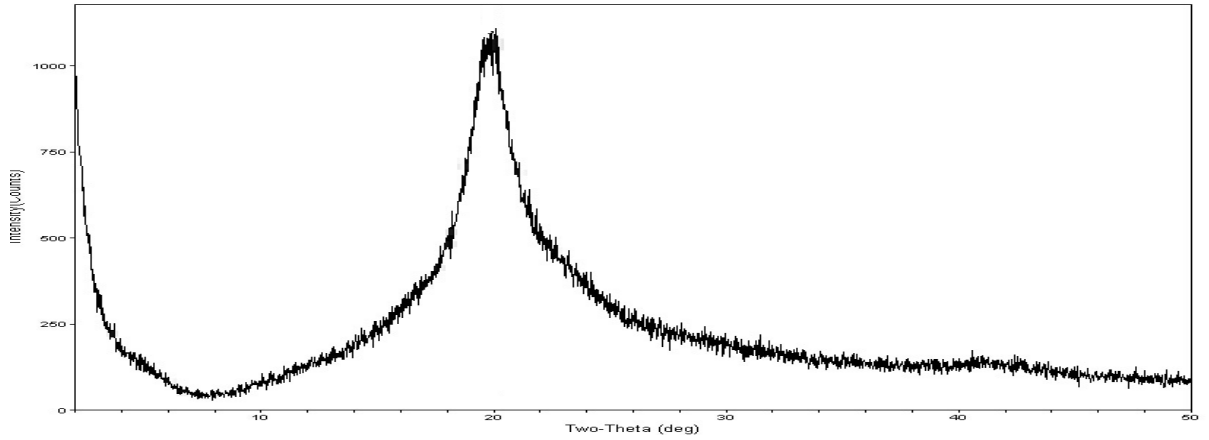


Şekil 4.6. Karakteristik kil piki bölgesinde PVA için alınan XRD [3]

Şekil 4.7’de şematik gösterimi bulunan XRD desenlerinde kilin ilk XRD deseni ve kompozit yapı içinde bulunduğu oluşmuş farklı desenler görülmektedir [28]. Eğer kil tabakaları birbirinden ayrılmadan yapı içinde kaldı ise XRD deseni ilk XRD deseni ile aynı olmaktadır. Kompozit yapı içinde kil tabakalarının aralanması durumunda piklerde daha küçük kırılma açlarına doğru kayma olmaktadır. Tabakaların tamamen birbirinden ayrılması durumunda ise kile ait pikler kaybolmaktadır.



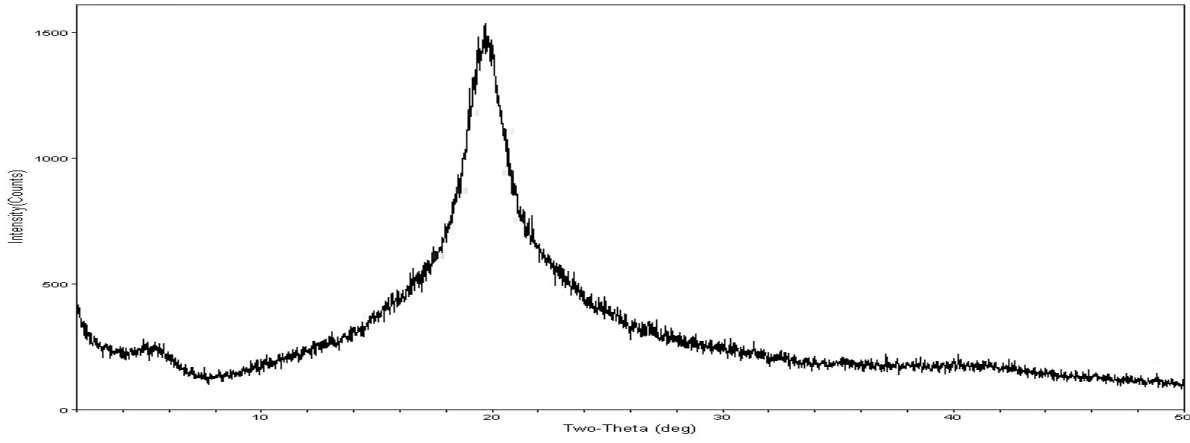
şekil 4.7. Mikrokompozit, aralanmış tabakalı ve yapraklanmış yapıların beklenen XRD desenleri [28]



şekil 4.8. %2 Na-MMT (ağırlıkça polimere göre) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerin XRD difraktogramı

şekil 4.8'de %2 Na-MMT (ağırlıkça polimere göre) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerin XRD difraktogramı verilmiştir. Kile ait karakteristik pik bölgesinde hiçbir kil piki gözlenmemiştir. XRD difraktogramlarında, killerin karakteristik pik bölgesinde ($2\theta=2-10^\circ$ arası) belirgin bir pikin olmaması, kil tabakalarının polimer fazı içinde, düzenli yığışım yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdikleri durumdur [6]. Yapılan alışmalar kil tabakalarının düzenli yapısını belirten herhangi bir pik gözlenmediği durumlarda oluşan

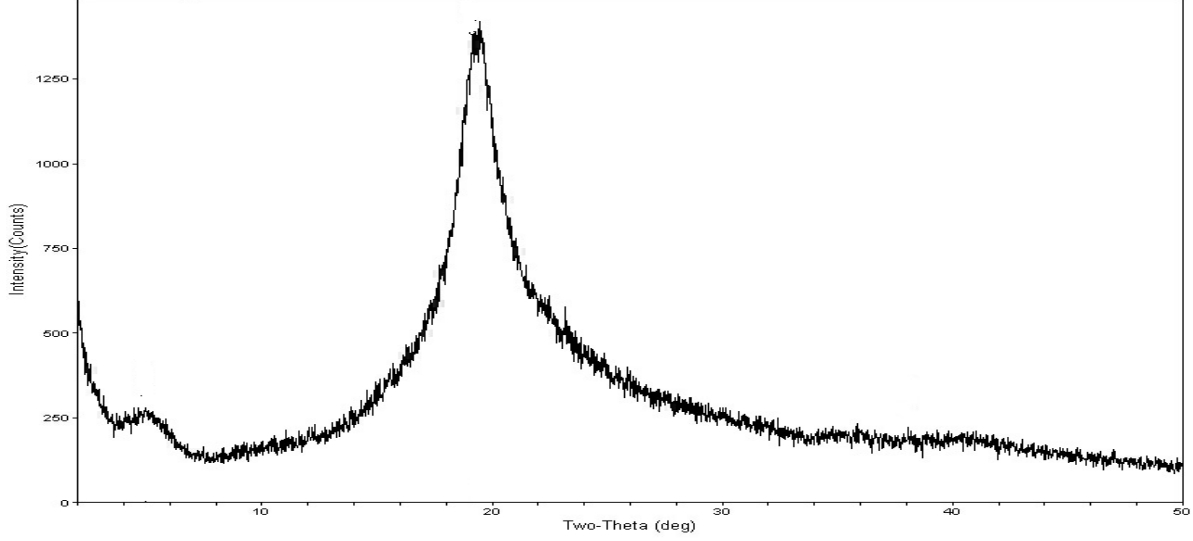
nanokompozitin yapraklanmış (exfoliated) yapı olduğunu ifade etmektedir [38]. Bu sonuca göre %2 Na-MMT (ağırlıkça polimere göre) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel örneklerinde kilin yapraklanmış yapı halinde olduğunu söylemek mümkündür. Bu neticeden Na-MMT kilinin % 2 konsantrasyonunda (nispeten düşük derişimler) kullanılması durumunda elde edilen kompozitlerin yapraklanmış olarak (exfoliated) tanımlanabileceği anlaşılmıştır. Bu sonuç, mikroskopik teknikler ile elde edilen sonuçlarla örtüşmektedir (Bölüm 4.3., Şekil 4.12). Şekil 4.8-10'da $2\theta \sim 20^\circ$ de gözlenen şiddetli pik PVA'nın kristalin yörelerinden ileri gelmektedir.



Şekil 4.9. %5 Na-MMT (ağırlıkça polimere göre) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerin XRD difraktogramı

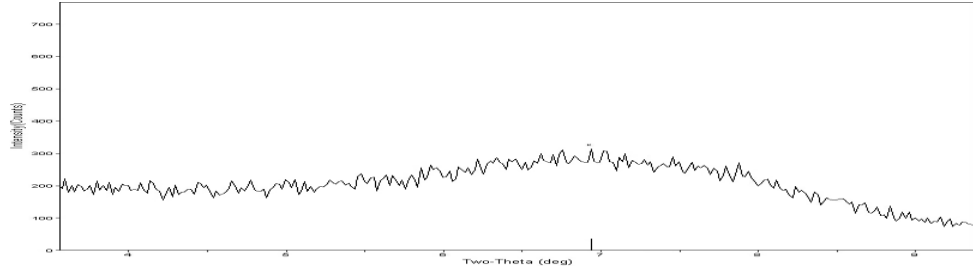
Şekil 4.9'da %5 Na-MMT (ağırlıkça polimere göre) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerin XRD difraktogramı verilmiştir. Kilin karakteristik pik bölgesinde ($2\theta = 2-10^\circ$ arası) düşük saçılma açılarında kile ait geniş bir pik gözlenmektedir. Kompozit yapı içinde kil tabakalarının aralanması durumunda piklerde daha küçük kırılma açılara doğru kayma olmaktadır (tabakalanmış/intercalated). Şekil 4.7. ve 4.11(c)'ye göre elde edilen hibrit hidrojel film örneklerin tabakalanmış ve tabaka dizilişi dağınık yapıya sahip oldukları anlaşılmıştır. Bragg eşitliğinde kile ait $2\theta = 4,8^\circ$ değeri yerine koyularak tabakalar arası mesafe 1,84 nm olarak yani kil tabakalar arası mesafenin genişlediği bulunmuştur. Bu sonuca göre Na-MMT kilinin %5 konsantrasyonunda kullanılması durumunda elde edilen hibrit

hidrojellerin tabaka dizilişi dağınık olan aralanmış tabakalı yapı olduğu (intercalated) söylenebilir. Bu sonuç, mikroskopik teknikler ile elde edilen sonuçlarla örtüşmektedir (Bölüm 4.2., Şekil 4.13).

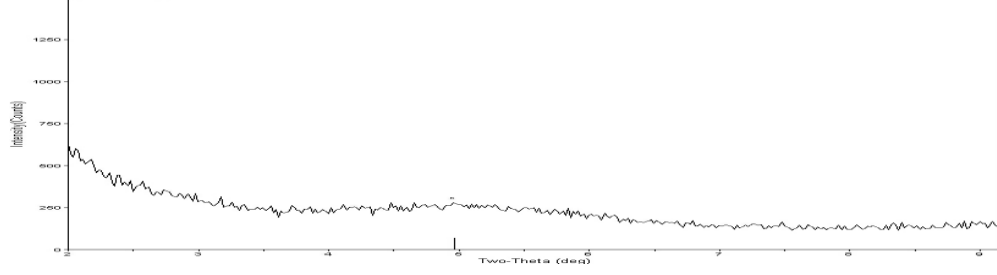


Şekil 4.10. %7 Na-MMT (ağırlıkça polimere göre) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerin XRD difraktogramı

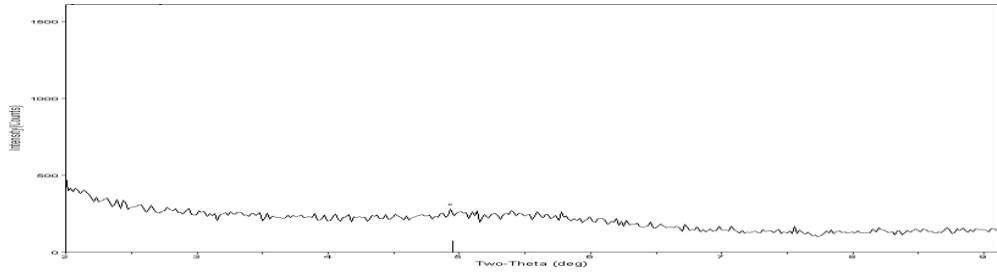
Şekil 4.10'da %7 Na-MMT (ağırlıkça polimere göre) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerin XRD difraktogramı verilmiştir. Kilin karakteristik pik bölgesinde ($2\theta=2-10^\circ$ arası) düşük saçılma açılarında kile ait geniş bir pik gözlenmektedir. Şekil 4.7. ve 4.11.(b)'ye göre hazırlanan örneklerin aralanmış tabakalı (tabaka dizilişi dağınık) nanokompozit olduğunu (tabakalanmış/intercalated) söylemek mümkündür. Bragg eşitliğinde kile ait $2\theta=4,86^\circ$ değeri yerine koyularak tabakalar arası mesafe 1,81 nm olarak yani kil tabakalar arası mesafenin genişlediği bulunmuştur. Bu sonuç, mikroskopik teknikler ile elde edilen sonuçlarla örtüşmektedir (Bölüm 4.3., Şekil 4.14) .



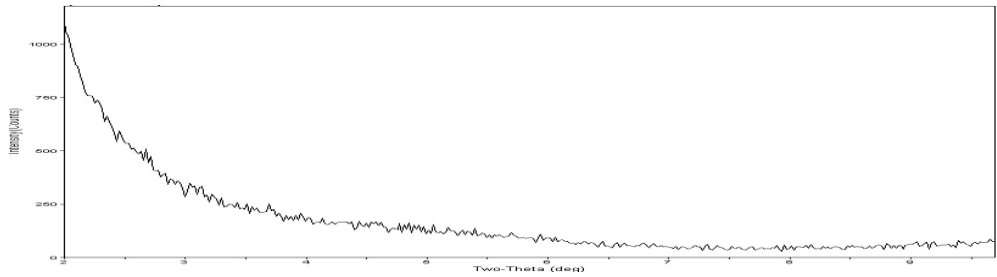
a



b



c



d

Şekil 4.11. a) Na-MMT ve b) %7, c) %5, d) %2 kil oranında 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerin karakteristik pik bölgesinde ($2\theta=2-10^\circ$ arası) XRD difraktogramları

Şekil 4.11'de Na-MMT ve 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerin karakteristik pik bölgesinde ($2\theta=2-10^\circ$ arası) XRD difraktogramları verilmiştir. Özet olarak XRD difraktogramlarından elde edilen sonuçlara göre Na-MMT ve 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerin Na-MMT'nin %2 oranında (nispeten düşük derişimler) kullanılması durumunda elde edilen hibrit hidrojellerin yapraklanmış (exfoliated), %5 ve %7 oranlarda kullanılması durumunda elde edilen hibrit hidrojellerin aralanmış tabakalı (tabaka dizilişi dağınık) nanokompozit olarak tanımlanabileceği anlaşılmıştır.

XRD tabakalı silikatlar ve tabakalanmış nanokompozitler içinde silikat tabakalarının tabaka aralığının (1-4 nm aralığında) belirlenmesi için uygun bir yöntemdir [6]. XRD aslında nanokompozitin karakteristiği için yeterli bilgi verir, fakat bazı killer çok belirgin karakteristik piklere sahip olmadıklarından bu kullanışsız bir teknik olabilir [3]. Morgan vd., [53] kil-polimer nanokompozitlerini hem XRD hem de TEM ile karakterize etmiş, iki yöntem birden kullanıldığında kompozitin tam olarak çeşidinin belirlenebildiğini göstermişlerdir. Kompozitin tabakalanmış yada yapraklanmış olmasının dışında tabakalanma biçimi yada düzenli veya düzensiz yapraklanmış olmasının belirlenebildiğini ancak XRD'nin tek başına kompoziti karakterize edemeyeceğini saptamışlardır. TEM dağılımları ve kusurları görüntülemekte, farklı fazları belirlemekte kullanılır [3].

XRD analizlerinin ardından Bölüm 4.3'de TEM yöntemi kullanarak Na-MMT/PVA hibrit hidrojel film örneklerin morfolojik ve yapısal karakterizasyonu devam edilmiş ve nanokompozitlerin hangi tipten olduğu daha net bir şekil de belirlenmiştir.

