

**T.C.  
BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**POLİMER-KİL KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Murat ALPARSLAN**

**Tez Danışmanı  
Yrd. Doç. Dr. Ali DELİBAŞ**

**Yozgat 2013**



**T.C.  
BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**POLİMER-KİL KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Murat ALPARSLAN**

**Tez Danışmanı  
Yrd. Doç. Dr. Ali DELİBAŞ**

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi  
tarafından I.F.E/2011-56 kodu ile desteklenmiştir.**

**Yozgat 2013**

**T.C.**  
**BOZOK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEZ ONAYI**

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 70110110003 numaralı öğrencisi Murat ALPARSLAN'ın hazırladığı “Polimer-Kil Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu ” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 08/07/2013 günü saat 13:00'te yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ali DELİBAŞ (Danışman)



Üye : Yrd. Doç. Dr. İrfan KOCA



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun ..31.../07.../2013.. tarih ve ..17.. sayılı kararı ile onaylanmıştır.

  
(Unvan, Adı Soyadı)  
Doç. Dr. Hidayet ÇETİN  
Bozok Üniversitesi  
Enstitü Müdürü

# **POLİMER-KİL KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Murat ALPARSLAN**

**Bozok Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi  
2013; Sayfa:85**

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ali DELİBAŞ**

## **ÖZET**

Bu çalışmada, sentezlemiş olduğumuz N-(4-bromofenil)-2-metakrilamit (BrPMAAm) ve N-(4-florofenil)-2-metakrilamit (FPMAAm) monomerleri serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirildi. Montmorillonit (MMT) içerikli ham kil (NaMT), saf kil (SMT) ve sentezlenen organokil (OSMT) için yapı aydınlatılması Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ve tabakalar arası uzaklıkları X-ışını kırınımı (XRD) analizleri ile belirlendi. Daha sonra BrPMAAm ve FPMAAm monomerlerinin kil kompozitleri % 2, 4, 6 ve 10 organokil kullanılarak yerinde (in-situ) polimerizasyonla elde edildi. Sentezlenen polimer-kil kompozitler FTIR, XRD ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleriyle karakterize edildi. Heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile modifiye edilen organofilik kille üretilen polimer-kil kompozitlerin dağılmış bir yapı gösterdiği XRD ile ortaya konmuştur. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile homopolimer ve % 10 organokil katkılı polimerlerin molekül ağırlıkları belirlendi. Polimerlerin termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazları kullanılarak incelendi. Ayrıca polimerlerin termal özelliklerinin geliştiği gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Kil, Montmorillonit, Organokiller, Polimer-kil kompozit.

# **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMER CLAY COMPOSITES**

**Murat ALPARSLAN**

**Bozok University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry  
Master of Science Thesis  
2013; Page:85**

**Thesis Supervisor: Assist. Prof. Ali DELİBAŞ**

## **ABSTRACT**

In this study, synthesized N-(4-bromophenyl)-2-methacrylamide (BrPMAAm) and N-(4-fluorophenyl)-2-methacrylamide (FPMAAm) monomers are polymerized via free radical polymerization. Montmorillonite-containing raw clay (NaMT), pure clay (SMT) and synthesized organoclay (OSMT) interlayer distances for the structure elucidation Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) analyze were determined. Later, composites of BrPMAAm and FPMAAm monomers were obtained using 2, 4, 6 and 10 % organoclay by mass with in-situ polymerization. The synthesized polymer-clay composites were characterized by FTIR, XRD and scanning electron microscopy (SEM) analysis. The synthesized polymer-clay composites which are organophilic clay modified with hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), showed exfoliated structure. It was evidenced by XRD. Homopolymer and 10 % organoclay doped polymerlerin molecular weight to were determined using Gel Permeation Chromatography (GPC). Thermal properties of polymers were performed using thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Thermal properties of the polymer were also developed.

**Keywords:** Clay, Montmorillonite, Organoclays, Polymer-clay composite.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam boyunca, bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendirip, hiçbir konuda benden desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ali DELİBAŞ'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Bu araŐtırmayı destekleyen Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi yetkililerine teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN ve Yrd. Doç. Dr. Orhan HAZER'e ve tez yazım aşamasındaki yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. İrfan KOCA'ya teşekkür ederim.

Analizlerim sırasında yardımcı olan Sayın Uzman Mehmet GÜMÜŐ'e ve Bozok Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı personeline teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca benden hiçbir zaman sevgi ve desteklerini esirgemeyen eŐim ve aileme sonsuz Őükranlarımı sunarım.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iv</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>v</b>
<b>TABLolar LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ŞEKİLLER LİSTESİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>KISALTMALAR LİSTESİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Literatür Bilgisi .....	1
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>7</b>
2.1. Killer .....	7
2.1.1. Kil Mineralinin Kristal Yapısı .....	7
2.1.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.....	9
2.1.3. Killerin Karakteristik Özellikleri .....	9
2.1.4. Smektit Grubu Killer.....	9
2.1.5. Türkiye Bentonit Yatakları .....	13
2.2. Organokiller .....	13
2.2.1 Hekzadesiltrimetilamonyum Bromür (CTAB) .....	14
2.3. Polimerler .....	15
2.3.1. Kopolimer Türleri .....	16
2.3.2. Polimerizasyon Yöntemleri.....	18
2.4. Kompozit Malzemeler .....	21
2.4.1. Geleneksel Kompozitler.....	21
2.4.2. Nanokompozit Sentezi .....	22
2.4.3. Kil-Polimer Nanokompozitler.....	25
2.4.4. Kil-Polimer Nanokompozitlerin Kullanım Alanları .....	27
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>29</b>
3.1. Kullanılan Kimyasal ve Materyaller .....	29
3.2. Cihazlar .....	29
3.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) .....	29
3.2.2. X-Işını Kırınımı (XRD) .....	30

3.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	31
3.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	31
3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	32
3.2.6. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	32
3.3. Deneysel Yöntem.....	33
3.3.1. Kilin Saflaştırılması.....	33
3.3.2. Katyon Değişim Kapasitesi.....	34
3.3.3. Organokil Sentezi.....	35
3.3.4. Monomer Sentezi.....	37
3.3.5. Homopolimerlerin Sentezi.....	38
3.3.6. Kil-Polimer Kompozit Sentezi.....	38
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>40</b>
4.1. Kil KDK Tayini ve XRF sonuçları.....	40
4.2. Ham Kil, Saflaştırılmış Kil ve Organokillerin Karakterizasyonu.....	40
4.2.1. FTIR Spektrumları.....	40
4.2.2. XRD Spektrumları.....	43
4.3. Homopolimerlerin Karakterizasyonu.....	46
4.3.1. BrPMAAm'ın Karakterizasyonu.....	46
4.3.2. FPMAAm'ın Karakterizasyonu.....	49
4.4. Kil-Polimer Nanokompozit Karakterizasyonu.....	53
4.4.1. FTIR Spektrumları.....	53
4.4.2. XRD Spektrumları.....	54
4.4.3. SEM Analizleri.....	56
4.4.4. TG Analizleri.....	59
4.4.5. DSC Analizleri.....	61
4.4.6. GPC Analizleri.....	63
<b>5. SONUÇ.....</b>	<b>65</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>67</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>71</b>

## TABLULAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 2.1:</b> Kil Minerallerinin Tabaka Sayısına Göre Sınıflandırılması.....	9
<b>Tablo 4.1:</b> NaMT ve SMT'nin XRF Sonuçları.....	40
<b>Tablo 4.2:</b> Homopolimer ve Kompozitlerin TGA Bozunma Değerleri.....	61
<b>Tablo 4.3:</b> Numunelerin DSC Eğrilerinden Belirlenen Termal Parametreler.....	62
<b>Tablo 4.4:</b> Homopolimerler ve % 10 OSMT İçerikli Kompozitlerin Molekül Kütleleri.....	64

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Düzgün Sekizyüzlü ve Oktahedral Tabaka. ....	8
Şekil 2.2: Düzgün Dörtüzlü ve Tetrahedral Tabaka Yapıları. ....	8
Şekil 2.3: Kil Taneciklerinin Oluşumu. ....	8
Şekil 2.4: Montmorillonit Tabakasının Yapısı. ....	10
Şekil 2.5: Kil Tabakaları Arasında İyon Değişiminin Şematik Gösterimi. ....	14
Şekil 2.6: CTAB'ın Kimyasal Yapısı. ....	14
Şekil 2.7: Farklı Tür Yüzey Aktif Maddelerle Tabakalar Arası Uzaklık Değerinin Arttırılması .....	15
Şekil 2.8: Zincir Yapılarına Göre Polimerler. ....	18
Şekil 2.9: (a) Benzoilperoksit ve (b) Bisfenilasetilperoksit Başlatıcıları. ....	20
Şekil 2.10: Benzoilperoksit Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu. ....	20
Şekil 2.11: Azobisizobütironitril (AIBN) Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu... ..	20
Şekil 2.12: Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler. ....	20
Şekil 2.13: Eriterek Birleştirme Prosesi. ....	23
Şekil 2.14: Yerinde (In-situ) Polimerizasyon Prosesi.....	23
Şekil 2.15: Çözelti Prosesi.....	24
Şekil 2.16: Emülsiyon Polimerizasyonu Prosesi. ....	24
Şekil 2.17: Geleneksel, Aralanmış ve Dağılmış Tabakalı Nanokompozit Yapıları. .	25
Şekil 3.1: Perkin Elmer Spectrum Two FTIR Cihazı. ....	30
Şekil 3.2: Rigaku D-max 2200 X-ray Cihazı.....	30
Şekil 3.3: Setaram Labsys TG-DTA/DSC Cihazı. ....	31
Şekil 3.4: Setaram Labsys DSC 131 Cihazı .....	31
Şekil 3.5: (a) İletken Kaplama Ünitesi (b) Jeol JSM 5600 SEM Cihazı .....	32
Şekil 3.6: Malvern Viscotek Max GPC Cihazı.....	32

<b>Şekil 3.7:</b> (a) Kil Saflaştırma İşlemi (b) Elde Edilen Saf Kil. ....	34
<b>Şekil 3.8:</b> Metilen Mavisi Deneyi .....	35
<b>Şekil 3.9:</b> CTAB'ın Açık Formülü. ....	35
<b>Şekil 3.10:</b> Su Ortamında Elde Edilen OSMT.....	36
<b>Şekil 3.11:</b> BrPMAAm Monomerinin Sentez Reaksiyonu.....	37
<b>Şekil 3.12:</b> FPMAAm Monomerinin Sentez Reaksiyonu. ....	37
<b>Şekil 3.13:</b> BrPMAAm Monomerinin Homopolimerizasyonu.....	38
<b>Şekil 3.14:</b> FPMAAm Monomerinin Homopolimerizasyonu. ....	38
<b>Şekil 3.15:</b> (a) Nanokompozit Sentez Sistemi (b) Nanokompozit Örnekleri .....	39
<b>Şekil 4.1:</b> NaMT'nin FTIR Spektrumu.....	41
<b>Şekil 4.2:</b> SMT'nin FTIR Spektrumu. ....	41
<b>Şekil 4.3:</b> OSMT'nin FTIR Spektrumu. ....	42
<b>Şekil 4.4:</b> NaMT, SMT ve OSMT Numunelerinin FTIR Spektrumları. ....	42
<b>Şekil 4.5:</b> SMT'nin XRD Spektrumu. ....	43
<b>Şekil 4.6:</b> NaMT'nin XRD Spektrumu.....	44
<b>Şekil 4.7:</b> SMT'nin XRD Spektrumu. ....	44
<b>Şekil 4.8:</b> OSMT'nin XRD Spektrumu. ....	45
<b>Şekil 4.9:</b> NaMT, OSMT ve Reşadiye Kilinin XRD Spektrumları. ....	46
<b>Şekil 4.10:</b> FTIR Spektrumları a) 4-Bromanilin b) BrPMAAm c) Poli(BrPMAAm). .....	47
<b>Şekil 4.11:</b> BrPMAAm Monomerinin a) <sup>1</sup> H-NMR b) <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları.....	48
<b>Şekil 4.12:</b> Poli(BrPMAAm)'in a) <sup>1</sup> H-NMR, b) <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları.....	49
<b>Şekil 4.13:</b> FPMAAm Monomerinin FTIR Spektrumu.....	50
<b>Şekil 4.14:</b> FPMAAm Monomerinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	50
<b>Şekil 4.15:</b> FPMAAm Monomerinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	51
<b>Şekil 4.16:</b> Poli(FPMAAm)'in FTIR Spektrumu .....	51

<b>Şekil 4.17:</b> Poli(FPMAAm)'in $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu. ....	52
<b>Şekil 4.18:</b> Poli(FPMAAm)'in $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu .....	52
<b>Şekil 4.19:</b> OSMT, Poli(BrPMAAm) ve BrPMAAm Kompozitlerinin FTIR Spektrumları.....	54
<b>Şekil 4.20:</b> OSMT, Poli(FPMAAm) ve FPMAAm Kompozitlerinin FTIR Spektrumları.....	54
<b>Şekil 4.21:</b> OSMT, Poli(BrPMAAm) ve BrPMAAm Kompozitlerinin XRD Spektrumları.....	55
<b>Şekil 4.22:</b> OSMT, Poli(FPMAAm) ve FPMAAm Kompozitlerinin XRD Spektrumları.....	56
<b>Şekil 4.23:</b> Poli(BrPMAAm) SEM Görüntüsü .....	56
<b>Şekil 4.24:</b> % 2 OSMT-BrPMAAm Kompoziti SEM Görüntüsü. ....	57
<b>Şekil 4.25:</b> % 4 OSMT-BrPMAAm Kompoziti SEM Görüntüsü. ....	57
<b>Şekil 4.26:</b> % 6 OSMT-BrPMAAm Kompoziti SEM Görüntüsü. ....	57
<b>Şekil 4.27:</b> % 10 OSMT-BrPMAAm Kompoziti SEM Görüntüsü. ....	58
<b>Şekil 4.28:</b> Poli(FPMAAm) SEM Görüntüsü.....	58
<b>Şekil 4.29:</b> % 2 OSMT-FPMAAm Kompoziti SEM Görüntüsü. ....	59
<b>Şekil 4.30:</b> % 6 OSMT-FPMAAm Kompoziti SEM Görüntüsü.....	59
<b>Şekil 4.31:</b> Poli(BrPMAAm) ve BrPMAAm Kompozitlerinin TGA Eğrileri. ....	60
<b>Şekil 4.32:</b> Poli(FPMAAm) ve FPMAAm Kompozitlerinin TGA Eğrileri. ....	60
<b>Şekil 4.33:</b> Poli(BrPMAAm) ve BrPMAAm Kompozitlerinin DSC Eğrileri. ....	61
<b>Şekil 4.34:</b> Poli(FPMAAm) ve FPMAAm Kompozitlerinin DSC Eğrileri.....	62
<b>Şekil 4.35:</b> Poli(BrPMAAm) Mol Kütlesi Dağılım Eğrisi. ....	63
<b>Şekil 4.36:</b> % 10 OSMT-BrPMAAm Kompozitinin Mol Kütlesi Dağılım Eğrisi. ...	63
<b>Şekil 4.37:</b> Poli(FPMAAm) Mol Kütlesi Dağılım Eğrisi. ....	63
<b>Şekil 4.38:</b> % 10 OSMT-FPMAAm Kompozitinin Mol Kütlesi Dağılım Eğrisi .....	64

