

Araştırma Makalesi / Research Article

Polistiren-Fosfin Oksit Modifiye Kil Nanokompozitleri

Gülay Bayramoğlu*¹, Seda Eşiyok¹

Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Bölümü

e-posta: gulayb@yalova.edu.tr

Geliş Tarihi: 16.12.2016 ; Kabul Tarihi: 16.06.2017

Özet

Nanoteknoloji ve nanobilim kimya ile fizik bilimlerini bir araya getiren multidisipliner bir bilim alanıdır. Günümüzde bu alanda gerçekleştirilen çalışmalardan çoğu nano boyutta tanecikler içeren malzemeler hakkındadır. En yaygın çalışma alanı bulan nanokompozitler, en az bir bileşenini nano boyutta olduğu çok fazlı malzemeler olarak tanımlanırlar. Başta tıp, elektronik, tekstil, kataliz, bilişim ve uzay sektörleri olmak üzere oldukça yaygın ticari kullanım alanlarına sahiptirler. Bu uygulama alanları nano boyuttaki malzemelerin makro boyuttaki hallerine göre farklı özellikler göstermesine bağlı olarak artmaktadır. Bu çalışmanın temel amacı yanma geciktirici özelliği artırılmış polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasıdır. Öncelikle montmorillonit kil (MMT) kuaternize Bis (3-aminofenil)-fenilfosfin oksit (BAPPO) kullanılarak sulu bir ortam içinde BAPPO katyonları ile kildeki Na⁺ iyonları arasındaki iyon değişimi reaksiyonu sonucunda modifiye edilmiştir. Polistiren-kil nanokompozitler, dağılmış kil ihtiva eden stirenin serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Elde edilen nanokompozitler, X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Kompozit içerisindeki nano-dolgu miktarının artışına bağlı olarak termal özelliklerdeki değişim termogravimetrik analizi (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile incelenmiştir. Nanokompozitlerin alev geciktirici özellikleri ise kısıtlayıcı oksijen indeksi (LOI) ve UL 94 testleri kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler

Polimer
Nanokompozitler;
Yanma Geciktiriciler,
Montmorillonit Kil.

Polystyrene- PhosphineOxideModifiedClay Nanocomposites

Abstract

Nanotechnology and nanoscience are multidisciplinary fields that combines chemistry and physics. Nowadays, most of the studies conducted in this area, are about materials containing nano- sized particles. Nanocomposites that have widespread utilization are defined as multiphase materials where at least one of the phases has a dimension in the nano-scale. They have variety of commercial application fields such as medical, electronic, textile, catalysis, informatics and space sectors. Due to the fact that matter at the nano-scale has different properties as compared with macro-scale, these application fields are increasing. The main aim of this study is to preparation of polymer/clay nanocomposites with improved flame retardancy. Montmorillonite clay (MMT) was pre-modified using quaternized derivative of Bis(3-aminophenyl) phenyl phosphine oxide (BAPPO) via ion exchange between Na⁺ ions in the clay and BAPPO cations in aqueous medium. Polystyrene-clay nanocomposites were prepared by free radical polymerization of styrene containing dispersed clay. The resultant nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The effect of increased nanofiller loading in thermal properties of the nanocomposites was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Flame retardancy properties were investigated by Limiting Oxygen Index and UL 94 flammability test.

Keywords

Polymer
Nanocomposites;
FlameRetardants;
MontmorilloniteClay.

1. Giriş

Nanoyapılı malzemelerin kullanımı insanlık tarihinde çok eski dönemlere dayanmaktadır. Elbette bu kullanım alanları, herhangi bir bilgiye bağlı olarak değil, sadece bir işlevi karşılamak amaçlı olmuştur. M.S 400'lü yıllardaki Antik Roman Dönemi'ne ait Lycurgus kadehleri içeriğinde kullanılan kollodial sıvı ve altın nanoparçacıklar nedeniyle ışığa bağlı olarak alışagelmedik optik özellikler sergilemekteydi (Goesmann ve Feldmann, 2010). Nanobilimin doğumu ise, Michael Faraday'ın 1857 yılında altın kolloidlerinin optik özelliklerini keşfetmesine bağlanır (Thompson, 2008). Buna karşın nanoteknolojinin gerçek anlamda kullanılabilirliği Richard Feynman'ın 1959 yılında gerçekleştirdiği "There is a plenty of room at the bottom" sunumundan sonra dikkat çekmiştir (Feynman, 1992). 70'li ve 80'li yıllar ise, kütle spektroskopisi, vakum teknolojisi ve mikroskopi alanında gerçekleştirilen yeni teknikler ve gelişmelere bağlı olarak nanoteknoloji için yeni bir dönem başlatmıştır. Başta kimya ve fizik olmak üzere birçok farklı alanda gerçekleşen yeniliklere rağmen nanoparçacıklar hakkında yapılan çalışmalar bu malzemelerin nasıl kullanılacağı, üretim teknolojileri, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yeteri kadar bilinmemesi sebebiyle kısıtlı kalmıştır. 90'lı yıllardan itibaren ise; tıp, bilişim teknolojileri, otomotiv, tekstil, enerji, uzay, uçak endüstrisi, inşaat, elektronik, ilaç ve biyoloji alanlarında nanoteknolojinin kullanımı neredeyse vazgeçilmez hale gelmiştir. Örneğin 2005 yılında dünya çapında 30 milyar \$ değerinde nanoteknoloji odaklı ürün piyasaya sunulmuşken 2015 yılında bu rakamın 3 trilyon \$ olacağı öngörülmektedir (Etemadi, 2012). Bu alanlarda kullanılan malzemelerin başında şüphesiz ki polimerler ve polimerlere eşlik eden nano parçacıklar gelmektedir.