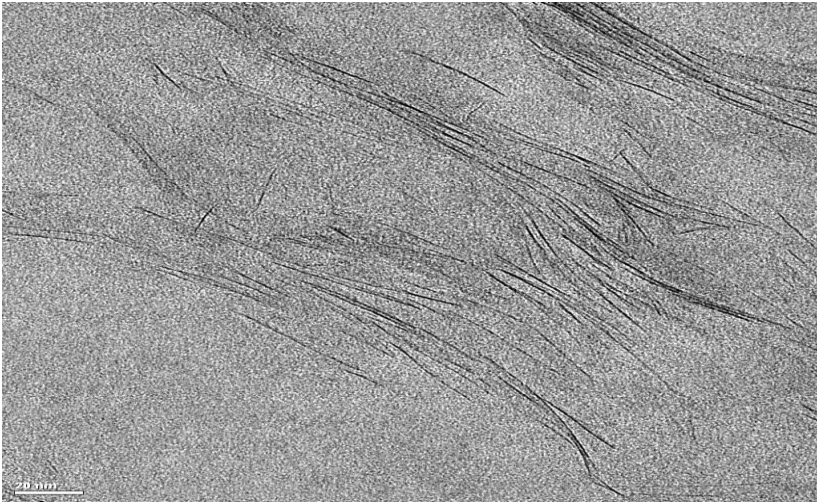
4.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Ölçümleri

Polimer/Kil nanokompozitlerinde, kil tabakalarının dağılımının belirlenmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın olanı, nanokompozitlerin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri üzerinde, özel görüntü analizi metod ve yazılımları kullanılarak doğrudan boyut belirlenmesi yöntemidir.



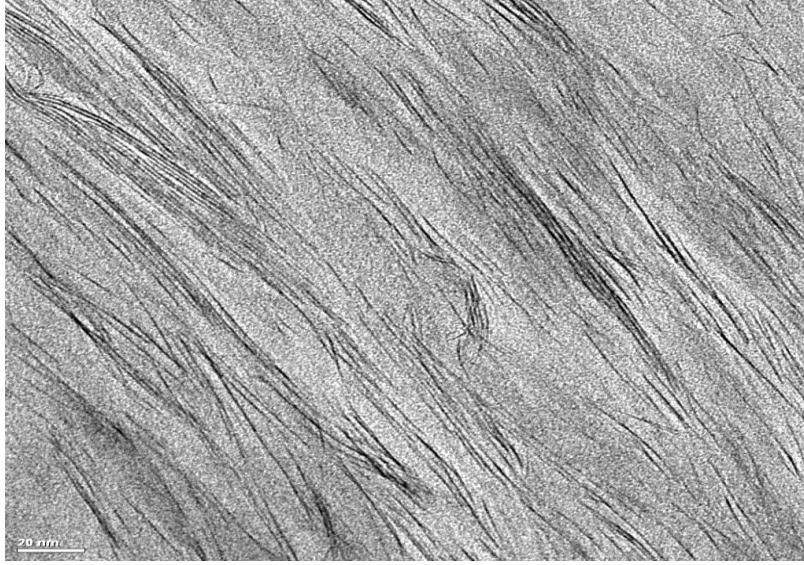
Şekil 4.12. %2 Na-MMT (ağırlıkça polimere göre) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerin TEM görüntüsü

Şekil 4.12'de %2 Na-MMT (ağırlıkça polimere göre) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerin TEM görüntüsü gösterilmiştir. Polimer fazı içerisinde dağılmış olan kil tabakaları ince çizgiler halinde belirmiştir [3]. Polimer-kil ara-yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer matriks içinde, düzenli yapısının bozularak maksimum dağılım gösterdikleri görülmektedir. Tabakalı yapının bozulması yapraklanmış nanokompozit oluştuğunu göstermektedir. Bu sonuç, XRD ile elde edilen sonuçlarla örtüşmektedir (Şekil 4.8).



Şekil 4.13. %5 Na-MMT (ağırlıkça polimere göre) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerin TEM görüntüsü

Şekil 4.13'de %5 Na-MMT (ağırlıkça polimere göre) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerin TEM görüntüsü verilmiştir. Kil tabakalarının bir bölümü polimer içinde tamamen dağılmış halde iken (exfoliated) bir kısmı da polimer zincirlerinin tabaka arasına girdiği (intercalated) ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi genişlettiği (tabaka dizilişi dağınık) ve sonuçta yapraklanmış-tabakalanmış karma yapılı nanokompozit olarak tanımlanabileceği anlaşılmıştır.

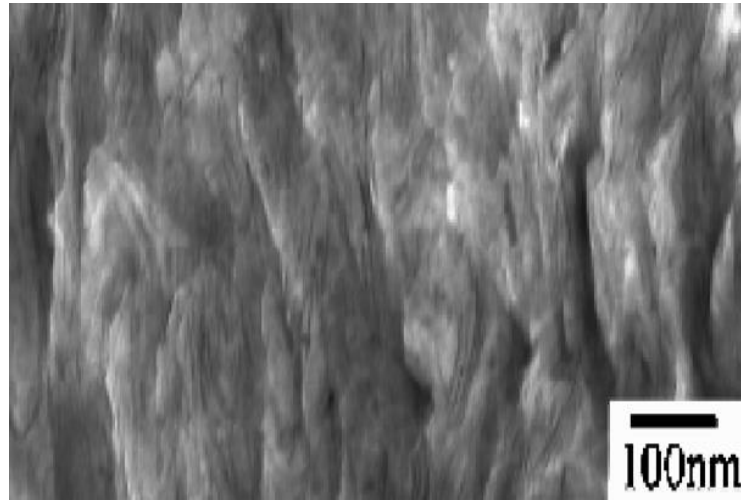
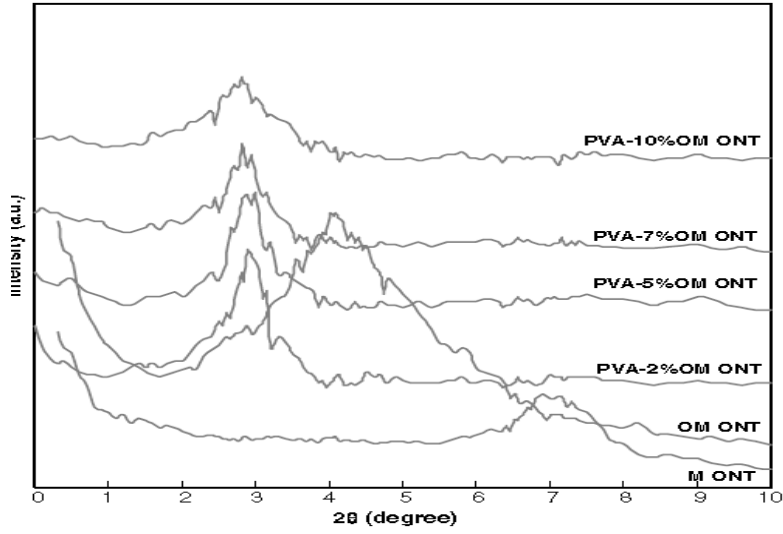


Şekil 4.14. %7 Na-MMT (ağırlıkça polimere göre) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerin TEM görüntüsü

Şekil 4.14'de %7 Na-MMT (ağırlıkça polimere göre) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerin TEM görüntüsü verilmiştir. %5 oranında kil katkılı hibrit örnekler gibi tabakalanmış yapılar ve yapraklanmış yapılar bir arada gözlenmiştir. Kil tabakalarının bir bölümü polimer içinde tamamen dağılmış halde iken (exfoliated) büyük bir kısmı da polimer zincirlerinin tabaka arasına girdiği (intercalated) ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi genişlettiği (tabaka dizilişi dağınık) ve sonuçta yapraklanmış-tabakalanmış karma yapılı nanokompozit olarak tanımlanabileceği anlaşılmıştır.

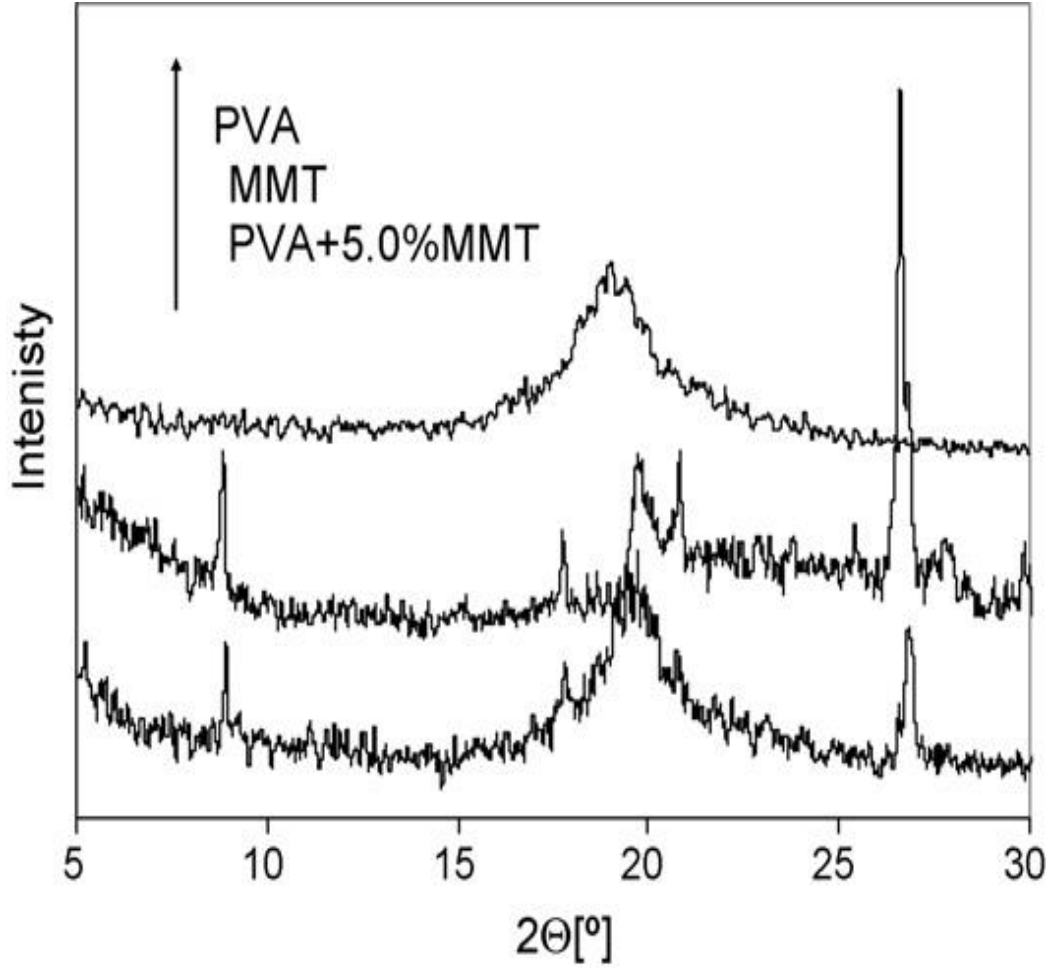
XRD ve TEM analizlerine göre sonuçta hazırlanan hibrit hidrojel örneklerde başlıca yapraklanmış yapı gözlenmiş (%2 Na-MMT/PVA tam yapraklanmış) kil katkı miktarı arttıkça tabakalanmış yapıların oranı artmıştır (%5 ve %7 Na-MMT/PVA).

Kokabi vd., [61] çalışmasında %15 (%w/v) PVA (polimerizasyon derecesi 1700 ve hidroliz derecesi %98) ve %0, %2, %5, %7 ve %10 (ağırlıkça polimere göre) modifiye edilmiş montmorillonit organokillerini, sulu çözeltilerin birleştirilmesi ve dondurma-çözme (freezing-thawing) yöntemini kullanarak ONa-MMT/PVA hibrit hidrojelini elde etmişler. XRD analizleri ve TEM görüntüleri Şekil 4.15'de verilmiştir. XRD ve TEM analizlerinden elde edilen sonuçlara göre tüm hibrit hidrojellerde polimerin kil tabakaları arasına girerek basal mesafeyi arttırdığını ve tabakalanmış nanokompozitlerin oluştuğunu bulmuşlardır.

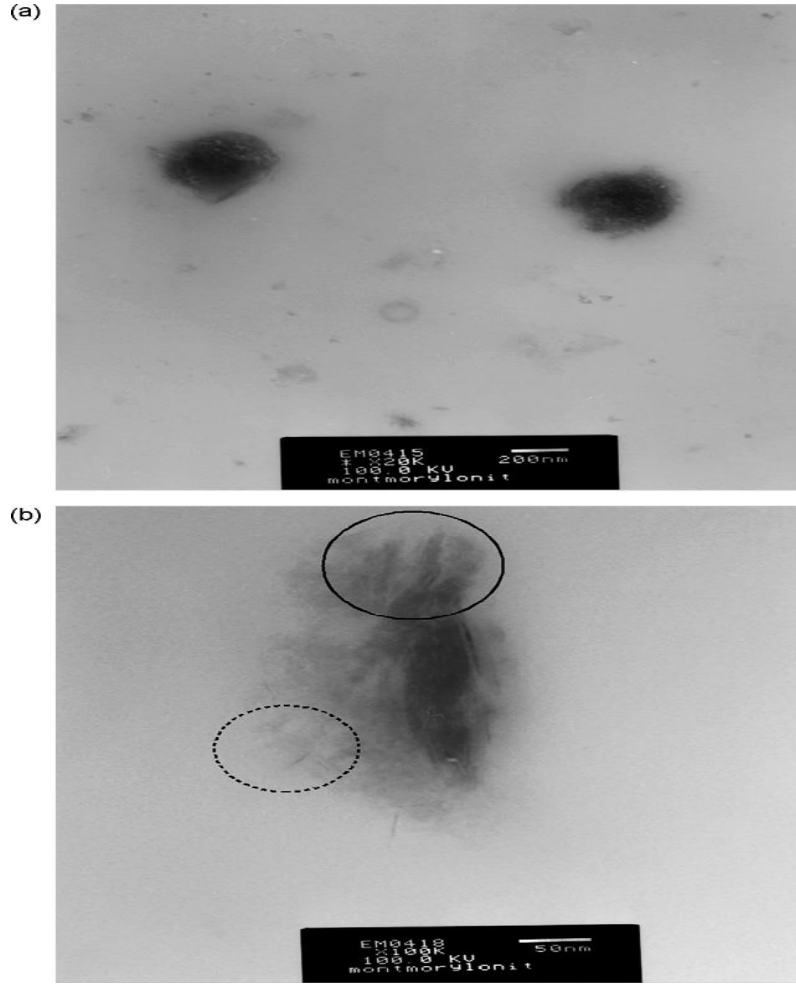


Şekil 4.15. Organokil/PVA hibrit hidrojelinin XRD difraktogramları ve %5 (ağırlıkça polimere göre) ONa-MMT/PVA hibrit hidrojelinin TEM görüntüsü [61]

Kaczmarek vd., [7] çalışmasında %1 (%w/v) PVA (molekül ağırlığı 100.000 ve hidroliz derecesi %98) ve %0,1-5,0 MMT, sulu çözeltilerinin birleştirilmesi yöntemi kullanarak MMT/PVA nanokompozitlerini elde etmiş ve hazırlanan nanokompozitlere UV radyasyonun etkisini incelemişlerdir. XRD analizleri ve TEM görüntüleri Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilmiştir. XRD ve TEM analizlerine göre mikrokompazit yapı oluştuğunu bulmuşlardır.

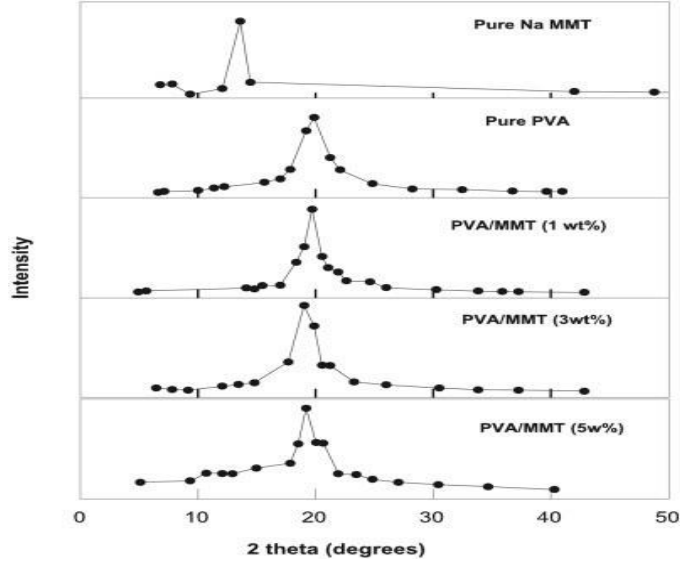


Şekil 4.16. XRD difraktogramları [7]



Şekil 4.17. PVA/MMT (%5) mikrokompozit örneklerin TEM görüntüleri., görüntüde belirlenen kısımlar yapraklanmış ve tabakalanmış bölgeleri göstermektedir [7]

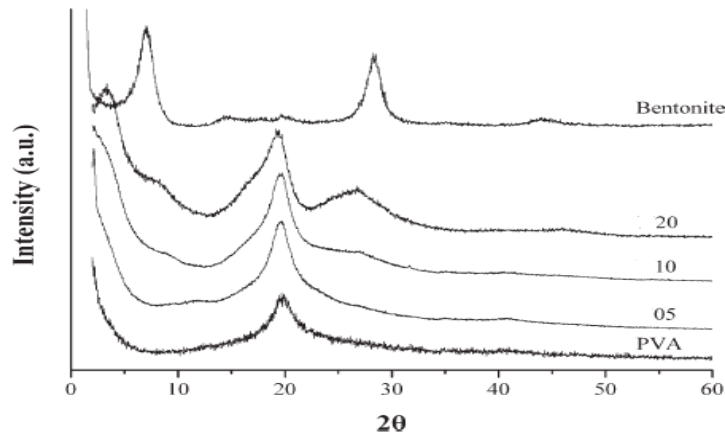
Abd Alla vd., [5] çalışmasında PVA (molekül ağırlığı 106,000) ve %1-5 (ağırlıkça polimere göre) Na-MMT, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi kullanarak 20 kGy ışınlanmış (elektron demeti kullanarak) hibrit hidrojel elde etmişler. XRD analizleri Şekil 4.18'de verilmiştir.