## KISALTMALAR LİSTESİ

AIBN	:	Azobisisobutironitril
BrPMAAm	:	<i>N</i> -(4-bromofenil)-2-metakrilamit
CTAB	:	Heksadesiltrimetilamonyum bromür
DSC	:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	:	Diferansiyel Termal Analiz
DMF	:	<i>N,N</i> -dimetil formamit
FPMAAm	:	<i>N</i> -(4-florofenil)-2-metakrilamit
FTIR	:	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GPC	:	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
KDK	:	Katyon Değişim Kapasitesi
NaMT	:	Ham Kil (Sodyum Montmorillonit)
OSMt	:	Organo Saf Sodyum Montmorillonit
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskopu
SMT	:	Saf Kil ( Saf Sodyum Montmorillonit)
TEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskopu
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
XRD	:	X-Işınları Kırınımı

# 1. GİRİŞ

Yaşantımızın büyük bir parçasını oluşturan eşya ve aletlerin büyük bir kısmı polimerik maddelerden oluşmuştur. Polimerik maddeler fiziksel bakımdan dayanıklı olmaları, mikroorganizmalara ve bakterilere karşı mukavemetleri, hafif, kolay işlenebilme ve ucuz olmaları gibi özelliklerinden dolayı büyük önem taşımaktadır. Ayrıca polimer yerine kullanılan doğal maddelerin, doğal kaynaklarının tükenme tehlikesi de bunların önemini artırmaktadır[1,2]. Günümüzde polimer konusunda çalışan bilim adamlarının ilgi alanı, yeni polimer madde sentezinden ziyade polimerin mekanik, termal dayanıklılığı, çözücülere karşı direncinin artırılması ve endüstride işlenebilme kolaylığının sağlanabilmesi gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi yönündedir[1]. Bu sebeple yapılan çalışmalarda polimerlerin özelliklerini iyileştirmek için yapıya farklı parçacıklar katarak daha iyi polimerler elde etmeye çalışmışlardır. En çok kullanılan ilave katkı maddesi tabakalı yapıya sahip kil mineralidir[3]. Killerin tabakaları arasındaki mesafenin artırılması killerin başka malzemeler ile etkileşimlerini kolaylaştırmaktadır. Tabakalar arasında açmanın en kolay yolu kilin değişebilir katyonlarını alkil amonyum tuzları ile değiştirmektir. Böylece kile ilave edilen herhangi bir malzeme kilin yüzeyleriyle olduğu kadar tabakalar arasına girerek kilin iç yüzeyi ile de etkileşebilir duruma gelebilecektir[4]. Polimer-kil nanokompozit malzemelerde, kil mineralinin, % 5'ten bile daha az oranla polimer matriksi ile etkileşimi sağlanarak geliştirilmiş yapıları, daha dayanıklı polimerik malzemeler üretilmektedir[3,5]. Polimer/kil nanokompozitler saf polimerle kıyaslandığında mekanik özellikler, termal stabilite, yanma dayanımı, gaz-bariyer özellikleri, iyonik iletkenlik gibi üstün olan özelliklerinden dolayı büyük ölçüde ilgi toplamıştır[6-8]. Tez çalışmamızda da bazı metakrilamit türevi polimerlerle doğal killerden MMT, kompozitleri hazırlanarak özelliklerindeki değişimler incelendi.

## 1.1. Literatür Bilgisi

Nanokompozit üretimine yönelik olarak yapılan ilk öncül çalışmalar, 1990 yılında Toyota araştırma grubu tarafından poliamit (PAM) içerisinde smektit türü killerin kullanılmasıyla başlamıştır[9-11]. Toyota araştırma grubu, PAM'ın sentezlenmesi için gerekli olan organik grupların eş-zamanlı polimerizasyonu sırasında sisteme

ilave ettikleri smektit minerallerinin davranışlarını incelemişlerdir. Sonuç olarak, kil minerallerinin bu organik gruplarla etkileşime girdiği ve PAM'ın termal kararlılığını ve mekanik dayanımını artırdığı anlaşılmıştır[9,11,12].

Zhong Y., ve arkadaşları (2005) çalışmalarında polistiren-montmorillonit (PS-MMT) kompozitinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. Doğal sodyum kilinin CTAB ve [2-(akriloksi)etil](4-benzoilbenzil) dimetilamonyum bromür (ADAB) karışımı ile tepkimesi sonucunda organokil sentezlenmiştir. Daha sonra kompozit sentezi yerinde polimerizasyon ile yapılmıştır. İncelenen parametreler; termal özellik, tabakalar arası uzaklık, parçacık boyutu ve fiziksel özelliklerdir. Karakterizasyon metodları XRD, Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), GPC, termal analiz ve fiziksel analizlerdir. Çalışma sonucunda dağılmış yapı ile birlikte ısı özelliklerinde iyileşme saptanmıştır. GPC analizi sonucunda kil yüklemesinin artmasıyla molekül kütlelerinde azalma gözlemlenmiştir[13].

Önal M., ve arkadaşları (2006) çalışmalarında polimetakrilamit/Na-montmorillonit (PMAA/Na-MMT) nanokompozitini serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Nanokompozitin termal özellikleri, özellikle saf PMAA ile karşılaştırıldığında MMT tabakalarının varlığıyla geliştirilmiştir. XRD ve SEM, PMAA'nın kolayca tabakalı nanokompozit oluşturmak için Na-MMT'nin katmanları arasında yerleştiğini, nanokompozitlerin 1,19 nm'den 2,93 nm'ye önemli ölçüde tabakalar arası boşluğun ( $d_{001}$ ) genişlemiş olduğunu göstermiştir[14].

Ding C., ve arkadaşları (2005) çalışmalarında PS-MMT nanokompozitini sentezlemişlerdir. Emülsiyon polimerizasyonu ve eriterek birleştirme yöntemlerini birlikte kullanmışlardır. Kompozitlerdeki kil yüklemesi % 33'tür. Kullanılan kil Na-MMT'dir ve CTAB kullanılarak kil organofilik hale getirilmiştir. Karakterizasyon yöntemleri XRD, Dinamik Mekanik Analiz (DMA), SEM, GPC ve termal analizlerdir. XRD analizleri hem toz örneklerle hem de levha şekline getirilmiş örneklerle yapılmıştır. Her iki tür nanokompozitte tabakalı yapı gözlemlenmiştir. Levha şekline getirilmiş nanokompozitlerdeki killerin tabakalar arası uzaklığı daha yüksek bulunmuştur. DMA, ve termal analizler sonucunda ise fiziksel ve ısı özelliklerinde iyileşme görülmüştür[15].

Çelik M., ve arkadaşları (2007) çalışmalarında polianilin (PANI) ve Na-MMT'den oluşan başlatıcı madde olarak benzoilperoksit alınıp oksidatif polimerizasyon ile hazırlanmıştır. Sentezlenen nanokompozit FTIR, XRD, SEM ve termal analiz teknikleri ile incelenmiştir. XRD ve SEM, PANI'nın kil tabakaları içine yerleşmiş olduğunu göstermiştir. Kilin tabakalar arası mesafe ( $d_{001}$ ) değerini 0,53 nm bulmuşlardır. TGA ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) verileri kompozitin, Na-MMT'ye bağlı olarak tabakalı yapısının geliştirilmiş ve saf PANI'ya göre termal kararlılık kazandığını göstermiştir[16].

Kozak M., ve arkadaşları (2003) çalışmalarında farklı zincir uzunluklarında olan amonyum klorürleri, MMT ile reaksiyona sokmuş ve farklı tabaka kalınlıkları içeren organokiller elde etmişlerdir. Tabakaların farklı mesafelere sahip olmasının nedeni; amonyum klorürlerin zincir uzunluklarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Örneğin; bütoksümetil(dodesildimetil) amonyum klorür ( $C_4H_9$ )'de mesafe 1,453 nm iken, dodesildimetil(dodesiloksümetil) amonyum klorür ( $C_{12}H_{25}$ )'de mesafenin 1,557 nm'ye yükseldiği gözlenmiştir[17].

Yenice Z., ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan çalışmada poli(stiren-blok-tetrahidrofuran) (PST-B-PTHF) tabakalı ve dağılmış yapıda blok kopolimer elde etmişlerdir. PS-MMT nano-kil parçacıklarının silikat galerilerin içinde in-situ atom transferi radikal polimerizasyonu (ATRP) ile sentezlenmiştir. TEM analizi nanokompozit içinde tabakalı ve dağılmış her iki yapının varlığını göstermiştir. PST-B-PTHF/MMT nanokompozit TGA termogramı PTHF ve PST kesimlerine karşılık gelen iki ayrışma basamağı bulunmuştur. Tüm nanokompozitlerin saf polimere kıyasla gelişmiş termal kararlılık kazandığı gözlenmiştir[18].

Çelik M., ve arkadaşları (2004) çalışmalarında sulu ortamda radikalik bir başlatıcı olan benzoil peroksit kullanılarak poli(glisidil metakrilat)/Na-Montmorillonit nanokompozitleri serbest radikalik polimerizasyonla sentezlemişlerdir. TGA termogramları, nanokompozitlerin bozunma sıcaklıklarının saf polimerden daha yüksek olduğunu ve termal bozunma hızının azaldığını göstermiştir. SEM görüntülerinin incelenmesinden, kil tabakalarının homojen bir şekilde dağıldığını ve tabakalanmış nanokompozit oluştuğunu gözlemişlerdir. Ayrıca, nanokompozitlerin adsorpsiyon ve nem tutuculuk özelliklerini de incelemişlerdir[19].

Essawy H., ve arkadaşları (2004) çalışmalarında PS-MMT kompozitinde yerinde polimerizasyon metoduna göre kullanılacak olan organokiller CTAB ve setilpiridinyum klorürü (CPC) laboratuvarında ayrı ayrı sentezlemişlerdir. Çalışmalarında, organokil sentezinde kullanılan yüzey aktif madde tiplerinin son ürüne olan etkileri, tabakalar arası uzaklık ve parçacık boyutu özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan analizler XRD, TEM, termal analizler ve çeşitli fiziksel testlerdir. Sonuçta, CTAB ve CPC ile sentezlenen organokillerin  $d_{001}$  değerlerini sırasıyla 19,35 nm ve 21,47 nm olarak bulmuşlardır. Nanokompozit sentezi yapıldıktan sonra CPC'nin tabakalar arası uzaklık değeri daha yüksek olmasına karşın XRD analizi sonucunda tabakalı yapıya sahip olduğu görülmüştür. CTAB ile sentezlenen nanokompozitte ise dağılmış yapı elde etmişlerdir. Sonuçta her iki yüzey aktifle sentezlenen kompozitte de ısıl dayanımda artış gözlemişlerdir[20].

Fu X., ve arkadaşları (2001) çalışmalarında katyonik yüzey aktif madde, vinilbenzildimetildodesil amonyumklorür (VDAC) ile MMT modifikasyonu sonucunda dağılmış PS-MMT nanokompoziti sentezlemişlerdir. PS-MMT nanokompozit serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. PS matris içinde MMT, XRD ve TEM ile ortaya konulmuştur. Dağılmış yapıdaki nanokompozit saf PS'ye göre daha yüksek dinamik modül ve daha yüksek bozunma sıcaklığı elde edilmiştir[21].

Akat H., ve arkadaşları (2008) çalışmalarında MMT kilini, uygun zincir transfer maddesi dietiloktiletilmerkaptanamonyum bromür iyonu ile modifiye etmişlerdir. Bu killer, daha sonra metil metakrilat (MMA) veya stiren monomerler içinde farklı derecelerde yükleme yapılarak serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Dağılmış nanokompozit yapısı XRD ve TEM ile kanıtlanmıştır. Elde edilen nanokompozitlerin ısıl özellikleri ve morfolojileri de incelenmiştir[22].

Önses M.S., (2006) çalışmasında poliakrilamid-kil nanokompozitleri, akrilamidin Ce(IV)-gliserin redoks çifti ile başlatılan yerinde polimerizasyon ile hazırlanmıştır. Kilin organik olarak modifiye edilmesinde; biri ticari, uzun alkil zincirli hegzadesiltrimetilamonyum klorür (HDTMA) ve diğeri monomerin kendisi, akrilamid, olmak üzere iki farklı tip yüzey aktif madde kullanılmıştır. Kil içeriği % 1 ile % 5 arasında değiştirilerek her bir yüzey aktif madde ile iki seri poliakrilamid-kil

nanokompoziti hazırlanmıştır. HDTMA ve akrilamid ile organik olarak modifiye edilmiş killer XRD ile karakterize edilmiştir. XRD poliakrilamid-kil nanokompozitlerinde (PAAM-ACLAY), tüm kil yüzdeleri için, dağılmış tipi bir yapıya işaret etmektedir. HDTMA ile modifiye edilen organofilik kille üretilen poliakrilamid-kil nanokompozitleri (PAAM-OCLAY) de yine dağılmış tipi bir yapı göstermektedir. Poliakrilamid-kil nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları DSC ile ölçülmüştür. Bütün nanokompozitler, saf polimerden daha yüksek camsı geçiş sıcaklıkları göstermiştir. Artışlar PAAM-OCLAY nanokompozitleri için daha yüksek bulunmuştur[2].