Nanokompozit malzemeler, bileşenlerinin farklı özelliklerini bir araya getiren, en az bir bileşenin 100 nm' den daha düşük boyutlara sahip ve ara yüzeyde ayırt edilebilir fiziksel yapıya sahip olan malzemelerdir. Yapısal uygulamalar için bu tanımlama, bağlayıcı ya da matris faz ile desteklenen fiber ya da taneciklerle

kuvvetlendirilmiş malzemeler olarak kullanılmaktadır. Polimer nanokompozitler, geleneksel dolgulu polimerlere alternatif bir malzeme sınıfını oluştururken bileşenlerden biri çoğunlukla taşıyıcı matris görevi gören polimerlerdir. Nanoboyuttaki dolgu ise (en az bir boyutta) polimer matris içerisine çeşitli yöntemlerle dispers edilir. Nanoparçacıklar, polimer hacmine oranla yüksek yüzey alanına sahip olmaları ve buna bağlı olarak daha çok atomun farklı bağlarla etkileşebilmeleri nedeniyle daha büyük tane boyutuna sahip eşdeğerlerine göre muazzam değişiklikler gösterirler. Özellikle gerilme kuvveti, ısı ve kimyasal direnç, camsı geçiş sıcaklığı, ısı bozunma ve viskoelastik özelliklerinde büyük oranda iyileşme gözlenir (Balazet *al.* 2006)

Son yıllarda polimer nanokompozitler çok bileşenli polimer sistemleri arasında öncül sınıfı oluşturmuş olup, dünya genelinde araştırma geliştirme ve ticari hale getirme konusunda en çok çalışılan malzemeler olmuştur. Gıda ambalajlanmasından, gaz ve oksijen bariyerlerine, yüksek çözünürlüklü ekranlar için elektrokromik araçlardan ilaç salınım sistemlerine, ince film kapasitörlerden spor malzemelerine kadar birçok uygulama alanı bulmuştur (Jedenstein ve Sanchez, 1996; Mutin *et al.* 2003).

Özellikle son yıllarda hem endüstride hem de akademik çalışmalarda polimer-kil nanokompozitleri büyük ilgi görmüştür. Bu yapılar saf polimerlerle ya da geleneksel mikro ve makro kompozitlerle karşılaştırıldıklarında malzeme özelliklerinde kayda değer iyileşmeler gözlemlenmektedir. Bu iyileşmeler, yüksek modül, mukavemette ve ısı dayanımında artış, gaz geçirgenliğince ve yanıcılıkta azalma ve biyobozunur polimerlerin biyodegradasyonunda artış olarak sıralanabilir (Ray ve Okamoto, 2003).

Polimer kompozitler konusunda ilk çalışmalar Toyota araştırma grubu tarafından yapılmış ve Naylon 6/doğal kil (montmorillonit) nanokompoziti sentezlenmiştir. Çok düşük bir kil miktarıyla sentezlenen bu nanokompozitin, poliamid (PA) ve geleneksel dolgulara göre hazırlanan kompozitlere göre bariyer özelliklerinde ve yük altında eğilme veya deformasyon sıcaklığında (HDT), mekanik

özelliklerinde üstünlüklere sahip olması dikkat çekmiştir (Şen, 2005).

Nanokompozitdesinde kullanılan dolgu malzemeleri polimerin sertlik, dayanım ve mukavemet özelliklerini geliştirmektedir. Bu noktada inorganik yapıdaki tabakalı dolgu malzemeleri büyük bir çeşitlilik oluşturmaktadır. Nanokompozitdesinde kullanılan killer tabakalı silikat ailesinden 2:1filosilikatlarıdır. Filosilikatların kristal tabaka yapısı, magnezyum veya alüminyum oktahedral katmanına bağlanmış iki adet tetrahedral silika katmanından oluşmaktadır (Wang ve Pinnavaia, 1998).

Montmorillonit (MMT) dünyada en yaygın olarak kullanılan nano boyutlu dolgu malzemesidir. Bu malzeme şişme özelliği göstererek monomer veya polimer moleküllerinin, galeri tabakaları arasındaki bölgeye difüzyonunu sağlayarak kil tabakaları arasındaki mesafeyi arttırır ve tabakaların delaminasyona uğramasını sağlamaktadır (Hofmann, 1968). Çeşitli organik katyonlarla montmorillonit kili birçok farklı türde polimer matrisi ile uyumlu hale getirilebilir. Uyumlaştırıcı ajan olarak kullanılan yapılar amino asitlerdir ve poliamid 6-kil sisteminde kil modifikasyonunda kullanılmıştır (Usukiet al. 1993).

Alkil amonyum iyonları kil tabakaları arasında inorganik iyonlarla kolayca yer değiştirebildiğinden çok fazla kullanılmaktadır. Bu yer değiştirme reaksiyonu sonucu kil galerilerinin genişlemesi sağlanır, yanı kil tabakaları arasında mesafe artar ve monomer veya polimerlerin nanokompozit hazırlama işleminde difüzyonu kolaylaşmış olur (Lagaly, 1986).