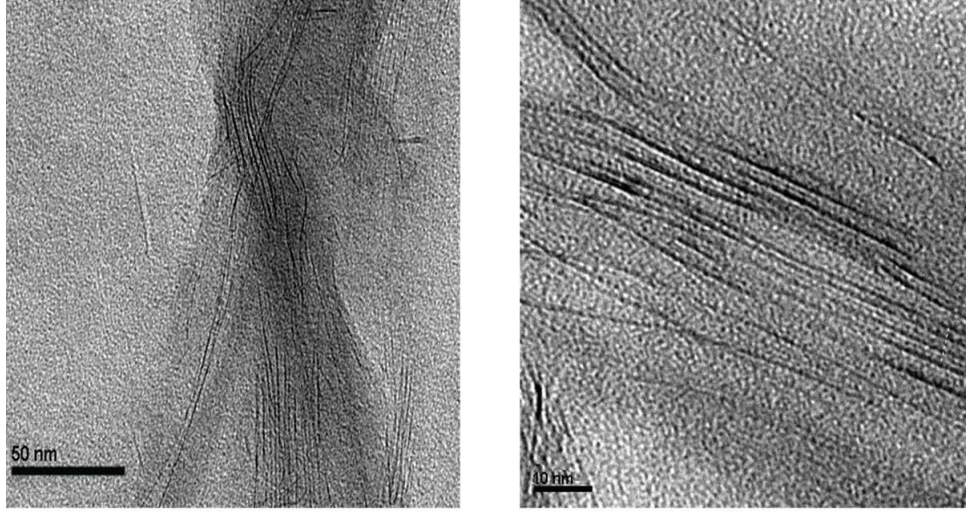
Şekil 4.18. XRD difraktogramları [5]

XRD analizlerine göre %1-3 kil oranında yapraklanmış ve %4-5 kil oranında tabakalanmış nanokompozit oluşumunu bulmuşlardır.

Sapalidis vd., [6] çalışmasında %10 (%w/v) PVA (molekül ağırlığı 37.000) ve %0, %5, %10 ve %20 (ağırlıkça polimere göre) bentonit, sulu çözeltilerinin birleştirilmesi yöntemi kullanarak bentonit/PVA nanokompozitlerini elde etmişler. XRD analizleri ve TEM görüntüleri Şekil 4.19. ve Şekil 4.20'de verilmiştir. XRD ve TEM analizlerine göre %5 ve %10 kil oranında hazırlanan örneklere yapraklanmış ve %20 kil oranında hazırlanan bentonit/PVA örneklere tabakalanmış nanokompozit oluşumunu bulmuşlardır.



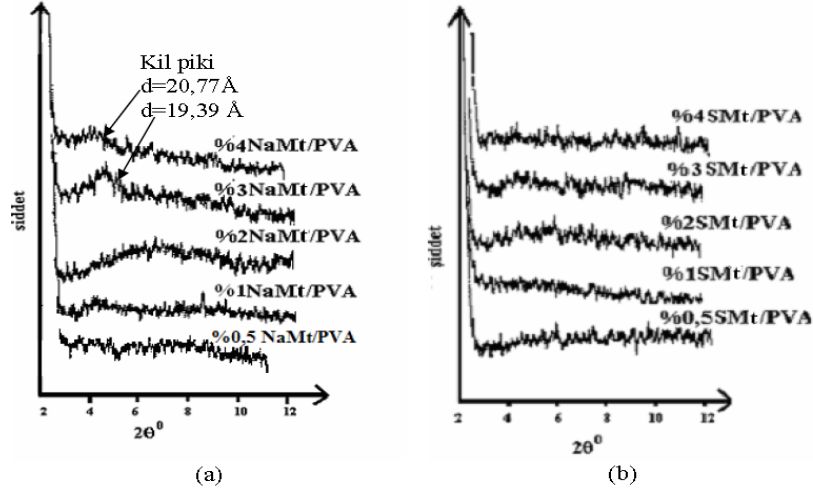
Şekil 4.19. XRD difraktogramları [6]



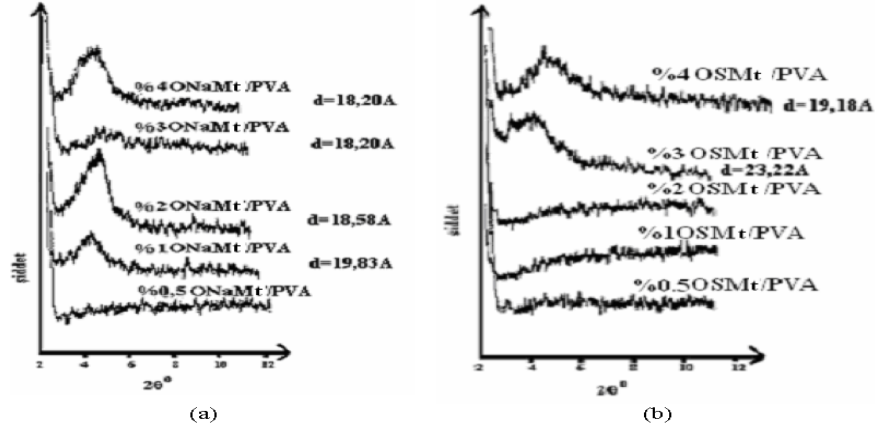
Şekil 4.20. PVA/bentonit (%20) nanokompozit örneklerin TEM görüntüleri [6]

İşçi [3], çalışmasında PVA (molekül ağırlığı 145.000), PVAc, Na-MMT, saflaştırılmış Na-MMt (SMt), saflaştırılmış ve modifiye edilmiş Na-MMT (OSMt), modifiye edilmiş Na-MMT (ONa-Mt) %0-4 oranında (ağırlıkça polimere göre), iki ayrı yöntem kullanarak (çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ve polimerizasyon yöntemi) PVA/MMT nanokompozitlerini elde etmiştir. XRD ve TEM analizleri Şekil 4.21-29'da verilmiştir. XRD analiz neticelerine göre çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile elde edilen NaMt/PVA nanokompozitlerinde kilin ağırlıkça %1 ve %2 konsantrasyonlarında kullanıldığı kompozitlerde yapraklanmış yapılar daha çok gözlenmiş, ancak kil konsantrasyonu artırıldığında (%3 ve %4) tabakalaşmış yapıların daha çok oluştuğu anlaşılmıştır. Saflaştırılmış kil/PVA nanokompozitlerde tüm kil yüzdelерinde yapraklanmış yapının olduğu XRD analizlerinden, SEM görüntülerinden saptanmıştır. XRD analiz neticelerine göre Na-MMT kilinin modifiye edilmesiyle elde edilen organokil (ONaMt) ile hazırlanan nanokompozitlerde organokilin %0.5'lik konsantrasyonu dışında çalışılan tüm konsantrasyonlarda nanokompozitler tabakalaşmış yapılardan oluşmaktadır. Saflaştırılmış kil ile hazırlanan organokillerin kullanıldığı nanokompozitlerde organokil konsantrasyonu az olduğunda (%0.5, 1 ve 2 gibi) yapraklanmış yapılar, konsantrasyon artırıldığında tabakalanmış yapılar artmaktadır. Polimerizasyon yöntemi ile elde edilen nanokompozitlerin (kil/polimer, organokil/polimer, saf kil/polimer, organosafkil/polimer) tümünde %0.5, %1 kil veya

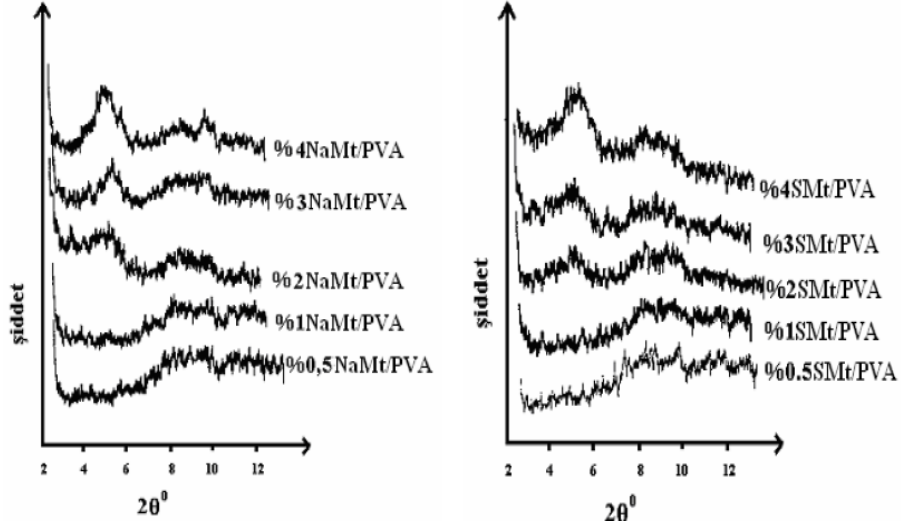
organokil konsantrasyonlarında yapraklanmış yapıların oluştuğunu, konsantrasyon arttırıldığında (%2, %3 ve %4'lük konsantrasyonlarda) tüm nanokompozitlerin tabakalaşmış yapılardan oluştuğunu göstermiştir. Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin TEM görüntülerinde yapraklanmış yapılar ve tabakalanmış yapılar bir arada gözlenmiştir [3].



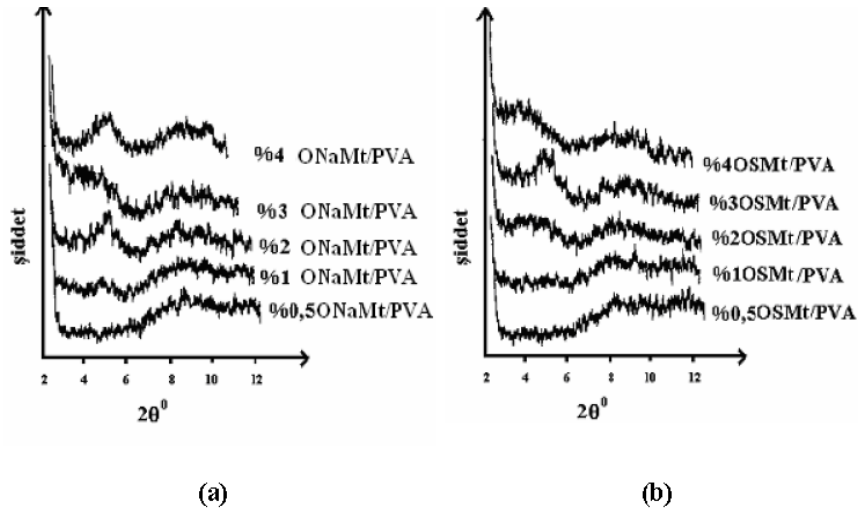
Şekil 4.21. (a) NaMt kilinin % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu NaMt/PVA kompozitlerinin (b) SMT kilinin % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu SMT/PVA kompozitlerinin (çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi) difraktometreleri [3]



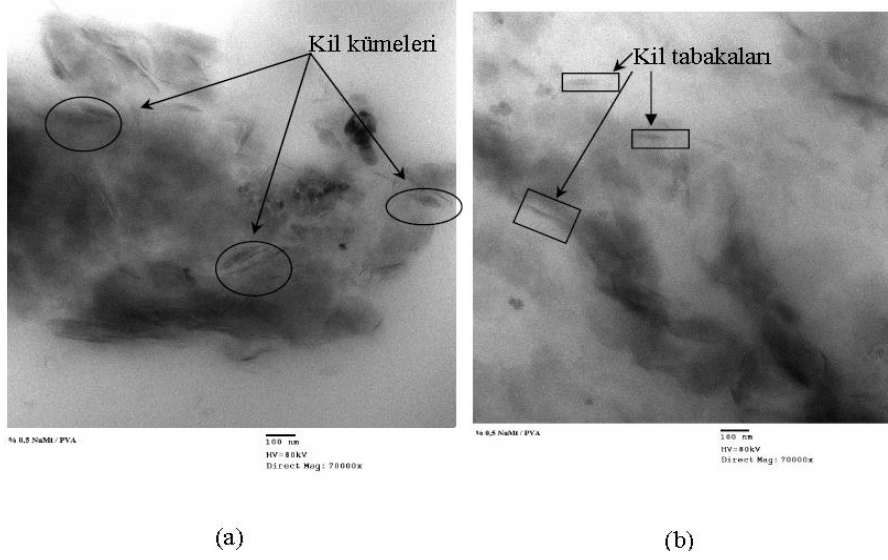
Şekil 4.22. (a) ONaMt kilinin % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu ONaMt/PVA kompozitlerinin (b) OSMt kilinin % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu OSMt/PVA kompozitlerinin (çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi) difraktometreleri [3]



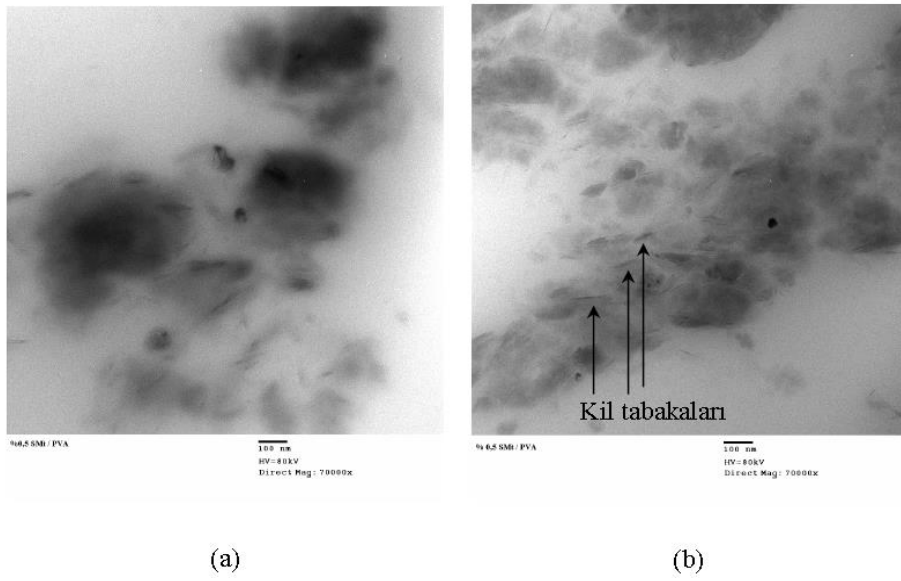
Şekil 4.23. (a) NaMt kilinin % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu NaMt/PVA kompozitlerinin (b) SMT kilinin % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu SMT/PVA kompozitlerinin (polimerizasyon yöntemi) difraktometreleri [3]



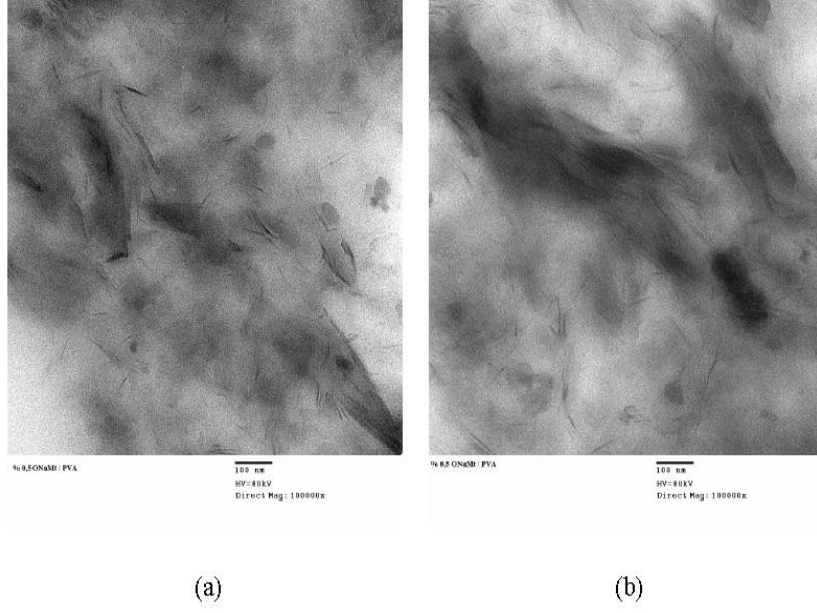
Şekil 4.24. (a) ONaMt kilinin % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu ONaMt/PVA kompozitlerinin (b) OSMt kilinin % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu OSMt/PVA kompozitlerinin (polimerizasyon yöntemi) difraktometreleri [3]



