İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİÜRETAN-KİL NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Tuna ÇALIŞ

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı: Prof.Dr. F. Seniha GÜNER

HAZİRAN 2007

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİÜRETAN-KİL NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Tuna ÇALIŞ
(506021028)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 13 Haziran 2007

Tez Danışmanı :	**Prof.Dr.F.Seniha GÜNER**
Diğer Jüri Üyeleri	**Prof.Dr. Oya ATICI (İ.T.Ü.)**
	Doç.Dr.Reha Yavuz (İ.T.Ü.)

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Bu çalışmada fikirleri, önerileri, güveni, bilgi ve deneyimiyle bana destek ve rehber olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. F.Seniha Güner başta olmak üzere, çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteğini hep üzerimde hissettiğim M.Özgür Seydibeyoğlun'a, çalışmamda verdiği fikirler için Başar Yıldız'a, desteklerinden dolayı Işık Yavuz ve sevgili arkadaşım Burcu Mutlu'ya teşekkür ederim.

Ayrıca hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen ve her an yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2007 **Tuna ÇALIŞ**

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR iv
TABLO LİSTESİ v
ŞEKİL LİSTESİ vi
SEMBOL LİSTESİ viii
ÖZET iix
SUMMARY x

1. GİRİŞ 1

2. TEORİ 3
2.1 Poliüretan 3
2.1.1 Poliüretan sentezinde kullanılan ana bileşenler 4
2.1.1.1 İzosiyanatlar 4
2.1.1.2 Polioller 6
2.1.1.3 Zincir uzatıcılar 6
2.1.2 Poliüretan üretimi 7
2.1.3 Poliüretanda yapı-özellik ilişkisi 9
2.2 Polimer-kil Nanokompozit 10

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 15
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler 15
3.2 Hammaddelerin Hazırlanması 18
3.3 Poliüretan-kil Nanokompozit Sentezi 18
3.3.1 Poliüretan sentezi 21
3.4 Karakterizasyon Yöntemleri 21

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 23
4.1 Kompozitlerin Yapısal Karekterizasyonu 23
4.1.1 X-Işınları analizi 23
4.1.2 FT-IR analizi 26
4.1.3 TEM analizi 31
4.2 Kompozitlerin Fiziksel Özellikleri 33
4.2.1 Parlaklık analizi 33
4.3 Kompozitlerin Mekanik ve Viskoelastik Özellikleri 34
4.3.1 Çekme-Kopma testi 34
4.4 Kompozitlerin Hidrofil/Hidrofob ve Şişme Özellikleri 35
4.4.1 Temas açısı ölçümü 35
4.4.2 Su ile şişme (Swelling) analizi 35
4.5 Kompozitlerin Hidrofil/Hidrofob ve Şişme Özellikleri 36
4.5.1 Termo gravimetrik analiz (TGA) 36

5. VARGILAR VE DEĞERLENDİRME 39

6. ÖNERİLER 41

KAYNAKLAR 42

ÖZGEÇMİŞ 47

KISALTMALAR

MDI	: Difenilmetilen diizosiyanat
TDI	: Toluendiizosiyanat
PU	: Poliüretan
THF	: Tetrahidrofuran
FT-IR	: Fourier transform- infrared spektroskopisi
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
TGA	: Termogravimetrik analiz
DMA	: Dinamik mekanik analiz
TEM	: Transmisyon elektron mikroskopisi
1,4 BDO	: 1,4 Bütandiol
DMF	: Dimetilformamid
PTMEG	: Politetrametilen eter glikol
PUR	: Poliüretan

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1	:Ticari olarak kullanılan izosiyanatlar …….....	5
Tablo 2.2	:En çok kullanılan polieter poliol çeşitleri ……..….	6
Tablo 2.3	:Hektorit kilinin kimyasal bileşimi ……...	14
Tablo 3.1	:PTMEG'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	15
Tablo 3.2	:Difenilmetan-4,4'-diizosiyanat'ın kimyasal özellikleri……...	15
Tablo 3.3	:1,4 Bütandiolün kimyasal özellikleri……	16
Tablo 3.4	:Dimetil formamidin kimyasal özellikleri…….	16
Tablo 3.5	:Hektorit kilinin kimyasal analizi……..	17
Tablo 3.6	:Prepolimer aşamasında kil eklenmesi ile hazırlanan kompozitlerin kodları……...	20
Tablo 3.7	:Zincir uzatıcı sonrasında kil eklenmesi ile hazırlanan kompozitlerin kodları……...	20
Tablo 4.1	:Prepolimer aşamasında kil eklenmesiyle hazırlanan kompozitlerin sıcaklık ile bozulma değerleri.....	37
Tablo 4.2	:Zincir uzatıcı sonrası kil eklenmesiyle hazırlanan kompozitlerin sıcaklık ile bozulma değerleri.....	38

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 **:** Prepolimer yöntemi ile poliüretan sentezi…….. 8
Şekil 2.2 **:** Segmentlenmiş poliüretanın ideal yapısi..... 10
Şekil 2.3 **:** Polimer-kil nanokompozit yapıları…….. 12
Şekil 2.4 : Yapraklanmış ve intercalated yapılarının X-ışını kırınım desenleri.... 13
Şekil 3.1 **:** PTMEG kimyasal yapısı…….. 15
Şekil 3.2 : MDI kimyasal yapısı…… 15
Şekil 3.3 **:** 1,4 Bütandiol (1,4 BDO) kimyasal yapısı…… 16
Şekil 3.4 **:** Dimetil formamid (DMF) kimyasal yapısı……..... 16
Şekil 3.5 **:** Diskli değirmenle öğütme işleminden sonra tanecik büyüklüğü dağılımı ……..……. 17
Şekil 3.6 **:** Hektorit X-ışınları kırınım deseni…… 17
Şekil 3.7 **:** Hektorit-DMF karışımının X-ışınları kırınım deseni……... 17
Şekil 3.8 : Diskli değirmenin şematik gösterimi.....…… 18
Şekil 3.9 **:** Kilin reaksiyon ortamına PTMEG ile aynı zamanda eklenerek nanokompozit sentezlenmesi..... 19
Şekil 3.10 **:** Kilin prepolimer (zincir uzatıcıdan önce) aşamasında eklenerek nanokompozit sentezlenmesi ……..……. 19
Şekil 3.11 **:** Kilin zincir uzatıcıdan sonra eklenerek nanokompozit sentezlenmesi
: Poliüretan sentezinin şematik gösterimi…….. 20
Şekil 3.12 : Poliüretan sentezinin şematik gösterimi…….. 21
Şekil 4.1 **:** Hektorit kilinin X-ışınları kırınım deseni…… 23
Şekil 4.2 **:** Saf poliüretanın X-ışınları kırınım deseni…… 24
Şekil 4.3 **:** Ağırlıkça % 3 kilin, poliol ile aynı anda reaksiyon ortamına eklenmesi ile elde edilen kompozitin X-ışınlarıı kırınım deseni…….. 24
Şekil 4.4 **:** Prepolimer aşamasında kil eklenmesiyle hazırlanan kompozitlerin X-ışınları kırınım esenleri…… 25
Şekil 4.5 **:** Zincir uzatıcıdan sonra kil eklenmesiyle hazırlanan kompozitlerin X-ışınları kırınım desenleri…….. 25
Şekil 4.6 **:** Hektoritin FT-IR spektrumu……..……..…… 26
Şekil 4.7 **:** PUH-1'in FT-IR spektrumu eklenmesi ile elde edilen kompozitin X-ışınlarıı kırınım deseni…...…….…….. 27
Şekil 4.8 **:** PUH1-1'in FT-IR spektrumu……..….. 27
Şekil 4.9 **:** PUH3-1'in FT-IR spektrumu……... 27
Şekil 4.10 **:** PUH5-1'in FT-IR spektrumu……... 28
Şekil 4.11 **:** PUH7-1'in FT-IR spektrumu……..……. 28
Şekil 4.12 **:** PUH10-1'in FT-IR spektrumu……. 28
Şekil 4.13 **:** PUH-2'in FT-IR spektrumu……. 29
Şekil 4.14 **:** PUH1-2'in FT-IR spektrumu……... 29
Şekil 4.15 **:** PUH3-2'in FT-IR spektrumu……... 30
Şekil 4.16 **:** PUH5-2'in FT-IR spektrumu…… 30
Şekil 4.17 **:** PUH7-2'in FT-IR spektrumu……... 31

Şekil 4.18 : PUH10-2'in FT-IR spektrumu……. 31
Şekil 4.19 : PUH5-1 TEM görüntüsü……... 32
Şekil 4.20 : PUH10-1 TEM görüntüsü……. 32
Şekil 4.21 : PUH7-2 TEM görüntüsü……... 33
Şekil 4.22 : Prepolimer aşamasında ve zincir uzatıcıdan sonra kil eklenmesi ile parlaklık değişim grafiği……... 33
Şekil 4.23 : Prepolimer aşamasında ve zincir uzatıcıdan sonra kil eklenerek hazırlanan poliüretan-kil nanokompozitlerin çekme - kopma grafikleri……... 34
Şekil 4.24 : Saf poliüretan temas açısı (85 ^{o})…….. 35
Şekil 4.25 : Ağırlıkça %10 kil içeren poliüretan-kil nanokompozit temas açısı (81^{o})…….. 35
Şekil 4.26 : Prepolimer aşamasında ve zincir uzatıcıdan sonra sonra kil eklenerek hazırlanan poliüretan-kil nanokompozitlerin su ile şişme değerleri… 36
Şekil 4.27 : Prepolimer aşamasında kil eklenmesiyle hazırlanan kompozitlerin TGA termogramları..... 37
Şekil 4.28 : Zincir uzatıcıdan sonra kil eklenmesiyle hazırlanan kompozitlerin TGA termogramları..... 37

SEMBOL LİSTESİ

$\mathbf{T_g}$	: Camsı geçiş sıcaklığı
$\mathbf{T_m}$	: Erime sıcaklığı
µm	: Mikrometre

POLİÜRETAN-KİL NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE KAREKTERİZASYONU

ÖZET

Nanokompozitler, bir matris içerisinde nanometre büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşan malzemelerdir. Organik-inorganik kompozitler, hem polimerlerin hem de inorganik malzemelerin özelliklerinin birleşimine sahip oldukları için son yıllarda birçok alanda ilgi uyandırmaktadırlar. Çok iyi dağılmış nanometre boyutundaki parçacıklar ile hazırlanmış klasik polimer kompozitlere göre üstün fiziksel özelliklere (termal, mekanik ve gaz bariyeri gibi) sahiptirler. Polimer nonokompozit hazırlanmasında inorganik parçacık olarak kil, SiO_2 ve TiO_2 çok sıklıkla kullanılır.

Bu çalışmada sentez sırasında farklı aşamalarda sisteme nano-kilin eklenmesiyle kompozit hazırlama teknikleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Kullanılacak olan kil Türkiye'de Bigadiç yöresinden yerli bir kaynaktan olup ülkemiz killerinin önemi ön plana çıkarılmıştır.

Laboratuvar çalışması aşağıdaki basamaklardan oluşmuştur:

1. Kilin karakterizasyonu

2. Kilin nano boyuta getirilmesi

3. Poliüretan sentezi

4. Çeşitli aşamalarda sisteme kil girilerek poliüretan-kil nanokompozit hazırlanması

5. Poliüretan-kil namokompozit özelliklerinin belirlenmesi

6. Hazırlama yöntemlerinin poliüretan-kil nanokompozit özelliklerine etkilerinin belirlenmesi

.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE-CLAY NANOCOMPOSITE

SUMMARY

Nanocomposites are materials that are created by introducing nanoparticulates into a microscopic sample material. Organic-inorganic nanocomposites have attracted a lot of interests in recent years since they usully occupy the combined properties of organic polymers and inorganic materials. They show better physical properties such as thermal, mechanical and barrier properties because of the much stronger interfacial force between the well-dispersed nanometer-sized domain than the conventional polymer/filler composite. Inorganic particles such as clay, SiO_2 and TiO_2 are widely used for preparation of polymer nanocomposites.

This study is based on polyurethane-clay nanocomposites by adding nanoclay at diffirent stage of synthesis With this study the composite preparation techniques and the interface properties have been studied extensively. The clay for this study is from Bigadic Turkish resources. The effects of Turkish clays on polymer properties and prosess conditions are intensively studied and the results of these studies will be published in the literature.

In laboratory study, the steps of the study are as follows:

1. Characterization of clay

2. Preparation of nanoclay

3. Polyurethane synthesis

4. Synthesis of polyurethane-clay nanocomposite by adding nanoclay at diffirent stage

5. Determination of polyurethane-clay nanocomposite properties

6. Determination of the effects of preparation methods on polyurethane-clay nanocomposite properties

1. GİRİŞ

1935 yılına kadar, Almanya, polivinil klorür fiberlerin icadı ile sentetik fiber teknolojisinde önde gitmekteydi. 1935 yılına yani ABD'de Carothers'ın naylonu keşfetmesine kadar, Almanya bu liderliğini sürdürdü. Bu tarihten sonra E.I.Dupont, ABD'de naylonu tanıtmaya ve pazarlamaya başladı. Almış olduğu patent ile de bu ürünün taklit edilebilmesini veya başka firmalarca üretilmesini de engelledi. Hiç bir ürün poliamid kadar yaygın ve uygulanabilir değildi, bunun üzerine Bayer, DuPont'un almış olduğu patentin koruma alanı içinde kalmayan yeni bir polimer araştırmaya başladı [1].

Prof.Dr.Otto Bayer [2], naylona rakip olacak yeni bir polimer sentezlemek istiyordu. Bu amaçla çalışma arkadaşları ile yaptığı deneyler sonucunda 1937 yılında hekzan-1,6-diizosiyanat (HDI) ile hekza-1,6-diamini (HDA) reaksiyona sokarak yeni bir polimer (poliüretan) geliştirdi. Bu buluş polimer kimyasında büyük yankılar oluşturdu. Aslında bu polimer 19. yüzyılda bulunmuş ve işe yaramaz diye düşünülüp bir kenara atılmıştı [1].

1938 Ocak ayı sonlarında, Rinke [3] ve çalışma arkadaşları, alifatik 1,8 Oktan Diizosiyanat ile 1,4 Butendiol'ü reaksiyona sokarak düşük viskoziteli ve kolaylıkla fiber oluşturabilecek poliüretanı ürettiler. Bu poliüretan kolaylıkla işlenebilmekte ve yüksek kalitede ürünler vermekteydi. Rinke ve arkadaşlarının bu çalışması 1938 yılında poliüretan üzerine alınan ilk U.S. patenti ile ödüllendirildi [1].

Poliüretan elastomerler ilk önce üç bileşenle üretilmeye başlandı;

a. Poliester ve polieter bazlı makrodioller

b. Diol veya daimin gibi düşük molekül ağırlıklı zincir uzatıcılar

c. Diizosiyanatlar

Aslında yukarıdaki bileşenlerle yapılan poliüretan için termoplastik demek pek doğru değildi, çünkü bunların erime noktaları üretan bağlarının bozulma sıcaklıklarından daha yüksekti. Fakat 1952 yılında, yeni izosiyanatların özellikle toluen diizosiyanatın (TDI) ticari olarak piyasaya sürülmesi ile poliüretan elastomerlerin ve köpüklerin

gelişiminde önemli gelişmeler sağlandı. 1958 yılında, Schollenberger (BFGoodrich) "virtually crosslinked" olarak adlandırdıkları yeni termoplastik poliüretan elastomeri tanıttılar [4]. Aynı tarihlerde, DuPont; politetrametilen oksit (PTMO), 4,4'-difenilmetilen diizosiyanat (MDI) ve etilen daimin bazlı "Licra" olarak adlandırdıkları "Spandex Fiber" cinsi bir poliüretanı üretti. 1960'ların başında BFGGoodrich Estan ticari isimli poliüretanı üretirken, Mobay Texin'i, Upjohn da Pellethan'ı Amerika'da pazarlamaya başladı. Avrupa'da ise Bayer Desmopan'ı, Elastogran'da Elastollan'ı pazarlamaya başladı.

Elastomerlere ek olarak, poliüretan; köpük (sert ve esnek), yapışkan, bağlayıcı, kaplama malzemesi ve boya olarak da üretilebilir. Poliüretan kendine has özelliklerden dolayı, otomotiv, mobilya, inşaat, elektrikli eşya, ayakkabı ve suni deri sektörü gibi bir çok alanda kullanılabilmektedir [5].

1950'li yıllarda başlayan polimerik kompozit malzemeler birçok sahada ticarileşmiş ürünler olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Öncelikle cam elyaf ile başlayan plastik güçlendirmeleri şu anda günümüzde birçok değişik güçlendirici bileşiklerle devam etmektedir. Kompozit malzemelerin, mukavemeti ve dayanımı arttıkça da metallerin yerini almaya başlamıştır.

Son 10 yıl içerisinde, polimerik kompozitlerde güçlendirici olarak mikron boyutunda partiküller yerine nano boyutta partiküllerin kullanılmasıyla polimerik kompozitlerin özellikleri daha da iyileştirilmiştir. En yaygın olarak çalışılan polimerik nano kompozitler, kil ve polimer fazlarından oluşan polimer-kil nanokompozitleridir.

Polimer-kil nanokompozitlerin konvansiyonel polimer kompozitlerine göre avantajları arasında yüksek mukavemet, artan ısıl dayanım, gaz bariyer özellikleri, alev geciktirici özellikler sayılabilir ve ayrıca nano boyutta kil katılmasıyla polimerin biyobozunma özelliğinde artış olur. Bunlara ek olarak konvansiyonel polimer kompozitlerinde olduğu gibi mukavemet artarken darbe dayanımı düşmez. Nano boyuttaki güçlendirici faz polimer içerisine çok iyi dağıldığı için oluşan nanokompozit filmlerde ışık geçirgenliğinde önemli bir değişiklik olmamaktadır. Aynı zamanda mikron boyutta oluşan güçlendirici fazın yaratmış olduğu stres konsantrasyon bölgeleri oluşmamaktadır. Ağırlıkça aynı miktarlarda katılmış olan mikro kompozitlere göre daha yüksek performans sağlamaktadır [6].