İlk kez Jordan (1949) ve Weiss(1963) tarafından uzun zincirli alkil amonyum iyonları ile modifiye edilmiş ve polar organik sıvılarda dağılabilen montmorillonit kili üretilmiştir. Dünyada polimerler polimer ve esaslı kompozitler gündelik yaşamın her alanında yer almaktadır. Bu nedenle güvenlik standartlarının yükseltilmesi gereklidir. Bilhassa karbon esaslı polimerik malzemelerin yanabilen karakteri gereği hedeflenen güvenlik standardına ulaşmak için çeşitli modifikasyon ya da katkılarla yanmaya karşı direnci arttırılmaktadır. Yanma geciktiriciler, yanabilen maddelerin yanan bir madde ile karşılaştıklarında alev almayı ve

tutuşmayı engelleyen bileşikler olarak bilinirler. Polimerik sistemlere kimyasal olarak bağlanabildikleri gibi fiziksel olarak karıştırılarak da kullanılabilirler. Yanma geciktiriciler temelde 3 ana başlık altında sınıflandırılmaktadırlar:

1. Halojen içeren bileşikler (klor ve brom bileşikleri)
 2. Anorganik bileşikler (bor, antimon, alüminyum oksitleri vs.)
 3. Fosfor içeren bileşikler (organik fosfat esterleri, halojene fosfat esterleri, fosfat tuzları vs.)
- Killerin polimerik matrislerin yanma davranışları üzerinde etkili olduğu birçok çalışmada gözlemlenmiştir (Marosiet al. 2002; Marosiet al. 2003; Keszeiet al. 2005). Bu çalışmaların bazıları sadece kon kalorimetre sonuçlarından değil yapılan UL94 testlerinden de geçerli sonuçlar almıştır. Örneğin yapılan bir çalışmada kilin polistiren gibi matrisler içinde çok iyi dağıtılmasıyla yanma performansı önemli derecede arttırdığı ortaya konmuştur (Marosiet al. 2003). Levchik ve Weil' in yaptığı bir araştırmada sadece kil kullanımının nanokompozitin yanma geciktirici özelliğinin artması için yeterli olmadığını ortaya koyarken ortama ilave edilecek başka bir yanma geciktiricinin daha etkin sonuç verdiğini göstermektedir (Levchik ve Weil, 2008).

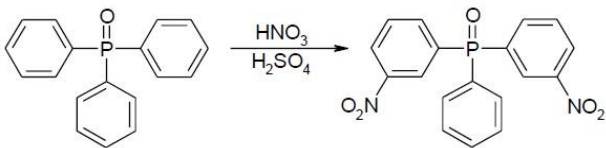
2. Materyal ve Metot

2.1. Materyaller

Stiren, Aldrich (Steinheim, Almanya) firmasından temin edildi ve inhibitörleri uzaklaştırmak için bazik aluminadan geçirilerek kullanıldı. Katyonik (Na⁺) iyon değişim kapasitesi 100 meq/100 g olan sodyum montmorillonit (NaMMT) kili (Nanofil 1080) SüdChemie (Moosburg, Almanya) firmasından temin edildi. Trifenilfosfin oksit (TPPO), sülfürik asit, nitrik asit (%65), susuz sodyum sülfat (Na₂SO₄) ve Pd/CharCoalSigmaAldrich firmasından temin edildi ve iç bir işlem uygulanmadan kullanıldı. 2,2'-Azobisisobütironitril (AIBN), Merck firmasından temin edildi ve yeniden kristallendirilerek kullanıldı. İzopropil alkol, dikloro metan ve hidrazin hidrat (%80), Merck firmasından temin edildi ve hiçbir işlem uygulanmadan kullanıldı.

2.2. Bis (3- Nitrofenil) FenilFosfin Oksidin (BNPPO) Sentezi

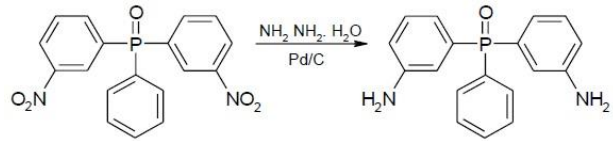
Reaksiyon sıcaklığı, izopropil alkol ve kuru buz karışımından elde edilen banyo ile maksimum -5 °C olacak şekilde ayarlandı. Azot girişi, damlatma hunisi ve mekanik karıştırıcı ile donatılmış üç boyunlu iki litrelik balon izopropil alkol ve kuru buz karışımının bulunduğu banyo içine yerleştirildi. Balon içerisine ilk önce 150 g (0.539 mol) TPPO konuldu, üzerine derişik sülfürik asit (350 mL) dikkatli bir şekilde ilave edildi. TPPO tamamen çözünene kadar karıştırıldı. Banyo içerisine yerleştirilmiş ayrı bir kaptaki 97.03 g (1.078 mol) nitrik asit (%70) ve 195 mL sülfürik asit karıştırılarak soğutuldu. Bu karışım damlatma hunisi içerisine konuldu çok yavaş olarak damla damla balona ilave edildi. İlave işleminden sonra reaksiyon 3 saat daha -5 °C'nin altında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan ürün buz-su karışımı üzerine dökülerek çöktürüldü. Buz eridiğinde dibeye çöken sakımsı kütle üzerindeki su dekante edilerek ayrıldı. Ayrılan katı madde dikloro metanla çözülür (pH: 1-2). Dikloro metan çözeltisi sırasıyla 3 kez destile su, 3 kez %3 lük K₂CO₃ çözeltisi ile yıkandı (pH: 9-10) ve tekrar 3 kez destile su ile pH 6,5 oluncaya kadar yıkandı. Açık sarı renkli CH₂Cl₂ fazı sodyum sülfat (Na₂SO₄) üzerinde kurutuldu. Evaporatörde CH₂Cl₂ düşük vakumda çekilerek uzaklaştırıldı. Elde edilen katı madde etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Saflaştırmada maddenin etanoldeki çözünürlüğü mononitro>dinitro>trinitro şeklindedir. Saflaştırılacak ürüne etanol eklenerek kaynama sıcaklığında 3 saat kaynatıldı, yaklaşık 50°C ye soğutulduğunda çözünmeyen kısım (trinitro) süzülerek ayrıldı. Geride kalan etanol çözeltisi tekrar soğutulduğunda elde edilen kristaller 3 kez daha kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen açık sarı renkli kristaller (dinitro) vakum etüvünde 80 °C de 12 saat kurutuldu (verim %78, En:133°C). Reaksiyonun ilerleyişi Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. BNPPPO' nin sentezi