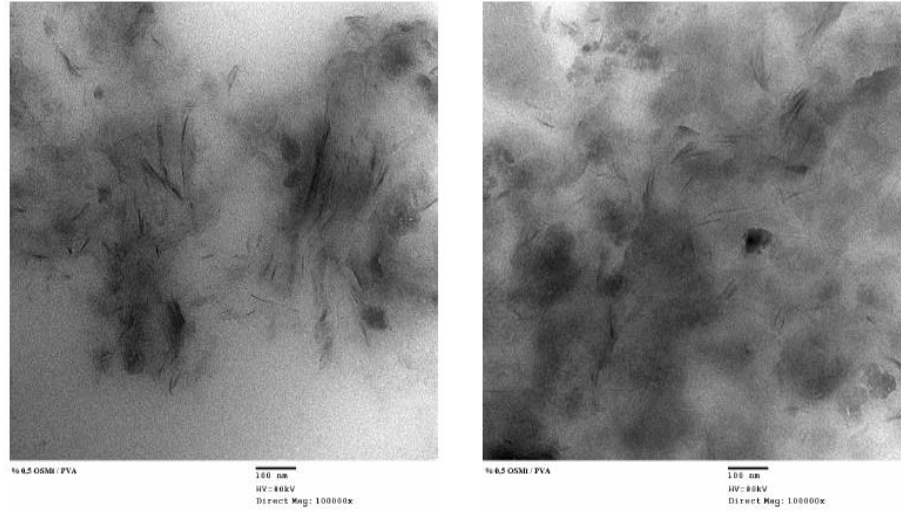
Şekil 4.25. %0,5 NaMt ile hazırlanan nanokompozitlerin (polimerizasyon yöntemi) TEM görüntüleri [3]



Şekil 4.26. %0,5 SMt ile hazırlanan nanokompozitlerin (polimerizasyon yöntemi) TEM görüntüleri [3]

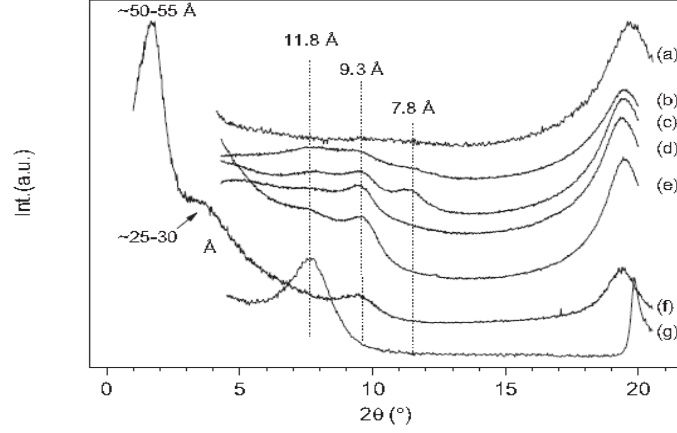


Şekil 4.27. %0.5 ONaMt ile hazırlanan nanokompozitlerin (polimerizasyon yöntemi) TEM görüntüleri [3]

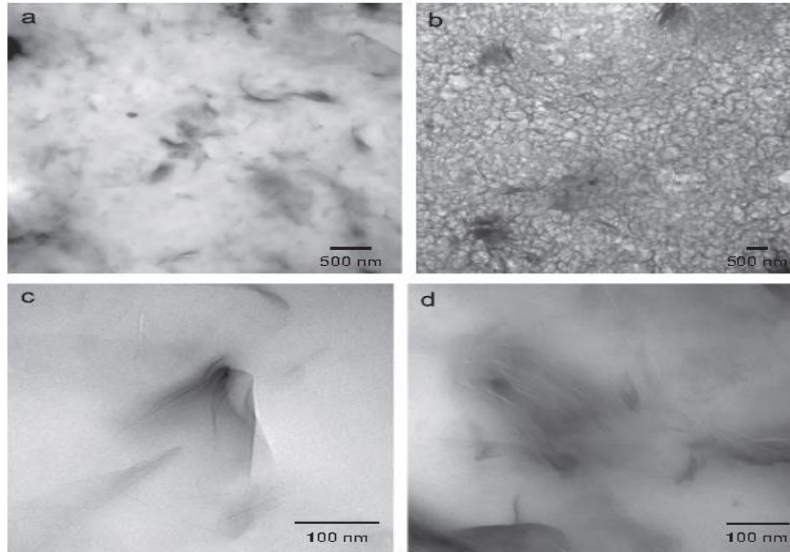


Şekil 4.28. %0.5 OSMt ile hazırlanan nanokompozitlerin (polimerizasyon yöntemi) TEM görüntüleri [3]

Gaume vd., [62] çalışmasında %5 (%w/v) PVA (molekül ağırlığı 16.000 ve hidroliz derecesi %98) ve %0, 2, 5, 7, 10 (ağırlıkça polimere göre) Na-MMT, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi kullanarak Na-MMT/PVA nanokompozitlerini elde etmişler. XRD analizleri ve TEM görüntüleri Şekil 4.29-30'da verilmiştir. XRD ve TEM analizlerinden elde edilen sonuçlara göre tüm hibrit hidrojellerde tabakalanmış nanokompozitlerin oluştuğunu bulmuşlardır.



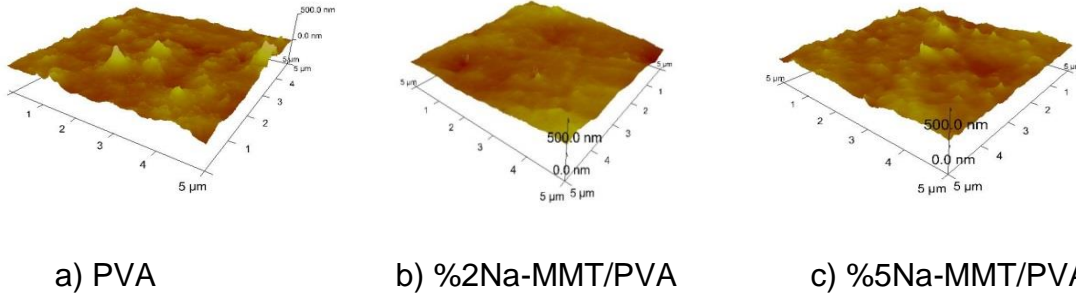
Şekil 4.29. (a) PVA, (b) PVA/MMT-Na 2%, (c) PVA/MMT-Na 5%, (d) PVA/MMT-Na 7%, (e) PVA/MMT-Na 10%, (f) PVA/MMT-Na 30%, (g) MMT-Na. XRD difraktogramları [62]



Şekil 4.30. (a) PVA/MMT-Na 5 wt% ve (b) PVA/MMT-Na 10 wt% ve (c) PVA/MMT-Na 2 wt% ve (d) PVA/MMT-Na 5 wt% TEM görüntüleri [62]

4.4. AFM Analizleri

Yapısal karakterizasyon deneylerin devamında 20 kGy ışınlanarak hazırlanan kil katkısız PVA ve %2-%5 Na-MMT/PVA hibrit hidrojel film örneklerin yüzeyleri AFM yöntemi kullanılarak taranmıştır. Elde edilen görüntüler Şekil 4.31’de verilmiştir.



Şekil 4.31. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerin AFM görüntüleri

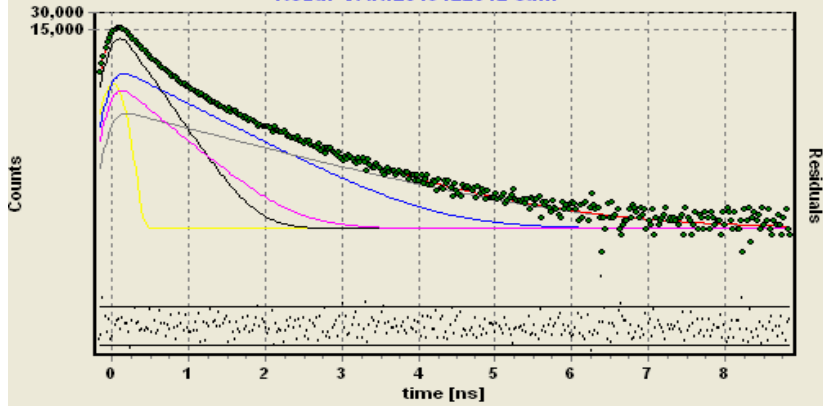
Şekil 4.31’de elde edilen görüntülerde 20 kGy ışınlanarak hazırlanan %2 ve %5 Na-MMT/PVA hibrit hidrojel film örneklerin yüzeyi kil katkısız PVA örneklerine göre daha az pürüzlü gözlenmiştir. Çizelge 4.1’de AFM analizlerinden elde edilen yüzeylerin pürüzlülükleri (nanometre boyutlarda) verilmiştir.

Çizelge 4.1. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerin pürüzlülüğü

Örnek	PVA	%2Na-MMT/PVA	%5Na-MMT/PVA
Pürüzlülük (nm)	17,24	11,57	16,10

4. 5. Pozitron Yok Olma Ömrü Spektroskopisi (PALS) Analizleri

PVA/Na-MMT nanokompozit örneklerin PAL spektrumları Şekil 4.32’de verilmiştir. PALS yok olma eğrisi bileşenlerine ayrıldığında serbest pozitron, para pozitronyum ve orto pozitronyumların yok olma sürelerine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.32. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan PVA hidrojel film örnekleri için elde edilen PAL spektrumu — p-Ps, — serbest Ps, — o-Ps (kristalin bölge), — o-Ps (amorf bölge).

Bu spektrumlar değerlendirilerek her bir örnek için, o-Ps'un kristalin bölgedeki yok olma süresi τ_{kristal} , o-Ps'un amorf bölgedeki yok olma süresi τ_{amorf} hesaplanmıştır. Her bir örnek için o-Ps'un yok olma süresi Eşitlik 2.6'da yerine koyularak yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçapları (r_{kristal} , r_{amorf}) elde edilmiştir (Çizelge 4.2).

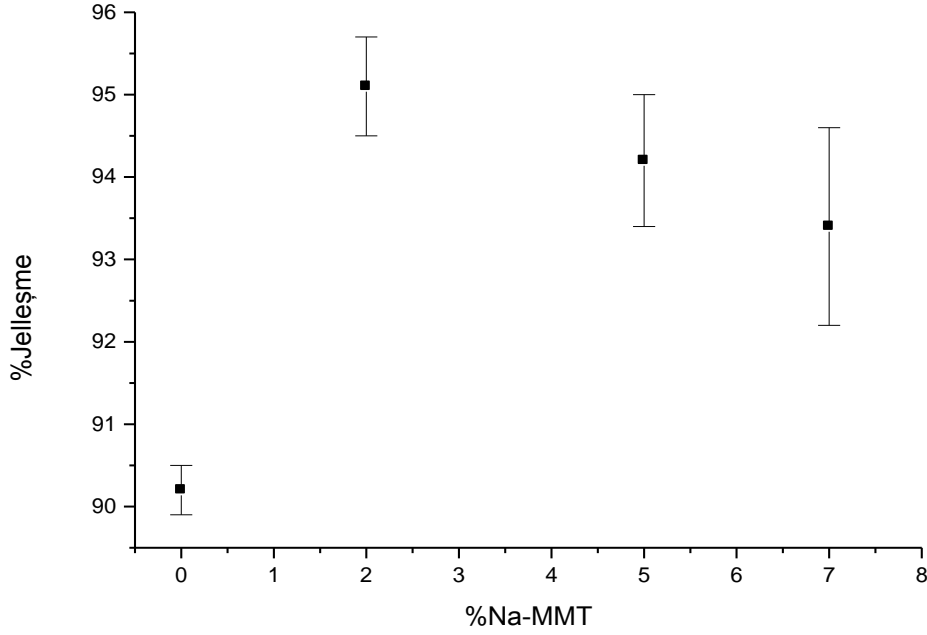
Çizelge 4.2. PVA ve Na-MMT/PVA nanokompozit örneklerin PAL spektrumlarının analizinden elde edilen kristalin ve amorf bölgelerdeki polimerik yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçapları (r_{kristal} , r_{amorf}), o-Ps'ların yok olma süreleri (τ_{kristal} , τ_{amorf})

Örnek	τ_{kristal} (ns)	τ_{amorf} (ns)	r_{kristal} (nm)	r_{amorf} (nm)
PVA/Kil % 0	0,765 $\pm 0,014$	1,990 $\pm 0,045$	0,121 $\pm 0,003$	0,284 $\pm 0,004$
PVA/Kil % 2	0,733 $\pm 0,004$	1,832 $\pm 0,010$	0,113 $\pm 0,001$	0,268 $\pm 0,001$
PVA/Kil % 5	0,740 $\pm 0,009$	1,894 $\pm 0,032$	0,115 $\pm 0,002$	0,274 $\pm 0,003$
PVA/Kil % 7	0,754 $\pm 0,015$	1,958 $\pm 0,033$	0,118 $\pm 0,003$	0,280 $\pm 0,003$

Elde edilen verilere göre Na-MMT/PVA nanokompozit örneklerin hem kristalin hem de amorf bölgedeki serbest hacim ortalama yarıçaplarında kil katkısız PVA örneklerine göre azalma gözlenerek daha kompakt yapıların oluştuğu anlaşılmıştır. XRD ve TEM analizlerinden elde edilen sonuçlara göre %2 kil oranında hazırlanan nanokompozit örneklerde polimer-kil ara-yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer matriks içinde, düzenli yapısının bozularak maksimum dağılım gösterdikleri anlaşılmıştır (Bölüm 4.2-3). PALS analizlerine göre (Çizelge 4.2.) kristalin ve amorf bölgelerdeki en düşük yarıçap %2 Na-MMT/PVA nanokompozit hibrit hidrojel örneği için hesaplanmıştır. Bu sonuç XRD ve TEM ile elde edilen sonuçlarla örtüşmekte olup beklenen bir durumdur.

Çizelge 4.2'ye göre hazırlanan nanokompozit örneklerde kil katkı oranı arttıkça (%5 ve %7) yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçaplarında %2 kil oranında hazırlanan nanokompozit hibrit hidrojel örneklere göre artış gözlenmiştir. XRD ve TEM analizlerinde sonuçta hazırlanan hibrit hidrojel örneklerde başlıca yapraklanmış yapı gözlenerek (%2 Na-MMT/PVA için tam yapraklanmış) kil katkı oranı arttıkça tabakalanmış yapıların oranı artmıştır (%5 ve %7 Na-MMT/PVA). Aralanmış tabakalı yapıdaki polimer/kil nanokompozitlerinde ara-yüzey etkileşimler ve dağılım oranı, dağılmış yapıları nanokompozitlere göre daha düşüktür. Hazırlanan nanokompozit örneklerde kil katkı oranı arttıkça PVA zincirleri ve Na-MMT killerinin ara-yüzey etkileşimlerin ve kil dağılım oranının azalması yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçaplarının artmasına neden olup beklenen bir durumdur.