2. TEORİ

2.1 Poliüretan

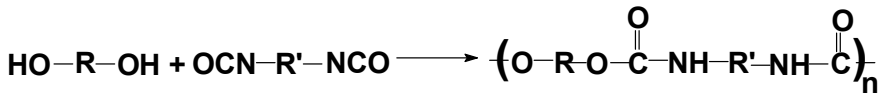
Poliüretan elastomerler, termoplastik elastomer ailesinin önemli bir üyesidir [7]. Poliüretan elastomerlerin tüketimi, poliüretan köpükten düşük olmasına rağmen, bir çok polimerin kullanılamadığı veya uygun olmadığı bazı önemli alanlarda poliüretan elastomerler kullanılmaktadır. Poliüretan elastomerlerin avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz; istenilen modülüsteki yüksek sağlamlık, aşınma ve kimyasallara karşı yüksek direnç, mükemmel mekanik ve elastik özellikler, kan ve doku uyumluluğu. Genellikle, poliüretan blok kopolimerleri, düşük camsı geçiş (T_g) veya erime sıcaklığına (T_m) sahip yumuşak (soft) segment ve camsı (T_g) veya kristal erime sıcaklığı oda sıcaklığından yüksek olan katı (rigid) segmenti içerir. Soft segment genellikle molekül ağırlığı 200-10000 g/mol arası olan poliester veya polieter diollerdir. Katı segment ise alifatik veya aromatik diizosiyanatlar ve zincir uzatıcı olarak kullanılan düşük molekül ağırlıklı diol ve diaminlerin birbirleri ile bağlanmasından oluşur. Bu yumuşak ve katı segmentlerin kombinasyonu ile $(AB)_n$ tipi blok kopolimerler oluşur. Yapıdaki, yumuşak ve katı segment oranının değişimi ile geniş bir yalpazede çeşitli özelliklerde poliüretanlar elde edilebilir. Nihai ürün, sert ve gevrek, yumuşak ve yapışkan veya bu iki durumun arasındaki bir yapıya sahip olabilir.

Poliüretan elastomerler genellikle iki fazlı mikroyapı sergilerler. Bu da yumuşak ve katı segmentlerden kaynaklanmaktadır. Katı segment camsı veya yarı kristal bölge içerisine ayrılırken, yumuşak segment olan poliol, katı segmentin içinde dağıldığı amorf veya yüksek viskoziteli yapıyı oluşturur. Sert kısım, bu iki fazlı mikroyapı içerisinde fiziksel olarak çapraz bağlı noktayı ve destek dolgusunu oluştururken, soft segment yumuşak bir matris yapı gibi davranır. Bu mikrofaz ayrışma sonucu, yüksek modülüs ve yüksek tersinir deformasyon gibi harika özellikler oluşur. Faz ayrımının derecesi, katı ve yumuşak segmentlerin ağırlıkça oranına, zincir uzatıcının tipine, soft

segmentin molekül ağırlığına, üretan zincirleri arasındaki hidrojen bağı yapısına, üretim prosesine ve reaksiyon koşullarına bağlıdır [5,7-9]. Poliüretandaki faz ayrımı davranışları, elektron mikroskobu, X-ışını difraksiyon cihazı, dinamik mekanik analiz cihazı (DMA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) gibi cihazlarla karakterize edilebilir [10-12].

2.1.1 Poliüretan sentezinde kullanılan ana bileşenler

Üretan grubu, alkol ve izosiyanat grupları arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşur. Böylece, poliüretan da iki veya daha fazla hidroksi grubu taşıyan diol veya poliol ile iki veya daha fazla izosiyanat grup taşıyan diizosiyanat veya poliizosiyanat arasındaki reaksiyon sonucu oluşur. Poliüretan reaksiyonu Denklem 2.1' de verilmiştir. En çok kullanılan izosiyanatlar Tablo 2.1'de gösterilmiştir [13].

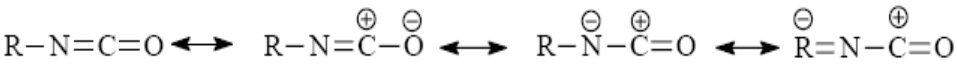


(2.1)

2.1.1.1 İzosiyanatlar

İki veya daha fazla NCO grubu içeren izosiyanatlar poliüretan oluşturmak için gerekli ana bileşenlerden bir tanesidir. Aromatik, alifatik ve sikloalifatik olmak üzere üç farklı gruba ayrılır. Bunlar içerisinde en önemli grubu, aromatikler oluşturur. Bunun sebebi, aromatik yapılı isosiyanatların diğer iki gruba göre daha aktif olmaları ve ticari olarak daha kolay bulunabilmeleridir. Alifatik izosiyanatlar genellikle, nihai üründe belirli bazı özellikler elde edilmek isteniyorsa kullanılmaktadır. Örneğin ışık haslığı yüksek poliüretanlar, genellikle alifatik izosiyanatlarla üretilir [5].

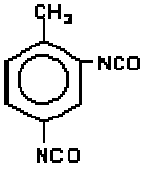
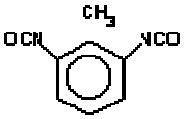
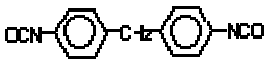
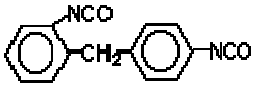
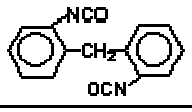
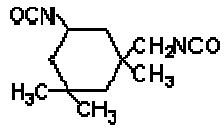
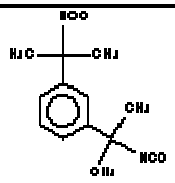
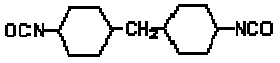
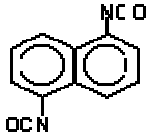
İzosiyanatların reaktifliği, azot, karbon ve oksijen içeren kümülatif çift bağ sırası içindeki C atomunun pozitif karakterinden kaynaklanmaktadır. İzosiyanat grupların yüklü yapısı birkaç şekilde gösterilebilir (Denklem 2.2);



(2.2)

Rezonans yapıdan C atomundaki pozitif yük açıkça görülmektedir. Diğer taraftan, negatif yük, oksijen atomuna, azot atomuna ve eğer R aromatik grup ise R grubuna delokolize olabilir. Bu da bize aromatik izosiyanatların alifatik izosiyanatlardan aktif olma nedenini açıklar [1,5,13].

Tablo 2.1 : Ticari Olarak Kullanılan İzosiyanatlar

Genel ismi	Formülü	Yapısı	Molekül Ağırlığı	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (g/l)
Toluen 2,4-diizosiyanat (TDI)	$C_9H_6O_2N_2$		174,2	21,8	121 (10 mm Hg)	1,061 (20°C)
Toluen 2,6-diizosiyanat (TDI)	$C_9H_6O_2N_2$		174,2	18,2	120 (10 mm Hg)	1,2271 (20°C)
65:35 karışım; toluen 2,4 and 2,6-diizosiyanat (TDI-65/35)	$C_9H_6O_2N_2$		174,2	5,0	121 (10 mm Hg)	1,222 (20°C)
4,4'-difenil metan diizosiyanat (MDI)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$		250,3	39,5	208 (10 mm Hg)	1,183 (50°C)
2,4'- difenil metan diizosiyanat (MDI)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$		250,3	34,5	154 (1,3 mm Hg)	1,192 (40°C)
2,2'- difenil metan diizosiyanat (MDI)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$		250,3	46,5	145 (1,3 mm Hg)	1,188 (50°C)
hekzametilen diizosiyanat (HDI)	$C_8H_{12}O_2N_2$	$OCN-(CH_2)_6-NCO$	168,2	-67	127 (10 mm Hg)	1,047 (20°C)
İsoforon diizosiyanat (IPDI)	$C_{12}H_{18}O_2N_2$		222,3	-60	158 (10 mm Hg)	1,061 (20°C)
m-tetra metilksilen diizosiyanat (m-TMXDI)	$C_{14}H_{16}N_2O_2$		244,3	-	150 (50 mm Hg)	1,05 (20°C)
Disiklohekzilmetan 4,4'-diizosiyanat (HMDI)	$C_{15}H_{22}O_2N_2$		262,3	19-23	179 (10 mm Hg)	-
Trifenilmetan-4,4',4"-triizosiyanat	$C_{22}H_{13}O_3N_3$		367,4	91	-	-
Naftalen 1,5-diizosiyanat (NDI)	$C_{12}H_6O_2N_2$		210,2	127	183 (10 mm Hg)	1,450 (20°C)
p-fenilen diizosiyanat (PPDI)	$C_8H_4O_2N_2$		160,1	96	111 (12 mm Hg)	1,441 (20°C)

2.1.1.2 Polioller

Poliüretan üretiminde kullanılan diğer bir hammadde de polioldür. Polioller yapısında en az iki ve daha fazla hidroksil grubu taşıyan bileşiklerdir. Poliol olarak en fazla polieter ve poliester temellileri kullanılmaktadır. Poliüretan üretiminde kullanılan poliollerin moleküler ağırlıkları 200-10.000 g/mol arasında değişmektedir.

Polieter bazlı poliollerle yüksek kaliteli poliüretan köpükler ve elastomerler üretilir. En önemli polieter polioller; 1,4-polibütandiol (polyBD), politetrametilen eter glikol (PTMEG), propilen oksit glikol (PPO) ve polibütilen oksit glikoldür. Bu bileşiklerin yapıları Tablo 2.2'de gösterilmiştir [14,15].

Tablo 2.2: En Çok Kullanılan Polieter Poliol Çeşitleri

Poliol	Kısaltması	Kimyasal Yapısı
Polietilen Glikol	PEG	$HO\left(CH_2CH_2O\right)_n H$
Polipropilen Glikol	PPG	$HO\left(CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}H_2O\right)_n H$
Politetrametilen Glikol	PTMEG	$HO\left(CH_2CH_2CH_2CH_2O\right)_n H$

2.1.1.3 Zincir uzatıcılar

Poliüretan sentezinde poliol ve izosiyanatların yanında düşük molekül ağırlıklı diol ve diaminler zincir uzatıcı olarak önemli bir role sahiptirler. Zincir uzatıcı kullanılmayarak yapılan poliüretan, genellikle çok düşük fiziksel özelliklere sahip olur ve sıklıkla mikrofaz ayırımı gözlenmez. Senteze zincir uzatıcının katılması ile sert segment uzunluğu artar, bu da sert segment ayrımına izin verir. Bunun sonucunda modulus ve sert segment geçiş sıcaklığı'nın artması ile mükemmel mekanik özelliklerin oluşması sağlanır. Poliol ve zincir uzatıcı arasındaki oran değiştirilerek, poliüretanın formu sert ve gevrek bir hal veya yumuşak bir elastomer haline sokulabilir.

Poliüretan zincir uzatıcılar iki sınıfa ayrılabilir ;

- Aromatik diol veya diamin
- Alifatik diol veya diamin

Genellikle alifatik diol veya diaminler ile elde edilen poliüretan, aromatik zincir uzatıcılarla elde edilenlerden daha yumuşaktır. Diamin zincir uzatıcılar, diol zincir

uzatıcılardan daha aktif olup, diaminlerle üretilen polimerler eşdeğer diol zincir uzatıcılarla hazırlanmış polimerlerden daha üstün özelliklere sahip olmaktadırlar. Bunun sebebi de, sert segment'in (üre zinciri) hidrojen bağı yoğunluğunun daha fazla olmasıdır ki bu da yüksek T_g ve yüksek termal dayanımı sağlar. Ancak, aynı sebepten dolayı, diamin zincir uzatıcılarla yapılmış poliüretanlar yaygın olarak kullanılan çözücüler içinde daha az çözünürler. Bu da eritme proseslerini zorlaştırır. Ayrıca, elektron delokalizasyonundan dolayı, aromatik zincir uzatıcıların alifatikliği alifatiklerden daha düşüktür [5,13,15].

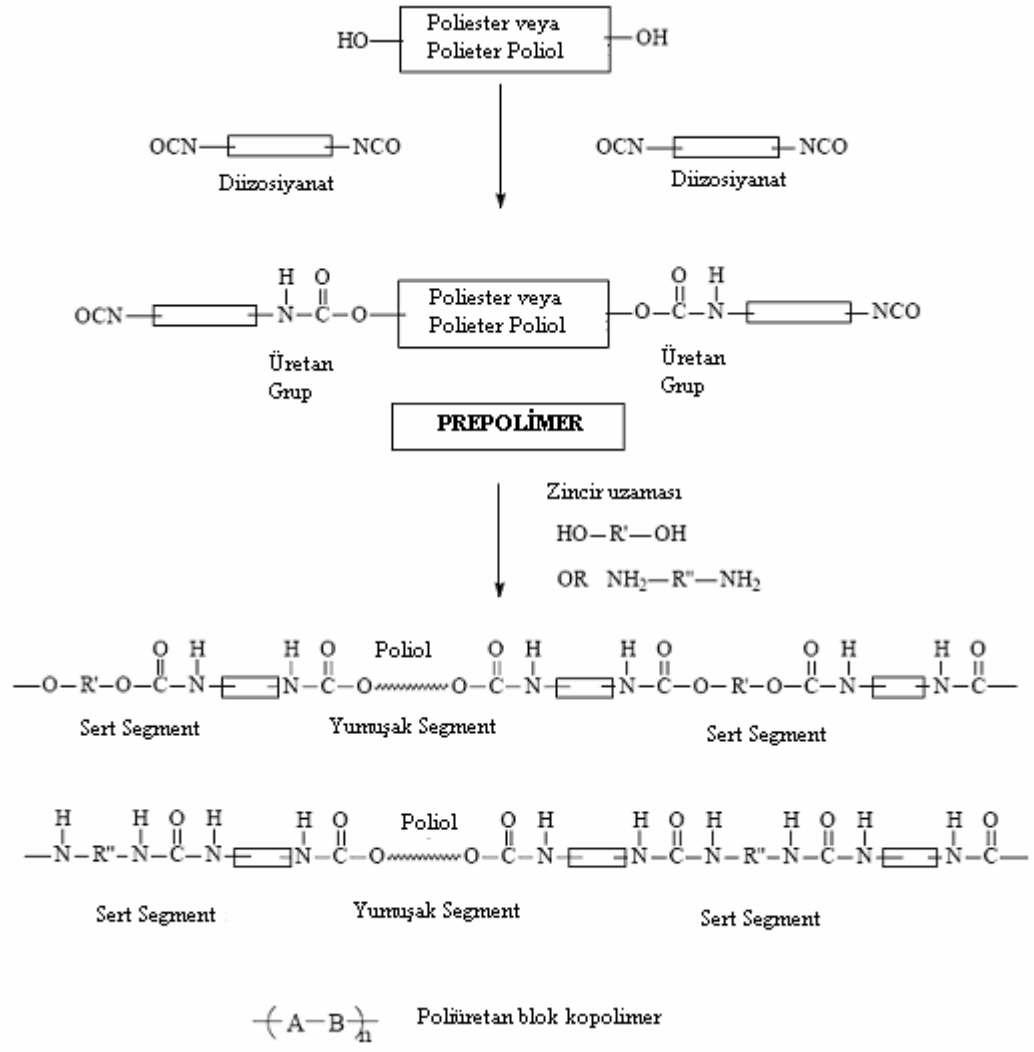
2.1.2 Poliüretan üretimi

Poliüretan elastomer üretimi, reaksiyon ortamına (yığın, çözelti veya su gibi) ve reaktanların eklenme sırasına göre farklılıklar gösterebilir. Bazı durumlarda katalizörler, katılım reaksiyonunu arttırmak için eklenebilir [5,14].

Çözücü içermemesi ve dolayısıyla çevre dostu olması nedeniyle, poliüretan üretiminde, ister tek adımlı ister iki adımlı olsun, yığın polimerizasyonu, endüstride kullanılan temel proseslerden biridir. Bunun yanında, çözelti polimerizasyonu laboratuvarlarda ve sanayide de poliüretan sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır. Beklenildiği üzere, farklı sentez yöntemleri, reaksiyon hızında ve veriminde etkili rol oynamaktadır. Örneğin; bazı poliüretan yığın sentez tiplerinde, reaktanların uyumsuzluğu heterojen bir sistem oluşturacak şekilde polimerizasyonu azaltmaktadır. O nedenle, sonuç ürünün bileşimi, bir fazdan diğer faza geçen reaktanların difüzyon hızıları ve farklı fonksiyonel gruplar arasındaki reaksiyon hızı ile kontrol edilir [1,9,16,17]. Çözelti polimerizasyonunda heterojen sistem oluşum problemini engellemek için, birbiri ile uyumlu olmayan reaktanlar seçilen uygun bir çözelti içerisinde çözülür ve daha sonra birbirleri ile karıştırılıp tek bir faz elde edilir. Poliüretan sentezinde yaygın olarak kullanılan çözücüler N,N'-dimetilasetamid (DMAc) ve dimetilformamid (DMF)'dir.

Çözelti polimerizasyonuda tek veya iki adımlı olabilir. Tek adımlı sentezde reaksiyon, poliol, diizosiyanat ve zincir uzatıcının eş zamanlı olarak çözücü içerisinde reaksiyona sokulması ve karışım sıcaklığının 80 ^{0}C'nin üzerinde tutulmasıyla yürütülür. Bazı durumlarda, reaksiyonu hızlandırmak için katalizör kullanılır.

Poliüretan sentezinde kullanılan en yaygın yol, iki adım prosesi yani prepolimer yöntemidir. Bu yöntem Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmektedir. Bu yöntemde ilk adımda, poliol ve aşırı diizosiyanat reaksiyona sokularak prepolimer elde edilir. Oluşan prepolimer normal olarak viskoz veya düşük erime noktalı bir katıdır. İkinci adım da ise, bu prepolimeri zincir uzatıcılarla reaksiyona sokup yüksek molekül ağırlıklı poliüretan üretilmesidir. Bu adım genellikle zincir uzaması veya "chain-extension" olarak bilinir [1,8].