2.3. Bis (3- Aminofenil) Fenilfosfin Oksidin (BAPPO) Sentezi

Damlatma hunisi ve manyetik karıştırıcı ile donatılmış iki boyunlu 500 mL' lik balon 80 °C'lik yağ banyosu içine yerleştirildi. Balon içerisine 50 g BNPPPO ve 100 mL metanol konularak BNPPPO çözünene dek karıştırıldı. Daha sonra hidrazin hidrat çözeltisi reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. 1 saat sonunda Pd/charcoal katalizi eklenerek reaksiyona devam edildi. 24 saat sonra çözelti süzülür, metanol döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Elde edilen madde etanolde çözülerek kristallendirildi. Reaksiyonun ilerleyişi Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. BAPPO' nin sentezi

2.4. MMT Kilinin modifikasyonu

Montmorillonite organik özellik kazandırmak amacıyla kil yüzeyinde ve tabakalar arasında bulunan katyonlar kuaternize BAPPO ile iyon değiştirme reaksiyonuna tabi tutuldu. Bu amaçla 2 g NaMMT 50 °C sıcaklıktaki 200 mL deiyonize suda dispers edildi. Ayrı bir beherde 3,78 g BAPPO 200 ml 50 °C sıcaklıktaki etanolde çözüldükten sonra 2 ml %37 lik HCl kullanılarak kuaternize edildi. Daha sonra hazırlanan kuaternize BAPPO çözeltisi MMT çözeltisine şiddetli karıştırma altında yavaş yavaş ilave edildi. İlave bittikten sonra çözeltinin toplam hacmi 600 ml ye tamamlanarak 50 °C sıcaklıkta karıştırılmaya devam edildi. 6 saat sonunda organik olarak modifiye edilen PO-MMT vakum altında süzülür ve fazla iyonlardan kurtulmak için deiyonize su ile birkaç kez yıkandı. Son ürün 50 °C sıcaklıktaki vakum etüvünde 48 saat kurutuldu.

2.5. Polistiren Nanokompozitlerin Hazırlanması

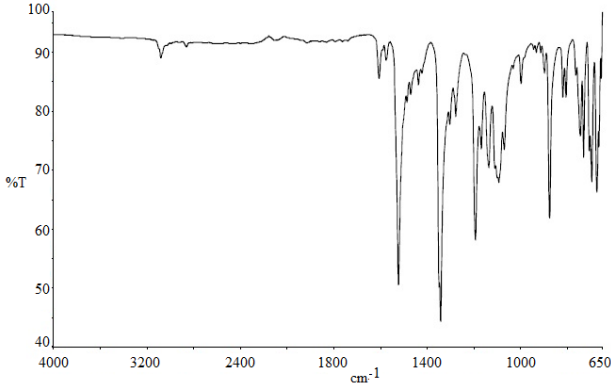
Farklı miktarlarda PO-MMT kili (ağırlıkça %1, 2 ve 3 oranlarında olacak şekilde) bazik alüminyum oksitten geçirilerek inhibitörden arındırılmış stiren monomeri ile 6 saat karıştırıldı. Ardından karışım içerisine başlatıcı olarak ağırlıkça %1 oranında AIBN eklendi. Karışımların içinden azot gazı geçirilerek ağızları kapatıldı. Karışım 90°C de 2

saat karıştırıldıktan sonra akışkanlığını kaybetmeden silikon kalıplara döküldü ve 70°Clik etüve alınarak polimerizasyon reaksiyonu 24 saat devam ettirildi.

3. Bulgular

3.1 Bis (3- Nitrofenil) FenilFosfin Oksidin FTIR-ATR Analizi

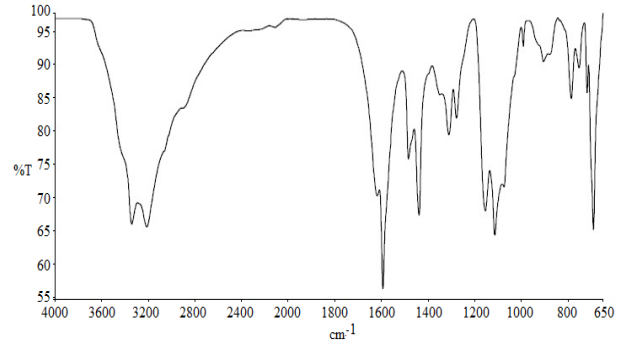
Şekil 3.' de BNPPPO için verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3080 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme bandı; 1610 cm^{-1} ve 1575 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilme bantları; 1525 cm^{-1} 'de asimetrik -N=O gerilme ve 1350 cm^{-1} simetrik -N=O gerilme bantları; 1440 cm^{-1} aromatik C-P bandı ve 1274 cm^{-1} 'de -P=O gerilme bandı gözlenmiştir.



Şekil 3. BNPPPO'a ait FTIR Spektrumu

3.2 Bis (3- Aminofenil) FenilFosfin Oksidin (BAPPO)

Şekil 4' de BAPPO için verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3080 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme bandı; 1610 cm^{-1} ve 1575 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilme bantları; 3210 cm^{-1} 'de -NH gerilme ve 3350 cm^{-1} 'de -NH asimetrik bantları; 1630 cm^{-1} 'de -NH düzlem içi gerilme bandı, 1440 cm^{-1} aromatik C-P bandı ve 1274 cm^{-1} 'de -P=O gerilme bandı gözlenmiştir.