4.6. Jelleşme Testleri

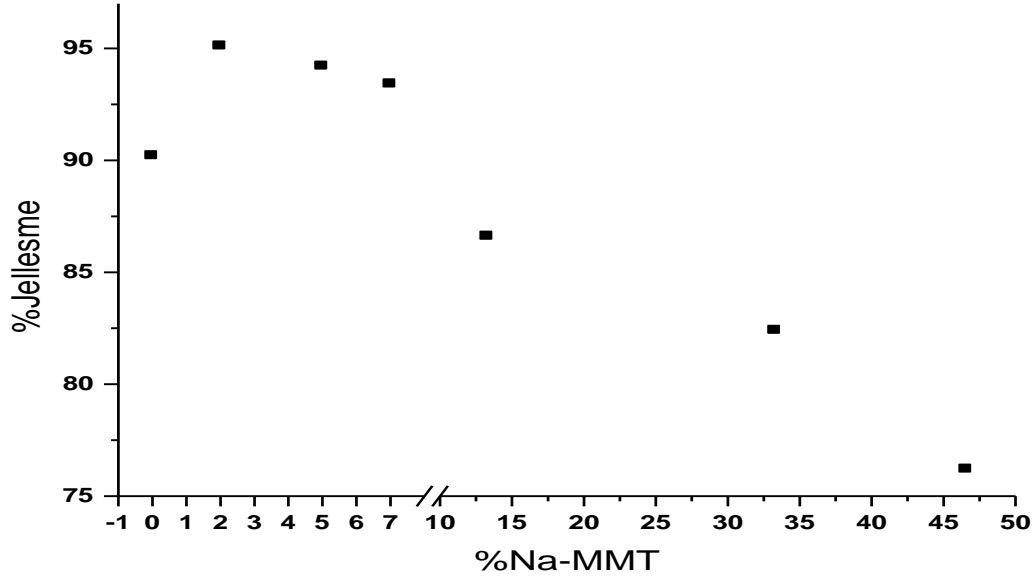


Şekil 4.33. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan PVA ve Na-MMT/PVA hibrit hidrojellerinin % jelleşmeleri

Şekil 4.33'de hibrit hidrojel filmlerin 20 kGy ışınlama sonrasında jelleşme yüzdeleri verilmiştir. PVA kil katkısız filmlerin jelleşme yüzdesi ortalama 90,2 olarak hesaplanmıştır. PVA matrisine %2, %5 ve %7 konsantrasyonlarda Na-MMT killeri eklenerek hazırlanan hibrit hidrojel de saf PVA hidrojeline göre jelleşme yüzdelerinde artış gözlenmiştir.

Nano boyutlu dolgu maddelerinin en karakteristik özelliği, yüksek yüzey alanları nedeniyle (örneğin; kil için $750-800 \text{ m}^2/\text{g}$) [27] kompozit malzemede, polimer ile dolgu arasındaki ara-yüzey etkileşimlerini arttırmalarıdır. Killerin tabakaları arasındaki mesafenin artırılması killerin başka malzemeler ile etkileşimlerini kolaylaştırmaktadır [3]. Na-MMT Killerin PVA matrisinde iyice dağılımı ve kil konsantrasyonuna bağlı yapraklanmış ve tabakalanmış yapıların oluşturması, XRD difraktogramlar ve TEM görüntülerinden anlaşılmıştır (Bölüm 4.2 ve 4.3). Elde edilen hibrit hidrojelinde

yapraklanmış ve tabakalanmış yapıların oluşumu PVA zincirleri ve Na-MMT killerinin ara-yüzey etkileşimlerinin sonucudur. PALS deneylerinden elde edilen sonuçlara göre tüm hibrit hidrojellerde Na-MMT ve PVA zincirler arası tutulmalar, etkileşimler ve dolaşmış (entangled) yapıların oluşması anlaşılmıştır (Bölüm 4.5). Kil mineralleri ile polimerlerin etkileşimleri arttıkça oluşan kompozitin özellikleri de gelişir [3]. Sonuçta bu etkileşimlerin gelişmesi hibrit hidrojellerin jelleşme oranlarının artmasına neden olur.



Şekil 4.34. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan PVA hidrojel ve farklı kil konsantrasyonlarında Na-MMT/PVA hibrit hidrojellerinin % jelleşmeleri

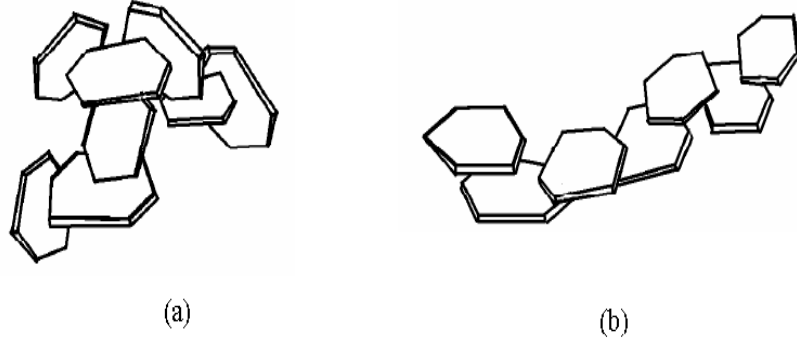
Tez çalışmalarıyla paralel olarak yüksek konsantrasyonlarda %13,3, %33,3 ve %46,6 Na-MMT (ağırlıkça polimere göre) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojellerde PVA kil arası etkileşimlerin jelleşme oranlarında etkisi incelenmiştir. Şekil 4.34'de kil katkısız PVA hidrojel, düşük ve yüksek oranlarda kil katkılı hibrit hidrojellerin jelleşme yüzdeleri verilmiştir. Düşük kil konsantrasyonlarda hazırlanan hibrit hidrojellerde (kil konsantrasyonu %2, %5 ve %7) kil katkısız PVA hidrojeline göre jelleşme yüzdelerinde artış gözlenmiştir. Yüksek kil konsantrasyonlarda (%13-46) elde edilen hibrit hidrojellerde kil katkısız PVA hidrojeline göre jelleşme yüzdelerinde azalma

gözlenerak kil oranı arttıkça hibrit hidrojel­ler arası jelleşme yüzdelerine mahsus azalmalar gözlenmiştir.

Kil mineralleri ile polimerlerin etkileşimleri arttıkça oluşan kompozit özellikleri de değişir. Kil minerallerin sahip oldukları tabakalar aralıklarının genişlenmesi polimerle etkileşimlerini kolaylaştırır ve oluşacak nanokompozitlerin yapısında önemli rol oynar. Genelde yapraklanmış nanokompozitlerde kil yoğunluğu tabakalanmış nanokompozitlere oranla daha azdır. Kil taneleri arasındaki ortalama mesafe, kil konsantrasyona bağlı olarak değişir [3].

Polimer nanokompozitlerin içerdiği dolgu miktarına bağlı olarak fiziksel özelliklerindeki değişimlerin incelendiği çalışmalarda, belirli bir dolgu oranından sonra nanokompozit malzemelerin fiziksel özelliklerinde (iletkenlik, viskozite, modül vs.) ani değişimlerin olduğu saptanmıştır. Bu bileşim noktası, dolgu maddesine göre perkolasyon noktası (percolation threshold, percolation network yada percolation point) olarak tanımlanır. Dağılmış yapı­lı polimer/kil nanokompozitlerinde perkolasyon noktasının ötesindeki bileşimlerde, kil tabakalarının dağılımı ve morfolojisini tanımlamak için, Şekil 4.35’de gösterilen “kart-ev yapısı” (house of card structure) terimi de kullanılmaktadır [43]. Perkolasyon noktasında, dolgu fazını oluşturan birimlerin fiziksel bir ağlaşma (network) oluşturdukları ve bu kritik fraksiyondan sonraki bileşimlerde birbirleri ile fiziksel temasları olduğu düşünülür [1].

Kil partikülleri kenar/yüzey yada kenar/kenar etkileşimleri ile birbirlerine tutunduklarında Card-house denilen bir yapı, Yüzey/yüzey bitişmelerinin sonucunda ise üç boyutlu band-like ağ yapısı (banderstrukturen) oluşur [3]. Bu yapı card-hause yapıya göre daha yaygın, daha uzun bir görünümde­dir (Şekil 4.35).



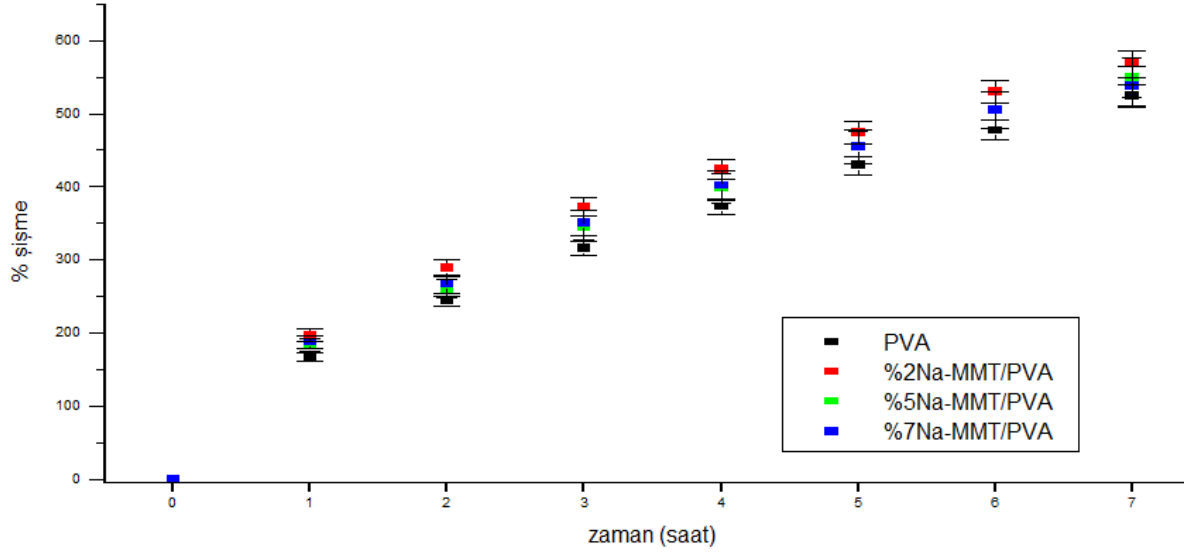
Şekil 4.35. (a) Card-house yapı (b) Band-like yapı [3]

PVA matriksinde yüksek kil oranlarında killer arası tutulmalar ve kümeleşmeler, polimer-dolgu arayüzey etkileşimlerin zayıf olduğundan dolayı, jelleşme oranının azalmasına yol açır.

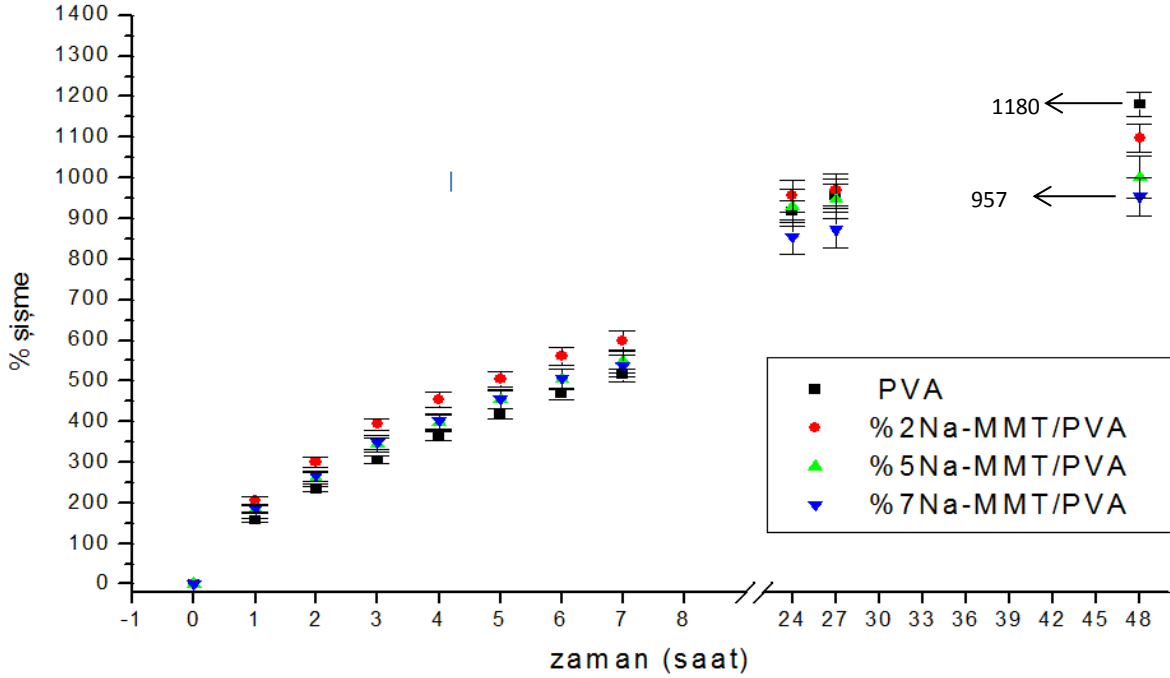
4.7. Şişme Testleri

Çapraz bağlı, ağ yapılı hidrojeller uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesi ile şişme başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jele girme hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum; en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur. Şişme davranışı gösteren ağ yapılı polimerlerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü ve mekanizmasının aydınlatılması da önemlidir. Bu amaçla öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, uygun çözücüye konulan polimerin kütlesindeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur.

20 kGy ışınlanarak hazırlanan PVA ve Na-MMT/PVA hibrit hidrojellerinin şişme yüzdelерinin zamanla değişimi Bölüm 3.3.2'de anlatıldığı şekilde incelenmiş, sonuçlar Şekil 4.36-37'deki grafiklerde sunulmuştur.



Şekil 4.36. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan PVA ve Na-MMT/PVA hibrit hidrojellerinin ilk saatlerde ortalama %şişme değerlerinin zamanla değişimi

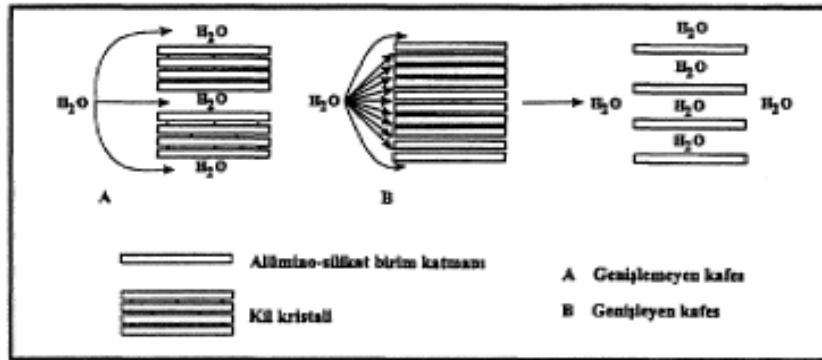


Şekil 4.37. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan PVA ve Na-MMT/PVA hibrit hidrojellerinin ortalama yüzde şişme değerlerinin zamanla değişimi

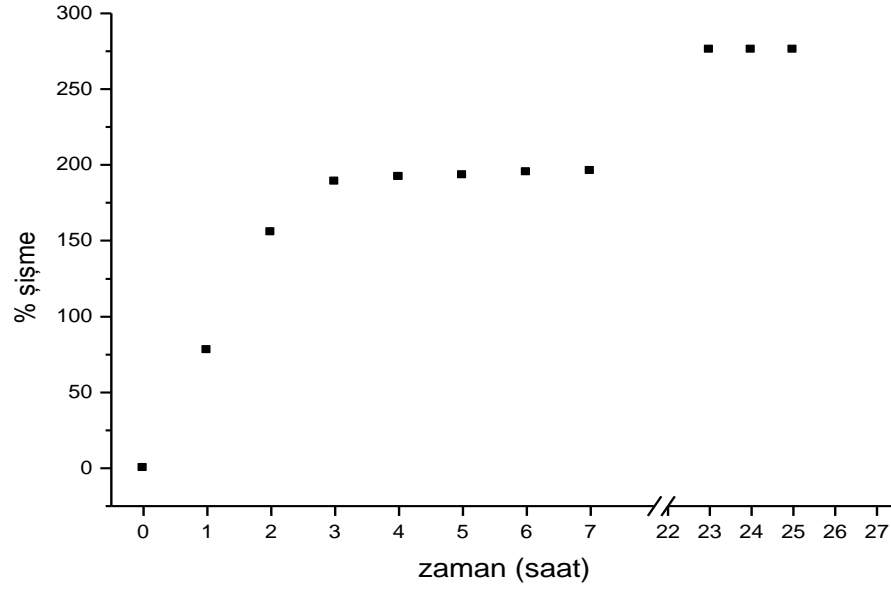
Şekil 4.36-37'deki grafiğe göre, tüm hidrojeliler ilk saatlerde hızla şişmiş, yüzde şişme değerlerinin yaklaşık 48 saat sonra dengeye gelerek sabit bir denge değerine ulaştığı gözlenmektedir. Bu sabit değer, denge yüzde şişme değeri olarak adlandırılmıştır. En yüksek denge yüzde şişme değeri kil katkısız PVA hidrojelinde gözlenmiştir. Jelleşme testlerinden elde edilen sonuçlara göre hazırlanan PVA hidrojelinin en düşük jelleşme yüzdesine sahip olduğu belirlenmiştir (Bölüm 4.6). PALS analizlerinde de kristalin ve amorf bölgelerdeki en büyük serbest hacim ortalama yarıçap PVA hidrojel örneği için bulunmuştur (Bölüm 4.5). Şişme testlerinden en yüksek şişme değeri PVA hidrojeli için elde edilmesi PALS ve Jelleşme sonuçları ile örtüşmekte olup beklenen bir durumdur.