Şekil 2.1: Prepolimer Yöntemi ile Poliüretan Sentezi

İki adımlı yöntemle yapılan poliüretan, tek adım yöntemiyle elde edilen poliüretana göre daha düzenlidir. Çünkü bu yöntem poliolü diizosiyanat ile kaplar ve oluşan prepolimerleride zincir uzatıcılar ile birbirine bağlar. Böylece polimer zinciri tek adım yönteminde gözlenen rasgele dizilişe göre sert-yumuşak-sert sıralamasında

daha düzenli olur. Bu yapısal düzen, poliüretana daha iyi mekanik özellikler sağlar. Çünkü sert segmentler daha kolay toplanabilir veya kristalize olabilir. Bu da fiziksel çaprazbağ noktalarını oluşturur [1,18].

2.1.3 Poliüretanda yapı-özellik ilişkisi

Çok fazlı bir sistemde, morfoloji polimerin sonuç özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Morfolojinin kontrollü değişimi ile bir malzemeden istenilen özellikler elde edilebilir. Bu nedenle, morfoloji hakkında edinilenecek bilgi, yapı-özellik ilişkisini anlayabilmenin temel gerekliliklerindendir. Ne yazık ki, segmentlenmiş poliüretanın morfolojisi, iki fazlı yapısından dolayı çok karmaşıktır [19].

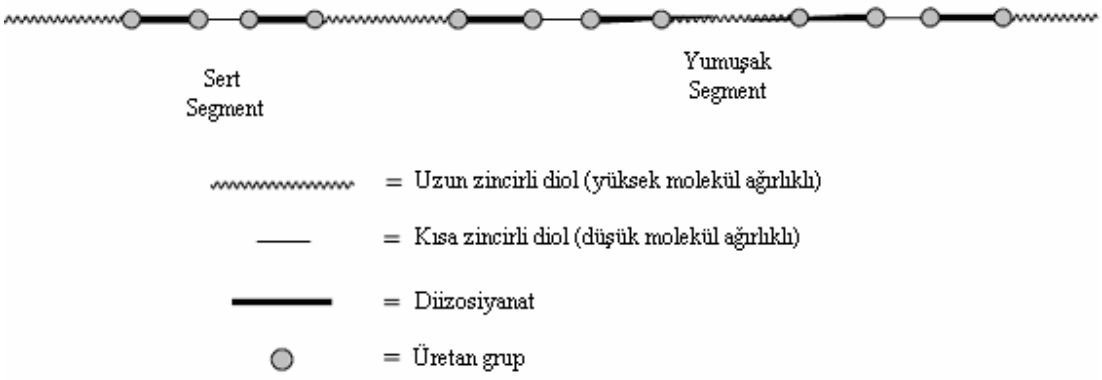
Segmentlenmiş poliüretanların morfolojisi, boyutlarına göre üç farklı yapısal düzeyde incelenebilir [20,21].

a) En küçük yapısal düzey; kristal yapı, blok sırası ve sıra dağılımı gibi moleküler yapıdır. Bu da NMR ve IR spektroskopisi ile incelenir.

b) Yapının ikinci düzeyi 50-1000 Å boyuta sahip domain yapısıdır. Bu yapı düzeyi elektron mikroskobu veya küçük ölçekli bir X-ışınları kırınım cihazı ile yapılır.

c) Morfolojinin üçüncü seviyesi, "spherulitic" dokudur. Bu tip morfoloji, küçük açılı ışık scattering elektron mikroskobu ve polarize ışık mikroskobu ile incenenir.

Segmentlenmiş poliüretan için ideal yapı Şekil 2.2'de gösterilmektedir, bu mükemmel bir ard arda blok kopolimeridir. Tabiki gerçek uygulamalarda, segmentlerin yapıları bazı istatiksel dağılımlara göre yerleştiği için bu kadar mükemmel yapılar oluşmamaktadır. [5,23]



Şekil 2.2: Segmentlenmiş Poliüretanın İdeal Yapısı

Yapı-özellik ilişkisi hakkında birçok önemli çalışma yapılmıştır. Yapı değişimlerinden kaynaklanan özellik farklılıkları, poliol etkisi, zincir uzatıcı etkisi ve diizosiyanat etkisi olarak sınıflandırılabilir [24-39].

2.2 Polimer-kil Nanokompozit

Kompozit malzeme tanımı, temel olarak iki veya daha fazla malzemenin bir arada kullanılmasıyla oluşturulan ve meydana geldiği malzemelerden farklı özelliklere sahip yeni tür malzemeleri belirtmek için kullanılmaktadır. İki veya daha fazla malzemenin, iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da yeni bir özellik kazandırmak için, mikro, makro veya nano seviyede heterojen karışımla oluşan malzemeye birleşik veya kompozit malzeme denir. Eğer kullanılan takviye malzemesi nano boyutlarda ise oluşan kompozit nanokompozit olarak adlandırılır.

Kompozit yapı oluşumuyla geliştirilmesi istenen özelliklerin bazıları aşağıda sıralanmıştır [40-42];

- yorulma dayanımı,
- aşınma dayanımı,
- korozyon dayanımı,
- kopma mukavemeti,
- yüksek sıcaklık özellikleri,
- elektrik iletkenliği,
- ısıl iletkenlik,

- akustik iletkenlik,
- ağırlık,
- rijitlik,
- estetik görünüm
- maliyet

Kompozitler, polimer içerisinde dağılan fazın boyutuna göre üç farklı gruba ayrılabilir. Eş boyutlu silindirik silika nanopartikülleri ile hazırlanan nanokompozitler, her üç boyutunda nano seviyede kaldığı nanokompozitlerdir. Polimer içerisine dağılmış partikülün iki boyutu nanao seviyede üçüncü boyutu daha büyük ise bu tip kompozitler nanofiberler olarak adlandırılır. Karbon nanotüpler ve selüloz iğneciklerle hazırlanan kompozitler bu gruba dahildir. Üçüncü grup ise sadece bir boyutun nano seviyede kaldığı nanokompozitlerdir. Genellikle kristal yapıya sahip partiküllerle hazırlanan kompozitler bu gruptadır.

Genel olarak, makroskopik boyuttaki destek malzemeleri, kompozit üzerinde bir takım zayıflıkların oluşmasına neden olabilmektedir. Bu zayıflıklarda tanecik boyutunun düşmesiyle azalmaktadır. Bu nedenle nano boyuttaki malzemelerin polimer ağı içine oluşan kompozit malzeme daha iyi mekanik özelliklere sahip olmaktadır.

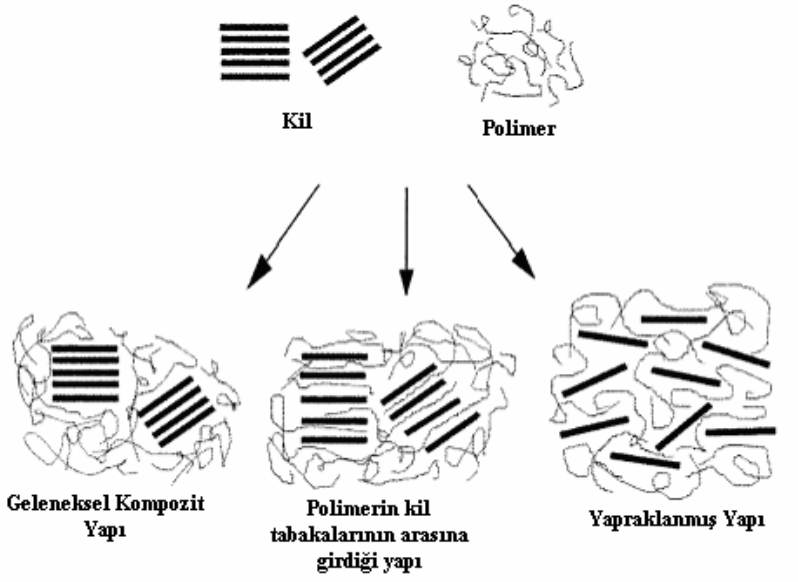
Nanokompozitlerin en önemli özelliği, üzerlerine uygulanan yükü çok iyi bir şekilde taşıyabilmeleri ve oluşabilecek deformasyonları engelleyebilmeleridir. Poilmer ağı ve destek malzeme arasındaki geniş yüzey alanı sayesinde, gerilimi tüm ağ içinde çok iyi transfer edebilirler bunun yanında kopma ve sertlik özelliklerini normal polimerlere göre çok daha iyidir. Nanotüpler, selüloz iğnecikler ve killerle hazırlanan nanokompozitler, bu tip mekanik davranışlar göstermektedirler.

Killerle hazırlanan polimer-kil nanokompozitlerin yüksek mekanik özellikler sergilemesinin sebebi yüksek oranda çok iyi dağılmış nanopartikül içermesi ve polimer ağı ve destek malzemesi arasındaki geniş yüzey alanından kaynaklanmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda, polimer-kil nanokompozit malzeme hazırlandığında polimer modülüsünün ve kopma dayanımının önemli ölçüde arttığı görülmüştür.

Düşük gaz ve sıvı geçirgenliği nanokompozitleri membran malzeme üretimi içinde çekici kılmaktadır. Kompozit malzemedeki gaz ve sıvı geçirgenliğinin önemli derecede değişmesinin sebebi yüksek orandaki destek malzemesinin polimer matris içine eklenmesi ve bu malzemenin geçiş yollarını kapamasından kaynaklanmaktadır.

Nanokompozitler aynı zamanda, daha iyi ısıl ve yanma özelliklerine sahiptir. Isıl özelliklerin artmasının sebebi, kompozite eklenen destek malzemesinin polimere bariyer özelliği katması ve böylece oksijenin kompozit içine giremeyip, polimer yapıyı oksidasyona uğratamamasından kaynaklanmaktadır. Yanma geciktirme özelliği ise tabakalı silikatın, alevle teması sonucunda patlayıp dağılması ve bu dağılma sonucunda oluşan küllerin uniform bir yapı sergileyerek uçucu malzemelerin kompoziti terk edip gitmesini engellemesinden kaynaklanmaktadır.

Nanokompozitler, destek malzemesinin polimer içerisinde dağılmasına göre iki farklı grupta tanımlanırlar. Polimer zincirlerinin kil tabakalarının arasına girmesiyle oluşan yapıya, polimerin kil tabakarının arasına girdiği veya "intercalated" yapı olarak adlandırılır. Eğer polimer, kil tabakaları arasına girdikten sonra kil tabakalarını birbirinden uzaklaştırıp, polimer matris içinde dağılmasına sebep oluyor ise bu yapıya yapraklanmış veya "exfoliated" yapı denir. Eğer , kil polimer içinde "intercalated" veya yapraklanmış yapı oluşturmadan karıştırılmışsa bu da geleneksel kompozit yapı olarak adlandırılır. Bu üç yapıda Şekil 2.3'de gösterilmiştir.

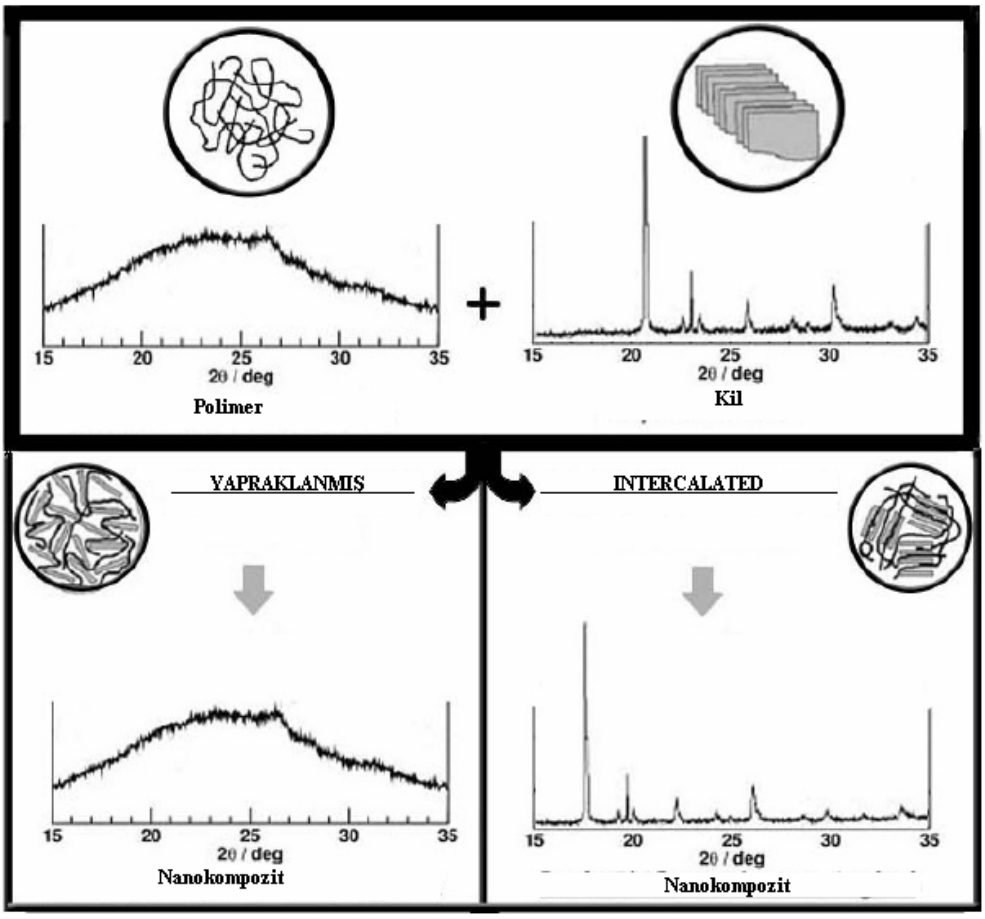


Şekil 2.3: Polimer-kil Nanokompozit Yapıları

Yapraklanmış polimer nano kompozitler, saf polimerlere göre çok daha üstün özellikler göstermektedirler. Toyota bu metodu kullanarak kili polimer matrisinde dağıtan ilk kuruluş olmuştur. Fukusima organik olarak modifiye edilmiş kilin polimer matrisinde dağıldığını kanıtlamıştır. Bu araştırma sonunda malzemenin mekanik, bariyer, ısıl ve yanma geciktirme özelliklerinin arttığı saptanmıştır [43].

Yapraklanmış yapı ile malzemenin; gaz bariyer özelliği, kimyasal dayanımı, çözücü dayanımı ve yanma dayanımı arttırılır.

Polimer-kil nanokompozitin karakterizasyonu geleneksel olarak X ışını kırınımı kullanılarak yapılır [41,43,44]. Şekil 2.4'de yapraklanmış ve polimerin kil tabakalarının arasına girdiği yapıların X-ışınımları kırınım desenleri gösterilmektedir.



Şekil 2.4: Yapraklanmış ve İntercalated Yapılarının X-ışını Kırınım Desenleri

Çalışmamızda kullandığımız Hektorit kili literatürde elde edildiği kaynaktaki minerallerin bileşimine göre bir çok farklı formülde bulunabilir. Literatürde en çok rastlanan formüller; $Na_{0.3}(Mg; Li)_3 Si_4O_{10}(OH)_2$, $Na_{0.4}Mg_{2.7}Li_{0.3}Si_4O_{10}(OH)_2$

şeklindedir. Bu nedenle Hektorit için genel bir formül yazmaktan çok, kil kayacının analizi sonucunda içerisinde hangi oranlarda ilgili bileşikleri içerdiğini söylemek daha doğru olur [45].

Tablo 2.3: Hektorit Kilinin Kimyasal Bileşimi [45,46]

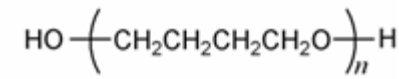
Bileşen	**% (ağırlıkça)**
SiO_2	53.68
Al_2O_3	0.60
MgO	25.34
CaO	0.52
Li_2O	1.12
Na_2O	3.00
K_2O	0.07
Cl	0.31
H_2O	15.36

Polimer kompozitler üzerine yapılan araştırmalar sonucu, özellikle nano boyuttaki malzemelerin polimer yapısına girmesiyle, polimerin mekanik özelliklerinin önemli derecede arttığı gözlenmiş ve bu tip malzemelerin kullanılmasıyla otomotiv, yat, uçak gibi ulaşım araçlarında kullanılan polimerik aksamların daha da güçlendirilebileceği saptanmıştır. Nanokompozitlerin kullanılan nano boyuttaki güçlendirici faza göre daha farklı avantajları da vardır. En büyük avantajları plastik malzemelerin ısıl dayanımını ve alev geciktiricilik özelliğini arttırmalarıdır. Aynı zamanda katıldığı plastik malzemelerin UV dayanımını da arttırırlar. Lastik ve ambalaj uygulamalarında gaz geçirgenliği çok önemli olan parametrelerdir. Bu tür malzemeler nanokompozit olarak hazırlanmaları durumunda gaz geçirgenliklerinde bariyer etkisi artarak gaz geçişi kısıtlanır. Kullanılan nano boyuttaki malzemenin özelliklerine bağlı olarak yalıtkan bazı plastik malzemeleri iletken hale getirebilmektedir. Bu da plastik malzemelerin sensor ve benzeri elektrokimyasal uygulamalarda kullanmaya elverişli hale getirerek plastik malzemelerin kullanım sahalarını çok daha fazla genişletmektedir [46].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Poliüretan sentezinde kullanılan poliol, Invista firmasından temin edilmiş Terethane 2000 ticari isimli Politetrametileneter glikol (PTMEG) poliolu olup kimyasal formülü Şekil 3.1'de, bazı özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

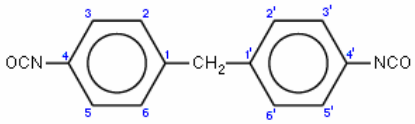


Şekil 3.1: PTMEG Kimyasal Yapısı

Tablo 3.1: PTMEG'in Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı, g/mol	2000
Renk (APHA), Hazen	5
Su, ppm	90
Hidroksil değeri	55.9

Çalışmada kullanılan diizosiyanat bileşiği, Bayer firmasından temin edilen Desmodur 44 MC ticari isimli, difenilmetan-4,4'-diizosiyanat (MDI) olup, kimyasal formülü Şekil 3.2'de, bazı özellikleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

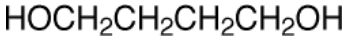


Şekil 3.2: MDI Kimyasal Yapısı

Tablo 3.2: Difenilmetan-4,4'-diizosiyanat'ın kimyasal özellikleri

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı, g/mol	250
2,4' isomer miktarı, %wt	1.8 max
NCO içeriği, wt %	33.6

Çalışmada kullanılan zincir uzatıcı, ISP (International Specialty Products, Inc) firmasından temin edilen 1,4 bütandiol (1,4-BDO) olup, kimyasal formülü Şekil 3.3.'de, bazı özellikleri Tablo 3.3'de verilmiştir.