İşçi S., (2008) çalışmasında nanokompozitlerin sentezinde organik-MMT silikatların az miktarda kullanılmasına rağmen nanokompozitlerin saf kopolimerlere göre daha farklı yapılara (yarı-kristalinite ve düzenli morfoloji) daha gelişmiş özelliklere (eriyik geçişi, yüksek termal ve dinamik mekanik davranışları) sahip olduklarını belirlemiştir. Düşük kil ve organokil konsantrasyonlarında yapraklanmış; konsantrasyonlar arttırıldığında tabakalaşmış yapılardan oluşan nanokompozitler olduğu anlaşılmıştır. Nanokompozit yapımı ile PVA polimerinin mekanik, termal özelliklerinin geliştiğini, UV geçirgenliğinin bir miktar azaldığını (pek değişmediği), akış, elektrokinetik özelliklerinin değiştiğini ve killerin ortamın iletkenliğini artırdığını gözlemiştir[4].

Demirtaş E., (2007) çalışmasında kimyasal yöntem ile polipirol/Na-bentonit iletken kompozitleri hazırlamıştır. Kompozitlerin FTIR, SEM, TGA, XRD ile karakterize edilmiş ve adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. İletkenlik ölçümleri dört nokta tekniği ile yapılmıştır. FTIR ve XRD sonuçları ile kompozit oluştuğunu kanıtlamıştır. XRD sonuçlarına göre Na-bentonitin tabakaları arasındaki uzaklığın artması polipirolün tabakalar arasına girdiğini göstermektedir. SEM sonuçlarından ise polipirolün Na-bentonit yapısına farklı oranlarda girerek Na-bentonitin morfolojisini değiştirdiğini gözlemiştir. Yapılan iletkenlik ölçümleri sonucunda sodyum bentonitin yapısına giren polipirol miktarı arttıkça iletkenliğin arttığını gözlemiştir[1].

Akçay D., (2006) çalışmasında Poli(metil metakrilat) (PMMA)/Bentonit nanokompoziti, iki yöntemle hazırlanmıştır: birinci yöntemde MMA monomeri bentonit ile kütle polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenerek PMMA/bentonit

nanokompoziti oluşturulmuştur. İkinci yöntemde, MMA sentezlenerek PMMA elde edilmiş ve PMMA ile bentonit doğrudan karıştırma yöntemi ile nanokompozit oluşturulmuştur. Her iki yöntemle hazırlanmış olan nanokompozitin yapısal karakterizasyonu, SEM kullanılarak yapılmıştır. PMMA/bentonit nanokompozitin termal özellikleri DSC ve TGA kullanılarak yapılmıştır. Yapısal incelemede her iki yöntemde kilin polimerle etkileşiminin farklı olduğu gözlemlenmiştir. DSC çalışmalarından, hazırlanan tüm örneklerde camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) gözlemlenmiştir. Nanokompozitlerin  $T_g$  değerlerinde de saf polimere göre artış (13-19 °C) göstermektedir. Ayrıca termal bozunma sıcaklığı da saf PMMA'dan daha yüksek olup (120 °C) polimer/bentonit yüzde bileşimine göre fazla değişiklik göstermemektedir[7].

Neşe, A., (2006) çalışmasında PMMA nanokompozitlerini organofilik MMT kili kullanılarak fotopolimerizasyon ile gerçekleştirmiştir. İlk olarak, MMT kili, uygun bir başlatıcı olan *N*-fenaçil, *N,N*-dimetillanilyum hekzaflorofosfat (PDA) ile iyon değişimine uğratılmıştır. Daha sonra bu modifiye kil MMA monomerinin içine farklı yükleme derecelerinde dağıtılarak in-situ fotopolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Modifiye kilden (MC) elde edilen nanokompozitlerin ikisi olan, % 3 MC kullanılarak sentezlenen PMMA nanokompozitinin (PMMA-3%MC) ve % 5 MC kullanılarak sentezlenen PMMA nanokompozitinin (PMMA-5%MC), MMT tabakalarının arasındaki mesafenin sırasıyla 3,37 Å ve 3,63 Å artmasına sebep olduğu bulunmuştur. Bununla beraber, % 1 MC kullanılarak sentezlenen PMMA nanokompozitinin (PMMA-1%MC) X-ışınları difraktogramlarındaki  $d_{001}$  yansıtmasının yokluğu ile bu kompozitin tamamıyla dağılmış bir yapıya sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Termal özellikler, DSC ve TGA kullanılarak incelenmiştir. Dağılmış yapıya sahip nanokompozitin en yüksek  $T_g$  değerine ve en iyi termal kararlılığa sahip olduğu görülmüştür[23].

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Killer

Kil, tanecik büyüklüğü 2 mikrondan küçük olan parçacıkların çoğunlukta olduğu, ısıtıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan, yapısında su molekülleri bulunan alüminyum silikat minerallerinden oluşan bir sistem olarak tanımlanabilir. Önceleri amorf yapıda olduğu sanılan kil minerallerinin ilk kez 1930'da Hendricks ve daha sonra 1931'de Kelly tarafından X-ışınları cihazında yapılan çalışmalarla tabakalı yapıda olduğu fark edilmiştir[24,25].

Kil, yapıları birbirinden farklı birkaç mineralin oluşturduğu bir karışımın genel ismidir. Bu tanım şu şekilde formüle edilebilir;

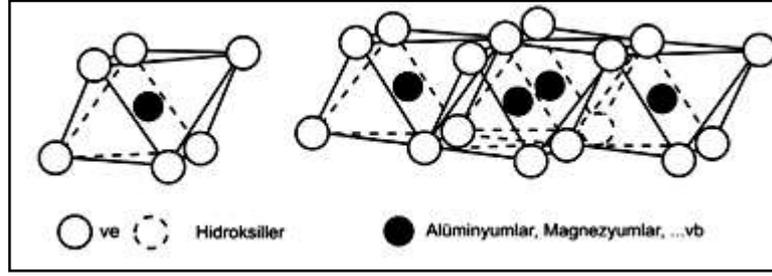
$KİL = \text{Ana kil minerali} + \text{Diğer kil mineralleri} + \text{Eser organik maddeler}$

Yapılan kimyasal analizlerde killerin silika, alümina, su, demir, alkali ve toprak alkali metaller ile kil minerali olmayan quartz, kalsit, illit ve pridine gibi mineraller de içerdiği anlaşılmıştır. Mineral içerikleri ve kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi beyaz, gri, pembe, mavi, yeşil ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir[24,26].

Kil, yapısı nedeniyle su çekme özeliğine sahiptir ve bu özeliğinden dolayı her zaman nemlidir. Kilin neminin uzaklaştırılması uzun ve titizlikle yapılması gereken bir işlemdir[6,27].

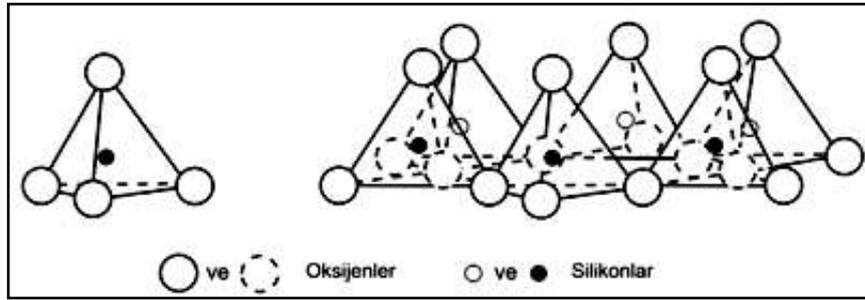
#### 2.1.1. Kil Mineralinin Kristal Yapısı

Kil minerallerinin kristal yapısı, düzgün sekizyüzlü (oktahedral) ve düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) olmak üzere iki tip atomik kristal hücre yapısı ile tarif edilir. Düzgün sekizyüzlü hücre yapısında üçer oksijen ya da hidroksilden oluşan iki tabaka arasında yerleşmiş katyonlar (alüminyum, demir yada magnezyum) bulunur[3,28,29]. Bu yapı ünitesine gipsit adı verilir.



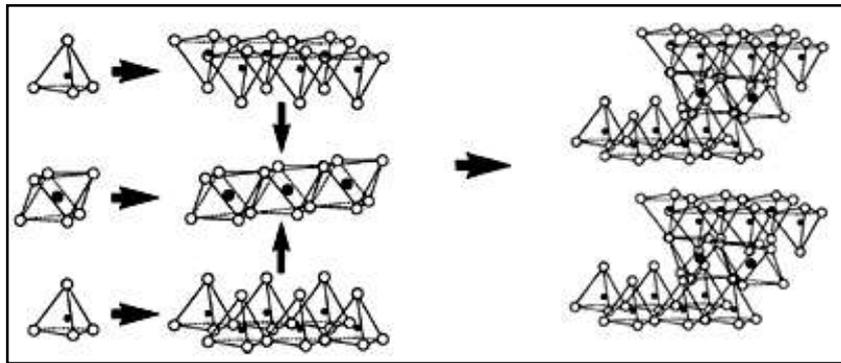
**Şekil 2.1.** Düzgün Sekizyüzlü ve Oktahedral Tabaka.

Diğer yapı birimi olan düzgün dörtyüzlü hücre yapısı etrafında dört adet oksijen atomu ortasında ise silisyum (silikon) atomu içermektedir.



**Şekil 2.2.** Düzgün Dörtyüzlü ve Tetrahedral Tabaka Yapıları.

Çoğu kil mineralinde birim katmanlar birbirine paralel olarak tutunurlar. Birim katmanlar da birbirlerine yüzey-yüzey şeklinde tutunduklarında kristal örgüyü oluştururlar[3,28,29].



**Şekil 2.3.** Kil Taneciklerinin Oluşumu.

Şekil 2.3'de görüldüğü gibi kristal yapıların birleşmesi sonucu oluşan yapı bir kil tabakasıdır. Her bir yapının baş harfinin sırasıyla yazılması Tetrahedral-Oktahedral-Tetrahedral (TOT) (2:1) şeklinde adlandırılır. Oluşan çok sayıda birim tabaka üst

üste gelerek büyür ve kil taneciklerini oluşturur. Tabakaların arasında alkali ya da toprak alkali katyonları bulunmaktadır[6].

### 2.1.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil minerallerinin kristal yapıları; bu temel birimlerin oluşturdukları örgü tabakalarının değişik kombinasyonlarla üst üste gelmeleri sonucu oluşur. Kil mineralleri bu oluşumlara göre sınıflandırılır. Oluşan tabakalar bir düzgün dörtyüzlü, bir düzgün sekizyüzlü ise 1:1 tabakalı (kaolinit grubu), iki düzgün dörtyüzlü, bir düzgün sekizyüzlü ise 2:1 tabakalı (smektit, vermikülit, mika), iki düzgün sekizyüzlü, bir düzgün dörtyüzlü ve bir düzgün sekizyüzlü ise 2:1+1 tabakalı (klorit grubu) olarak adlandırılır [30].

**Tablo 2.1.** Kil Minerallerinin Tabaka Sayısına Göre Sınıflandırılması.

Tabaka	Grup	Cins
1:1 Tabakalı Olanlar	Kaolinit Grubu	
	a) Eş boyutta olanlar b) Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit, Dikit Halloysit
2:1 Tabakalı Olanlar	Smektit Grubu	Montmorillonit
	İllit Grubu	Bediellit, İllit
	Vermikülit Grubu	Vermikülit
2:1+1 Tabakalı Olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir Yapısında Olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit
		Atapulgit
		Paligorskit

### 2.1.3. Killerin Karakteristik Özellikleri

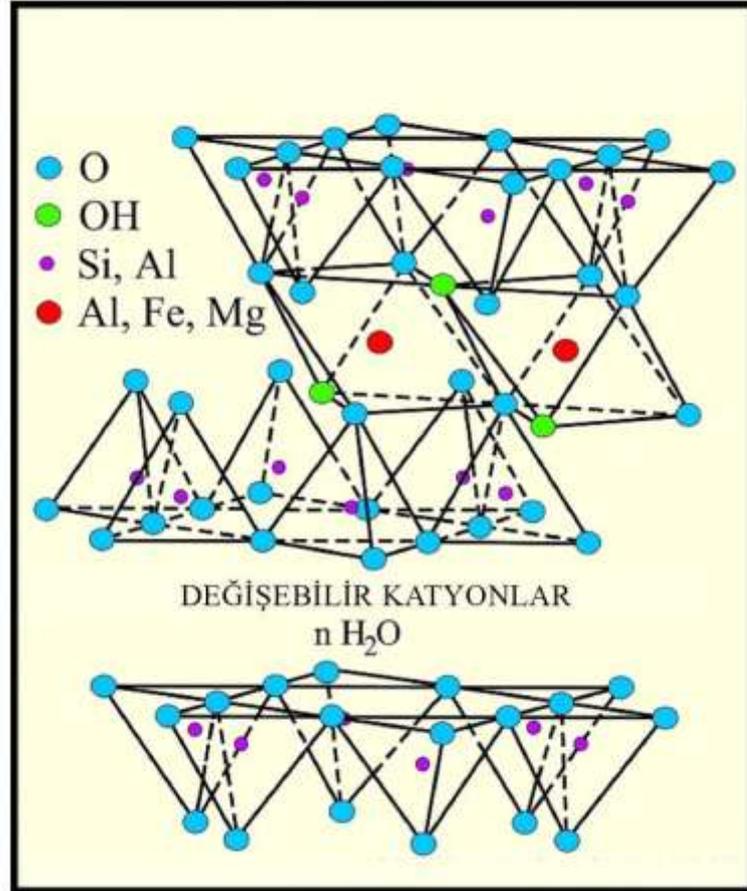
Tüm killerde bulunan en temel karakteristik özellikler; değişebilir katyon ya da anyonların varlığı, yüzey yükleri, adsorpsiyon yetenekleri, suda şişebilmeleri, tanecik büyüklükleri, ısıya karşı davranışları ve yüklerin oluşturduğu elektriksel özelliklerdir. Bu özellikler kil çeşitlerine göre farklılıklar gösterir[9].