Na-MMT ile hazırlanan hibrit hidrojel örneklerdeki kil katkı miktarı arttıkça denge yüzde şişme değerlerinde azalma görülürken %5 ve %7 kil oranında hazırlanan hibrit hidrojel örneklerin denge yüzde şişme değerlerinde belirgin değişim gözlenmemektedir (Şekil 4.37).

Literatüre göre, kil mineralleri arasında "montmorillonit" şişme potansiyeli en yüksek olanıdır. İnce tabaka yapısına sahip olan "montmorillonit" kristalleri içerisine giren su, bu tabakalar arasındaki yaklaşık 1 nm olan mesafeyi (Şekil 4.38), önemli ölçüde genişleterek büyük hacimsal büyümeye neden olur [63].



Şekil 4.38. Killerde kristallerarası şişme [63]



Şekil 4.39. Na-MMT kilinin %şişme değerlerinin zamanla değişimi

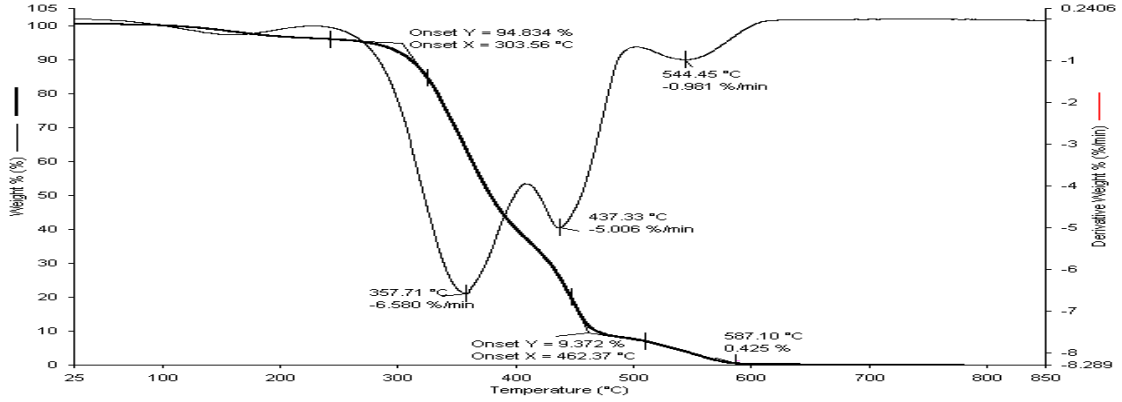
Şekil 4.39'de Na-MMT kilinin yüzde şişme değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Şekil 4.39'deki grafiğe göre, Na-MMT kili ilk saatlerde hızla şişmiş, yüzde şişme değerlerinin yaklaşık 24 saat sonra dengeye gelerek sabit bir denge değerine ulaştığı gözlenmektedir.

%5 ve %7 kil oranında hazırlanan hibrit hidrojelleri su içerisinde şişmeye bırakıldığında, Na-MMT kendisi de çok iyi su soğurma özelliğine sahip olduğu için (Şekil 4.38-39) jele difüzleneren suyun bir kısmını Na-MMT kendi üzerine soğurduğu ve şişerek yapıdaki serbest hacimlerin küçülmesine neden olur. Serbest hacimlerde azalma denge yüzde şişme değerlerin azalmasına neden olur.

4.8. TGA Analizleri

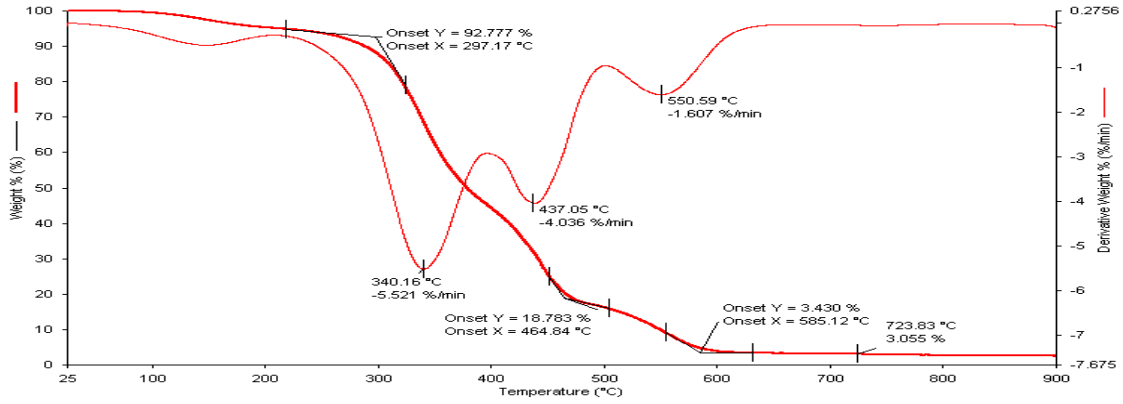
Kil katkısız PVA hidrojeli ve kil katkılı hibrit hidrojel nanokompozit örneklerinin ısı dayanımları ve bozulma davranışlarına farklı miktarlarda kil katkılarının etkisini incelemek için termogravimetrik analiz (TGA) deneyleri yapılmıştır. Hazırlanan örneklerin termogravimetrik analizleri 25-850°C sıcaklık arasında 10 °C/dk ısıtma hızında azot (N₂) ortamında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.40'deki DTG termogramına göre PVA hidrojelinin üç bozunma aşaması vardır. Birinci aşamadaki maksimum bozunma 358°C ve ikinci aşamadaki maksimum bozunma 437°C ve Son aşamadaki maksimum bozunma 544°C'de gerçekleşir. Yaklaşık %99,5 ağırlık kaybı 587°C'de görülmüştür. Düşük sıcaklıklardaki küçük ağırlık kayıplarının polimerin yapısındaki nem veya çözücünden kaynaklandığı düşünülmektedir.



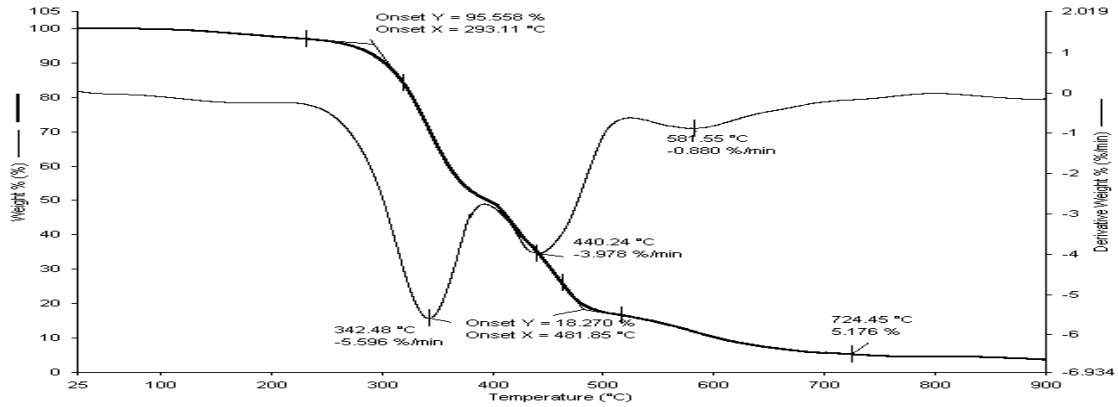
Şekil 4.40. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan kil katkısız PVA hidrojelinin TGA-DTG termogramları

%2 Na-MMT (polimere göre ağırlıkça) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel örneklerin TGA-DTG termogramı Şekil 4.41'de verilmiştir. Düşük sıcaklıklardaki küçük ağırlık kayıpları polimerin yapısındaki nem veya çözücünden kaynaklandığı düşünülmektedir. %2 kil katkılı PVA hibrit hidrojeli kil katkısız PVA hidrojeli gibi üç bozunma aşamasına sahiptir. Birinci aşamadaki maksimum bozunma 340°C ve ikinci aşamadaki maksimum bozunma 437°C'de gerçekleşir. Son bozunma aşaması 465°C'de başlamış ve 586°C'de tamamlanmıştır, bu aşamanın maksimum bozunması 551°C'de gözlenmiştir. Yaklaşık %97 ağırlık kaybı 724°C'de gözlenmiştir.



Şekil 4.41. %2 Na-MMT (polimere göre ağırlıkça) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel örneklerin TGA-DTG termogramları

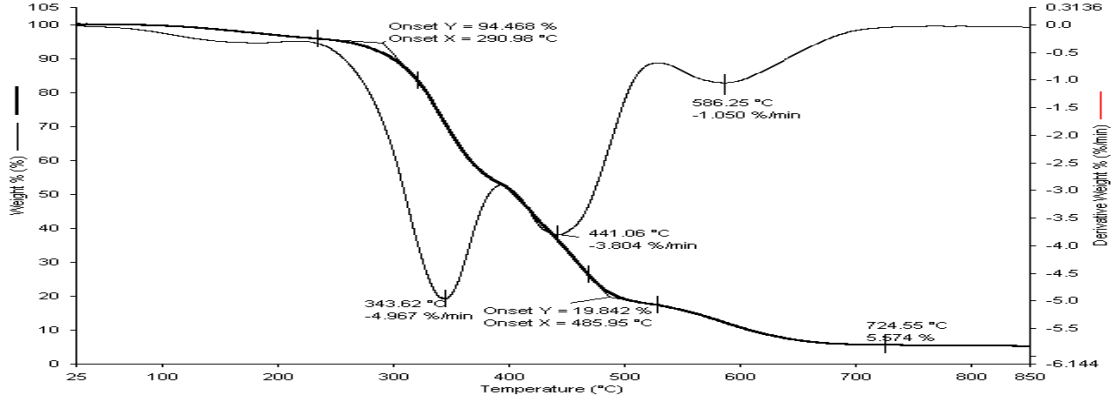
%5 Na-MMT (polimere göre ağırlıkça) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel örneklerin TGA-DTG termogramı Şekil 4.42’de verilmiştir. %5 kil katkılı PVA hibrit hidrojel gibi üç bozunma aşamasına sahiptir. Birinci aşamadaki maksimum bozunma 342°C ve ikinci aşamadaki maksimum bozunma 440°C ve Son aşamadaki maksimum bozunma 582°C’de gerçekleşir. Yaklaşık %95 ağırlık kaybı 724°C’de gözlenmiştir.



Şekil 4.42. %5 Na-MMT (polimere göre ağırlıkça) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel örneklerin TGA-DTG termogramları

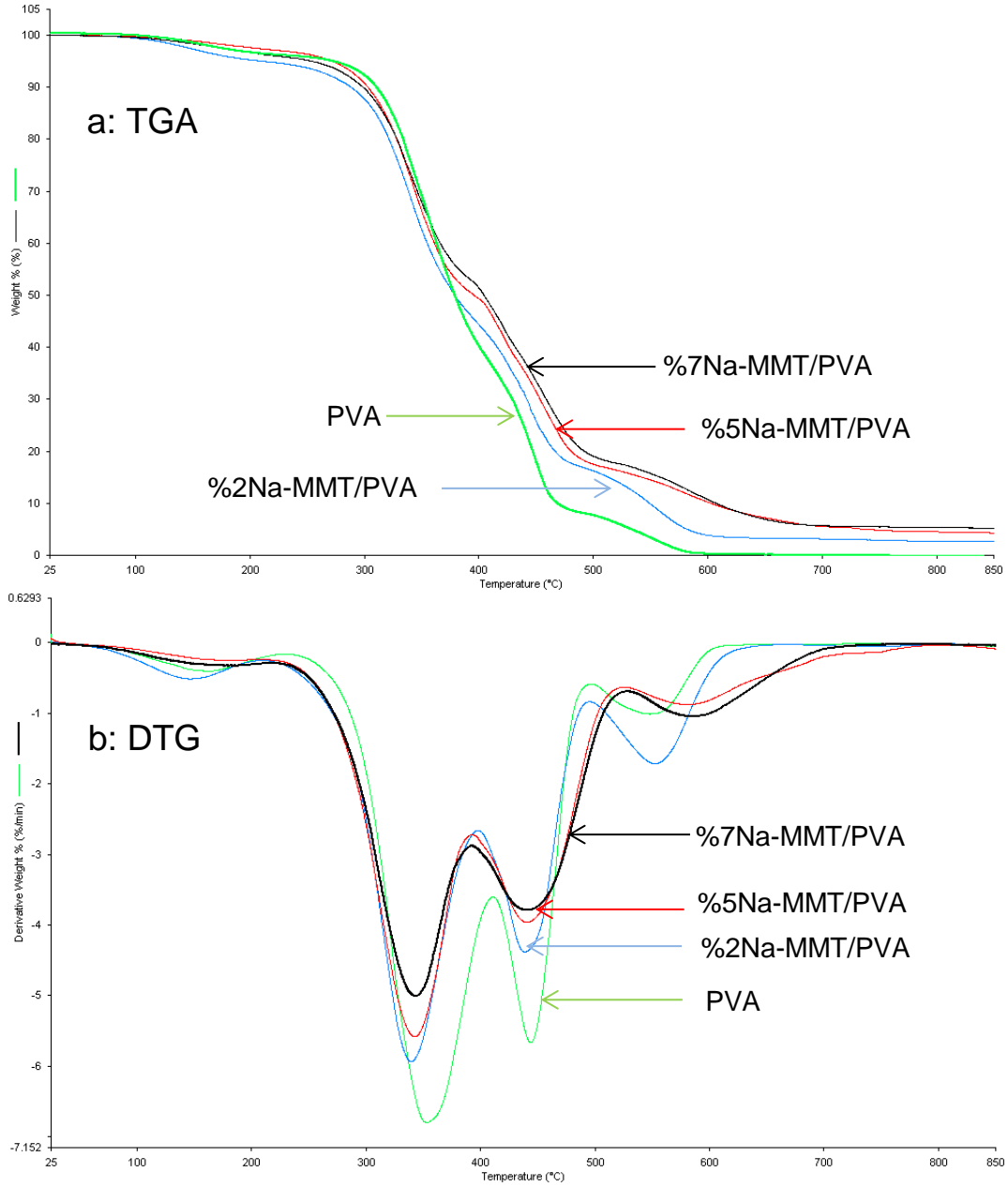
%7 Na-MMT (polimere göre ağırlıkça) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel örneklerin TGA-DTG termogramı Şekil 4.43’de verilmiştir. %7 kil katkılı PVA hibrit hidrojel gibi üç bozunma aşamasına sahiptir. Birinci

aşamadaki maksimum bozunma 344°C ve ikinci aşamadaki maksimum bozunma 441°C ve Son aşamadaki maksimum bozunma 586°C'de gerçekleşir. Yaklaşık %94,5 ağırlık kaybı 725°C'de gözlenmiştir.



Şekil 4.43. %7 Na-MMT (polimere göre ağırlıkça) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel örneklerin TGA-DTG termogramları

Kil katkısız PVA hidrojel ve kil katkılı hibrit hidrojel nanokompozit örneklerinin ısı dayanımları ve bozulma davranışlarına farklı miktarlarda kil katkılarının etkisini incelemek için TGA/DTG termogramları toplu olarak Şekil 4.44'de (a: TGA ve b: DTG) verilmiştir. Çizelge 4.3'de termogravimetrik analizi sonucunda elde edilen birinci, ikinci ve üçüncü maksimum bozunma sıcaklıkları ve ilk bozunma aşamasında başlangıç sıcaklıkları verilmiştir. İlk bozunma aşamasında kil katkısız PVA hidrojelinin, diğer kil katkılı PVA hibrit hidrojellere göre termal açılarından kararlı bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. İkinci bozunma aşamasında Na-MMT ile hazırlanan kompozit örneklerde saf PVA hidrojeline göre ikinci maksimum bozunma sıcaklıklarında belirgin bir artış olmamasına rağmen, üçüncü bozunma aşamasında maksimum bozunma sıcaklıklarında daha belirgin bir artış gözlenmektedir. Sonuçta TGA analizlerinde PVA matriksine kil eklenerek hazırlanan Na-MMT/PVA hibrit hidrojel örneklerin kil katkısız PVA örneklerine göre termal kararlılık açısından olumsuz etkilenmediği görülmüştür.