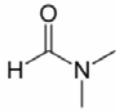


Şekil 3.3: 1,4 Bütandiol (1,4 BDO) Kimyasal Yapısı

Tablo 3.3: 1,4 Bütandiolün Kimyasal Özellikleri

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı, g/mol	90.12
% Nem (Karl Ficher),ppm	0.04 max
Kaynama noktası, ^{o}C	228

Çalışmada kullanılan solvent, Ak-Kim firmasından temin edilen dimetil formamid (DMF) olup, kimyasal formülü Şekil 3.4'de, bazı özellikleri Tablo 3.4'de verilmiştir.



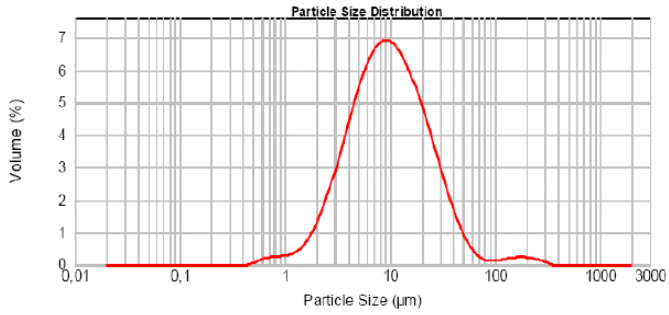
Şekil 3.4: Dimetil Formamid (DMF) Kimyasal Yapısı

Tablo 3.4: Dimetil Formamidin Kimyasal Özellikleri

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı, g/mol	73.09
% Nem (Karl Ficher)	190 max
Kaynama noktası, ^{o}C	153

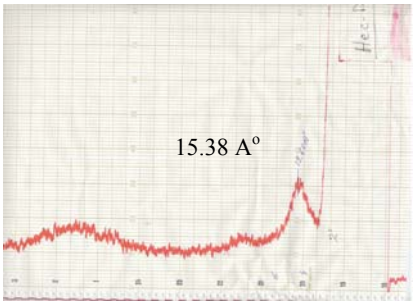
Çalışmada kullanılan Hektorit kili Balıkesir-Bigadiç yöresinden temin edilmiştir.

Küçük kayalar şeklinde temin ettiğimiz hektorit, ilk önce laboratuarda el havanında dövülerek kum haline getirilmiş daha sonrasında da diskli mil değirmeninde öğütülmüştür. Bu öğütme işlemi sonrasında, kilin tanecik boyutu Şekil 3.5'de de görüldüğü gibi 9.490 μm'ye kadar düşürülmüştür.

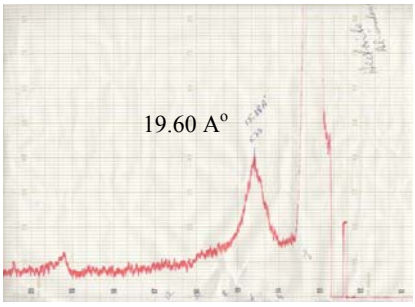


Şekil 3.5: Diskli Değirmenle Öğütme İşleminden Sonra Tanecik Büyüklüğü Dağılımı

Hektorit üzerine yapılan çalışmalardan çıkan diğer bir sonuçta, mikron boyutuna küçültülen hektorit kilinin DMF (dimetilformamid) içerisinde ultra sonic karıştırıcıda karıştırıldığında, DMF'in "organic modifier" gibi davrandığı ve kil tabakalarının arasına girerek bu tabakaları birbirinden uzaklaştırdığı ve tabakalar arası mesafenin arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 3.6 ve 3.7'de görüldüğü gibi, kil DMF içerisinde ultra sonic karıştırıcıda 30 dakika karıştırıldıktan sonra, kil tabakaları arasındaki mesafenin 15.38 A°'den 19.60 A°'e çıktığı saptanmıştır [47].



Şekil 3.6: Hektorit X-Işınları Kırınım Deseni



Şekil 3.7: Hektorit-DMF Karışımı X-Işınları Kırınım Deseni

Hektorit kilinin kimyasal analizi sonucunda, şu bileşenlerden oluştuğu saptanmıştır;

Tablo 3.5: Hektorit Kilinin Kimyasal Analizi

Bileşen	**% Miktar**
SiO_2	50,57
Al_2O_3	0,80
Fe_2O_3	0,09
TiO_2	0,02
CaO	14,49
MgO	11,70
Na_2O	0,10
K_2O	0,10
Li_2O	0,45
Yanma kaybı	21,50

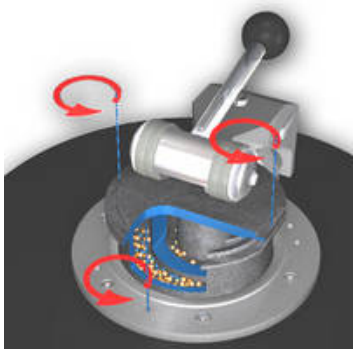
Hektorit kilinin analizinden içerisinde % 5 oranında safsızlık olarak kalsit bulunduğu gözlemlenmiştir.

3.2 Hammaddelerin Hazırlanması

MDI ve DMF içerisinde bulunan eser miktardaki su, oda sıcaklığında vakum altında 1 saat bekletilerek uzaklaştırılmıştır.

Poliol ve zincir uzatıcı içerisindeki su, 12 saat boyunca 50 ^{o}C sıcaklığında Vacucell 55 model etüvde bekletilerek uzaklaştırılmıştır.

Küçük kaya parçaları şeklindeki kil, laboratuarda el havanında ezildikten sonra, kil tanelerini daha da küçültmek için Diskli Değirmende 20 sn boyunca 1000 rpm'de öğütülmüştür. Diskli değirmenin şematik gösterimi Şekil 3.8'de görülmektedir.



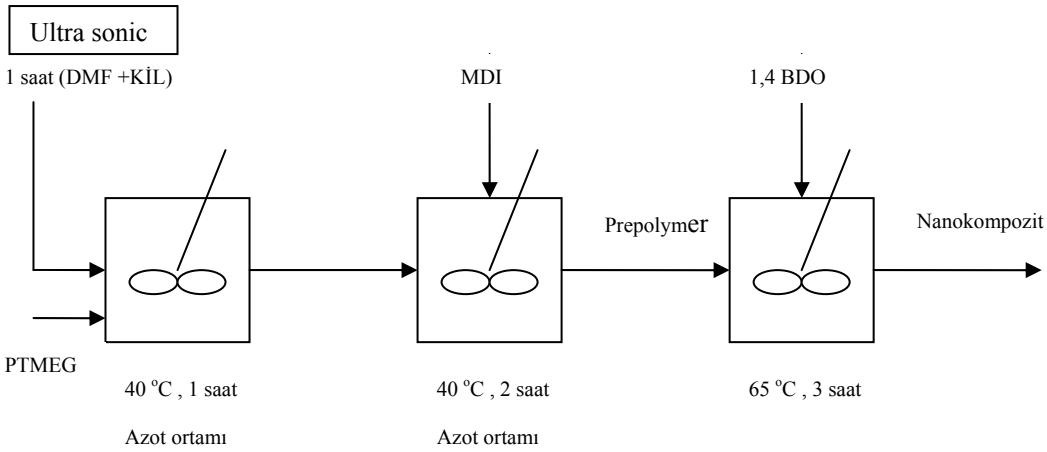
Şekil 3.8: Diskli Değirmenin Şematik Gösterimi

Öğütülmüş kildeki nemi gidermek için, kil 50 ^{o}C'de etüvde 12 saat bekletilmiştir.

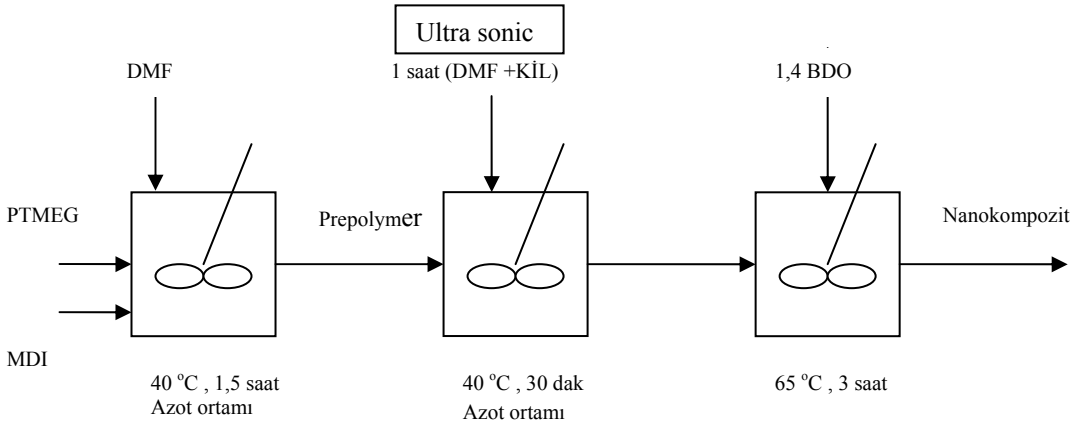
3.3 Poliüretan-kil Nanokompozit Sentezi

Poliüretan-kil nanokompozit sentezi üç değişik yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerin tümünde PTMEG:MDI:1,4 BDO mol oranı 1:2:1 şeklindedir. Tüm yöntemlerde reaksiyon çözücüsü olarak DMF kullanılmıştır. Hektorit kili hammaddelerin ağırlıkça %1-10 oranında DMF içerisinde ultra sonic karıştırıcıda 1 saat karıştırıldıktan sonra eklenmiştir. Yöntemler arasındaki fark kilin reaksiyon ortamına eklenme sırasıdır. Şekil 3.9, 3.10 ve 3.11' de yöntemler şematik olarak gösterilmiştir. Şekillerin incelenmesinden görüleceği gibi birinci yöntemde kil PTMEG ile aynı zamanda reaksiyon ortamına eklenmiştir. İkinci yöntemde ilk olarak PTMEG ve MDI reaksiyona sokularak prepolimer hazırlanmış, daha sonra kil reaksiyon ortamına eklenmiştir. Üçüncü yöntemde ise kil, reaksiyon ortamına 1,4

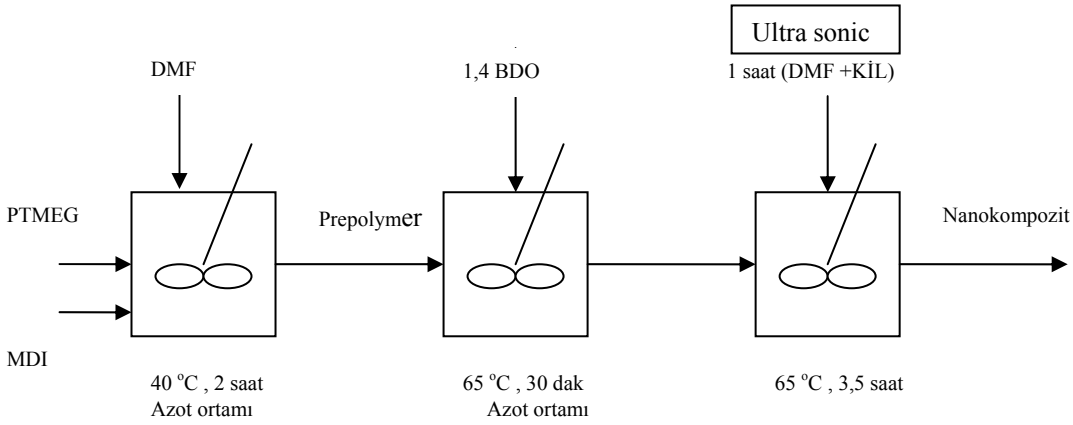
BDO eklenip zincir uzama aşaması başladıktan hemen sonra eklenmiştir. Tüm yöntemlerde, reaksiyon ortamına katılan kil, ultra sonic karıştırıcıda DMF içerisinde 1 saat karıştırılmış ve sonrasında reaksiyon ortamına eklenmiştir. Karşılaştırma amaçlı saf poliüretan sentezi de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9: Kilin Reaksiyon Ortamına PTMEG ile Aynı Zamanda Eklenerek Nanokompozit Sentezlenmesi



Şekil 3.10: Kilin Prepolimer (Zincir Uzatıcıdan Önce) Aşamasında Eklenerek Nanokompozit Sentezlenmesi



Şekil 3.11: Kilin Zincir Uzatıcıdan Sonra Eklenerek Nanokompozit Sentezlenmesi

Bu yöntemler ile hazırlanan poliüretan-kil nanokompozitler adlandırılması Tablo 3.6 ve 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.6: Prepolimer Aşamasında Kil Eklenmesiyle Hazırlanan Kompozitlerin Kodları

Kod	**Eklenen Kil Miktarı (ağırlıkça%)**	**Tanım**
PUH-1	0	Kilsiz
PUH1-1	1	% 1 kil girilerek yapılan PUR sentezi
PUH3-1	3	% 3 kil girilerek yapılan PUR sentezi
PUH5-1	5	% 5 kil girilerek yapılan PUR sentezi
PUH7-1	7	% 7 kil girilerek yapılan PUR sentezi
PUH10-1	10	% 10 kil girilerek yapılan PUR sentezi

Tablo 3.7: Zincir Uzatıcı Sonrasında Kil Eklenmesiyle Hazırlanan Kompozitlerin Kodları

Kod	**Eklenen Kil Miktarı (ağırlıkça %)**	**Tanım**
PUH-2	0	Kilsiz
PUH1-2	1	% 1 kil girilerek yapılan PUR sentezi
PUH3-2	3	% 3 kil girilerek yapılan PUR sentezi
PUH5-2	5	% 5 kil girilerek yapılan PUR sentezi
PUH7-2	7	% 7 kil girilerek yapılan PUR sentezi
PUH10-2	10	% 10 kil girilerek yapılan PUR sentezi

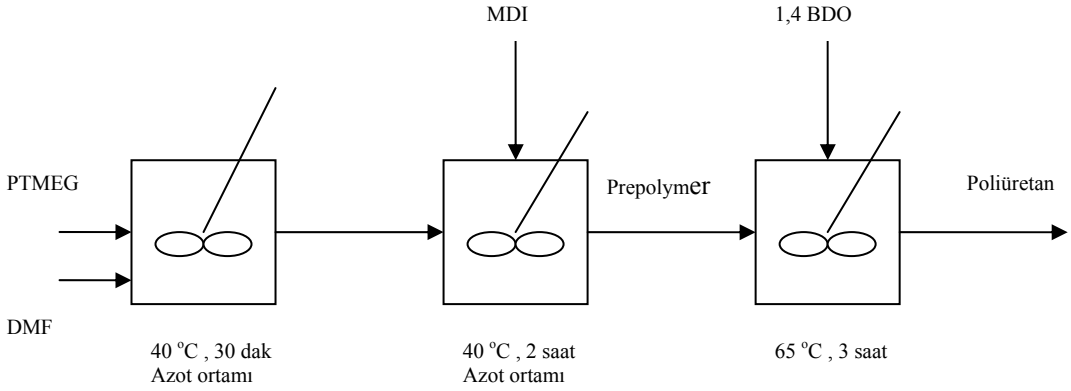
Her üç yöntemde de hazırlanan poliüretan-kil nanokompozitler, %25 katı içeren poliüretan sentezleme formülasyonu kullanarak yapılmıştır. Poliüretanın katı oranı aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$\text{Teorik \% Katı} = \frac{MDI_{WT} + BDO_{WT} + PTMEG_{WT}}{MDI_{WT} + BDO_{WT} + PTMEG_{WT} + DMF_{WT}} \quad (3.1)$$

Poliüretan-hektorit nonakompozit filmler Flokser Tekstil'in Ar-Ge departmanında bulunan kaplama düzeneği vasıtasıyla suni deri sektöründe desen vermek amacıyla kullanılan A4 büyüklüğündeki silikonlu kağıtlara 0,08-0,09 mm film kalınlığında dökülmüştür. 120 ^{o}C'de Matis marka hava üflemeli etüvde 6 dakika tutulan filmlerden DMF'in uzaklaştırılması sağlanmış ve filmler kurutulmuştur. Kağıtların silikonlu olmasından dolayı poliüretan kompozitler kolaylıkla kağıttan ayrılmıştır.

3.3.1 Poliüretan sentezi

Poliüretan sentezi iki aşamada gerçekleştirilşmiştir. İlk aşamada poliol, DMF içerisinde karıştırıldıktan sonra, diizosiyanat reaksiyona sokulup prepolimer elde edilmiş, daha sonra reaksiyon ortamına zincir uzatıcı eklenerek poliüretan zincirlerinin uzaması sağlanır. Sentezin şematik gösterimi Şekil 3.12' de gösterilmiştir. PTMEG:MDI:1,4 BDO mol oranları 1:2:1 şeklindedir. Reaksiyon çözücüsü olarak DMF kullanılmıştır.