### 2.1.4. Smektit Grubu Killer

Smektit grubu; montmorillonit, hektorit, bediellit, nontronit, saponit ve saukonit minerallerinden oluşmaktadır[29]. Nanokompozit sentezinde kullanacağımız kil minerali smektit grubundan montmorillonit olarak seçildiğinden aşağıda montmorillonitin genel özellikleri verilmiştir.

#### 2.1.4.1. Montmorillonit (MMT)

Smektit grubunun bir türü olan montmorillonit tipi kiler endüstride en çok kullanılan malzemelerdendir.



Şekil 2.4. Montmorillonit Tabakasının Yapısı.

Endüstride kullanılan montmorillonit mineralinin ticari ismi bentonit olarak geçmektedir[3,29]. İlk kez ABD Wyoming Eyaleti Ford-Benton yakınında bulunan plastisitesi yüksek ve koloidal yapı özelliği gösteren bir çeşit kile bentonit adı verilmiştir. 1847 de aynı özellikte başka bir kil Fransa'nın Montmorillon bölgesinde bulunmuş ve montmorillonit adı verilmiştir[4,9,31].

#### 2.1.4.2. Montmorillonitin Kimyasal Yapısı

MMT iki silisyum tetrahedralinin arasında bir alüminyum oktahedraliyle oluşan, TOT yapısında bir kil mineralidir. Birim yapılar Van der Waals bağlarıyla birbirlerine bağlıdır. Bu nedenle oldukça yumuşak bir yapıya sahiptirler. Bir TOT

tabakasının kalınlığı 1 nm'dir. Tabakalar arasında sodyum ya da kalsiyum iyonları bulunmaktadır. MMT parçacıkları yaklaşık 1 µm boyutundadır[6]. Uzun yıllar boyunca bilinen ve birçok alanda kullanılan killer, son yıllarda nanoteknolojide de kullanılmaya başlanmıştır. Yapılan tanıma göre en az bir boyutu nm boyutunda olan maddeler nanomadde olarak görülmektedir. MMT'nin tabaka kalınlığının 1 nm olması nedeniyle bir nanomadde olmakta ve nanoteknolojide kullanılmaktadır[6].

### **2.1.4.3. Montmorillonitin Karakteristik Özellikleri**

#### **2.1.4.3.1. Değişebilir Katyon Özelliği**

Birim hücrelerin içlerindeki Si ve Al atomlarının bir kısmı doğada oluşum sırasında daha az değerlikli  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Li^{2+}$  gibi atomlarla yer değiştirebilirler (izomorf yer değiştirme) ve yapının elektriksel dengesinin bozulması dolayısıyla, + yük eksikliği oluşmasına neden olurlar. Bu nedenle yüzeyler negatif yüklüdür. Kil tabakalarının negatif yüzeyleri bu yüzeylere elektriksel kuvvetlerle tutunan katyonlarla dengelenir. Kil yüzeyindeki yükü dengeleyen katyonlar genellikle  $Na^+$ ,  $K^+$  ve  $Ca^{2+}$  katyonlarıdır ve kilin çözeltiyle muamele edilmesi sonucunda çözeltideki katyonlarla yer değiştirebildiklerinden bu iyonlara değişebilir katyonlar denir. Simektit grubunun doğal olarak oluşan tabakalar arası değişebilir katyonları  $Ca^{2+}$  iyonlarıdır[3,32]. Değişebilir katyonlar tabakalar aralığında değil de tabaka yüzeylerinde olduklarından temel yapıda değişiklikler oluşturmazlar[4].

#### **2.1.4.3.2. Katyon Değişim Kapasitesi**

Montmorillonit tabakalarının arasında sodyum ve kalsiyum katyonları bulunmaktadır. Yer değiştirme tepkimesi sonucu bu katyonlar, başka maddelerle yerlerini değiştirebilmektedirler. Bu değişim miktarı ise 100 g'lık örnekte yer değiştirebilen katyonların milieşdeğer miktarı olarak tanımlanır. Birimi meq/100 g'dır[6]. Bentonit için değişebilir katyon kapasitesi 80-150 meq'dir[4,33].

#### **2.1.4.3.3. Şişme Özeliği**

Birim hücreleri oluşturan yapraklar arasında kuvvetli iyonik bağlar olmasına rağmen birim hücrelerin oluşturduğu tabakalar birbirlerine zayıf Van der Waals bağlarıyla bağlıdır[4,34]. Bu nedenle su molekülleri tabakalar arasındaki bölgelere kolaylıkla girer ve şebekenin genişlemesine sebep olur. Metaller arasındaki izomorfik süstitüsyondan

dolayı negatif yüklü olan MMT kendi elektrik yüküne eşit katyonları adsorplar. Hidrate katyonlar tabakalar arasındaki boşluklara girer, böylece komşu tabakalar arasındaki mesafelerin artmasına sebep olur. İç ve dış yüzeyler olmak üzere yüzey tabakalarının tümü hidrate olabilir ve orada katyonların değişme reaksiyonları meydana gelir[29,35].

MMT'ler ayrıca polar ya da iyonik karakterdeki organik karışımların da tabakalar arasına girmesine olanak tanır. Organik karışımların adsorpsiyonu organokompleks MMT'lerin oluşmasına neden olur[9,36]. Kil minerallerinin özellikle tabakalar arasına büyük moleküllerin girmesi ile şişmesi XRD çalışmaları ile saptanır[9,37,38].

#### **2.1.4.3.4. Adsorplama Özelliği**

Killeri kayalardan ayıran en önemli özellik, killerin çok küçük kristallerden meydana gelmiş olmasıdır. Fiziksel olarak yüksek adsorpsiyon özelliği bulunmaktadır[4]. MMT minerali, yaklaşık 800 m<sup>2</sup>/g değeriyle çok yüksek yüzey alanına sahiptir. MMT kili, diğer kil minerallerine göre daha yüksek miktarlarda madde adsorplayabilir[6].

#### **2.1.4.3.5. Isının Kil Mineralleri Üzerine Etkisi**

Çoğu hidrat mineralleri ısıtıldığı zaman su kaybederler. MMT kili 100-200 °C arasında ısıtılırsa, tetrahedral tabakalar arasında tutulan su önce uzaklaşır, yaklaşık 700 °C'de kil mineralindeki yapı suyu ayrılarak bozulur. Geriye metakaolinite benzer amorf bir silika kütlesi, alüminyum oksit ve magnezyum oksit kalır[9,39].

#### **2.1.5. Bentonitlerin Kullanım Alanları**

Bentonit farklı özelliklerinden yararlanılarak çok eski çağlardan beri kullanılan bir kildir. Kullanım alanlarının başında seramik hamurunun plastikliğini arttırdığı için seramik sanayisi gelir. Kurumadan dolayı çatlamayı azaltır, mukavemeti artırır, piştikten sonra kırılabilirliği azaltır, ateşe dayanıklıdır ve pişme renkleri beyaz olduğundan dolayı estetikdir[9,40].

Şişme özelliklerinden dolayı az su gerektirirler. Yine şişme ve suyu çok fazla adsorplayarak su geçirmeme yeteneklerinden dolayı sondaj sanayisinde, yangın söndürücü yapımında kullanılır.

Adsorplama özelliğinden dolayı boya, mürekkep, emaye endüstrisinde ve yağların ağartılmasında kullanılır.

Katyon değiştirebilme özelliğinden dolayı gübre yapımında ve tüm bu özelliklerinden ötürü inşaat sektöründe oldukça çok kullanılır.

Son yıllarda nükleer enerjiden yararlanmak için yapılan çalışmalar sonucu, ortaya çıkan nükleer atıklar, radyoaktif elementlerin kil üzerine tutunma özelliklerinden yararlanılarak etkisiz hale getirilmeye çalışılmaktadır [9,41].

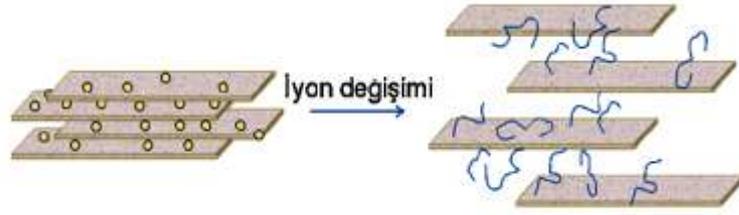
### **2.1.5. Türkiye Bentonit Yatakları**

Dünyanın en önemli bentonit rezervleri Amerika Birleşik Devletleri, Rusya, Yunanistan, Almanya, Japonya, İtalya, İspanya ve İngiltere’de bulunmaktadır. Türkiye’nin önemli bentonit yatakları Çanakkale, Edirne, Ankara, Eskişehir, Kütahya, Balıkesir, Çankırı, Konya, Çorum, Trabzon, Tokat ve Ordu illerinde bulunur.

Türkiye’nin toplam potansiyel bentonit rezervi 2000 yılı itibariyle 280.800.000 tondur. En büyük rezervler toplam 200.000.000 ton ile Tokat Reşadiye-Akdoğmuş-Kaşpınar civarındadır. Bunu 50.000.000 ton ile Edirne Enez izlemektedir. Çankırı bölgesinin rezervi ise 1.450.000 tondur [9,42].

### **2.2. Organokiller**

Killer doğada tabakalarının arasında sodyum ve kalsiyum değişebilir katyonlarıyla bulunur ve hidrofilik yani suyu seven bir yapıdadırlar. Su fazında oldukça iyi dağılım gösterirler; ancak endüstride kullanılmaları için organik fazlarda dağılan yani organofilik yapıya sahip olmaları gerekmektedir[6]. Organik katyon olarak en yaygın kullanılan kimyasallar uzun zincirli amin tuzlarıdır. Bir amin tuzu ( $R-NH_3^+Cl^-$ ) ya da kuarterner amonyum tuzu ( $R_4N^+Cl^-$ ) veya bazı ( $R_4N^+OH^-$ ) bir kil süspansiyonuna katıldığı zaman; kil yüzeyleri üzerinde asıl mevcut olan katyonlarla yer değiştirir. Amin grupları kil yüzeyine kuvvetli bir şekilde bağlanırlar[9].



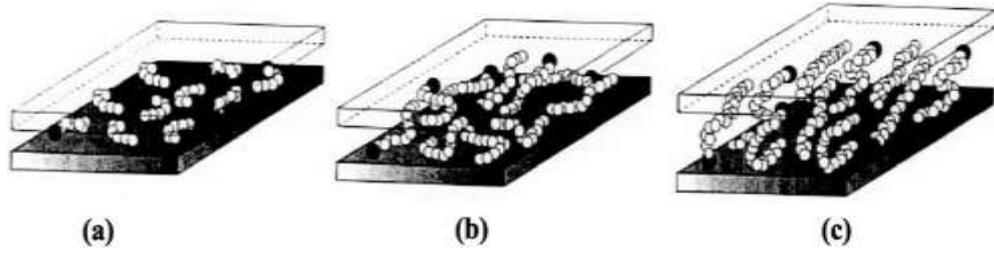
**şekil 2.5.** Kil Tabakaları Arasında İyon Değişiminin şematik Gösterimi.

### 2.2.1 Hekzadesiltrimetilamonyum Bromür (CTAB)

Bu tez çalışmasında kullanılan CTAB yzeyaktifinin kimyasal yapısı şekil 2.6.'da verilmiştir. Katyonik bir yüzey aktif madde olan CTAB'ın kapalı formülü  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$  ve molekül ağırlığı 364,46 g/mol'dür.

**şekil 2.6.** CTAB'ın Kimyasal Yapısı.

Uzun zincirli, kısa zincirli ya da halkalı bir yüzey aktif madde kullanılması, elde edilecek organokilin adsorpsiyon kapasitesi, tabakalar arası uzaklık değerini ve hidrofobiklik derecesini doğrudan etkilemektedir. Tepkimede kullanılacak yüzey aktif madde miktarı her kil için farklıdır. Bu miktar, kilin KDK'sı ile belirlenir[6]. Organik yüzey aktif maddelerin (hidrofobik özellik gösteren uzun kuaterner amonyum bileşikleri) kil mineralindeki tabakalar arasına yerleşmesi, yüzeyi hidrofilik halden hidrofobik hale getirmekle kalmayıp tabakalar arası mesafeleri de arttırmaktadır. Bu zelik polimer-kil nanokompozitlerinin sentezi için çok büyük öneme sahiptir. Tabakalar arası uzaklığın fazla olması, tepkime sırasında oluşan polimerin, tabakaların arasında daha rahat ilerlemesini ve kompozitin uygun bir şekilde sentezlenebilmesini sağlar. İlave olarak, alkilamonyum veya alkilfosfonyum uyarıları polimer ortamla reaksiyona girebilen fonksiyonel gruplar sağlayabilir veya bazı durumlarda inorganik ve polimer ortam arasındaki arayüzün mukavemetini arttırmak için monomerlerin polimerizasyonunu başlatabilir[43].



**Şekil 2.7.** Farklı Tür Yüzey Aktif Maddelerle Tabakalar Arası Uzaklık Değerinin Arttırılması

- a) Kısa alkil zinciri yapısındaki moleküller birbirlerinden belirgin bir şekilde ayrılmış durumdadırlar,
- b) Alkil zincirinin orta uzunlukta olması durumunda düzlemsel durum bozulmaya başlar ve adeta tabakalar birbirinden ayrılmış gibi bir yapı ortaya çıkar,
- c) Alkil zincirinin uzun olması durumunda ise sıvı-kristalin polimer ortam oluşumuna yol açan tabakaların orta kısmında yükseklik artacak şekilde dizilim meydana gelir.

Organomontmorillonitin karakterizasyon çalışmalarında tabakalar arası mesafelerin ölçümünde XRD çabuk sonuç veren hassas bir metod olduğundan en çok başvurulan yöntemdir, bu yöntemle kil içindeki mineraller ve kuvars, kalsit, pirit, feldspat gibi yabancı maddelerin varlığı da tespit edilebilmektedir. XRD analizi sonucu, orijinal  $d_{001}=12.4 \text{ \AA}$  olduğu tespit edilen bir MMT örneğinin tetrametilamonyum tuzuyla modifikasyonu sonucu bu değer  $13.6 \text{ \AA}$ 'a, benziltriethylamonyum tuzuyla elde edilen organokilde ise  $14.9 \text{ \AA}$ 'a arttığı bir çalışma literatürde mevcuttur [24,44].