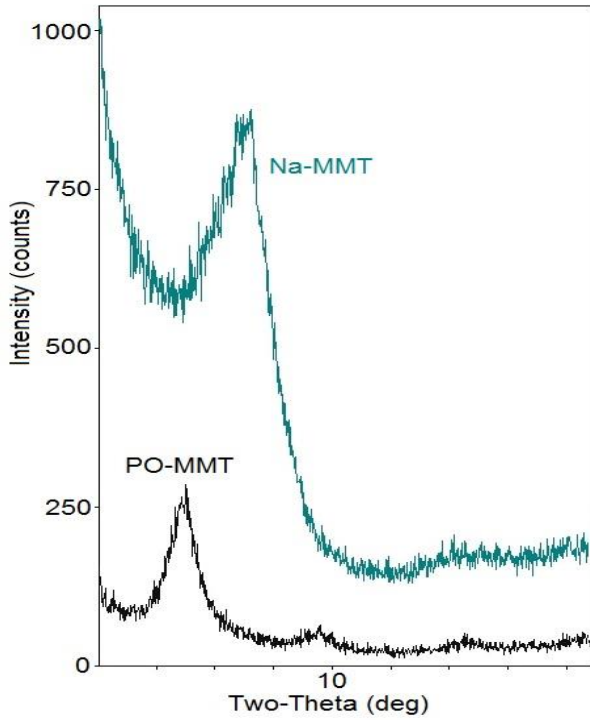


Şekil 4. BAPPO'a ait FTIR Spektrumu

3.3 Organofilik Montmorillonit (MMT) Kilinin Karakterizasyonu

3.3.1 X-Ray Difraksiyonu (XRD) Analizleri

Kil tabakaları arasındaki temel açıklık değerleri ve polimer matris içerisinde kil dağılım derecesinin ölçülmesi ve dağılımının belirlenmesi XRD tekniği ile 0.2 °/dakika tarama hızında 40mA ve 40kV çalışma koşullarında gerçekleştirilmiştir. Literatürde genellikle $2\theta = 3-9^\circ$ aralığında polimer/silikat tabakalarının değişmesi izlenmektedir. Bu nedenle bu çalışmada NaMMT kilinin d_{001} kristal düzlemindeki pik pozisyonlarına karşılık gelen 7.28 Å' luk piki kullanılarak nanokompozitin XRD desenleri yorumlanmıştır. NaMMT için tabakalar arası uzaklık (d_{001}) ve difraksiyon açısı (2θ) sırasıyla, 12,13 A° ve 7,28° olarak bulunmuştur. Tablo1 ve Şekil 5'den de görüldüğü gibi, NaMMT kili için bulunan 12,13 A° luk tabakalar arası uzaklık değeri, modifiye edilmiş kilde (PO-MMT) 17,52 A° değerine artmıştır ve difraksiyon açısı 5,3° gibi daha küçük bir değere düşmüştür. Difraksiyon açısının azalması ve tabakalar arası mesafenin artması, MMT kilinin organofilik modifikasyonunun başarıyla gerçekleştirildiğini göstermiştir.



Şekil 5. NaMMT ve OrgMMT killerinin X-ışını difraktogramları

Tablo 1. MMT killerinin ve PSPO nanokompozitlerinin XRD analiz sonuçları

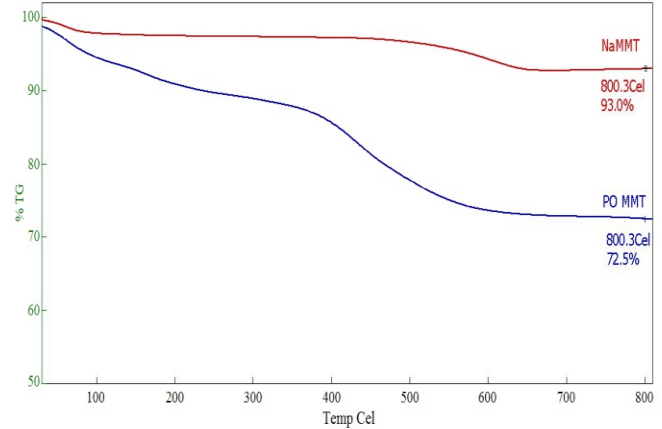
Malzeme	d_{001} (dolgu) A° *
NaMMT	12,13 (7,28°)
PO-MMT	17,52 (5,04°)
PSPO-1	18,78 (4,70°)
PSPO-2	18,61 (4,74°)
PSPO-3	18,47 (4,78°)
PSPO-5	18,86 (4,68°)

*Parentez içinde difraksiyon açıları (2θ) verilmiştir.

3.3.2 Termogravimetrik (TGA) Analizleri

MMT kilinin organofilik modifikasyonunun karakterizasyonu TGA tekniği ile de gerçekleştirilmiştir. Şekil 6' da verilen NaMMT ve PO-MMT kilerine ait TGA termogramları PO-MMT kilinin daha düşük bir bozunma sıcaklığına sahip olduğunu göstermektedir. Saf haldeki NaMMT kili, su uzaklaşmasına bağlı olarak sadece %7'lik bir ağırlık kaybına uğrarken PO-MMT kili için ağırlık kaybı %27,5 olarak ölçülmüştür. Bu durum MMT kilinin tabakaları arasına yerleşmiş veya kil ve yüzeylerine tutunmuş kuarternize BAPPO bileşiğinin

bozunmasına bağlı olup MMT kilinin başarılı bir şekilde modifiye edildiğini desteklemektedir.