Şekil 3.12: Poliüretan Sentezinin Şematik Gösterimi

3.4 Karakterizasyon Yöntemleri

X-Işını Analizi

PANalytical X'pert Pro model X-ışını cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemle kilin saflığı belirlenmiş ve poliüretan-kil nano kompozitin yapısal analizi yapılmıştır.

FT-IR Analizi

Perkin Emler FT-IR cihazı kullanılarak yapılmıştır. Deney sonucunda elde edilen poliüretan ve poliüretan-kil nano kompozitler üzerinde serbest NCO olup olmadığının belirlenmesi, kilin karakteristik piklerinin belirlenmesi ve kil miktarının artması ile piklerdeki değişimin incelenmesi yapılmıştır.

Parlaklık Analizi

DR Lange REFO60 model reflektometre cihazı kullanarak, kil miktarının arttırılması ile filmlerin parlaklığının değişiminin tespit edilmesi amacıyla yapılmıştır.

Mukavemet Analizi

Shimadzu çekme-uzama cihazı kullanılarak, kilin poliüretanın mekanik özelliklerini değiştirip değiştirmediğinin belirlenmesi amacıyla, 1 cm eninde ve 10 cm boyundaki filmlere uygulanmıştır.

Temas açısı analizi

KSV Cam200 model temas açısı ölçme cihazı kullanılarak, sentezlenen poliüretanın ve girilen kilin hidrofilik özelliklerinin incelenmesi amacıyla yapılmıştır.

Su ile şişme (Swelling) Analizi

Saf poliüretan ve poliüretan-kil nanokompozitler, su içerisinde bekletilmiş ve her yarım saatte bir, ağırlık değişimini saptamak için tartım alınmıştır. 3,5 saat sonunda ağırlık değşiminin olmadığı görülmüş ve polimerlerin 4.cü saatte tartımları alınıp ne kadar su tuttukları hesaplanarak, eklenen kil miktarının artmasıyla su ile şişme özelliklerinin incelenmesi amacıyla yapılmıştır.

Termo Gravimetrik Analiz (TGA)

Temas açısı analizi

Saf poliüretan ve poliüretan-kil nanokompozitlerin termal davranışları, TA TGA Q50 termal analiz cihazında incelenmiştir. Azot atmosferinde ortam sıcaklığından 600 ^{o}C'ye kadar 20 ^{o}C/dak ısıtma hızı ile çalışılmıştır.

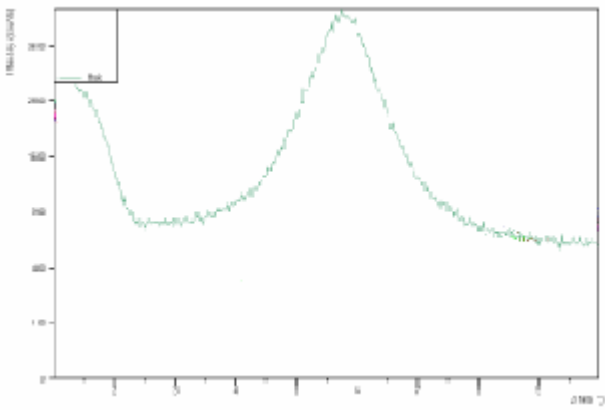
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Kompozitlerin Yapısal Karekterizasyonu

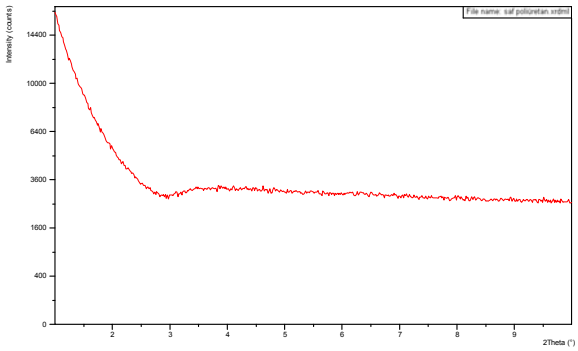
4.1.1 X-Işınları analizi

Kilin, saf poliüretanın ve her üç yöntemle elde edilen kompozitlerin X-ışınları kırınım desenleri Şekil 4.1-4.5'de verilmiştir. Şekil 4.3'den görüldüğü gibi kil, poliüretan sentezi sırasında, poliol ile aynı anda eklendiğinde, poliolün kil tabakları arasına girip tabakaların birbirinden ayrılmasını engellediği saptanmıştır. Kilin, prepolimer aşamasında ve zincir uzatma aşamasında belirli oranda eklendiğinde, kil tabakalarının aralarının açıldığı ve poliüretan matris içerisinde çok iyi dağıldığı belirlenmiştir.

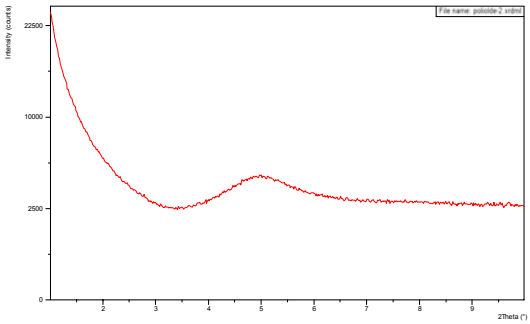
Daha önce yapılan bir doktora çalışmasında elde edilen sonuçlara göre, kilin, poliüretan içerisine eklenmeden önce, DMF içerisinde "ultra sonic" karıştırıcıda karıştırılması ile kil tabakalarının birbirinden daha iyi ayrıldığı saptanmıştır [47]. Çalışmada solvent olarak DMF kullanılmasının sebebi; DMF'in poliüretan sentezinde hammaddeler ve sonuç ürün için iyi bir çözücü olması, kaynama noktasının yüksek olması sebebiyle reaksiyon ortamını kolay terk edip viskozite değişimine kötü yönde etki etmemesi, ticari olarak kolay elde edilebilir ve çok yaygın kullanılması ve en önemlisi kil tabakalarının birbirinden ayrılmasında çok verimli bir şekilde çalıştığı için tercih edilmiştir.



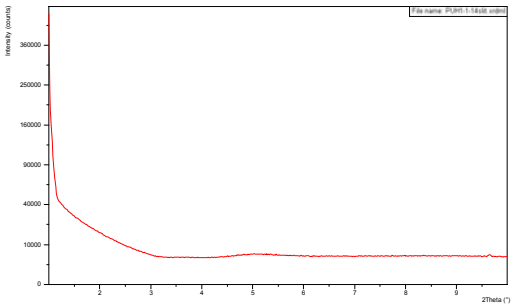
Şekil 4.1: Hektorit kilinin X-ışınları Kırınım Deseni



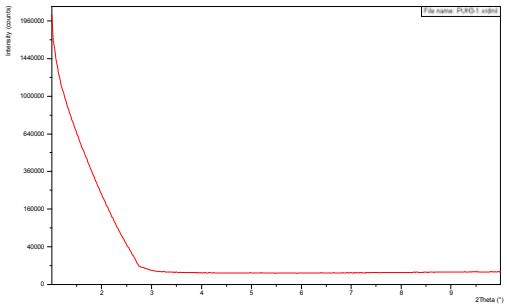
Şekil 4.2: Saf Poliüretanın X-Işınları Kırınım Deseni



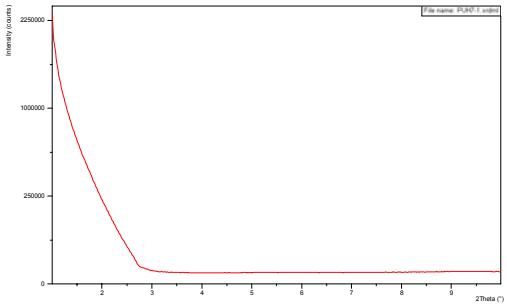
Şekil 4.3: Ağırlıkça % 3 Kilin, Poliol İle Aynı Anda Reaksiyon Ortamına Eklenmesi İle Elde Edilen Kompozitin X-Işınları Kırınım Deseni



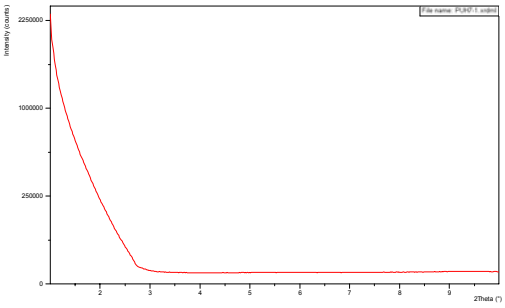
(a)



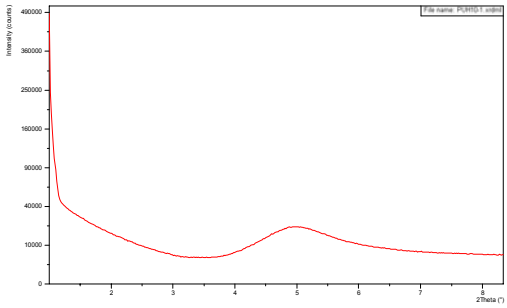
(b)



(c)

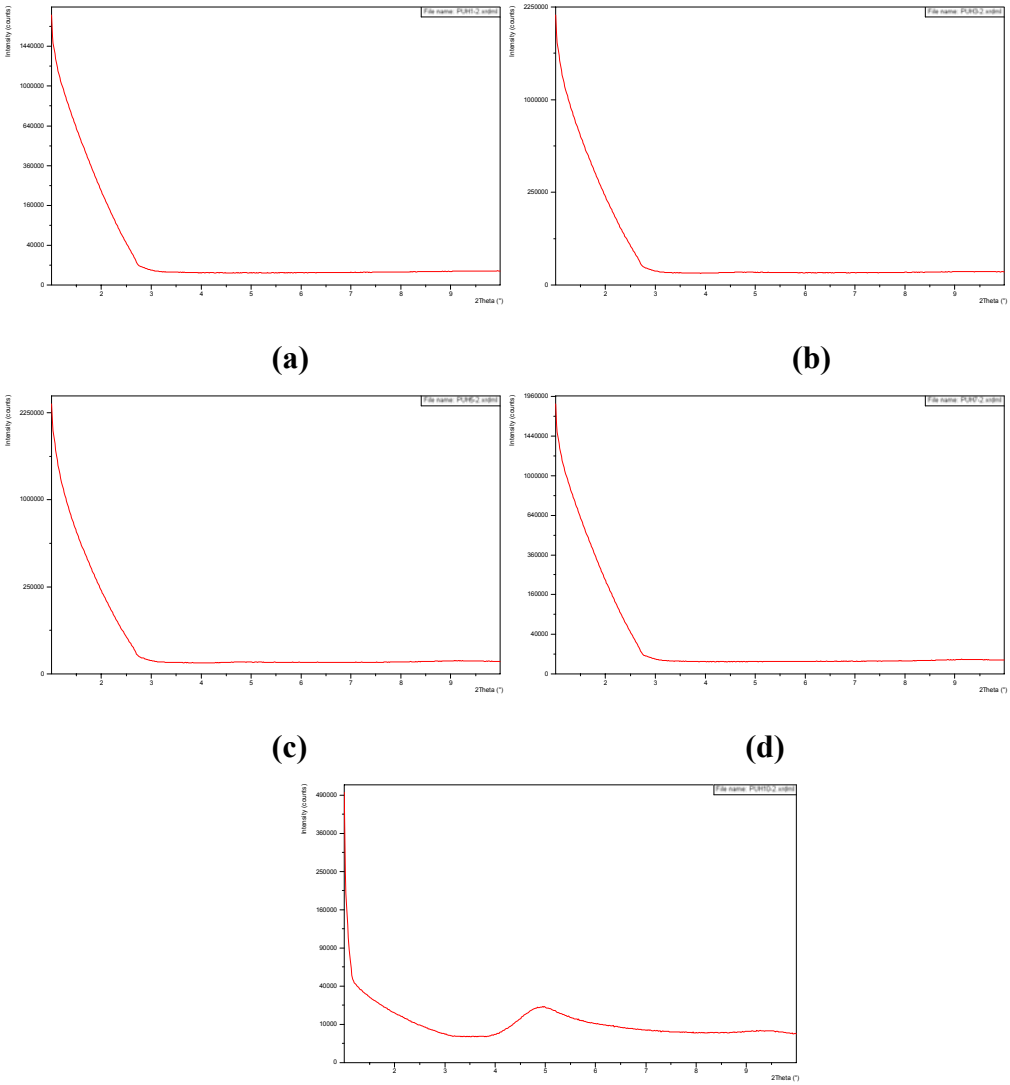


(d)



(e)

Şekil 4.4: Prepolimer Aşamasında Kil Eklenmesiyle Hazırlanan Kompozitlerin X-Işınları Kırınım Desenleri; (a) PUH1-1, (b) PUH3-1, (c) PUH5-1, (d) PUH7-1, (e) PUH10-1



(a) **(b)**

(c) **(d)**

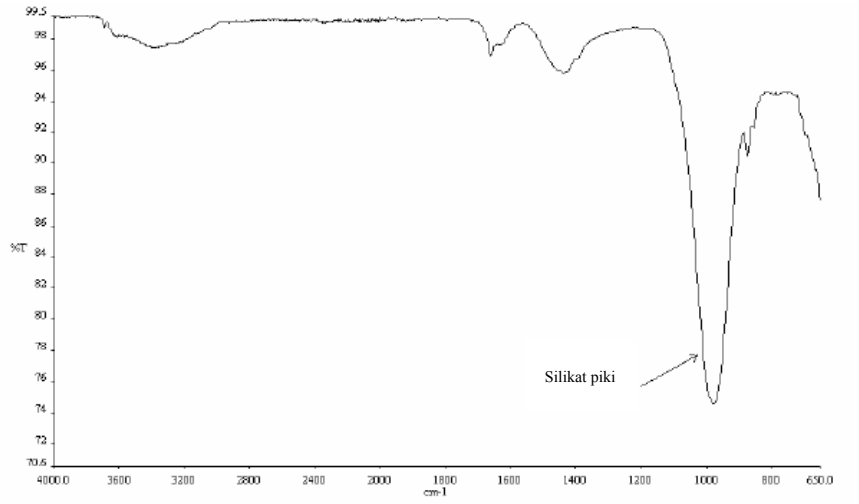
(e)

Şekil 4.5: Zincir Uzatıcıdan Sonra Kil Eklenmesiyle Hazırlanan Kompozitlerin X-Işınları Kırınım Desenleri; (a) PUH1-2, (b) PUH3-2, (c) PUH5-2, (d) PUH7-2, (e) PUH10-2

X-ışınları kırınım desenlerinden görüleceği gibi, karakteristik kil piki 2θ = 6-6.5^{o}'de gözükmektedir. Poliol ile aynı anda ağırlıkça %3 kil eklenmesi ile sentezlenen poliüretan-kil nanokompozitte, kil piki gözlemlenmiştir. Ağırlıkça aynı oranda kil içeren PUH3-1 ve PUH3-2 nanokompozitlerinde kil gözükmemesi, kilin poliol ile aynı anda girilmesinin doğru olmadığını göstermektedir. Bunun yanında, zincir uzatıcıdan sonra reaksiyon ortamının viskozitesinin artması ile bu aşamada reaksiyon ortamına kil eklenmesinin, kilin daha iyi karışmasını sağlayacağı Pattanayak A. ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda belirtilmiştir [43].

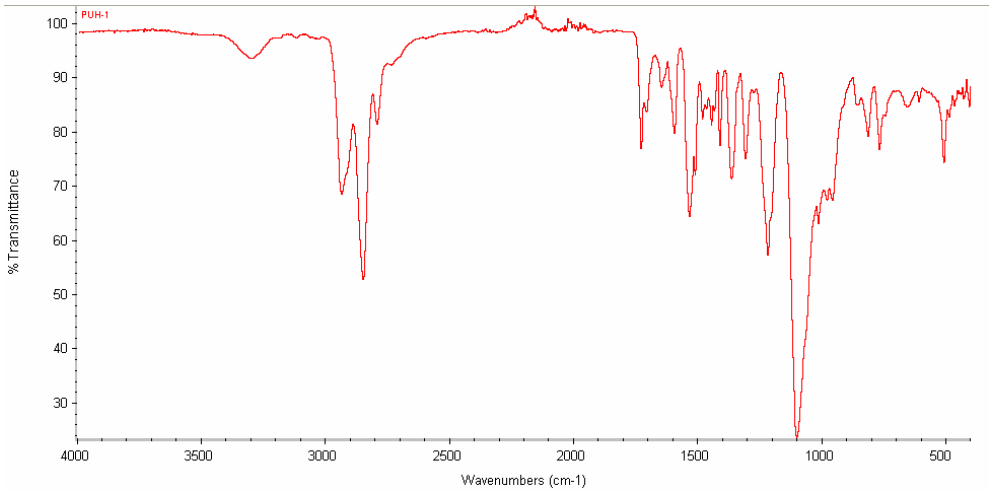
4.1.2 FT-IR analizi

Şekil 4.6'da hektoritin FT-IR spektrumu verilmiştir. Spektrumda 996 cm^{-1}'de tipik silikat piki görülmektedir.