### 2.3. Polimerler

Çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül kütleli bileşiklerdir. Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarla kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür[45].

Organik kimyacılar XIX. yüzyılın ortalarında bazı denemelerinde tesadüf olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlediler. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Staudinger'dir. Herman Staudinger, ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Staudinger, kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers, Nylon'u sentezlemeyi başarmıştır.

Polimerler yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere *Homopolimer* adı verilirken, zincirlerinde kimyasal yapısı farklı iki monomer bulduran polimerler *Kopolimer* olarak adlandırılır. Hem kondenzasyon polimerleşmesi hem de zincir polimerleşmesi yöntemleri ile kopolimer sentezi gerçekleştirilebilir. Ancak, kopolimer sentezi için katılma polimerizasyonu daha uygundur ve ticari polimerlerin çoğu bu yöntemle üretilir[45].

### **2.3.1. Kopolimer Türleri**

Uygulanan polimerizasyon yöntemi ve polimerizasyon mekanizması, A ve B türü iki monomerden sentezlenen bir kopolimer için monomer moleküllerinin zincir boyunca diziliş biçiminde etkili olabilir. A ve B birimleri, rastgele, ardışık veya bloklar halinde ana zincirde bulunabilirler[45,46].

#### **2.3.1.1. Rastgele Kopolimer**

Bu tip kopolimerlerde, A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belli bir düzen yoktur. Olefinlerin radikalik kopolimerleşmeleri genelde rastgele kopolimer verir. Rastgele kopolimerlerin özellikleri genellikle kendisini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır[45].



#### **2.3.1.2. Ardışık Kopolimer**

Ardışık kopolimerlerde, A ve B monomer birimleri polimer zinciri boyunca bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Ardışık kopolimerlerin özellikleri homopolimerlerinin özelliklerinden farklıdır[45].



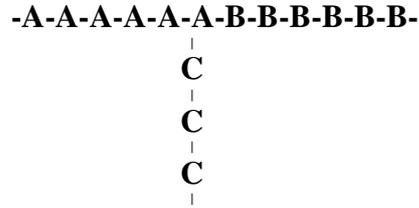
### 2.3.1.3. Blok Kopolimer

Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur. A ve B monomerlerinin verdiği iki bloklu kopolimerde, zincirin bir parçasında A monomer bloğu, diğer kısmında B monomer bloğu bulunur. Zinciri yeniden A monomerinden oluşan blok izlerse üç bloklu kopolimere geçilir. Blok kopolimerlerin birçok özelliği kendisini oluşturan homopolimerlerin özellikleri arasındadır[45].

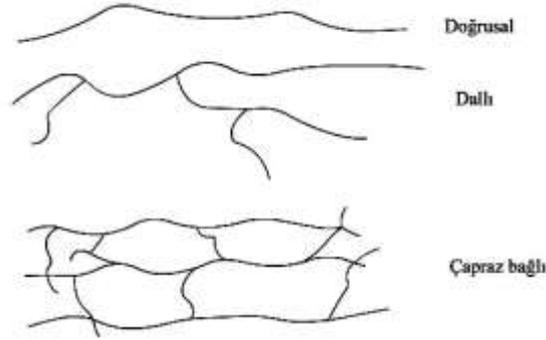


### 2.3.1.4. Aşı (Graft) Kopolimer

Blok kopolimerlerin özel bir türü de aşı (graft) kopolimerleridir. Bu tip kopolimerlerde kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirlerine bağlanmışlardır[45].



Polimerler doğrusal, dallı ya da çapraz bağlı polimerler olmak üzere üçe ayrılırlar (Şekil 2.8). Doğrusal polimerler aynı monomer yapısının sürekli tekrarı sonucu oluşan yapılardır. Dallı polimerler ise ana polimer zincirinin üzerindeki çeşitli merkez noktalarından bazı monomer gruplarının uzaması sonucu oluşurlar. Polimer molekülleri birbirlerine uçlarından bağlanmak yerine ortalarındaki noktalardan bağlanırlarsa o zaman da iç içe bağlı polimerler ortaya çıkar[6,46].



**Şekil 2.8.** Zincir Yapılarına Göre Polimerler.

Uzun zincirler şeklinde bulunan lineer ya da dallanmış zincirlerden oluşan polimer sistemlerine aynı zamanda *Termoplastik* adı verilmektedir. Yüksek oranda çapraz bağ içeren sistemler ise *Termoset* olarak tanımlanır. Termoplastik bir malzeme sıcaklık artışı ile eriyerek şeklini değiştirebilir ve böylece malzemenin kalıplara dökülebilmesi olanaklıdır. Oysa yüksek oranda çapraz bağ içeren bir yapının sıcaklık artışı ile böyle bir değişim geçirmesi, zincirlerin hareketli olmayışı nedeniyle, zordur ve sıcaklığın artışı bu tür malzemelerin erimesine değil, malzemenin parçalanmasına neden olur[46].

### 2.3.2. Polimerizasyon Yöntemleri

Polimerlerin sentezinde değişik kimyasal tepkimelerden yararlanır ve bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından; basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar[45].

#### 2.3.2.1. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyon:

Kondenzasyon tepkimelerinde, fonksiyonel grupları bulunan iki molekül, aralarından küçük bir molekülü ayırarak birleşirler. Genelde tepkimelere giren fonksiyonel gruplar  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOH$  türü olduğu için tepkime sonunda ortaya çıkan küçük moleküller  $H_2O$ ,  $HCl$  ve  $NH_3$ 'tür. Kondenzasyon polimerizasyonu ile üretilen polimerlerin bazıları şunlardır: poliester, poliamit, poliüretan ve polikarbonat[46].

#### 2.3.2.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu:

Bu tip polimerizasyonda, monomerler aktif merkezlere tek tek katılarak polimer zincirini oluştururlar. Tepkime boyunca zincir büyümekte olduğu için ortamda

yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Katılma tepkimesini başlatmanın iki yolu vardır. Birinde serbest radikallerin ısı, ışık ya da ultrasonikasyon gibi etkilerden yararlanılarak tepkime ortamında oluşturulmalarıyla polimerizasyon gerçekleştirilir. Diğer bir yol ise iyonik karakterli aktif merkezler üzerinden polimerizasyon tepkimesinin başlatılmasıdır. Zincir polimerizasyonu ile üretilen polimerlerin bazıları şunlardır: polietilen, polistiren, poliakrilonitril ve polipropilen.

### **2.3.2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu**

Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluştururlar. Bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom ya da atom gruplarına *Serbest Radikal* denir. Radikaller, pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetden dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir. Bu proseste her bir makromolekülün meydana gelmesi birkaç basamakta olur. Önce polimerleşme reaksiyonu için kullanılan katalizör uygun bir şartta (ısı veya ışık yardımıyla) serbest radikallere ayrılır. Sonra bunlar monomer molekülleri ile birleşerek onları aktifleştirir. Aktifleşmiş monomer molekülleri, yeni monomer molekülleriyle birleşip, polimer zincirinin büyümesine sebep olur. Makromoleküllerin büyümesinin herhangi bir kademesinde zincirin sonunda serbest radikal uç meydana gelir. Böylece, yüksek molekülü birleşmelerin meydana gelmesinde son basamak, büyümekte olan polimer zincirinin tamamlanmasıdır[47].

#### **2.3.2.2.1.1. Başlatıcılar**

En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir[47]. Radikalik başlatıcılar;

a) Peroksit Bileşikleri: Gerek endüstriyel, gerekse temel araştırmalarda üstün kimyasal başlatıcılar arasında peroksit bileşikleri yer alır. Benzer bileşikler olan benzoilperoksit ve bisfenilasetilperoksit, peroksitlere birer örnektir. Bisfenilasetil peroksit bileşiği 0 °C'de parçalanırken, benzoilperoksit 70 °C'de parçalanır.

(a)

(b)

**Şekil 2.9.** (a) Benzoilperoksit ve (b) Bisfenilasetilperoksit Başlatıcıları.

Benzoilperoksit en basit diarilperoksit olup, 60–70 °C sıcaklıkta ısıtıldığında, fenil radikallerini oluşturarak parçalanır.

**Şekil 2.10.** Benzoilperoksit Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu.

b) Azobisisobütironitril (AIBN); 60–70 °C sıcaklıkta iki eşdeğer radikal verir.

**Şekil 2.11.** Azobisisobütironitril (AIBN) Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu.

c) Dikümil peroksit.

d) *N* – Nitrosoakrilanilit.

### **2.3.2.2.1.2. Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler**

Genel olarak monomerlerin yapıları aşağıdaki gibi olabilir: Olefinik yapıdakiler, monosüstitüe alkenler, 1,1-disüstitüe alkenler veya konjuge alkenler (alkadienler) [47].

R: H, Cl, metil, fenil, piridin, v.b.

**Şekil 2.12.** Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler.

Monomerdeki (C=C) bağındaki karbon atomunun bir s ve iki p orbitalleri hibritleşerek üç trigonal orbital verir. Bu orbitaller komşu atomların ters spinli orbitalleri ile bağ oluştururlar. Trigonal orbitallerde bağlar aynı düzlemde bulunur. Çift bağlardan biri pi, diğeri sigma bağıdır. Pi bağları, sigma bağlarından % 30 kadar daha zayıftır. Radikal polimerizasyonlarında, monomer molekülüne yaklaşan bir serbest radikaldeki tek elektron, çift bağı pi elektronunu (spini radikaldeki tek elektronun spinine ters olan elektronu) çekerek, normal bir elektron çifti bağı oluşturur. Bu sırada, aynı spine sahip olan elektron, monomerin öbür ucuna itilir ve böylece yeni bir radikal meydana gelmiş olur[47].

## **2.4. Kompozit Malzemeler**

İki ya da daha fazla sayıdaki aynı ya da farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak için bu malzemelerin birleştirilmesiyle oluşan malzemelere *Kompozit Malzeme* denir. Başka bir deyişle birbirlerinin zayıf yönünü düzelterek üstün özellikler elde etmek amacı ile bir araya getirilmiş değişik tür malzemelerden ya da fazlardan oluşan malzemeler olarak da adlandırılabilirler[6].

Nanokompozit üretimindeki en önemli nokta polimer-kil uyumluluğunun sağlanmasıdır. Bu nedenle öncelikle kil mineralinden organokil sentezi yapılmalıdır. Böylece kilin organik fazda dağılması iyi bir şekilde sağlanmış olur. Daha sonra yerinde (in-situ) polimerleşme, çözelti polimerizasyonu, emülsiyon ya da eriterek birleştirme yöntemlerinden biri uygulanarak kompozit sentezi gerçekleştirilir. Oluşan son ürün tepkime ve organokilin koşullarına göre iki farklı yapıya sahip olabilir. Kil/polimer kompozitleri geleneksel kompozitler ve nanokompozitler olarak ikiye ayrılırlar.

### **2.4.1. Geleneksel Kompozitler**

Kil mineralleri polimer matrisinde bulunurlar fakat polimer, kil tabakaları arasına yerleşmez sadece kil parçacıklarını çevreler. Bu kompozitlerdeki kil gibi inorganik fazlar dolgu maddesi olarak görev alırlar ve ekonomik etkileri dışında çok önemli bir görevi yerine getirmezler. Kil mineralleri bazı durumlarda malzemenin modülünü veya optik özelliklerini geliştirebilirler.

## **2.4.2. Nanokompozit Sentezi**

Kil-polimer nanokompozitleri birbirlerinden çok farklı iki çeşit malzemenin organiklerin ve minerallerin birlikte biçimlendirilmesidir. İlk defa Toyota Araştırma Laboratuvarı'nda polimerizasyon ile birleştirilen bu organik ve mineral malzemeler saf polimerlere göre çok daha üstün mekanik ve termal özellikler göstermişlerdir[4,48,49,50].

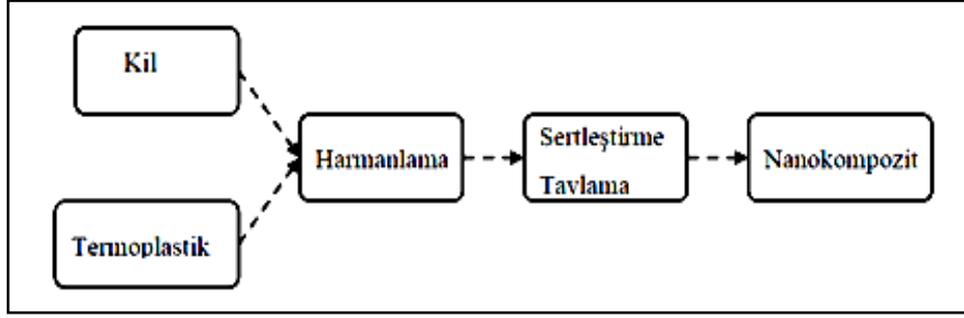
Nanoteknoloji alanında, polimer nanokompozitlerinin sentezlenmesi ve uygulamaları oldukça büyük önem taşımaktadır. Polimer nanokompozitler, normal dolgulu polimer maddelerin bir adım daha öteye götürülüp dolgu maddesi olarak nanomateryallerin kullanılmaları sonucu elde edilmektedirler. Bu yeni tip kompozitlerde sıradan katkı maddelerinin yerini en az bir boyutu nm boyutunda olan inorganik dolgu maddeleri almaktadır[6].

Nanokil kompozitlerinde kullanılan dolgu maddesi genellikle MMT ya da smektit tipi tabakalı bir kil mineralidir. Kil mineralinin polimer matrisinde iyice dağılması sağlanır. Sentezlenen yeni materyal, eski tip polimere göre daha yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek çekme gerilimi ve korozyona karşı direnç göstermektedir. Bütün bu iyileştirilmiş özelliklerin kütlece sadece % 0.1-10 arasındaki kil içeriğiyle gerçekleştirilmiş olması ise çok daha dikkat çekicidir[4,6].