Şekil 4.44. Kil katkısız PVA hidrojel, %2, %5 ve %7 Na-MMT (polimere göre ağırlıkça) 20 kGy ışınlanarak hazırlanan hibrit hidrojel örneklerin TGA-DTG (a: TGA ve b: DTG) termogramları

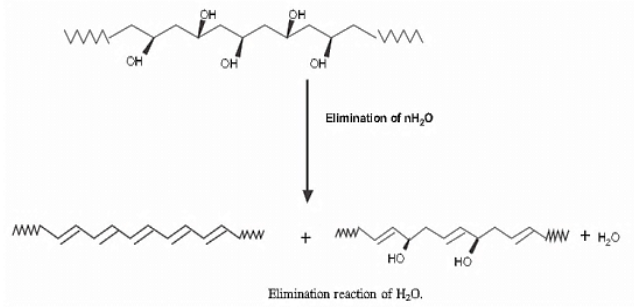
Çizelge 4.3. Na-MMT killerle farklı kil katkı miktarlarında hazırlanan kompozit örneklerin termogravimetrik analizi sonucunda elde edilen ilk, ikinci ve üçüncü maksimum bozunma sıcaklıkları ve ilk bozunma aşamasındaki başlangıç bozunma sıcaklığı

	Birinci maksimum bozunma sıcaklık (°C)	İkinci maksimum bozunma sıcaklık (°C)	Üçüncü maksimum bozunma sıcaklık (°C)	İlk bozunma aşamasındaki başlangıç sıcaklık (°C)
PVA	358	437	544	304
PVA/%2 Na-MMT	340	437	551	297
PVA/%5 Na-MMT	342	440	582	293
PVA/%7 Na-MMT	344	441	586	291

PVA ve PVA/Na-MMT hibrit hidrojenlerin termal bozunma kimyası

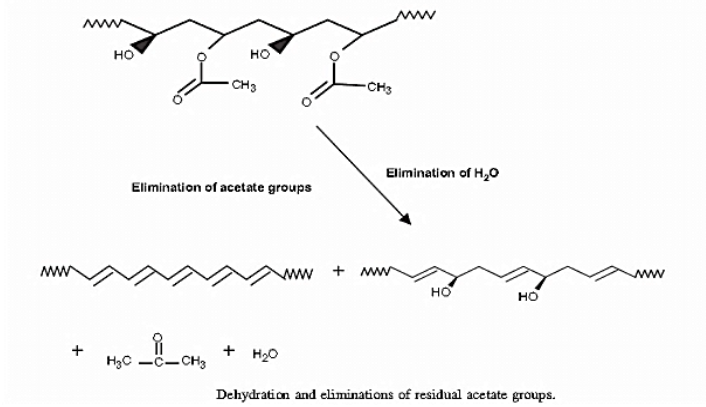
- İlk bozunma aşaması

Eliminasyon reaksiyonları: polimer zincirlerinin dehidrasyonu ilk bozunma aşamasının en önemli reaksiyonudur [66] [67]. PVA zincirlerinin dehidrasyon sonucu konjuge ve non-konjuge yapıların oluşmasıdır (Şekil 4.45).



Şekil 4.45. PVA zincirlerinin dehidrasyonu

Tez çalışmalarında kullanılan PVA polimeri düşük hidroliz derecesine sahip olduğuna göre (%87-%89) PVA zincirleri üzerinde dehidrasyon ve asetat gruplarının asetik asit şeklinde uzaklaşmasından reaksiyonları (Şekil 4.46) gerçekleşir [68].



Şekil 4.46. PVA zincirlerinin dehidrasyonu ve asetat grupların ayrılması

- İkinci bozunma aşaması

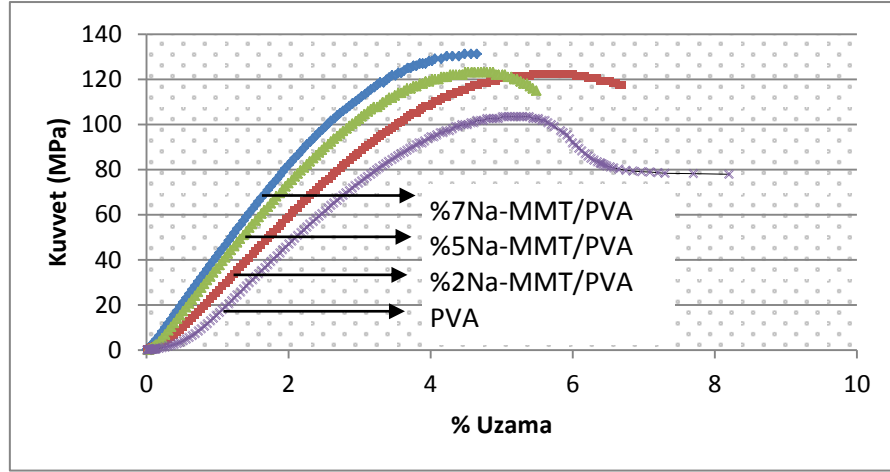
Zincir kesilme reaksiyonları (Chain-Scission): ikinci bozunma aşamasında non-konjuge zincirlerde kesilme reaksiyonları gerçekleşir. Sıcaklığın yeterli olmamasından dolayı kararlı konjuge zincirler bu aşamada zincir kesilme reaksiyonlarına katılmıyolar. Zincir kesilme reaksiyonlarından üretilen düşük molekül ağırlıklarda poli(en)ler uçucu ürün olarak ortamdandan uzaklaşır.

- Üçüncü bozunma aşaması

Bu aşamadaki termal bozunmalar ikinci bozunma aşamasına göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşerek tüm zincir kesilmeler, yan dal ve halkalaşma reaksiyonları hakimdir. Konjuge poli(en) zincir kesilmeleri bu aşamada gerçekleşir.

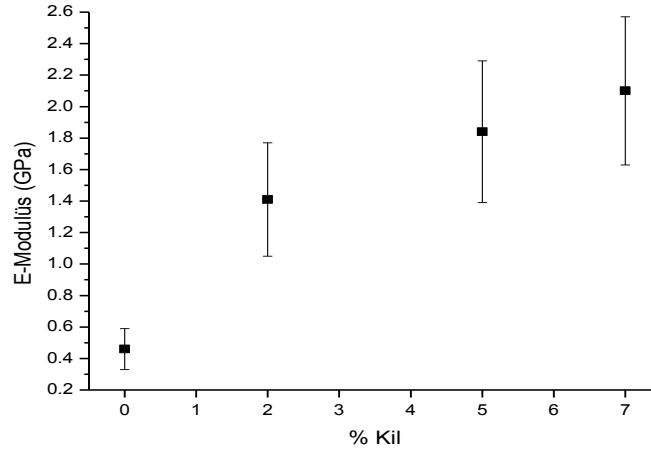
4.9. Mekanik Testleri

Farklı oranlarda hazırlanmış PVA ve Na-MMT/PVA nanokompozit örneklerin mekanik özellikleri, örneklerin çekme-uzama testi sonuçlarına dayanılarak verilmiştir. Şekil 4.47’de şematik olarak mekanik testlerinden elde edilen Germe-Uzama eğrileri verilmiştir.



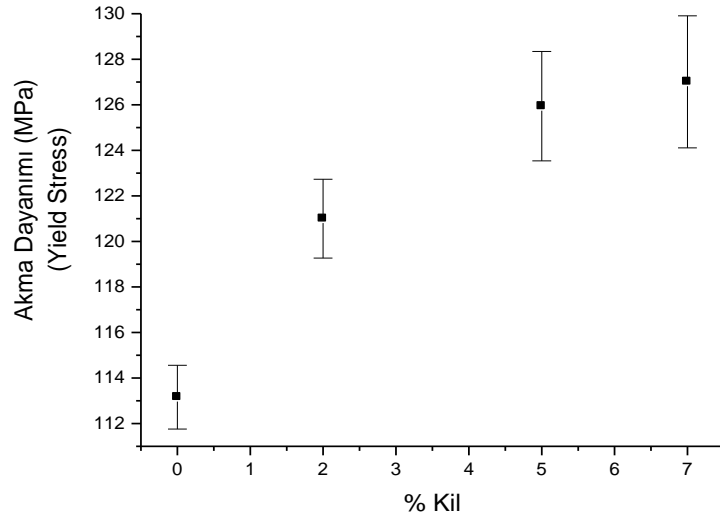
Şekil 4.47. Mekanik testlerinden elde edilen germe-uzama eğrilerinin şematik gösterimi

Şekil 4.48’de 20 kGy ışınlanarak hazırlanan PVA ve Na-MMT/PVA nanokompozit örneklerinin E-Modülüs değerlerinin kil katkısı ile değişimi verilmiştir. PVA kil katkısız film örneklerin E-Modülüs değeri $0,46 \pm 0,13$ (GPa) bulunmuştur. PVA matriksine %2, %5 ve %7 konsantrasyonlarda Na-MMT killeri eklenerek hazırlanan nanokompozitlerde kil katkısız PVA örneklerine göre E-Modülüs değerlerinde artış gözlenmektedir. Na-MMT killerin PVA matriksinde iyice dağılımı ve kil konsantrasyonuna bağlı yapraklanmış-tabakalanmış yapıların oluşturması, XRD difraktogramlar ve TEM görüntülerinden anlaşılmıştır (Bölüm 4.2 ve 4.3). Elde edilen nanokompozitlerde yapraklanmış-tabakalanmış yapıların oluşumu PVA zincirleri ve Na-MMT killerin ara yüzey etkileşimlerinin sonucudur. PALS deneylerinden elde edilen sonuçlara göre tüm nanokompozitlerde Na-MMT ve PVA zincirler arası tutulmalar, etkileşimler ve daha kompakt yapıların oluşması anlaşılmıştır (Bölüm 4.5). Kompakt yapıların oluşumu E-Modülüs değerlerinin artışıyla mekanik testlerinden ortaya çıkmıştır.

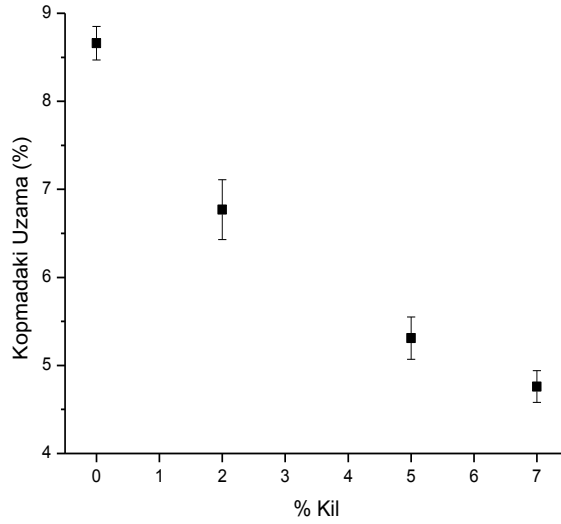


Şekil 4.48. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan PVA ve Na-MMT/PVA nanokompozit örneklerinin E-Modülüs değerlerinin kil katkısı ile değişimi

Şekil 4.49'de 20 kGy ışınlanarak hazırlanan PVA ve Na-MMT/PVA nanokompozit örneklerinin Akma Dayanımı (Yield Stress) değerlerinin kil katkısı ile değişimi verilmiştir. PVA kil katkısız film örneklerin Akma Dayanımı değeri $113,16 \pm 1,4$ (MPa) bulunmuştur. PVA matrisine %2, %5 ve %7 konsantrasyonlarda Na-MMT killeri eklenerek hazırlanan nanokompozitlerde kil katkısız PVA örneklerine göre Akma Dayanımı değerlerinde artış gözlenmektedir. Akma dayanımı değerleri karşılaştırıldığında hazırlanan film örneklerin en yüksek Akma Dayanımı değerine %5-%7 oranında Na-MMT içeren nanokompozitlerde ulaşılmıştır.



Şekil 4.49. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan PVA ve Na-MMT/PVA nanokompozit örneklerinin Akma Dayanımı (Yield Stress) değerlerinin kil katkısı ile değişimi



Şekil 4.50. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan PVA ve Na-MMT/PVA nanokompozit örneklerinin Kopmadaki Uzama değerlerinin kil katkısı ile değişimi

Şekil 4.50'de 20 kGy ışınlanarak hazırlanan PVA ve Na-MMT/PVA nanokompozit örneklerinin Kopmadaki Uzama değerlerinin kil katkısı ile değişimi verilmiştir. Beklenildiği gibi kil ile hazırlanan nanokompozit örneklerin Kopmadaki Uzama değerleri kil katkısız PVA'nın Kopmadaki Uzama değeriyle karşılaştırıldığında azalma gözlenmektedir. Kopma normalde polimer üzerinden gerçekleşmektedir ancak yapıda kilin bulunması ve polimer yüzeyi ile etkileşiminden dolayı kopma kil üzerinden parçacıktan parçacığa geçerek olmaktadır, bu durum da Kopmadaki Uzama değerinin azalmasına neden olmaktadır [69]. Na-MMT killerle hazırlanan nanokompozit örneklere bakıldığında kütlece kil katkı miktarı arttıkça Kopmadaki Uzama değerlerinde azalma görülmektedir.

Çizelge 4.4'de 20 kGy ışınlanarak hazırlanan PVA ve PVA/MMT-Na nanokompozit örneklerinin mekanik test sonuçları (5 örnek test edilerek), ortalama değerleri ve standart sapmaları verilmiştir.

Çizelge 4.4. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan PVA ve PVA/MMT-Na nanokompozit örneklerinin mekanik test sonuçları (5 örnek test edilerek), ortalama değerleri ve standart sapmaları

a) PVA							
Örnek	1	2	3	4	5	Ortalama	Standart Sapma
E-Modülüs (GPa)	0,47	0,62	0,29	0,57	0,39	0,46	±0,13
Akma Dayanımı (MPa)	114,95	114,2	112,64	111,41	112,64	113,16	±1,4
Kopmadaki Uzama (%)	8,91	8,78	8,68	8,49	8,47	8,66	±0,19

b) PVA/MMT-Na %2								
Örnek	1	2	3	4	5	Ortalama	Standart Sapma	PVA'ya göre değişim (%)
E-Modülüs (GPa)	1,22	1,01	1,86	1,73	1,23	1,41	±0,36	+206,52
Akma Dayanımı (MPa)	119,58	122,90	122,94	119,85	119,80	121	±1,73	+6,92
Kopmadaki Uzama (%)	6,94	7,01	6,33	6,48	7,10	6,77	±0,34	-21,80

c) PVA/MMT-Na %5								
Örnek	1	2	3	4	5	Ortalama	Standart Sapma	PVA'ya göre değişim (%)
E-Modülüs (GPa)	1,36	1,40	1,86	2,22	2,36	1,84	±0,45	+300
Akma Dayanımı (MPa)	127,53	128,89	122,96	126,15	124,19	125,94	±2,40	+11,29
Kopmadaki Uzama (%)	5,60	5,53	5,03	5,12	5,31	5,31	±0,24	-38,60

d) PVA/MMT-Na %7								
Örnek	1	2	3	4	5	Ortalama	Standart Sapma	PVA'ya göre değişim (%)
E-Modülüs (GPa)	1,80	1,78	2,60	2,01	2,81	2,10	±0,47	+356,5
Akma Dayanımı (MPa)	126,43	129,18	124,91	130,87	123,69	127,01	±2,90	+12,23
Kopmadaki Uzama (%)	4,71	4,92	4,57	4,98	4,62	4,76	±0,18	-45,03

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında PVA matriksine nano boyutlarda olan Na-MMT kili eklenerek Na-MMT/PVA nanokompozit hibrit hidrojenlerin elde edilmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi kullanarak kütlece farklı oranlarda (%0, 2, 5, 7) Na-MMT/PVA karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlara dondurma ve çözme (freezing and thawing) işlemi uygulanmıştır. Sonunda karışımlar ⁶⁰Co-γ kaynağında 20 kGy ışınlanarak çapraz bağlı hibrit hidrojel filmleri elde edilmiştir. Sonraki aşamada hibrit hidrojel filmlerin nanokompozit oluşumunu ve yapısal karakterizasyonu XRD, TEM, AFM, PALS ve ATR-FTIR yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerin devamında hazırlanan hibrit hidrojel filmlerin jelleşme oranları ve şişme davranışları incelenmiştir. Son aşamada Na-MMT/PVA hibrit hidrojenlerinin yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla, hazırlanan örneklere mekanik (Çekme-Uzama) ve termal (TGA) testler uygulanmış ve meydana gelen değişiklikler incelenmiştir.