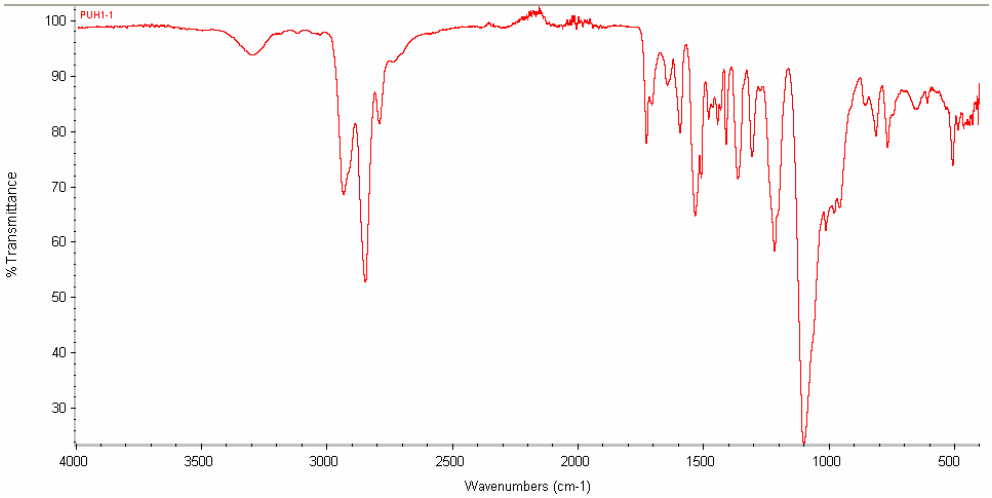


Şekil 4.6: Hektoritin FT-IR Spektrumu

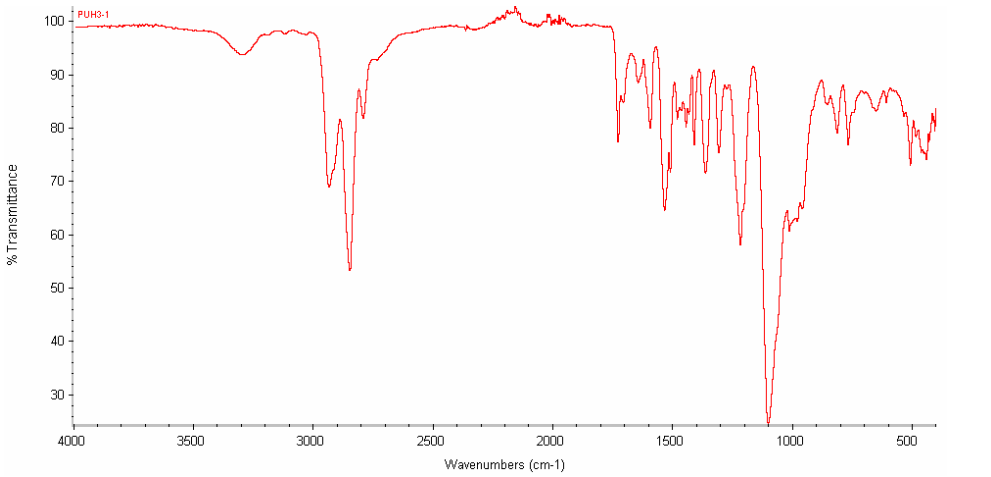
Kompozitte kil miktarının artmasıyla 996 cm^{-1}'deki kil pikinin arttığı FT-IR spektrumlarından kolayca görülmektedir. Kilin, prepolimer ve zincir uzatıcıdan sonra eklenmesi ile elde edilen kompozitlerde; hektorit miktarı ağırlıkça % 3'e kadar olan kompozitlerde silikat piki görülmezken, ağırlıkça % 5-10 kil içeren kompozitlerde silikat piki kolayca görülmektedir. Kil miktarının artması ile kil pikinin kompozit spektrumlarında gözlenebilmesi Rehab A. ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışma ile örtüşmektedir [48].



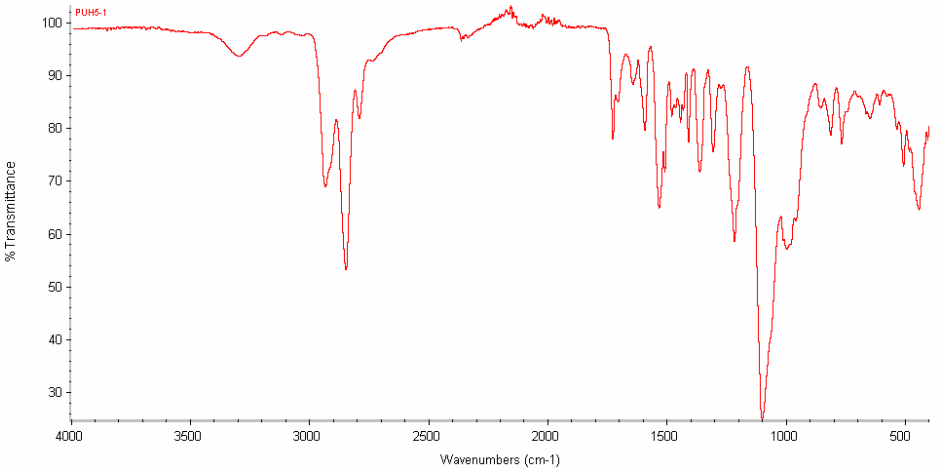
Şekil 4.7: PUH-1'in FT-IR Spektrumu



Şekil 4.8: PUH1-1'in FT-IR Spektrumu



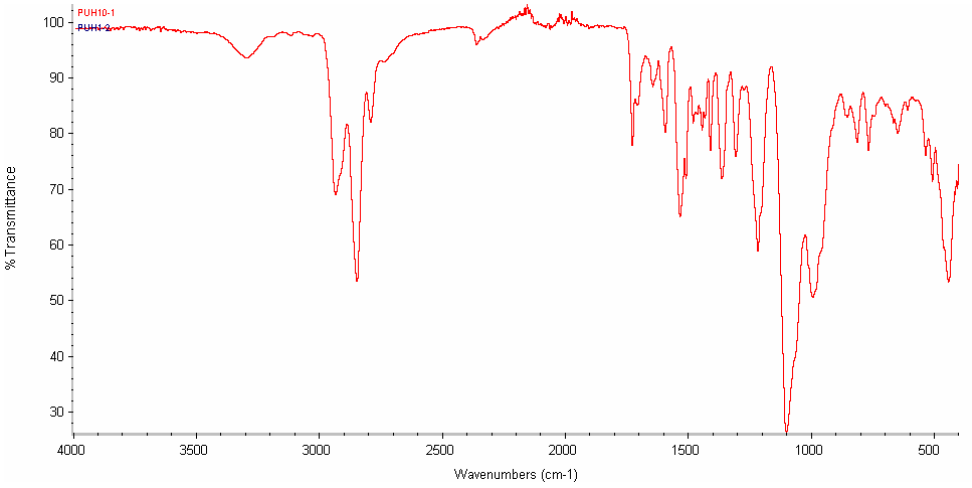
Şekil 4.9: PUH3-1'in FT-IR Spektrumu



Şekil 4.10: PUH5-1'in FT-IR Spektrumu

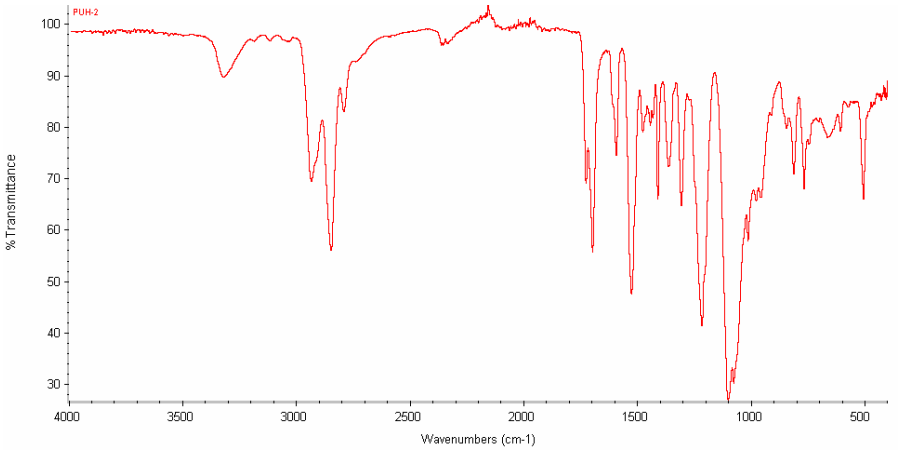


Şekil 4.11: PUH7-1'in FT-IR Spektrumu

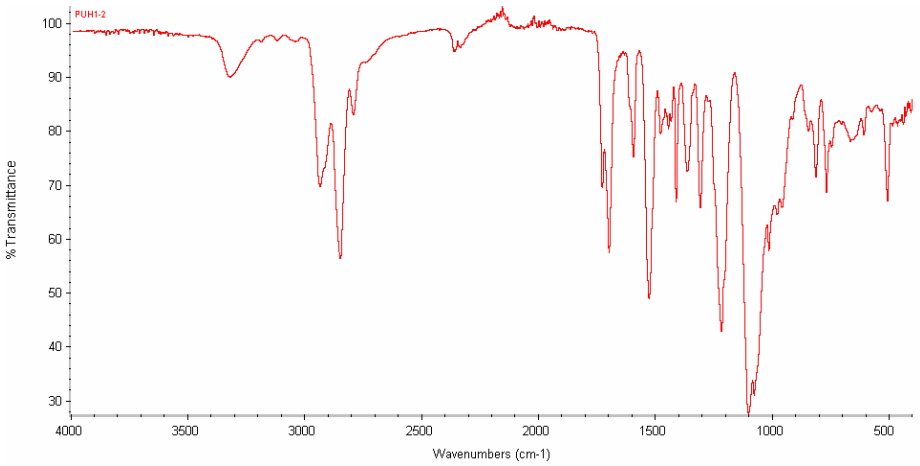


Şekil 4.12: PUH10-1'in FT-IR Spektrumu

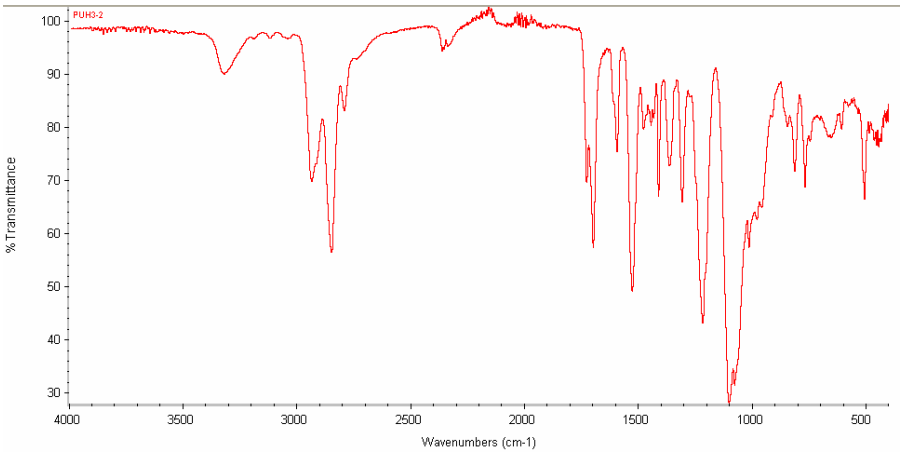
Şekil 4.6'da çalışmada kullanılan hektorit kilinin FT-IR spektrumu görülmektedir. Şekil 4.7-4.18'da çalışmada sentez edilen saf poliüretan ve kompozitlerin FT-IR spektrumları gösterilmektedir. Tüm sentezlerde, polimer yapısında serbest izosiyanatın kalmadığı, FT-IR spektrumlarında 2270 cm^{-1}'deki karakteristik izosiyanat pikinin görülmemesi nedeniyle belirlenmiştir. Spektrumlarda 3000-3500 cm^{-1} bandı –NH, 2700-3000 cm^{-1} bandı $–CH_2$ ve –CH gruplarının varlığını göstermektedir. 1700-1740 cm^{-1} bandı –üretan yapısındaki C=O gruplarının varlığını göstermektedir. 1600 cm^{-1} bandı aromatik yapıyı göstermektedir. 1110 cm^{-1} bandı –C-O-C- yani eter yapısını göstermektedir.



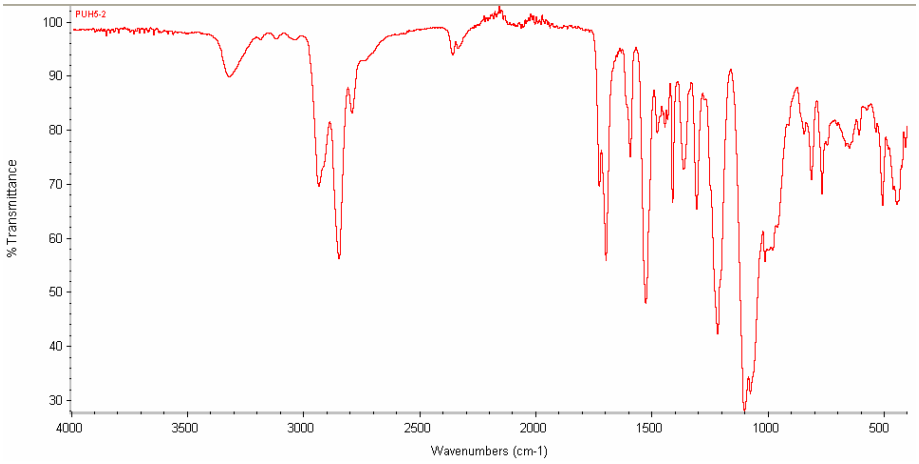
Şekil 4.13: PUH-2'in FT-IR Spektrumu



Şekil 4.14: PUH1-2'in FT-IR Spektrumu

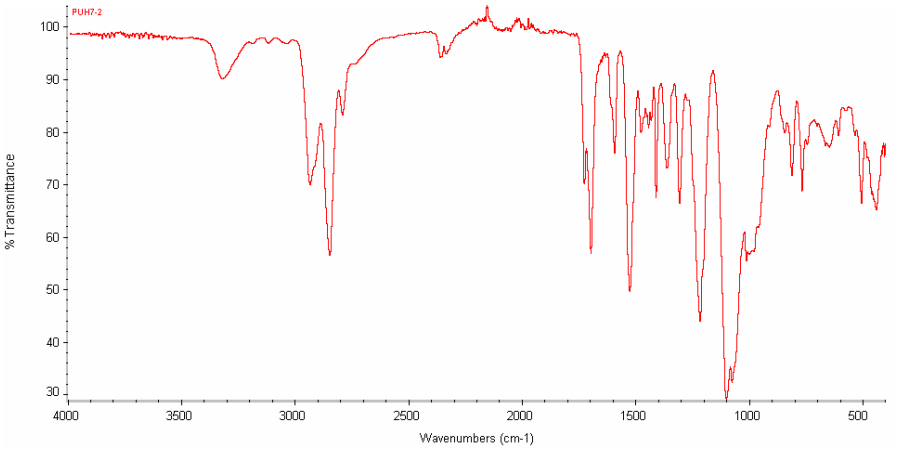


Şekil 4.15: PUH3-2'in FT-IR Spektrumu

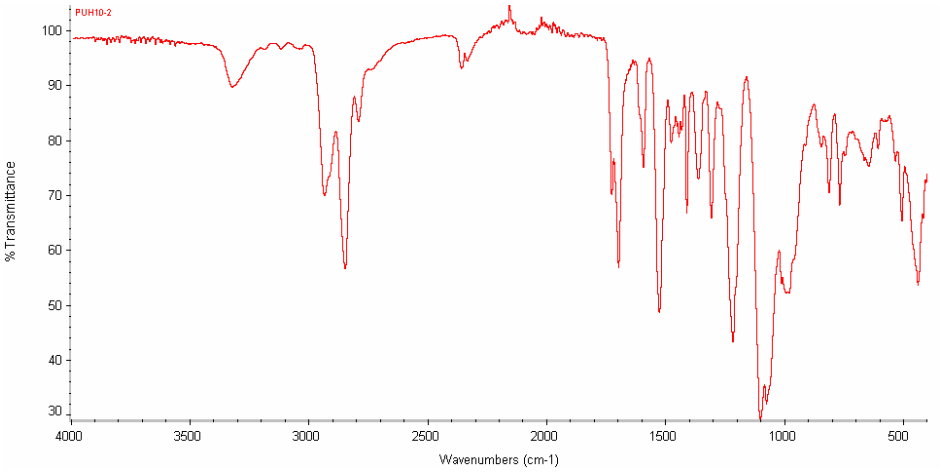


Şekil 4.16: PUH5-2'in FT-IR Spektrumu

Kompozitte kil miktarının artmasıyla 996 cm^{-1}'deki kil pikinin arttığı FT-IR spektrumlarından kolayca görülmektedir. Kilin, prepolimer ve zincir uzatıcıdan sonra eklenmesi ile elde edilen kompozitlerde; hektorit miktarı ağırlıkça % 3'e kadar olan kompozitlerde silikat piki görülmezken, ağırlıkça % 5-10 kil içeren kompozitlerde silikat piki kolayca görülmektedir. Kil miktarının artması ile kil pikinin kompozit spektrumlarında gözlenebilmesi Rehab A. ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışma ile örtüşmektedir [48].