Nanokompozitler farklı yollardan sentezlenebilmektedir. Bunlar; eriterek birleştirme, yerinde (in-situ), çözelti, emülsiyon polimerizasyonudur.

### **2.4.2.1. Eriterek Birleştirme Polimerizasyon Prosesi**

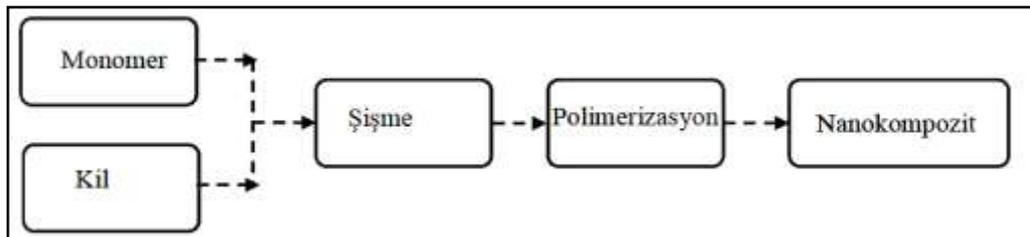
Nanokompozit oluşumu; polimer zinciri ile silikat tabakaları arasındaki termodinamik etkileşim ve polimer zincirlerinin, eriyik halde bulunan silikat tabakaları arasına nakli ile gerçekleşir. Polimer ve nanodolgu, nemin uzaklaştırılması için ön-koşullandırmaya tabi tutulur. Daha sonra polimer ve nanokil birlikte harmanlanır. Harmanlama işleminde meydana gelen kayma hareketi ile tabakalı silikatlar, eriyik fazda dağılma gösterirler. Dağılmanın kalitesi; organik modifiye ediciye, prosese ve karıştırma koşullarına bağlıdır. Şekil 2.13.'de eriterek birleştirme prosesine ait gösterim bulunmaktadır[29,51].



Şekil 2.13. Eriterek Birleştirme Prosesi.

#### 2.4.2.2.Yerinde (In-situ) Polimerizasyon Prosesi

Yüksek performanslı nanokompozit hazırlamak için en uygun yöntemlerden birisidir. Bu metotta öncelikle monomer, organik olarak modifiye edilmiş kilin tabakaları arasına difüzyonu için karıştırılır. Daha sonra tabakalar arasında bulunan monomerler polimerizasyon reaksiyonu ile polimer haline gelir. Eş-zamanlı olarak nanokompozit meydana gelir. Silikat tabakaları arasındaki galerilere giren monomerler ve daha sonra oluşan polimerler sayesinde, galeriler arası yükseklik artmaktadır. Polimerizasyon başladığında; sıcaklık ve viskozite yükselmektedir. Polimerizasyon, safsızlıkların giderilmesi amaçlı, azot atmosferi altında gerçekleştirilmektedir. Bazı durumlarda yerinde polimerizasyon, nano dolgu-reaksiyon sistemi başlatıcı/katalizör etkileşimleri nedeniyle ortaya çıkan durumlardan dolayı tercih edilmemektedir[29,51].

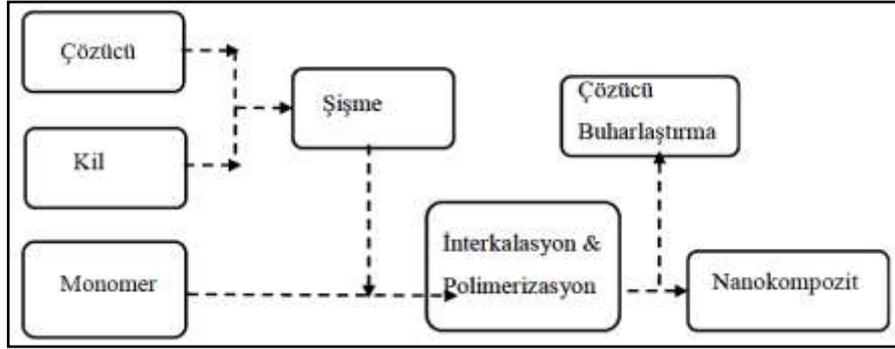


Şekil 2.14. Yerinde (In-situ) Polimerizasyon Prosesi.

#### 2.4.2.3.Çözelti Polimerizasyon Prosesi

Organik olarak modifiye edilmiş kil, kuvvetli bir karıştırıcı altında uygun çözücü içerisinde karıştırılır. Karıştırma sonunda modifiye kil (organokil) çözücü içerisinde şişer. Bu karışıma ilave edilen monomer ve başlatıcı ile şiddetli karıştırma altında reaksiyonun tamamlanması beklenir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ürün, birkaç

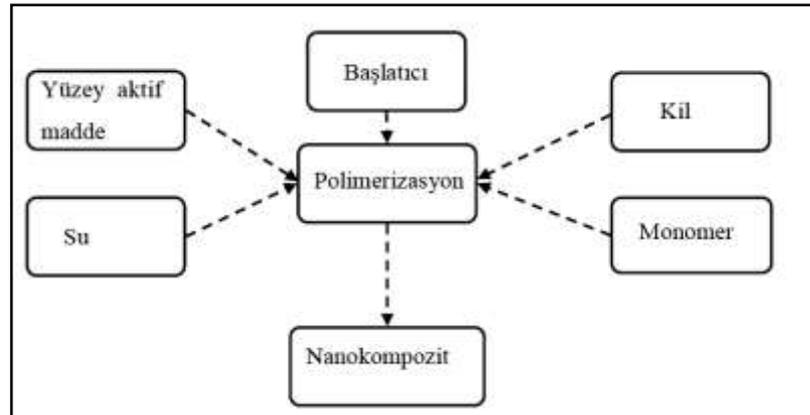
kez yıkanır ve yıkanan çözücünün uzaklaştırılması için düşük basınç altında kurutulmaya bırakılır. Bu yöntem, dağılmanın maksimum olduğu en ideal yöntem olmasına karşın, fazla miktarda organik çözücü kullanılması sebebiyle ekonomik değildir[29,51].



Şekil 2.15. Çözelti Prosesi.

#### 2.4.2.3. Emülsiyon Polimerizasyon Prosesi

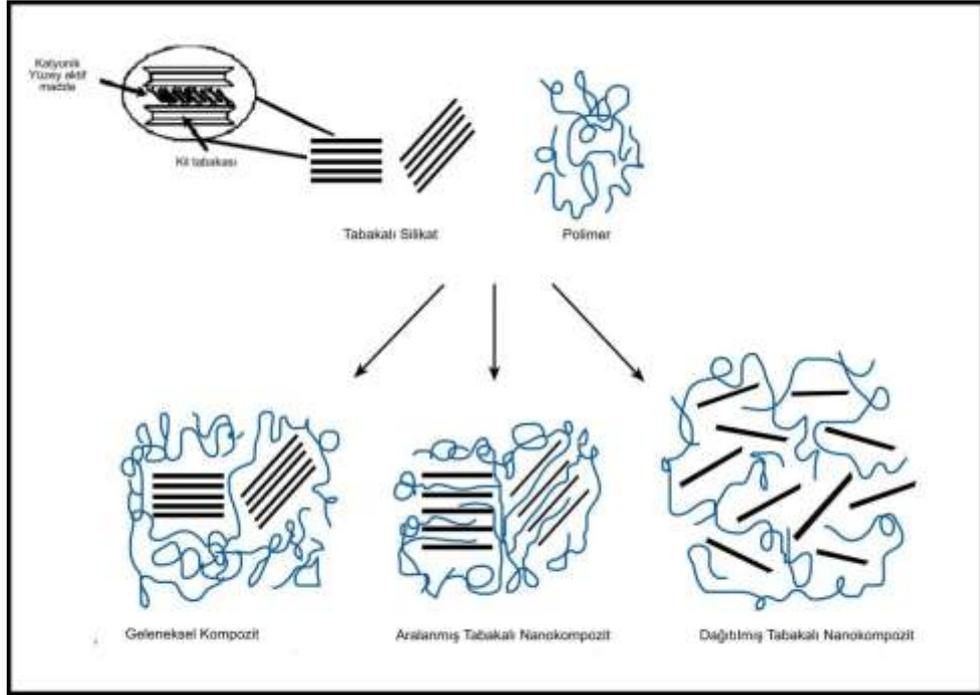
Bu proste, sürekli karıştırma altında, modifiye olmamış kilin içerisine yüzey aktif madde ilavesi yapılır. Monomer, başlatıcı ile beraber karışımın içerisine beslenir. Emülsiyon polimerizasyonu, şiddetli karıştırma altında gerçekleşir ve karıştırma tamamlandıktan sonra ürün, oda sıcaklığında soğutulur. Ardından filtrasyon işlemi gerçekleştirilir ve ürün birkaç kez yıkandıktan sonra düşük basınç altında kurutulur[29,51].



Şekil 2.16. Emülsiyon Polimerizasyonu Prosesi.

### 2.4.3. Kil-Polimer Nanokompozitler

Kilin polimer matris içindeki dağılımına göre iki gruba ayrılırlar: Polimerizasyon, genişlemiş tabakalar arasında gerçekleşir ve kil tabakaları polimer faz içinde dağılırsa oluşan yapıya dağılmış (exfoliated) nanokompozit denir. Bir diğer yapı ise tabakalı (intercalated) nanokompozittir. [29,52].



Şekil 2.17. Geleneksel, Aralanmış ve Dağılmış Tabakalı Nanokompozit Yapıları.

Bu yapıda ise polimerizasyon yine tabakalar arasında da gerçekleşir, ancak kil tabakaları polimer içinde dağılmaz, sadece tabakalar arası uzaklık artar. Her iki durumda da kompozit sentezlenmiş olur; ancak birbirlerinden farklı özellikler göstermektedirler. Sentezlenen kompozitlerde her iki yapının da bir arada oluşması mümkündür. SEM, TEM cihazlarıyla yapılan karakterizasyon analizlerinde mikron boyutunda veya iki boyutta da nano ölçekte oluşumlar gözlemlenmektedir.

#### 2.4.3.1. Polimer Nanokompozitlerin Özellikleri

Polimer ve kilden oluşan nanokompozitler çok küçük konsantrasyonlarda kil içerseler bile, geleneksel polimere kıyasla çok daha gelişmiş mekanik özelliklere, termal dayanıma, düşük gaz geçirgenliğine, iyonik iletkenliğe ve optik geçirgenlik özelliklerine sahip olurlar. Bu gelişmiş özelliklerin temel sebebi nanokompozit

içindeki polimer matriks ve kil tabakalarının yüzeylerinin etkileşimleridir. [43,49].

**Termal Özellikler:** Polimer nanokompozitler, geleneksel polimerlere göre daha yüksek camsı geçiş ve erime sıcaklıklarına, termal stabiliteye ve ateşe dayanım özelliklerine sahip olurlar. Polimerlerin termal geçişleri diferansiyel taramalı kalorimetri DSC analizleriyle ve termal stabilitesi de genellikle TGA ile belirlenir.

**Mekanik Özellikler:** Polimerlere kil ilave edildiğinde oluşan hidrojen bağları nedeniyle polimerlerin gerilme özellikleri artar. Bu özellik kil konsantrasyonuna ve nanokompozitteki killer arası mesafeye bağlı olarak değişir. Çekme-kopma testleri yapılarak polimerlerin ve nanokompozitlerin dayanabileceği maksimum kuvvetler tesbit edilir.

**İyonik İletkenlik:** Polimer içine kil konulduğunda, kil polimerlerin kristalize olmalarını engeller. Kil tanecikleri yüklü ise yükleriyle iletkenliğe katkıda bulunabilirler.

**Optik Geçirgenlik:** Killerin polimer matriksi içinde tek tek, tabakalar halinde dağılması, görünür ışıkta polimerin geçirgenliğini ya değiştirmemekte veya az değiştirmektedir. Geleneksel kompozitlerde polimere ilave edilen tanecikler polimerin ışık geçirgenliğini gözle görünür oranda düşürürler. UV/görünür transmisyon spektroskopuyla bakıldığında ise nanokompozitin geçirgenliğinin saf polimere göre çok değişmediği gözlenmiştir[43,49].

#### **2.4.3.2. Polimer Nanokompozitlerin Karakterizasyonu**

Genellikle XRD ve TEM kullanılır. XRD spektroskopisi olarak bilinen ve isminden anlaşılacağı üzere X-ışını denilen Ultraviyole ışıktan daha kuvvetli fakat Gama ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır.

X-ışını difraktometresi denilen aletler ile yapılan bu karakterizasyonda örnek türüne göre değişik uygulamalar görülmektedir. Çalışma prensibi olarak örneğe X-ışını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplaması söylenebilir. Kristal yapısına göre X-ışını farklı açılarda ve şiddette kırılan örnekler çok hassas biçimde analiz edilebilmektedir. Fourier Transform devriminden sonra XRD makineleri de profesyonelleşmiş, önceleri her açıyı ayrı ayrı analizleyip toplu değer sunan

makineler, Őimdi geniş açıları çok dar zamanda ve uygun çıktı ile verebilmektedir. XRD'yi çok kullanıŐlı yapan Őey kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasında yatmaktadır.

TEM, dağılımları ve hataları grntlemekte, farklı fazları belirlemekte kullanılır. Morgan ve Gilman polimer nanokompozitleri hem XRD hem de TEM ile karakterize etmiŐ, kompozitin tam olarak çeŐidinin belirlenebilmesi için iki yöntemin birlikte kullanılması gerektiğini göstermişlerdir. Kompozitin aralanmış ya da dağılmış olmasının dışında tabakalanma biçimi ya da düzenli veya düzensiz dağılmış olmasının belirlenebilmesinde, XRD'nin tek baŐına kompoziti karakterize etmekte yetersiz kaldığını saptamıŐlardır[49,53].