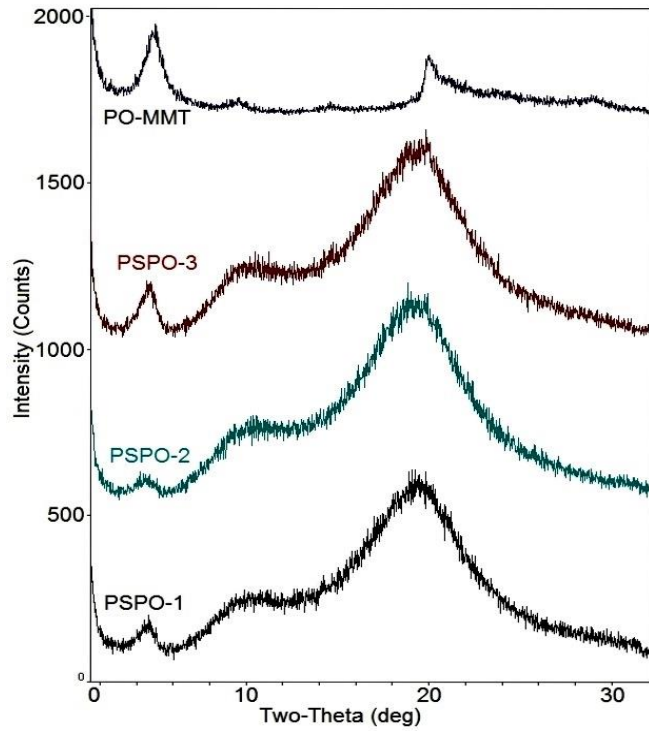


Şekil 6. NaMMT ve OrgMMT kilerinin TGA termogramları

3.4. PSPO Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

3.4.1. X-Ray Difraksiyonu (XRD) Analizleri

Hazırlanan PSPO polimer nanokompozitlerin yapısal morfolojisini incelemek için XRD analizinden faydalanılmıştır. Ağırlıkça %1-3 oranlarında PO-MMT ve stirenmonomeri kullanılarak elde edilen AESOPS nanokompozitlerine ait XRD eğrileri Şekil 4.5 de verilmiştir. Polimer nanokompozitlerin XRD analizinden elde edilen sonuçlar ayrıca Çizelge 4.2'de verilmiştir. Şekil 7 ve Tablo2'den görüldüğü gibi, PSPO-1, PSPO-2 ve PSPO-3 nanokompozitlerinin hepsi için 001 kristal düzlemine ait bir pik gözlenmiştir. Bu pikin varlığı, PSPO-1, PSPO-2 ve PSPO-3 nanokompozitlerinin interkele veya aralanmış tabakalı nanokompozit yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Organofilik MMT kili ile polimer zincirlerinin çok katmanlı bir yapı oluşturmasına bağlı olarak interkelenanokompozitlerin oluştuğu bilinmektedir (Şen, 2005). Buna bağlı olarak elde ettiğimiz nanokompozitlerin kısmen eksfoliyeye veya kısmen interkelenanokompozit yapıda olabileceği düşünülmektedir (Mutin *et al.* 2003).



Şekil 7. PO-MMT kili ve PSPO nanokompozitlerine ait X-ışını difraktogramları

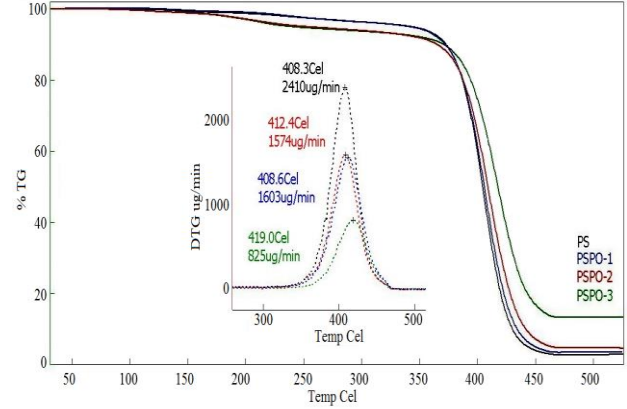
3.4.2 Termogravimetrik (TGA) Analizleri

Saf PS matrisinin ve PSPO nanokompozitlerinin ısıl kararlılıkları termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılarak incelenmiş ve elde edilen veriler Şekil 8 ve Tablo 2’de gösterilmiştir. Elde edilen verilerden görüldüğü gibi tüm polimer nanokompozitler, saf polimer matris ile karşılaştırıldığında, 175-375 °C arasında çok az daha yüksek bir hızda bozunmaktadırlar. Buna karşın PSPO nanokompozitlerinin ısıl bozunma hızı 400°C üzerinde ise azalmıştır. Ayrıca, tüm nanokompozitlerin 500 °C de ki kömür kalıntısı miktarında saf PS’ye göre belirgin bir artış olduğu ve bu artışın PO-MMT kilinin % miktarı ile paralel olduğu gözlenmiştir. Isıl bozunma ile %50 ağırlık kaybının olduğu sıcaklık değerleri (“mid-point” degradasyon sıcaklığı, T_{d50}) ise saf PS matrise göre artan PO-MMT dolgulama miktarı ile birlikte artış göstermiştir.

Tablo 2.Saf haldeki PS ve PSPO nanokompozitlerinin TGA sonuçları

Malzeme	T_{d50} (°C)	Bozunma Hızı ve Pik Maksimum Sıcaklığı (µg / dk, °C)	500°C deki kalıntı miktarı (%)
---------	----------------	------------------------------------------------------	--------------------------------

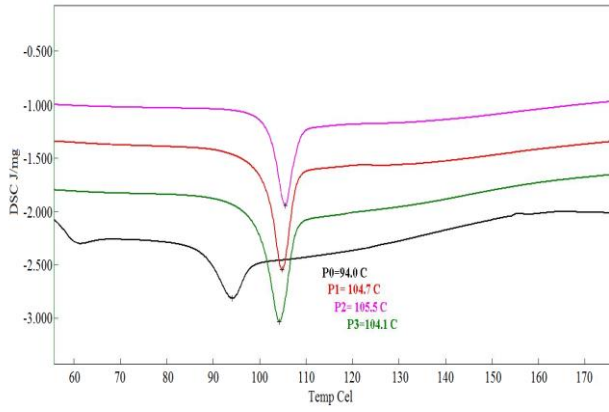
PS	368	2410 (408,3°C)	2
PSPO-1	375	1603 (408,6°C)	4
PSPO-2	384	1574 (412,4°C)	6
PSPO-3	393	825 (419,0°C)	13



Şekil 8. Saf haldeki PS matrisinin ve nanokompozitlerinin TGA termogramları.