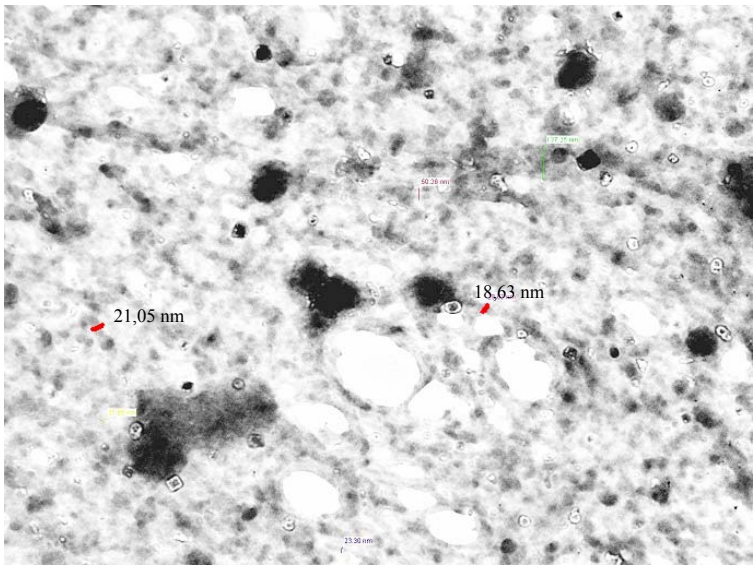
Şekil 4.17: PUH7-2'in FT-IR Spektrumu



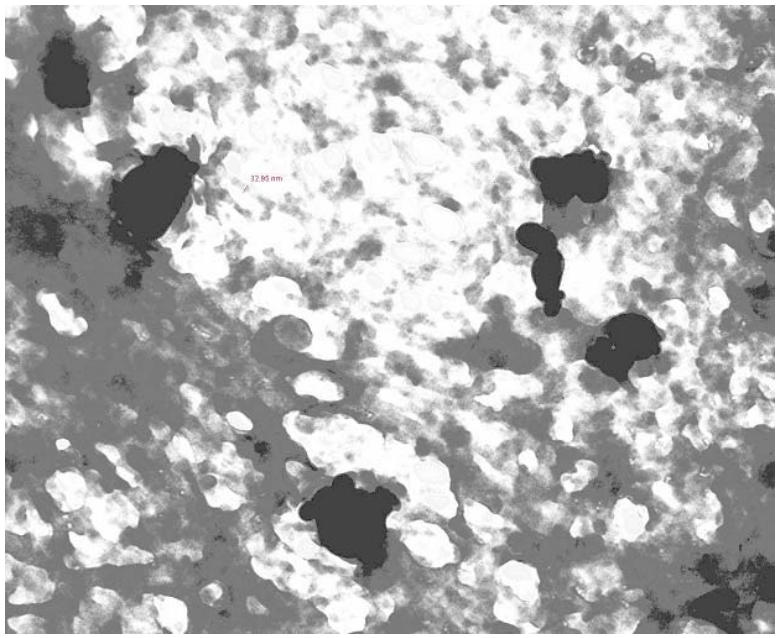
Şekil 4.18: PUH10-2'in FT-IR Spektrumu

4.1.3 TEM analizi

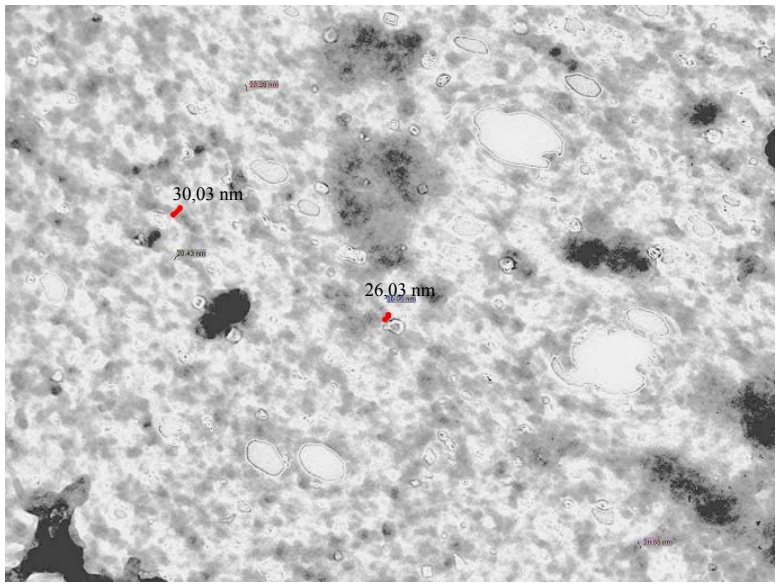
Prepolimer aşamasında ağırlıkça %5 kil eklenmesi ile sentez edilen kompozitin TEM görüntüsü Şekil 4.19'da, % 10 kil eklenmesi ile elde edilen kompozitin TEM görüntüsü Şekil 4.20'de ve zincir uzatıcı girildikten sonra ağırlıkça %7 kil eklenmesi ile sentez edilen kompozitin TEM görüntüsü Şekil 4.21'de gösterilmektedir. Şekillerden de açıkca görüldüğü gibi % 10'dan az kil eklenmesi ile sentez edilen poliüretan-kil nanokompozitlerde "exfoliated" yapı gözlemlenirken, %10 kil eklenerek sentez edilen kompozitte, kil tabakalarının birbirinden tam olarak ayrılmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.19: PUH5-1 TEM Görüntüsü



Şekil 4.20: PUH10-1 TEM Görüntüsü

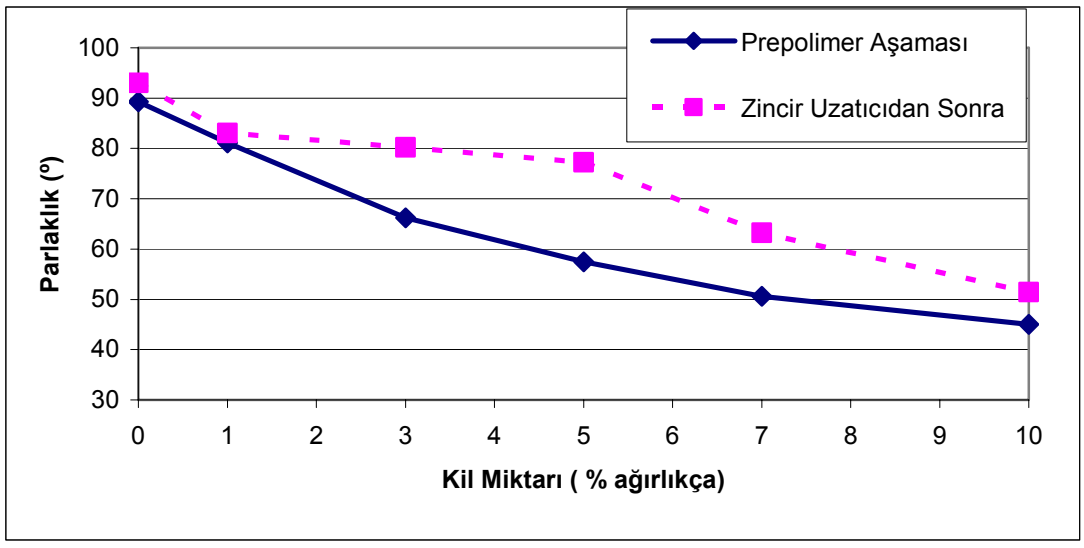


Şekil 4.21: PUH7-2 TEM Görüntüsü

4.2 Kompozitlerin Fiziksel Özellikleri

4.2.1 Parlaklık analizi

Hazırlanan filmlerde kil miktarının artmasıyla matlaşma gözlemlenmiştir. Bu amaçla filmlerin parlaklık dereceleri reflektometre ile ölçülmüştür. Bulunan değerler Şekil 4.22'de gösterilmektedir.

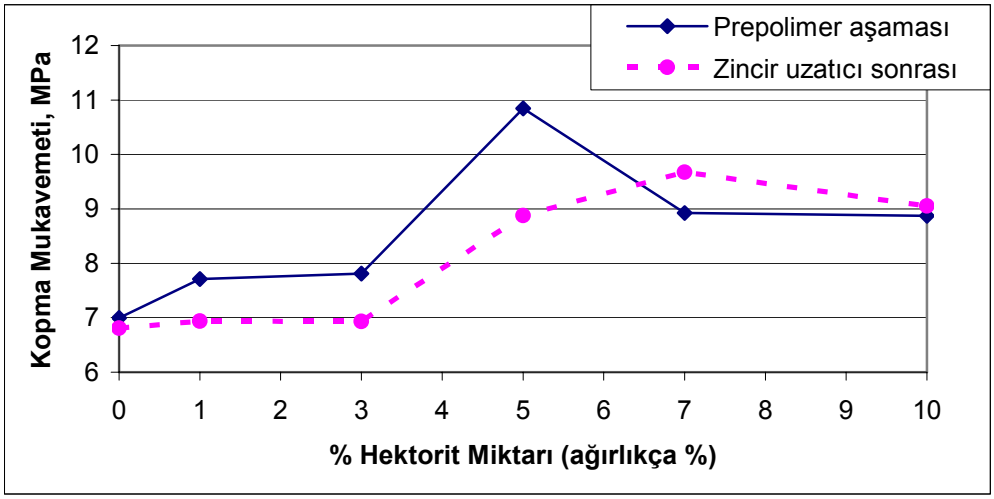


Şekil 4.22: Prepolimer Aşamasında Ve Zincir Uzatıcıdan Sonra Kil Eklenmesi İle Parlaklık Değişim Grafiği

4.3 Kompozitlerin Mekanik ve Viskoelastik Özellikleri

4.3.1 Çekme-Kopma testi

Zincir uzatıcı öncesi (prepolimer aşaması) ve zincir uzatıcı eklendikten sonra kilin reaksiyon ortamına eklenmesi ile sentezlenen poliüretan-kil nanokompozitler ve saf polüretan için yapılan çekme-kopma testlerinin sonuçları Şekil 4.23'de gösterilmektedir.



Şekil 4.23: Prepolimer Aşamasında Ve Zincir Uzatıcıdan Sonra Kil Eklenerek Hazırlanan Poliüretan-Kil Nanokompozitlerin Çekme-Kopma Grafikleri

Grafiklerden de görüleceği gibi kil miktarının artması ile çekme mukavemeti belirli bir değere kadar artmakta daha sonra düşmektedir. Prepolimer aşamasında % 5 kil eklenmesi ile elde edilen kompozitin kopma mukavemetinin, saf poliüretanınkinden % 55, zincir uzatıcıdan sonra %7 kil eklenmesi ile elde edilen kompozitin kopma mukavemetinin ise saf poliüretanınkinden % 42 daha fazla olduğu saptanmıştır. Prepolimer aşamasında kil eklenmesi ile elde edilen kompozitte %5'den sonra, zincir uzatıcıdan sonra kil eklenmesi ile elde edilen kompozitte ise %7'den sonra kopma mukavemetinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum Choi W.J. ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile paralellik göstermektedir [49].

Zincir uzatıcıdan sonra reaksiyon ortamına kil eklenmesi ile elde edilen en yüksek kopma mukavemet değeri %7'de gözlemlenirken, bu değer prepolimer aşamasında %5 olarak saptanmıştır. Yapılan sentezler sırasında, prepolimer viskozitesinin düşük olduğu ve reaksiyon ortamına zincir uzatıcı eklendikten sonra viskozitenin yavaş yavaş arttığı gözlemlenmiştir. Kilin reaksiyon ortamına girilirken, viskozitenin

yüksek olması, kilin reaksiyon ortamında daha iyi dağılmasına yardımcı olacağı ve daha fazla ağırlıkça kil eklenebileceği Pattanayak A. ve Jana C.'nin yaptığı çalışmalarda belirtilmiştir ve bu durum çekme-kopma testlerinde elde ettiğimiz sonuçlarla benzerlik göstermektedir [43].

4.4 Kompozitlerin Hidrofil/Hidrofob ve Şişme Özellikleri

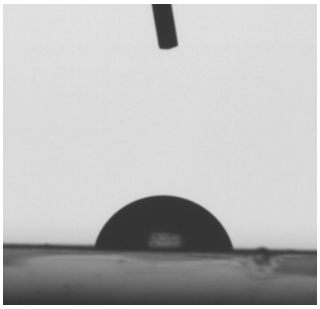
4.4.1 Temas açısı ölçümü

Sentez edilen poliüretanın su ile temas açısı Şekil 4.24'de gösterildiği gibi 85^{o} bulunmuştur. Su ile temas açısı 90^{o}'nin altında olan malzemeler hidrofilik olarak tanımlanır .

Poliüretana eklenen kil miktarının artması ile sentezlenen kompozitin hidrofilitesinin çok değişmediği gözlenmiştir. Kilsiz sentezlenen poliüretan ile %10 kil eklenerek hazırlanan poliüretan-kil nanokompozitin temas açısı ölçümlerinde, 4 derecelik bir azalma olduğu görülmüştür.



Şekil 4.24: Saf Poliüretan (85 ^{o})



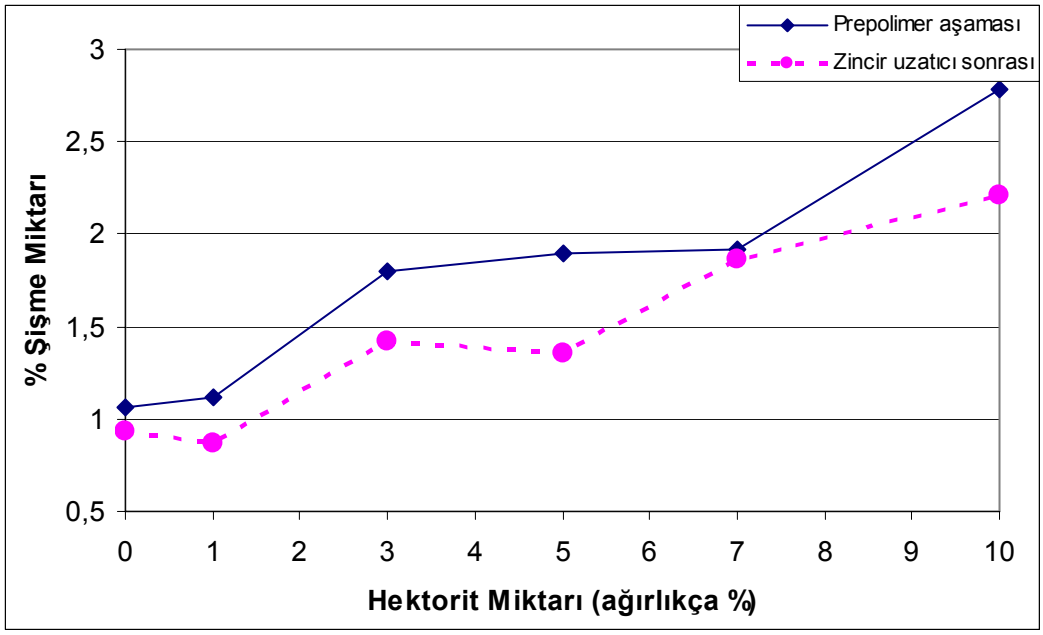
Şekil 4.25: Ağırlıkça %10 Kil İçeren Poliüretan-Kil Nanokompozit (81 ^{o})

Temas açısı ölçümleri iki önemli sonucu göstermektedir; Saf poliüretanın temas açısı 90^{o}'den küçük olduğu için, sentezlenen poliüretan hidrofiliktir. Reaksiyon ortamına eklenen kil ile temas açısının düşmesi, hektorit kilininde hidrofilik karakterde olduğunu ve kilin poliüretan içerisinde uyumlu bir şekilde dağılabileceğini göstermektedir.

4.4.2 Su ile şişme (Swelling) analizi

Saf poliüretan ve poliüretan-kil nanokompozitlerin su ile şişme analizi sonucunda elde edilen değerleri Şekil 4.26'da gösterilmektedir. Şekil 4.26'dan kolayca

görülebileceği gibi, eklenen kil miktarı arttıkça, kompozitin su tutma özelliği artmaktadır.



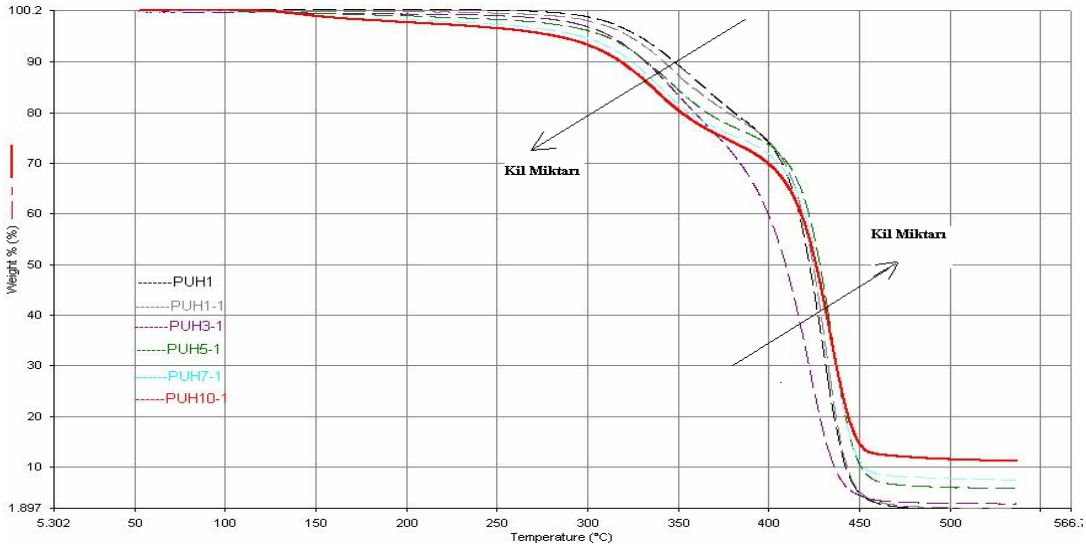
Şekil 4.26: Prepolimer Aşamasında Ve Zincir Uzatıcıdan Sonra Sonra Kil Eklenerek Hazırlanan Poliüretan-Kil Nanokompozitlerin Su İle Şişme Değerleri

Kil miktarının artması ile, poliüretanın su tutma kabiliyetinin arttığı gözlenmektedir.