#### **2.4.4. Kil-Polimer Nanokompozitlerin Kullanım Alanları**

Kil-polimer nanokompozitlerin potansiyel kullanım alanları aşağıda belirtilmiŐtir:

Otomobil endüstrisi (mekanik dayanım nedeniyle; yakıt tanklarında, i ve dış panellerde, tamponlarda)

İnŐaat sektörü (mekanik ve termal dayanım nedeniyle; panellerde, dış cephede, borularda)

Elektronik ve elektrik (iletkenlik, termal özellikleri ve ateşe dayanım nedeniyle; devrelerde, elektrik bileŐenlerde)

Gıda paketleme (düşük gaz geçirgenlikleri, termal ve mekanik dayanım nedeniyle; kutu, ŐiŐe vs kaplarda, filmlerde)

Birçok tip gıda malzemesinin raf ömrünü belirgin bir biçimde uzattıkları, düşük gaz geçirgenlikleri dolayısıyla özellikle paketlemede gıdaların bozulma sürelerini uzattıkları ve daha taze tuttıkları için gıda endüstrisinde uygulamaları hızla araŐtırılmakta ve geliŐtirilmektedir.

Bira ve kolalı alkolsüz içeceklerin daha kolay nakledilebilmeleri için cam yerine plastik ŐiŐelerde ambalajlanması tercih edilir[49]. Buna ek olarak, naylon-6 nanokompozitler, dikkate değeri mekanik özellikleri ile birlikte gelişmiş bariyer özellikleri sayesinde, motor kapağı, ve yakıt hortumu olarak da kullanılmıştır[54].

Kil/polimer nanokompozitlerinin kullanım alanları ile ilgili çalışmaların giderek artması bu malzemelerin gelecekte çok daha ucuz ve yaygın olacağını göstermektedir. Polimere ilave edilen kilin, polimerin molekül ağırlığını arttırması nedeniyle çok yüksek molekül ağırlıklı polimer üretimi içinde polimer nanokompozitler kullanılmaktadır[49].

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Kullanılan Kimyasal ve Materyaller**

Doğal sodyum kili (NaMT), Yozgat Bölgesi

Metilen mavisi, Merck

4-brom anilin, Merck

4-flor anilin, Merck

Trietil amin, Merck

Metakriloil klorür (% 97 saflıkta), Alfa Aesar

*N,N*, dimetil formamit (DMF), Merck

Azobisizobütironitril (AIBN), Merck

Hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Merck

Sodyum klorür (NaCl), Merck

Sodyum bikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>), Merck

Sodyum sitrat dihidrat, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>.2 H<sub>2</sub>O, Merck

Heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB), Merck

Dietil eter, Merck

#### **3.2. Cihazlar**

##### **3.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)**

FTIR analizleri, Bozok Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer Spectrum Two modeli cihaz ile ATR metodu kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.1. Perkin Elmer Spectrum Two FTIR Cihazı.

### 3.2.2. X-Işını Kırınımı (XRD)

Elde edilen polimer-kil kompozit filmlerinin XRD analizleri Ankara TPAO (Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı) Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku D/Max 2200 Ultima-PC cihazı ile yapılmıştır. X-ışını kaynağı Cu tüp ( $\lambda = 1,5405 \text{ nm}$ ),  $2^\circ$  ile  $40^\circ$  arası  $2^\circ$ 'lik adımlarla taranarak yapılmıştır. Örneklerin yapısal karakterizasyonunda ve kil tabakalarının arasındaki mesafenin hesaplanmasında kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Rigaku D-max 2200 X-ray Cihazı.

### 3.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TG analizleri için Setaram Labsys TG-DSC/DTA cihazı kullanıldı. Ölçümler alüminyum krozelerde +25 °C den +500 °C ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızlarıyla, azot atmosferinde gerçekleştirildi.



Şekil 3.3. Setaram Labsys TG-DTA/DSC Cihazı.

### 3.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

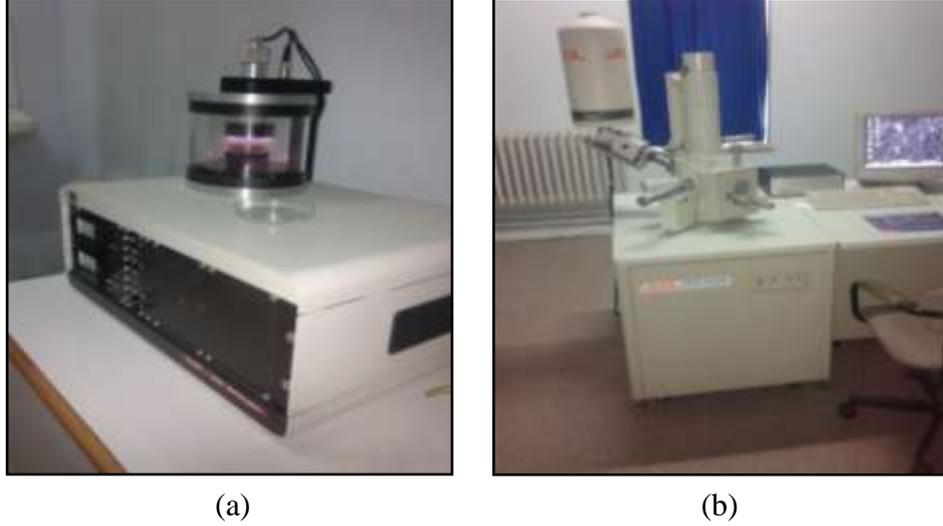
Setaram Labsys DSC 131 model diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı ile polimer ve kompozitlerinin ölçümleri alüminyum krozelerde +25 °C den +300 °C ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızıyla, azot atmosferinde gerçekleştirildi.



Şekil 3.4. Setaram Labsys DSC 131 Cihazı

### 3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM ile, polimer ve polimer-kil kompozit görüntüleri incelenmiştir. SEM analizleri, Kırıkkale Üniversitesi'nde yer alan Jeol JSM 5600 cihazı ile 20 kV'da yapılmıştır.



Şekil 3.5. (a) İletken Kaplama Ünitesi (b) Jeol JSM 5600 SEM Cihazı

### 3.2.6. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı, Bozok Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Malvern Viscotek Max GPC cihazı ve jel geçirgenlik kromatografi ekipmanları kullanılarak belirlendi (Akış hızı: 1 mL/dk, çözücü: THF).



Şekil 3.6. Malvern Viscotek Max GPC Cihazı.

### 3.3. Deneysel Yöntem

#### 3.3.1. Kilin Saflaştırılması

Polimer-kil karışımından meydana gelen kompozit malzeme için gerekli MMT içerikli ham kil (NaMT) temin edildi. Saflaştırmada dekantasyon ve santrifüjleme yöntemleri kullanılarak uygulanan işlemler aşağıda sıralanmıştır[4,6,55].

- Kil öncelikle havanda dövülerek 200 µm'lik eleğin altında kalan kısım alındı.
- Saflaştırma işleminde ilk aşamada, içerisinde 1 L saf su bulunan kaba 10 g ham kil konulup 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra beklemeye alındı. Aktarma işlemi sonunda kalan kısma tekrar saf su eklenerek Nüve NF 800 marka santrifüjde 4000 devirde onbeşer dakikalık aralıklarla santrifüj edildi.
- Kilin birinci aşamada elde edilen kısmı yaklaşık 20 g oluncaya kadar tekrarlandı. Çalışmanın ikinci aşamasında 20 g kil üzerine 3 M 600 mL asetik asit eklenerek 3 saat 900 rpm devirde manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra 24 saat dinlendirildi. Alt faz üç kez saf su ile yıkayıp santrifüjlendikten sonra etüvde 100 °C'de kurutuldu.
- Elde edilen yaklaşık 10 g kile 0,03 mol sodyum sitrat dihidrat, 0,01 mol sodyum bikarbonat, 0,1 mol sodyum klorür konularak su 1 L ye tamamlandı. Birkaç damla sitrik asit ilavesiyle pH=7,4 olarak ayarlandı. 70 °C bir saat karıştırıldı. Karışıma 0,02 mol sodyum dithonit eklenerek 70 °C de 48 saat karıştırıldı. Daha sonra kil santrifüj edildi.
- Elde edilen alt faz üzerine 50 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 250 mL saf su eklendi. 90 °C de 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına düştükten sonra üç kez 1M NaCl ile yıkandı. Ardından üç kez saf su ile yıkayıp santrifüj işlemi yapıldı. AgNO<sub>3</sub> çözeltisinde çökme olmayıncaya kadar saf su ile yıkandı. Etüvde 100 °C kurutuldu. Havanda dövülerek elek analizinden geçirildi. Saf kile (SMT) adı verildi.



Şekil 3.7. (a) Kil Saflaştırma İşlemi (b) Elde Edilen Saf Kil.

### 3.3.2. Katyon Değişim Kapasitesi

Katyon değişim kapasitesi (KDK), 100 g kil tarafından adsorplanan katyonların miliekivalent sayısı olarak ifade edilir. Kullanılan kil türünün değişebilir katyonlarının miktarı, Metilen Mavisi yöntemiyle hesaplandı(Şekil 3.8). Bu yöntem esas olarak kilin değişebilir katyonları miktarınca metilen mavisi adsorplaması prensibine dayanır[3]. Metilen mavisi,  $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$  molekül formülü ve 373,91 g/mol molekül ağırlığına sahip etanolde ve kloroformda kolay çözünen ayrıca suyu kuvvetle tutma özelliği olan katyonik bir tiyazin boyasıdır[24].

KDK belirlenmesi ANSI/ASTM C837-76 standard metoduna göre yapılmıştır.

- 0,9 g (0,025 mol) metilen mavisi tartılıp saf su ile 250 mL'ye tamamlanarak 0,01 N metilen mavisi çözeltisi hazırlandı.
- 2 g kil 300 mL saf su içine konularak manyetik karıştırıcıda homojen karışım elde edilinceye kadar karıştırıldı. pH 2,5-3,8 aralığında oluncaya kadar 1 M sülfürik asit çözeltisiyle ayarlandı.
- 0,01 N metilen mavisi bürete konularak ikişer dakikalık aralıklarla kil çözeltisine damlatılır. Çözeltiden cam bağıet yardımıyla alınan kil çözeltisi süzgeç kağıdına bir damla bırakılır.
- Kil içerisinde değişebilir katyonları kadar metilen mavisi adsorplandığı, metilen mavisinin fazlasını halka şeklinde dışarı sızdırdığı anlaşılır. Metilen mavisi çözeltisinin sarfiyatına bağlı olarak aşağıda NaMt'nin katyon değişim kapasitesi 110 meq/100 g olarak hesaplandı[3,6].

Her biri 5 mL olan 44 damlatma yapılmıştır.

Toplam çözelti hacmi (V) = 5mL\*44

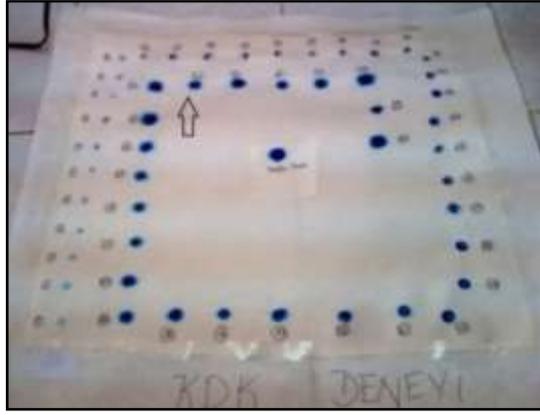
V = 220 mL harcanır.

KDK = (E\*V/W)\*100 meq/100 g kil E: Metilen mavisi çözeltisinin derişimi, N

KDK= (0,01\*220/2)\*100 meq/100 g kil V: Kullanılan metilen mavisi çözeltisi, mL

KDK=110 meq/100g kil

W: Kil kütlesi, g



Şekil 3.8. Metilen Mavisi Deneyi

### 3.3.3. Organokil Sentezi

Polimer ile killerin etkileşimlerini arttırmak için killerin tabakalar arasını açmak ve kili organofilik hale getirmek gerekir. Bu amaçla killere katyonik yüzeyaktifler ile modifiye edilir[4]. Bu çalışmada yüzey aktif madde olarak CTAB kullanıldı. Merck firmasından temin edilen CTAB'ın moleküler ağırlığı 364,46 g/mol'dür. CTAB'ın kapalı formülü (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN) olup, açık formülü ise Şekil 3.9'da gösterilmektedir.



Şekil 3.9. CTAB'ın Açık Formülü.

Sentezde kullanılan SMT etüvde 100 °C'de 48 saat sürede kurutulmuştur. Kilin KDK değerine göre 1 g kile karşılık alınacak yüzey aktif madde miktarı diğer sayfada hesaplanmıştır[3,6].

KDK = 110 meq /100g kil

CTAB molekül ağırlığı =364,45 g/mol

Verileri kullanılarak aşağıdaki hesaplama yapılır.

$CTAB = (110 \text{ meq} / 100 \text{ g}) * (1 \text{ eq} / 1000 \text{ meq}) * (364,45 \text{ g CTAB} / 1 \text{ eq}) * (1000 \text{ mg} / 1 \text{ g kil})$

CTAB = 400,91 mg CTAB/1 g kil

CTAB %2 fazlası = 408,91 mg /1 g kil

Organokil sentezinde aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

- 5 g kil 400 mL saf suda 48 saat boyunca 450 rpm’de iyice disperse edildi.
- Kil-su dispersiyonun 23 °C’de pH değeri 7 olarak tespit edildikten sonra 1-2 mL % 35’lik HCl çözeltisi ilave edilerek pH= 3 olacak şekilde ayarlandı.
- Kilin KDK’sından yola çıkarak 2,04 g CTAB 400 mL saf suda çözüldü.
- Kil-su dispersiyonu ve CTAB çözeltisi birleştirilerek 450 rpm’de mekanik karıştırıcı vasıtasıyla 24 saat süre ile karıştırıldı.
- Birkaç kez saf su ile yıkanıp 4000 rpm’de santrifüj işlemine tabi tutuldu. Dekantasyon işleminden sonra, kil örneği 40 °C’deki etüvde kurutuldu.
- Kuruyan numuneler toz hale getirilerek, CTAB ile modifiye edilmiş organokil örneği elde edildi. Organo saf sodyum montmorillonit (OSMT) olarak isimlendirildi[3,6].