3.4.3 DSC Analizi

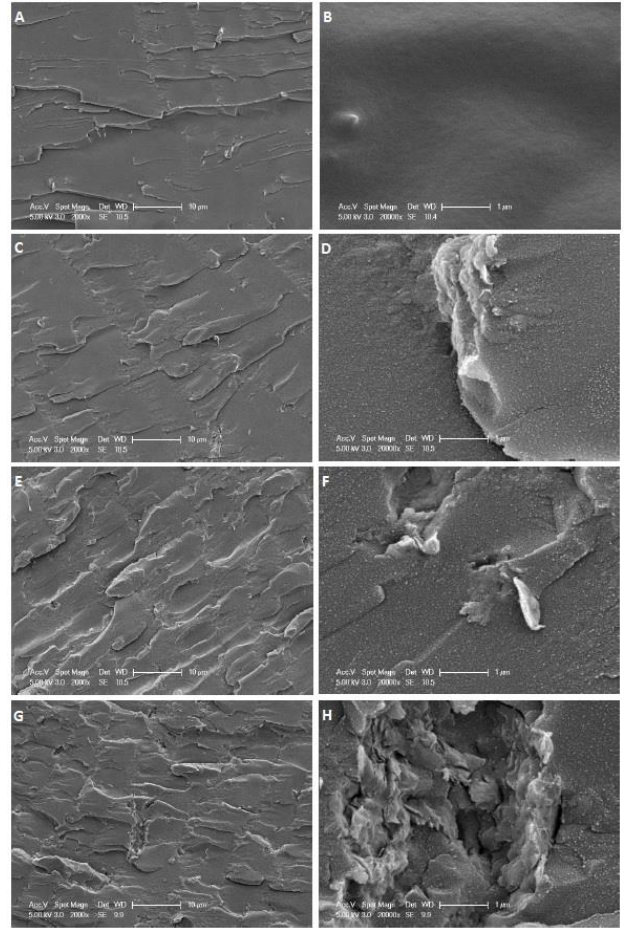
Bilindiği gibi camısı geçiş sıcaklığı (T_g) büyük moleküler hareketin bir başka deyişle polimerlerin ilk yumuşamaya başladığı sıcaklıktır. Saf PS matrisinin ve nanokompozitlerin camısı geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemi kullanılarak incelenmiş ve elde edilen veriler Şekil 9’ da gösterilmiştir. Elde edilen verilerden görüldüğü gibi saf PS matrisin T_g değeri 58°C ölçülürken nanokompozitler için T_g değeri gözlenmemiştir. Bu durum kil tabakalarının polimer zincirlerinin ısıl hareketlerini kısıtlamasından kaynaklanmaktadır. Erime sıcaklıkları (T_m) incelendiğinde de nanokompozitlerin T_m değerlerinde saf PS e göre belirgin bir artış olduğu görülmektedir. Çok belirgin bir fark olmamakla birlikte delaminasyonun en fazla görüldüğü PSPO-2 kodlu nanokompozitin T_m değeri en yüksektir.



Şekil 9. Saf haldeki PS matrisinin ve nanokompozitlerinin DSC eğrileri

3.4.4 SEM Analizi

PSPO matris ve nanokompozitlerinin kırık yüzey morfolojisi SEM tekniği ile incelenmiş ve görüntüler Şekil 10' da verilmiştir. Saf PS'de camsı malzelerdeki gibi kırılmayı gösteren uzun çatlaklar gözlenmiştir. Nanokompozitlerin SEM görüntüleri incelendiğinde daha pürüzlü bir çatlak yayılmasına ve homojen bir kırık yüzey görüntüsüne sahip olduğu gözlenmiştir. PO-MMT kilinin %2 dolgulamada, polimer matris içinde daha homojen boyutta dağıldığı gözlenmiştir. %1 ve 3 dolgulamada kil tabakaları arasında polimer zincirlerinin girdiği buna karşın tabakaların birbirlerine çok yakın kümelenmeler halinde olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar XRD verileriyle örtüşmektedir.



Şekil 10. (a-b) saf PS, (c-d) PSPO-1, (e-f) PSPO-2, (g-h) PSPO nanokompozitlerinin kırık yüzeylerine ait SEM görüntüleri.

3.5. Yanmazlık Testleri

3.5.1 UL 94 Analizi

Yapılan UL 94 analizleri sonucunda Çizelge 4.4 'deki değerler elde edilmiştir. Malzemeler 30 sn alev tutulduktan sonra çekilmiş damlama ve sönme davranışı incelenmiştir. Nanokompozitler, alev çekildikten sonra sönmüş, damlama oluşturmamış ve pamuk yanmamıştır.