4.5 Kompozitlerin Hidrofil/Hidrofob ve Şişme Özellikleri

4.5.1 Termo gravimetrik analiz (TGA)

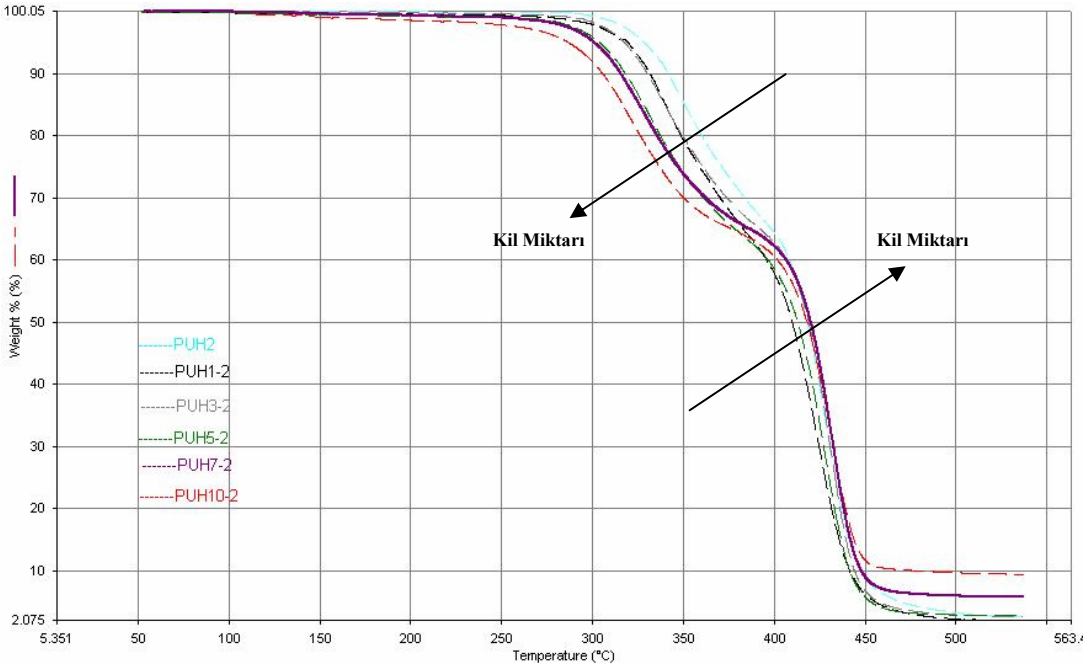
Saf poliüretan ve poliüretan-kil nanokompozitlerin TGA sonuçları Şekil 4.27 ve 4.28' de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi ağırlıkça yüzde kil miktarının artması ile belli bir sıcaklık değerinden sonra, kompozitin ısıl dayanımı artmaktadır. Termogramlarda görülen ilk bozulma sert segmentin, ikincisi ise yumuşak segmentin bozulduğunu göstermektedir.



Şekil 4.27: Prepolimer Aşamasında Kil Eklenmesiyle Hazırlanan Kompozitlerin TGA Termogramları

Tablo 4.1: Prepolimer Aşamasında Kil Eklenmesiyle Hazırlanan Kompozitlerin Sıcaklık İle Bozulma Değerleri

Kod	% 10 Madde Kaybı	%50 Madde Kaybı	% 80 Madde Kaybı	SICAKLIK (oC)
PUH-1	347,36	423,68	436,84	
PUH1-1	340,78	426,31	438,15	
PUH3-1	332,89	410,26	428,94	
PUH5-1	332,89	430,26	440,78	
PUH7-1	323,68	426,31	440,78	
PUH10-1	318,4	426,31	441,57	



Şekil 4.28: Zincir Uzatıcıdan Sonra Kil Eklenmesiyle Hazırlanan Kompozitlerin TGA Termogramları

Tablo 4.2: Zincir Uzatıcı Sonrası Kil Eklenmesiyle Hazırlanan Kompozitlerin Sıcaklık İle Bozulma Değerleri

Kod	% 10 Madde Kaybı	%50 Madde Kaybı	% 80 Madde Kaybı	SICAKLIK (oC)
PUH-2	**342,10**	**419,73**	**436,84**	
PUH1-2	**331,57**	**419,80**	**431,57**	
PUH3-2	**331,31**	**419,80**	**436,84**	
PUH5-2	**317,10**	**413,42**	**434,21**	
PUH7-2	**314,21**	**419,80**	**438,15**	
PUH10-2	**305,52**	**419,80**	**439,47**	

5. VARGILAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmanın amacı; poliüretan sentezi sırasında, reaksiyon ortamına hektorit kili ekleyerek saf poliüretandan daha iyi termal ve mekanik özelliklere sahip poliüretan-kil nanokompozit elde etmektir. Bu amaçla PTMEG, MDI ve 1,4 BDO kullanılarak yapılan sentezlerde, hektorit kili reaksiyon ortamına çeşitli aşamalarda eklenmiştir. Ayrıca saf poliüretanda sentezlenmiştir. Daha sonra ki aşamalarda elde edilen saf poliüretan ve poliüretan-kil nanokompozitlerle filmler hazırlanmıştır.

Reaksiyon ortamına kil eklenmeden önce; kilin, "ultra sonic" karıştırıcıda DMF içerisinde karıştırılmasının çalışmanın en önemli noktası olduğu görülmüştür. DMF içerisinde 30 dakika bekletilmiş kilin X-ışınları kırınım desenleri incelendiğinde, DMF'in organik modifiye ajan gibi çalışıp, kil tabakalarının birbirinden ayrılmasına yardımcı olduğu saptanmıştır [47].

Çalışmada kil reaksiyon ortamına poliol ile aynı anda, prepolimer aşamasında ve zincir uzatıcı eklendikten sonra olmak üzere üç farklı noktada eklenmiştir. Kilin poliol ile aynı anda reaksiyon ortamına eklenmesi sonucunda poliolün kil tabakalarının birbirinden ayrılmasını engellediği ve "exfoliated" yapının %3 kil eklenmesinde bile elde edilemediği X-ışınları kırınım desenlerinden görülmüştür.

Kilin, prepolimer aşamasında ve zincir uzatma aşamasından sonra, belirli oranda eklendiğinde, poliüretan matris içerisine çok iyi dağıldığı X-ışınları kırınım desenlerinden ve TEM görüntülerinden belirlenmiştir. Bu dağılma sayesinde kompozitlerin çekme-kopma mukavemeti, saf poliüretana göre daha iyidir.

Mekanik test sonuçlarında, zincir uzatıcıdan sonra kil girilmesi ile elde edilen nanokompozitlerin en yüksek mukavemet değeri ağırlıkça %7'kil içeren nanokompozitte gözlemlenirken, prepolimer aşamasında kil eklenerek sentez edilen kompozitte en yüksek mukavemet değeri %5 ağırlıkça kil içeren nanokompozitte görülmüştür. Bu sonuçlardan, kil eklenmesi sırasında ortam viskozitesinin yüksek olmasının, mukavemet değerlerini düşürmeksizin, reaksiyon ortamına daha fazla kil eklenebilmesini sağladığı düşünülmektedir.

Ağırlıkça % 5,7 ve 10 kil içeren kompozitlerin TEM görüntüleri sonucunda, %5 ve %7 kil içeren kompozitlerde "exfoliated" yapı gözlemlenirken, %10 kil içeren kompozitte kil tabakalarının birbirinden ayrılmadığı belirlenmiş ve bu sonuçların X-ışınları kırınım desenleriyle de paralellik gösterdiği saptanmıştır.

Sentez edilen saf poliüretanın, temas açısı ölçümlerinden hidrofilik karakterde olduğu saptanmış, reaksiyon ortamına kil eklenerek elde edilen kompozitlerde, kil miktarı arttıkça, çok az da olsa temas açısı değerinin düştüğü görülmüştür. Bu durum beklenen bir sonuçtur ve kilin hidrofilik karakterde olmasından kaynaklanmaktadır. Kilin, poliüretan matris içerisinde iyi bir şekilde dağılmasında her iki malzemenin de hidrofilik karakterde olmasının önemli olduğu düşünülmektedir.

FT-IR spektrumlarından, kil miktarı arttıkça belli bir değerden sonra karakteristik kil piki poliüretan-kil nanokompozit içerisinde kolayca görülebilmiştir.

Kil miktarı arttıkça, poliüretan-kil nanokompozit malzemenin su tutma kapasitesinin arttığı, su ile şişme analizlerinde gözlemlenmiştir.

Eklenen kil miktarının artması ile elde edilen poliüretan-kil nanokompozit filmlerin matlığının arttığı, reflektometre ölçümleri ile saptanmıştır.

TGA analizinden kilin, poliüretanın ilk bozunma sıcaklıklarını düşürdüğü gözlemlenmiştir. Belli bir değerden sonra yüksek sıcaklıklarda ısıl kararlılığı sağladığı literatür çalışmaları ile benzerlik göstermektedir [41].

6. ÖNERİLER

Bu çalışmayla kilin poliüretanın mekanik ve ısıl özelliklerinin artmasında önemli etkileri olduğu görülmüştür. Bu çalışmanın devamında

- Kilin, polimerin molekül ağırlığına etkisi
- Kilin, reaksiyon ortamının viskozitesine etkisi,
- Ortam viskozitesinin nanokompozit oluşumu üzerine etkisi,
- Kilin, camsı geçiş sıcaklara olan etkisi,
- Kilin poliol ile birlikte raksiyon ortamına eklenmesinin, nanokompozit oluşumuna olumsuz etkilerinin araştırılması için bu aşamadaki parametreler,
- Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlarla, hidrofob bir poliüretan ile çalışıldığında elde edilecek sonuçların karşılaştırılması,

incelenmelidir.

KAYNAKLAR

[1] **Szycher, M.,** 1999. Szycher's Handbook of Polyurethanes, CRC Pres, Florida.

[2] http://www.bayer.com/about-bayer/history/biographies/otto-bayer/page1221.htm 15.01.2007.

[3] http://inventors.about.com/library/inventors/blpolyurethane.htm, 20.06.2006

[4] **C. S. Schollenberger**, 1955, (to B.F.Goodrich), *U.S. Patent,* No: 2871218, dated 05.10.1955.

[5] **G. Oertel**, 1993., Polyurethane Handbook, 2nd Edit., Hanser Press, New York.

[6] http://www.surrey.ac.uk/PRC/Research/nano.htm, 20.11.2005.

[7] **Chanda, M**, 2000, Advanced polymer chemistry : A problem solving guide, Marcel Dekker, New York.

[8] **Lamba, M.K., Woodhouse, K.A. and Cooper, S.L.,** 1998, Polyurethanes in Biomedical Applications, CRC Press, New York.

[9] **Fangxing, L., Zuo, J., Dong, L. and Wang H.,** 1998, Study on the synthesis of high elongation polyurethane*, Eurpean. Polymer Journal*, **34**, 59-66 .

[10] **Koutsky, J. A., Hein, H. V. and Cooper, S. L.,** 1970, J. Polymer Science Part B, **8**, 353.

[11] **Xu,M., MacKnight, W. J., Chen-Tsai, C. H. Y. and Thomas, E. L.,** 1987, Structure and morphology of segmented polyurethanes: 4. Domain structures of different scales and the composition heterogeneity of the polymers, *Polymer*, **28** , 2183-2189.

[12] **Ya-Sen Sun, Jeng,u., Huang, y. and Keng. S.,** 2006, Complementary SAXS and SANS for structural characteristics of a polyurethethane elastomer of low hard-segment content, *Physica B: Condensed Matter*, **385-386***,* 650-652.

[13] http://www.poliuretanos.com.br/Ingles/Chapter1/131Isocyanates.htm, 2006.

[14] **Odian, G.**, 2004, Principles of Polimerization, 4th Edition, Hoboken, N.J. : Wiley-Interscience, New York.

[15] **Ferguson J. and Petrovic**, **Z.,** 1976, Thermal stability of segmented polyurethanes, *European Polymer Journal*, **12,** 177-181.

[16] **Chen, C.H.Y.R., Briber, M. and Thomas, E.L.,** 1983, Structure and morphology of segmented polyurethanes: 2. Influence of reactant incompatibility, *Polymer,* **24***,* 1333-1340 .

[17] **Lopez-Serrano, F., Castro, J.M. and Macosko, C. W.**, 1980, Recursive approach to copolymerization statistics, *Polymer,* **21***,* 263-273.

[18] **S.F., Sun.,** 1994**,** Physical Chemistry of Macromolecules : Basic Principles and Issues, John Wiley, New York.

[19] **Noshay, A. and McGrath, J.E.**, 1977 Block Copolymers: Overview and Critical Survey, Academic Press, New York.

[20] **Xu, M., MacKnight, W. J., Chen, C. H. Y. and Thomas, E. L.**, 1983, Structure and morphology of segmented polyurethanes: 1. Influence of incompatability on hard-segment sequence length, *Polymer,* **24***,* 1327-1332.

[21] **M., MacKnight, W.J., Chen, C.H.Y. and Thomas, E.L.,** 1987**,** Structure and morphology of segmented polyurethanes: 4. Domain structures of different scales and the composition heterogeneity of the polymers, *Polymer,* **28***,* 2183-2189.

[23] **Petrovi, Z.S. and Ferguson**, J., 1991, Polyurethane elastomers*, Progress in Polymer Science,* **16***,* 695-836.

[24] **Sheth, J.P., Unal, S., Yilgor, E. and Yilgor, I.,** 2005, A comparative study of the structure–property behavior of highly branched segmented poly(urethane urea) copolymers and their linear analogs , *Polymer, Volume 46,* **23***,* 10180-10190.

[25] **Sheth, J.,P.,Yilgor,E., Erenturk, B., Ozhalici, H. and Yilgor, I.,** 2005, Structure–property behavior of poly(dimethylsiloxane) based segmented polyurea copolymers modified with poly(propylene oxide), *Polymer,* **46***,* 8185-8193.

[26] **Schuur, M., Heide, E., Feijen, J. and Gaymans, R.,J**., 2005, Structure–property relations of segmented block copolymers with liquid–liquid demixed morphologies, *Polymer,* **46***,* 3616-3627.

[27] **Zeng, M., Zhang, L. and Zhou, Y.,** 2004, Effects of solid substrate on structure and properties of casting waterborne polyurethane /carboxymethylchitin films, *Polymer,* **45***,* 3535-3545.

[28] **Stanford, J.L., Stil, H.R. and Wilkinson, A.N**., 2003, Effects of soft-segment prepolymer functionality on structure–property relations in RIM copolyurethanes *Polymer,* **44***,* 985-3994.

[29] **Huang, J. and Zhang, L.,** 2002, Effects of NCO/OH molar ratio on structure and properties of graft-interpenetrating polymer networks from polyurethane and nitrolignin, *Polymer,* **43***,* 2287-2294.

[30] **Georgoussis, G., Kanapitsas, A., Pissis, P., Savelyev, Y.V. and Privalko E. G.,** 2000, Structure–property relationships in segmented polyurethanes with metal chelates in the main chain , *European Polymer Journal,* **36***,* 1113-1126.

[31] **Dounis, D.V. and Wilkes, G.L.,** 1997, Structure-property relationships of flexible polyurethane foams, *Polymer,* **38***,* 2819-2828.

[32] **Zhu, Y.Q., Huang, Y.J., Chi, Z.G. and Shen, H.J.,** 1994, Studies on the relationship of structure and properties of the polyesterurethanes adhesives, *European Polymer Journal,* **30***,* 1493-1500.

[33] **Huang, H., WilkesJames G.L. and Carlson, G.,** 1989, Structure-property behaviour of hybrid materials incorporating tetraethoxysilane with multifunctional poly(tetramethylene oxide), *Polymer,***30***,* 2001-2012.

[34] **Vilenskii, V.A., Kercha, Y., Shtompel V.I. and Khasanov, M.,** 1987, Influence of the composition of the flexible segments on the structure and properties of polyurethanes, *Polymer Science U.S.S.R.,* **29***,* 1512-1517.

[35] **Abouzahr, S. and WilkesZ. G.L.,** 1982, Structure-property behaviour of segmented polyether-MDI-butanediol based urethanes: effect of composition ratio, *Polymer,* **23,** 1077-1086.

[36] **Bruins, P.F.,** 1969, Polyurethane Technology, Interscience, New York

[37] **Hepburn,C.,**1992, Polyurethane Elastomer, Elsevier Applied Science, New York.

[39] **Erbil,C ve Uyanık., N.,** 2006, Physical Chemistry of Macromolecules Ders Notları, İ.T.Ü. Polymer Science Programı.

[40] **Cao, X.,Lee** , J., **Widya, T. and Macosko, C.,** 2005, Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing,structure and properties, *Polymer*, **46**, 775-783.

[41] **Chen, T., Tien, Y. and Wei, K.,** 2000, Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites, *Polymer*, **41**,1345-1353.

[42] **Moon, Y., Kim, K., Nah, C. and Lee, S**., 2004, Polyurethane/montmorillonite nanocomposites prepared from crystalline polyols, using 1,4-butanediol and organoclay hybrid as chain extenders, *European Polymer Journal*, **40**, 1615-1621.

[43] **Pattanayak, A. and Jana, S.C.,** 2005, Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods *Polymer*, **46**, 3275-3288.

[44] **LeBaron,P.C., Wang, Z. and Pinnavaia, T.J.,** 1999, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Applied Clay Science*, **15**, 11-29.

[45] **Akıncı, Ö.,** 2005, Seramik killeri ve jeolojisi, http://www.mta.gov.tr/mta_web/kutuphane/mtadergi/71_4.pdf.

[46] **Seydibeyoğlu, M.Ö.,** 2006, Polimer Kompozitleri ve Nanokompozitleri, Plastik Dergisi, PAGEV, Kasım 2006.

[47] **Seydibeyoğlu, M.Ö.,** 2007, Preparation and characterization of polyurethane micro and nanocomposites, Ph.D. Thesis, I.T.U., Fen Bilimleri Enstitüsü.

[48] **Rehab, A. and Salahuddin, N.,** 2005, Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay, *Materials Science and Engineering,* **399**, 368-376.

[49] **Choi, W.J., Kim, S.H. and Kim, Y.J.,** 2004, Synthesis of chain-extended organifier and properties of polyurethane/clay nanocomposites, *Polymer*, ***45****,* 6045-6057.

ÖZGEÇMİŞ

Tuna ÇALIŞ 1979 yılında Samsun'da doğdu. İlköğrenimini Atatürk İlkokulu'nda, orta öğrenimini Atatürk İlköğretim Okulu'nda ve lise öğrenimini ise Fenerbahçe Lisesi'nde tamamladı. 2002 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünü, 2007 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisansını tamamladı.