Na-MMT ve 20 kGy ışınlanarak hazırlanan PVA ve Na-MMT/PVA hibrit hidrojel film örneklerinin yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR spektroskopisi ile yapılmıştır. 20 kGy ışınlanarak hazırlanan Na-MMT/PVA hibrit hidrojel film örneklerden kil katkısız PVA'ya ait olan spektrumun çıkarılmasıyla fark spektrumları elde edilmiştir. PVA matriksine %2, %5 ve %7 konsantrasyonlarda (ağırlıkça polimere göre) Na-MMT killeri eklenerek hazırlanan hibrit hidrojel film örneklerde kil miktarı arttıkça Killerin karakteristik Si-O gerilme piklerinin şiddeti artmıştır. XRD ve TEM analizlerine göre hazırlanan hibrit hidrojel örneklerde başlıca yapraklanmış yapı gözlenmiş (%2 Na-MMT/PVA tam yapraklanmış) kil katkı miktarı arttıkça tabakalanmış yapıların oranı artmıştır (%5 ve %7 Na-MMT/PVA). AFM yöntemi kullanılarak hazırlanan PVA, %2 ve %5 Na-MMT/PVA hibrit hidrojel örneklerin yüzeyleri taranmış, %2 ve %5 Na-MMT/PVA hibrit hidrojel film örneklerin yüzeyi kil katkısız PVA örneklerine göre daha az pürüzlü gözlenmiştir. PALS analizlerinden elde edilen verilere göre hazırlanan Na-MMT/PVA hibrit hidrojel örneklerin hem kristalin hem de amorf bölgedeki serbest hacim ortalama yarıçaplarında kil katkısız PVA örneklerine göre azalma gözlenerek

daha kompakt yapıların oluştuğu anlaşılmıştır. Jelleşme ve şişme testlerinden elde edilen sonuçlara göre hibrit hidrojellerde (kil konsantrasyonu %2, %5 ve %7) kil katkısız PVA hidrojeline göre jelleşme yüzdelerinde artış ve denge yüzde şişme değerlerinde azalma gözlenmiştir. TGA (Termogravimetrik Analiz) analizlerinde PVA matriksine kil eklenerek hazırlanan Na-MMT/PVA hibrit hidrojel örneklerin kil katkısız PVA örneklerine göre termal kararlık açısından olumsuz etkilenmediği görülmüştür. Mekanik testlerinden elde edilen sonuçlarda hazırlanan Na-MMT/PVA hibrit hidrojel örneklerin kil katkısız PVA örneklerine göre E-Modülüs değerlerinde (%2Na-MMT/PVA: +%206, %5Na-MMT/PVA: +%300, %7Na-MMT/PVA: +%356) ve Akma Dayanımı değerlerinde (%2Na-MMT/PVA: +%7, %5Na-MMT/PVA: +%11.3, %7Na-MMT/PVA: +%12.23) artış gözlenerek hibrit hidrojel örneklerde mekanik özelliklerin iyileştiği anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Durmuş, A., *Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması, İstanbul Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul, 2006.*
- [2] İşçi, S., Güngör, N., Saflaştırılmış Kil ve Onun Organokili ile Hazırlanan Kil-PVAnanokompozitlerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, *İTÜ Dergisi/c*, Cilt 5, Sayı 1, s. 56-66, **2007.**
- [3] İşçi, S., *KİL/PVA ve Organokil/PVA Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, İstanbul Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul, **2007.**
- [4] 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*, 5, p. 1694-1696, **1993.**
- [5] Abd Alla, S.G., Nizameldin H., El-naggar A., Electron Beam Synthesis and Characterization of Poly (Vinyl Alcohol)/Montmorillonite Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, p. 1129–1138, **2006.**
- [6] Sapalidis, A.A., Katsaros, F.K., Steriotis, T.A., Kanellopoulos, N.K., Properties of Poly (Vinyl Alcohol)-Bentonite Clay Nanocomposite Films in Relation to Polymer-Clay Interactions, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 123, p. 1812–1821, **2011.**
- [7] Kaczmarek, H., Podgorski, A., The Effect of UV-Irradiation on Poly (Vinyl Alcohol) Composites with Montmorillonite, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 191, p. 209–215, **2007.**
- [8] Çalıklı, A., Nanokil-Polimer Kompozitlerinin Sentez ve Karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi, *Bilimsel Araştırma Projeleri*, Ankara, **2008.**
- [9] Saçak, M., *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitabevi, Ankara, **2005.**
- [10] Alexandre, M., Dubois, P., Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, *Materials Science and Engineering*, 28, p. 1-63, **2000.**
- [11] Çağlayan, T., *Poli(Etilen-Vinil Asetat)/Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Hacettepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, **2012.**
- [12] Ajayan, P.M., Schadler, L.S., Braun, P.V., Nanocomposite Science and Technology, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA: Weinheim*, 2, p. 77-153, **2003.**
- [13] Fornes, T.D., Voon, P.J., Keskkula, H., Paul, D.R., Nylon6 Nanocomposites: The Effects of Matrix Molecular Weight, *Polymer*, 42, p. 9929-9940, **2001.**
- [14] Li, Y., Ishida, H., A Study of Morphology and Intercalation Kinetics of Polystyrene-Organoclay Nanocomposites, *Macromolecules*, 38, p. 6513-6519, **2005.**

- [15] Li, Y., Zhao, B., Xie, S., Zhang, S., Synthesis and Properties of Poly (methylmethacrylate)/montmorillonite (PMMA/MMT) Nanocomposites, *Polymer International*, 52, p. 892-898, **2003**.
- [16] Miyagawa, H., Rich, M.J., Przal, L.T., Amine-Cured Epoxy/Clay Nanocomposites, The Effect of the Nanoclay Aspect Ratio, *Journal of Polymer Science, Part B: Polym, Phys.*, 42, p. 4391-4400, **2004**.
- [17] Sulis, A.S., Rejon, A.G., Menero, O., Production of Nanocomposites of PET-Montmorillonite Clay by an Extrusion Process, *Macromolecular Symposia*, 192, p. 281-292, **2003**.
- [18] Loyens, W., Jannasch, P., Maurer, F.H.J., Poly (ethylene oxide)/Laponite Nanocomposites Via Melt-Compounding: Effect of Clay Modification and Matrix Molar Mass, *Polymer*, 46, p. 915-928, **2005**.
- [19] Chang, J.H., An, Y.U., Cho, D.H., Giannelis, E.P., Poly(lactic acid) Nanocomposites: Comparison of Their Properties with Montmorillonite and Synthetic Mica (II), *Polymer*, 44, p. 3715-3720, **2003**.
- [20] Gong, F.L., Zhao, C.G., Feng, M., Qin, H.L., Yang, M.S., Synthesis and Characterization of PVC/montmorillonite Composite, *Journal of Material Science*, 39, p. 293-294, **2004**.
- [21] Yua, Y.H., Lina, C.Y., Yeha, J.M., Lin, W.H., Preparation and Properties of Poly (vinyl alcohol)-Clay Nanocomposite Materials, *Polymer*, 44, p. 3553-3560, **2003**.
- [22] Zanetti, M., Caminoa, G., Thomann, R., Mulahupt, R., Synthesis and Thermal Behaviour of Layered Silicate-EVA Nanocomposites, *Polymer*, 42, p. 4501-4507, **2001**.
- [23] Cabeda, L., Gimenez, E., Lageron, J.M., Gavera, R., Savra, J.J., Development of EVOH-Kaolinite Nanocomposites, *Polymer*, 45, p. 5233-5238, **2004**.
- [24] Ahmadi, S.J., Huang, Y., Li, W., Fabrication and Physical Properties of EPDM-Organoclay Nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 65, p. 1069-1076, **2005**.
- [25] De Azevedo, W.M., Schwartz, M.O.E., Do Nascimento, G.C., Da Silva, E.F., Synthesis and Characterization of Polyaniline/Clay Nanocomposite, *Physica Status Solidi: C 1* (52), p. 5249-5255, **2004**.
- [26] Murray, H.H., Overview-Clay Mineral Applications, *Applied Clay Science*, 5, p. 379-395, **1991**.
- [27] Chen, B., Evans, J.R.G., Preferential Intercalation of Clay in Polymer-Clay Nanocomposites, *J. Phys. Chem. B.*, 108, p. 14986-14990, **2004**.
- [28] Zengin, F., *Polipropilen/Montmorillonit Esasli Polimer/Kil Nanokompozitlerinde Dolgu-Matriks Etkileşiminin İyileştirilmesi*, Hacettepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, **2010**.

- [29] Ece, I.Ö., Alemdar, A., Güngör, N., Hayashi, S., Influences of Nonionic Poly (Ethylene Glycol) Polymer PEG on Electrokinetic and Rheological Properties of Bentonite Suspensions, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, p. 341-346, **2002**.
- [30] Carter, L.W., Hendricks, J.G., Bolley, D.S., *United States Patent* No. 2531396, **1950**.
- [31] Blumstein, A., Polymerization of Adsorbed Monolayers: II. Thermal Degradation of the Inserted Polymers, *Journal of Polymer Science A*, 3, p. 2665-2673, **1965**.
- [32] Utracki, L.A., *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, Rapra Technology Limited, United Kingdom, **2004**.
- [33] Pinnavaia, T.J., Beall, G.W., *Polymer-Clay Nanocomposites*, *Wiley Series in Polymer Science*, New York, **2000**.
- [34] Aranda, P., Ruiz-Hitzky, *Poly (Ethylene Oxide)-Silicate Intercalation Materials*, E., *Chem. Mater.*, 4, p. 1395-1403, **1992**.
- [35] Ray, S.S., Okamoto, M., *Polymer/Layer Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing*, *Prog. Polym. Sci*, 28, p. 1540- 1641, **2003**.
- [36] Paul, D. R., Robeson, L.M., *Polymer Nanotechnology: Nanocomposites*, *Polymer*, 49, p. 3187–3204, **2008**.
- [37] Rodlert, M., Plummer, C., *Hyperbranched Polymer/Montmorillonite Clay Nanocomposites*, *Polymer*, 45, p. 949-960, **2003**.
- [38] Gu, S.Y., Ren, J., Wang, Q.F., *Rheology of Poly (propylene)/Clay Nanocomposites*, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, p. 2427-2434, **2004**.
- [39] Xu, B., Zheng, Q., Song, Y., Shangguan, Y., *Calculating Barrier Properties of Polymer/Clay Nanocomposites: Effects of Clay Layers*, *Polymer*, 47, p. 2904-2910, **2006**.
- [40] Zhong, Y., Zhu, Z., Wang, S-Q., *Synthesis and Rheological Properties of Polystyrene/Layered Silicate Nanocomposite*, **2005**.
- [41] Porter, D., Metcalfe, E., Thomas, M.J.K., *Nanocomposite Fire Retardants: A Review*, *Fire and Materials*, 24, p. 45-52, **2000**.
- [42] Vilcakova, J., *Electrical Percolation Threshold of Composite Materials*, Thesis (PhD), BRNO University of Technology, Czech Republic, **2000**.
- [43] Okamoto, M., Nam, P.H., Maiti, P., Kotaka, T., Hasegawa, N., Usuki, A., *A House of Cards Structure in Polypropylene/Clay Nanocomposites Under Elongational Flow*, *Nano Letters*, 1, p. 295-298, **2001**.
- [44] Alay, E., Körlü, E.A., *Hasıl Maddesi Olarak Polivinilalkoller*, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 5 (2), p. 77-82, **2011**.

- [45] Özgündüz, H.İ., *Akrilik Asit-Akrilamid-Poli (Vinil Alkol) İçeren Yarı-Ipn Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Lipaz Salım Davranışları*, Gazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, **2006**.
- [46] Özcan, A.S., Doğal Bentonitin Karakterizasyonu ve Kurşun (II) İyonlarını Adsorpsiyon Yeteneği, *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*, Cilt 12(2), p. 85-97, **2010**.
- [47] Şeren G., *Bazı Eser Elementlerin Bentonit Üzerinde Zenginleştirilerek Alevli Atomic Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayini*, Doktora Tezi, **2000**.
- [48] Van Olphen, H., *Introduction to Clay Chemistry*, Willey, New York, **1977**.
- [49] Norrish, K., The Swelling of Montmorillonite, *Disc. Faraday Soc*, 18, p. 120-134, **1954**.
- [50] Callaghan, I.C., Ottewill R.H., Interparticle Forces in Montmorillonite Gels, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 57, p. 110-118, **1974**.
- [51] Moan M., Physical Chemistry of Colloids Interfaces Oil Production, Phys. Chem. Colloids Interfaces Oil Production, *Editions Technip*, Paris, p. 191-196, **1992**.
- [52] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., *Principles of Instrumental Analysis*, Ed. Harber Drive, Orlando, Florida, pp. 470, **1998**.
- [53] Morgan, A. B., Gilman, J. W., Characterization of Poly-Layered Silicate (clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-ray Diffraction: a Comparative Study, *Journal of Applied Polymer Science*, 87, p. 1329–1338, **2003**.
- [54] Uedono, A., Kawano, T., Tanigawa, S., Ban, M., Kyoto, M., Uozumi, T., Transition and Relaxation Processes of Polyethylene, Polypropylene, and Polystyrene Studied by Positron Annihilation, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 35, p. 1601–1609, **1997**.
- [55] He, C., Suzuki, T., Ma, L., Matsuo, M., Shantarovich, V., Kondo, K., Ito, Y., Molecular Motions at low Temperature Observed by Positron Annihilation, *Phys. Lett. A*, 304, p. 49–53, **2002**.
- [56] Suzuki, T., He, C., Shantarovich, V., Kondo, K., Ito, Y., Ma, L., Matsuo, M., Relaxation Behavior of Polymers Probed by Positron Annihilation Spectroscopy, *Mat. Res. Innovat.*, 7, p. 31–36, **2003**.
- [57] Djourelou N., Suzuki, T., Yu, R.S., Shantarovich, V., Kondo, K., Application of Coincidence Doppler Broadening Spectroscopy to Polypropylene and Polyethylene: Taking into Account the Positronium Formation, *Chemical Physics*, 302, p. 179–184, **2004**.
- [58] Misheva, M., Mihaylova, M., Djourelou N., Kresteva, M., Kresteva, V., Nedkov, E., Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy Studies of Irradiated Poly(Propylene-Co-Ethylene)/Poly(Ethylene-Co-Vinyl Acetate) Blends, *Rad. Phys. Chem.*, 58, p. 39-47, **2000**.
- [59] Misheva, M., Djourelou, N., Zamfirova, G., Gaydarov, V., Cerrada, M.L., Rodri'guez-Amor, V., Pe'rez, E., Effect of Compatibilizer and Electron

- Irradiation on Free-Volume and Microhardness of Syndiotactic Polypropylene/Clay Nanocomposites, *Rad. Phys. Chem.*, 77, p. 138–145, **2008**.
- [60] Çörekçi, S., *Grup III-V Bileşik Yarıiletkenlerde AFM Yüzey Karakterizasyonu*, Gazi Üniversitesi, Doktora Tezi, Ankara, **2008**.
- [61] Kokabi, M., Sirousazar, M., Muhammad Hassan, Z., PVA–clay nanocomposite hydrogels for wound dressing, *European Polymer Journal*, 43, p. 773–781, **2007**.
- [62] Gaume, J., Taviot-Gueho, C., Cros, S., Rivaton, A., Therias, S., Gardette, J. L., Optimization of PVA Clay Nanocomposite for Ultra-Barrier Multilayer Encapsulation of Organic Solar Cells, *Solar Energy Materials and Solar cells*, 99, p. 240-249, **2012**.
- [63] Yılmaz, I., Karacan, E., Zeminlerin Şişme Özellikleri, *Jeoloji Mühendisliği*, sayı 52, s. 17-26, **1998**.
- [64] Pandey, J.K., Reddy, K.R., Kumar, A.P. Sing, R.P., An Overview on the Degradability of Polymer Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.*, 88, p. 234-250, **2005**.
- [65] Szep, A., Szabo, A., Toth, N., Anna, P., Marosi, G., Role of montmorillonite in flame retardancy of ethylenevinyl acetate copolymer, *Polymer Degradation and Stability*, 91, p. 593-599, **2006**.
- [66] Alexy, P., Bakos, D., Crkonova, G., Kolomaznik, K., Krsiak, M., Blends of Polyvinylalcohol with Collagen Hydrolysate Thermal Degradation and Processing Properties, *Macromolecular Symposia*, 170, 41, **2001**.
- [67] Zhao, W.W., Yamamoto, Y., Tagawa, S., Radiation effects on the thermal degradation of poly(vinyl chloride) and poly(vinyl alcohol), *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 36, p. 3089, **1998**.
- [68] Peng, Z., Kong, L.X., A Thermal Degradation Mechanism of Polyvinyl Alcohol/Silica Nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 92, p. 1061-1071, **2007**.
- [69] Nielsen, L.E., *Mechanical Properties and Composites*, Secend ed., Merceel Dekker, New York, p. 401, **1994**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Reza ESGANDARZADEH
Doğum Yeri: Miyaneh (İran)
Medeni Hali: Bekar
E-posta: eskandarzade_reza@yahoo.com
Adresi: Tınaztepe Sok.- No:10/9- Tınaztepe Mah.- Çankaya- Ankara

Eğitim

Lise: Emam Khomeini Lisesi (İran), Matematik Bölümü, 1999
Lisans: Ardabil Azad Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 2005
Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 2013

Yabancı Dil

İngilizce

Farsça