Tablo 3. Saf haldeki PS matrisinin ve nanokompozitlerinin UL 94 Değerleri

Malzeme	UL 94 değerleri
PS	V2
PSPO-1	V1
PSPO-2	V0
PSPO-3	V0

3.5.2. LOI Analizi

Sınırlı oksijen indeksi (LOI) bir polimerik malzemenin yanmasını destekleyecek olan minimum oksijen konsantrasyonunun yüzde cinsinden değeri olarak tanımlanır. Malzeme azot ve oksijen karışımı ile yakılır ve oksijen miktarı düşürülerek kritik seviye olan LOI değeri belirlenir. Bilindiği gibi LOI değeri 24' ün altında olduğu zaman malzeme yanabilir ya da alev alabilir, 24 ile 28 arasında olduğu zaman sınırlı alev geciktirici, 29 ile 34 arasında olduğu zaman alev geciktirici ve 34'ün üzerinde ise ekstra alev geciktirici olarak sınıflandırılmaktadır. Yapılan LOI analizleri sonucunda Tablo 4' deki değerler elde edilmiştir. Buna göre saf PS matrisin yanıcı malzemeler sınıfında yer aldığı görülmektedir. Dolgulama yüzdesi arttıkça nanokompozitlerin yanma davranışları da değişmektedir. %1 PO-MMT kili içeren nanokompozit sınırlayıcı alev geciktirici özellik sergilerken, %2 ve 3 PO-MMT kili içeren nanokompozitler alev geciktirici özellik sergilemektedir.

Tablo 4. Saf haldeki PS matrisinin ve nanokompozitlerinin LOI Değerleri

Malzeme	LOI (Oksijen İndeksi)
PS	18
PSPO-1	25
PSPO-2	30
PSPO-3	30

4. Sonuçlar

Sodyum Montmorillonit kili kuaternize BAPPO bileşiği ile modifiye edilmiş ve modifikasyon işleminin başarıyla gerçekleştirildiği FTIR ve XRD analizleri ile belirlenmiştir. NaMMT kilinin XRD desenlerinden elde edilen tabaka açıklığı 12,13 Å iken modifikasyon sonucu 17,52 Å a çıkmıştır. PSPO nanokompozitleri PS / PO-MMT kullanılarak *in-situ* polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. PSPO nanokompozitlerine ait XRD desenlerinden elde edilen tabaka açıklık değerlerinde PO-MMT kiline göre artış gözlenmiştir. Bu durum polimer matrisin

tabakalar içerisine nüfuz ettiğini göstermektedir. Bunun dışında PSPO-1 ve PSPO-3 kompozitlerinin interkele, PSPO-2 kompozitinin kısmen interkele kısmen eksfoliye yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Üretilen PSPO nanokompozitlerin ısıl bozunma ve yanma davranışları karşılaştırıldığında yüksek PO-MMT oranlı malzemenin ısıl bozunma ve yanma direncinin saf polimere göre daha iyi seviyede olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, farklı interkelyasyon/eksfoliasyon derecelerine ve iyi bir ısıl özelliklere sahip yanma direnci arttırılmış PSPO nanokompozitlerinin, ağırlıkça % 1-3 dolgulama oranında fonksiyonlandırılmış bir reaktif organofilik dolgu kullanımı ile hazırlanabileceği sonucuna varılmıştır.

Kaynaklar

- Balaz, A.C., Emrick, T., Russel, T.P., 2006. Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet, *Science*, **314** (5802), 1107-1110.
- Etemadi, H., 2012. Silver Nanoparticles- Polymer Nanocomposites, Yüksek Lisans tezi, University of Manchester.
- Feymann, R., 1992. Plenty of room at the bottom, *Journal of Microelectromechanical Systems*, **1**(1), 60-66.
- Goesmann, H., Feldmann C., 2010. Nanoparticulate Functional Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, **49**(8), 1362-1395.
- Hofmann, U., 1968. On the chemistry of clay, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **7**(9), 681-692.
- Jordan, J. W., 1949. Organophilic Bentonites, *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 294-306.
- Judeinstein, P., Sanchez, C., 1996. Hybrid organic-inorganic materials: A land of multidisciplinary, *J. Mater. Chem.*, **6**, 511-525.
- Keszei S., Matkó Sz., Bertalan G., Anna P., Marosi G., Tóth A., 2005. Progress in interface modifications: From compatibilization to adaptive and smart interphases. *European Polymer Journal*, **41**, 697-705.

- Lagaly, G., 1986. Interaction of Alkylamines with Different Types of Layered Compounds, *Solid State Ionics*, **22**, 43-51.
- Levchik S. V., Weil E. D., 2008. New developments in flame retardancy of styrene thermoplastics and foams. *Polymer International*, **57**, 431-448.
- Marosi G., Anna P., Márton A., Bertalan G., Bóta A., Tóth A., Mohai M., Rác I., 2002. Flameretarded polyolefin systems of controlled interphase. *Polymers for Advanced Technologies*, **13**, 1103-1111.
- Marosi G., Márton A., Szép A., Csontos I., Keszei S., Zimonyi E., Tóth A., Almeras X., 2003. Fire retardancy effect of migration in polypropylene nanocomposites induced by modified interlayer. *Polymer Degradation and Stability*, **82**, 379-385.
- Mutin, P.H., Guerrero, G., Vioux, A., 2003. Organic-inorganic hybrid materials based on organophosphorus coupling molecules: from metal phosphonates to surface modification of oxides, *C. R. Chim.*, **6**, 1153-1164.
- Ray, S.S. and Okamoto, M., 2003. 'Polymer /Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. **28**, 1539-1641.
- Şen S., 2005. A Study on polymer-clay nanocomposites, Ph. D. Thesis. Boğaziçi University.
- Thompson, D.T., 2008. Michael Faraday's Recognition of Ruby Gold: the Birth of Modern Nanotechnology. *Gold Bulletin*, **40(4)**, 267-269.
- Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., Karauch, T., Kamigaito, O., 1993. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J Mater Res*, **8**, 1171-1184.
- Wang Z., and Pinnavaia, T.J., 1998. Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane, *Chem. Mater.*, **10**, 3769-3771.
- Wiess, A., 1963. Organic Derivatives of Mica- Type Layer Silicates, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **2**, 134-143.