**Şekil 3.10.** Su Ortamında Elde Edilen OSMT.

### 3.3.4. Monomer Sentezi

#### 3.3.4.1. *N*-(4-bromofenil)-2-metakrilamit (BrPMAAm) Sentezi

Daha önce yapılan çalışmada sentezlenen ve karakterize edilen BrPMAAm monomerinin reaksiyon şeması Şekil 3.11’de verilmiştir[47].

Şekil 3.11. BrPMAAm Monomerinin Sentez Reaksiyonu.

#### 3.3.4.2. *N*-(4-florofenil)-2-metakrilamit (FPMAAm) Sentezi

10 g 4-flor anilin (0,090 mol) 60 mL dikloro metanda ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) çözüldü, üzerine 37,5 mL trietilamin (0,270 mol) ilave edildi ve buz banyosuna konuldu. 10,35 mL metakriloil klorür, 20 mL diklor metanda çözümlenerek damlatma hunisi ile yavaşça eklendi. Bir gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Trietilamin tuzu süzülerek ayrıldı ve çözücü evaporatörden atıldı. Elde edilen monomer etil alkolde çözümlenip buz-su karışımında kristallendirildi. Elde edilen ürün süzülerek ayrıldı. Önce havada daha sonra da 45 °C’de etüvde kurutuldu. Monomer % 65 verimle elde edildi.

Şekil 3.12. FPMAAm Monomerinin Sentez Reaksiyonu.

### **3.3.5. Homopolimerlerin Sentezi**

#### **3.3.5.1. Poli *N*-(4-bromofenil)-2-metakrilamit(BrPMAAm) Sentezi**

Daha önce sentezlenen ve karakterize edilen poli(*N*-(4-bromofenil)-2-metakrilamit) homopolimerinin reaksiyon şeması Şekil 3. 13’de verilmiştir[47].

**Şekil 3.13.** BrPMAAm Monomerinin Homopolimerizasyonu.

#### **3.3.5.2. Poli *N*-(4-florofenil)-2-metakrilamit(FPMAAm) Sentezi**

Elde edilen FPMAAm monomerinden 1 g alınarak polimerizasyon tüpüne konuldu. AIBN (% 1 mol olarak) başlatıcısı ilave edildi ve derişim 1 M olacak şekilde DMF’de çözümlenerek 70 °C’de polimerleştirildi. Polimer çözeltilisi dietil eter üzerine ilave edilerek polimerin çöktürülmesi işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen polimer DMF’de tekrar çözümlenerek dietil eterde çöktürüldü. Homopolimer önce açık havada, daha sonra 45 °C’de etüvde kurutuldu. Polimer % 87 verimle elde edildi.

**Şekil 3.14.** FPMAAm Monomerinin Homopolimerizasyonu.

### **3.3.6. Kil-Polimer Kompozit Sentezi**

#### **3.3.6.1. OSMT-Poli(*N*-(4-bromofenil)-2-metakrilamit) Kompozitlerinin Sentezi**

BrPMAAm monomerinden dört ayrı beher içerisine birer g konularak derişim 1 M olacak şekilde DMF’de çözüldü, üzerine monomerin kütlece % 2, % 4, % 6 ve % 10

oranında OSMT organokili konulup yaklaşık iki saat karıştırıldı. Daha sonra polimerizasyon tüpüne eklenip içerisine AIBN (% 1 mol olarak) başlatıcısı ilave edildi. Tüp içerisinden 20 dk boyunca Ar gazı geçirildi. Daha sonra 70 °C’de bir gün süreyle polimerleştirildi. Polimer çözeltisi dietil eter üzerine ilave edilerek polimer çöktürüldü. Kompozit malzemeler önce açık havada, daha sonra 45 °C’de etüvde kurutuldu. % 2, % 4 % 6 ve % 10 OSMT içeren kompozit örnekleri sırasıyla % 65, % 62 , % 50 ve % 64 verimle elde edildi.

### 3.3.6.2. OSMT-Poli(*N*-(4-florofenil)-2-metakrilamit) Kompozitlerinin Sentezi

FPMAAm monomerinden dört ayrı beher içerisine birer g konularak derişim 1M olacak şekilde DMF’de çözüldü, üzerine monomerin kütlice % 2, % 4, % 6 ve % 10 oranında OSMT organokili konulup yaklaşık iki saat karıştırıldı. Daha sonra polimerizasyon tüpüne eklenip içerisine AIBN (% 1 mol olarak) başlatıcısı ilave edildi. Tüp içerisinden 20 dk boyunca Ar gazı geçirildi. Daha sonra 70 °C’de bir gün süreyle polimerleştirildi. Polimer çözeltisi dietil eter üzerine ilave edilerek polimer çöktürüldü. Kompozit malzemeler önce açık havada, daha sonra da 45 °C’de etüvde kurutuldu. % 2, % 4 % 6 ve % 10 OSMT içeren kompozit örnekleri sırasıyla % 62, % 48 , % 42 ve % 40 verimle elde edildi.



(a)



(b)

**Şekil 3.15.** (a) Nanokompozit Sentez Sistemi (b) Nanokompozit Örnekleri

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Kil KDK Tayini ve XRF sonuçları

Kil numunenin hem saflaştırma öncesi hem de saflaştırma sonrasındaki kimyasal bileşimleri X-ışınları floresans (XRF) analizi ile tayin edilmiştir. Tablo 4.1’de XRF analiz sonuçları verilmiştir.

**Tablo 4.1.** NaMT ve SMT’nin XRF Sonuçları.

NaMT L.O.I.: 6.30 %			SMT L.O.I.: 4.53 %		
Bileşik Adı	(%)	Hata (%)	Bileşik Adı	(%)	Hata (%)
1 SiO <sub>2</sub>	73,6041	0,2	1 SiO <sub>2</sub>	85,1817	0,2
2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,6314	0,05	2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,2443	0,04
3 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9546	0,01	3 Na <sub>2</sub> O	0,9754	0,02
4 CaO	1,8302	0,02	4 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7834	0,006
5 MgO	1,5547	0,009	5 MgO	0,7756	0,007
6 K <sub>2</sub> O	0,8162	0,009	6 K <sub>2</sub> O	0,1513	0,005
7 Na <sub>2</sub> O	0,7984	0,01	7 CaO	0,0986	0,004
8 Cl	0,1866	0,005	8 TiO <sub>2</sub>	0,0875	0,004
9 TiO <sub>2</sub>	0,1478	0,005	9 MnO	0,0370	0,001
10 SO <sub>3</sub>	0,0390	0,003	10 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0317	0,001
11 SrO	0,0328	0,001	11 Cl	0,0212	0,002

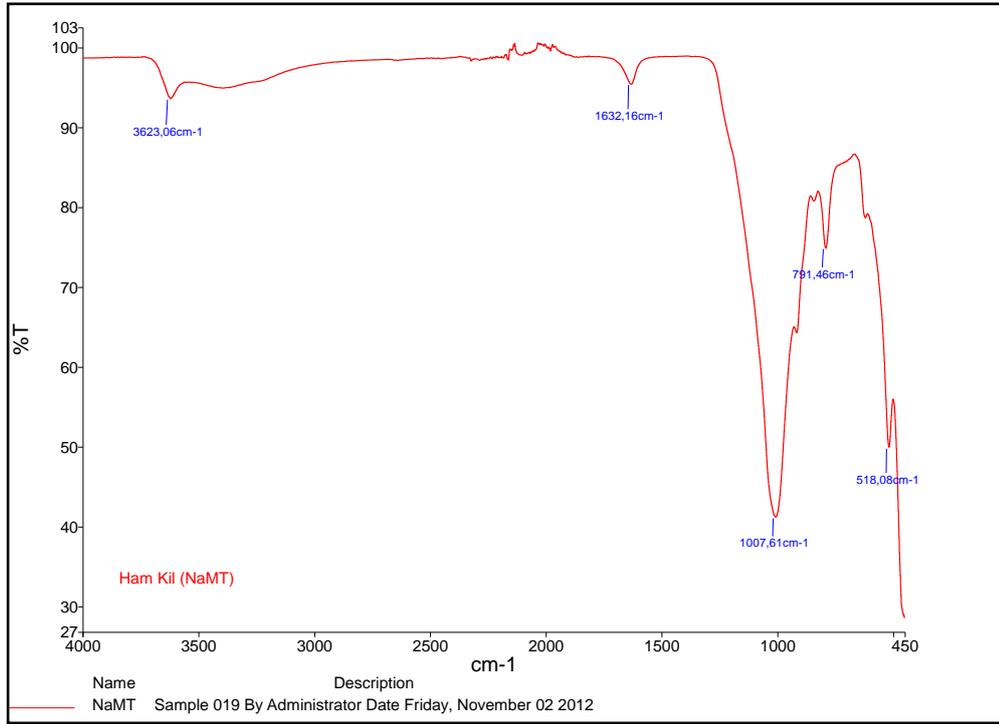
L.O.I.: XRF yakma kaybı.

Elde edilen SMT’nin KDK değerini hesaplanmak için Metilen Mavisi yöntemi kullanılmıştır. SMT’nin KDK değeri 110 meq/100g kil olarak bulunmuştur. Analiz sonucuna göre, çalışmada kullanılan kilin Sodyum MMT ağırlıklı yapıda bir kil olduğu söylenebilir. Benzer çalışmalarda Smektit türü killerden olan MMT nin KDK değeri 76,4 ile 119 meq/100g arasında değiştiği ve tabaka uzunluklarının 200 nm civarı olduğu bilinmektedir[6,56].

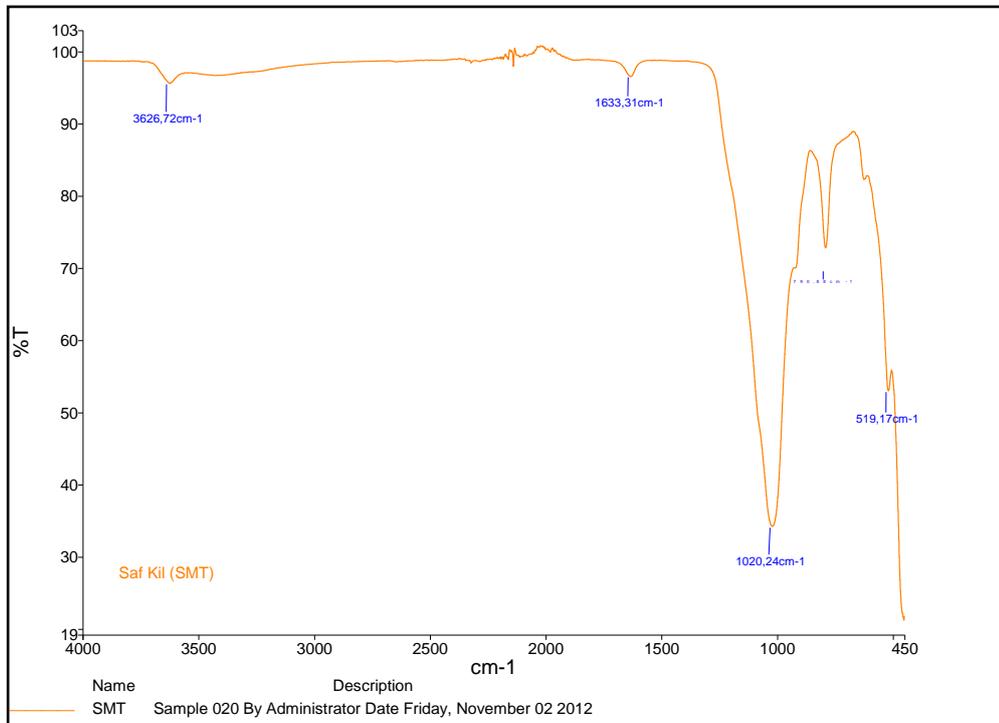
### 4.2. Ham Kil, Saflaştırılmış Kil ve Organokillerin Karakterizasyonu

#### 4.2.1. FTIR Spektrumları

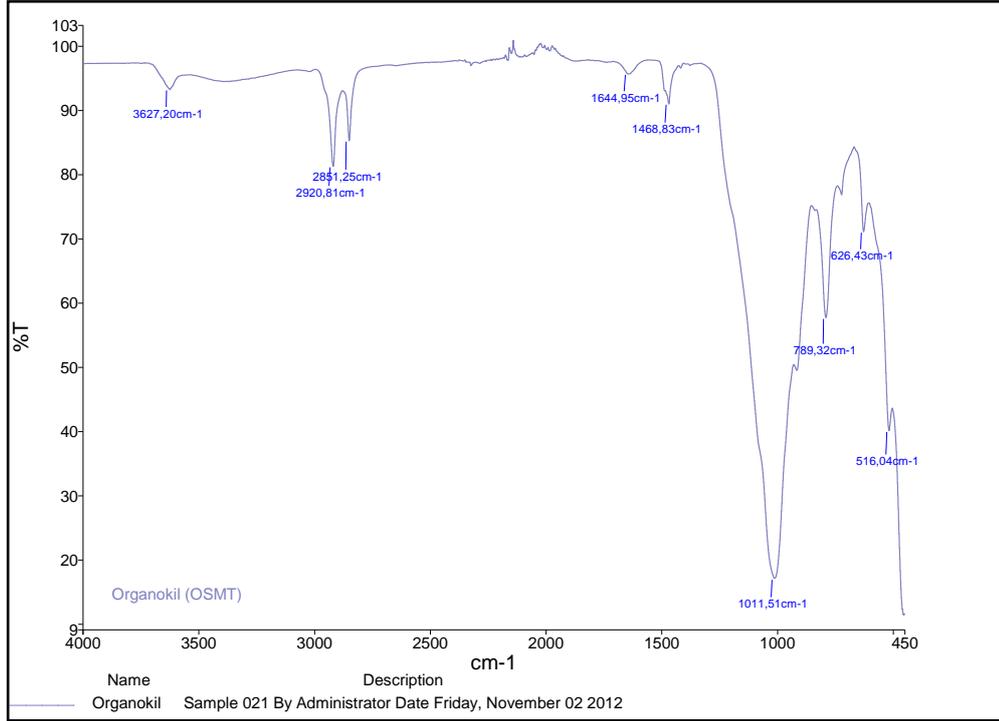
Kil numunelerinin FTIR spektrumları 400-4000 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında belirlenmiştir.



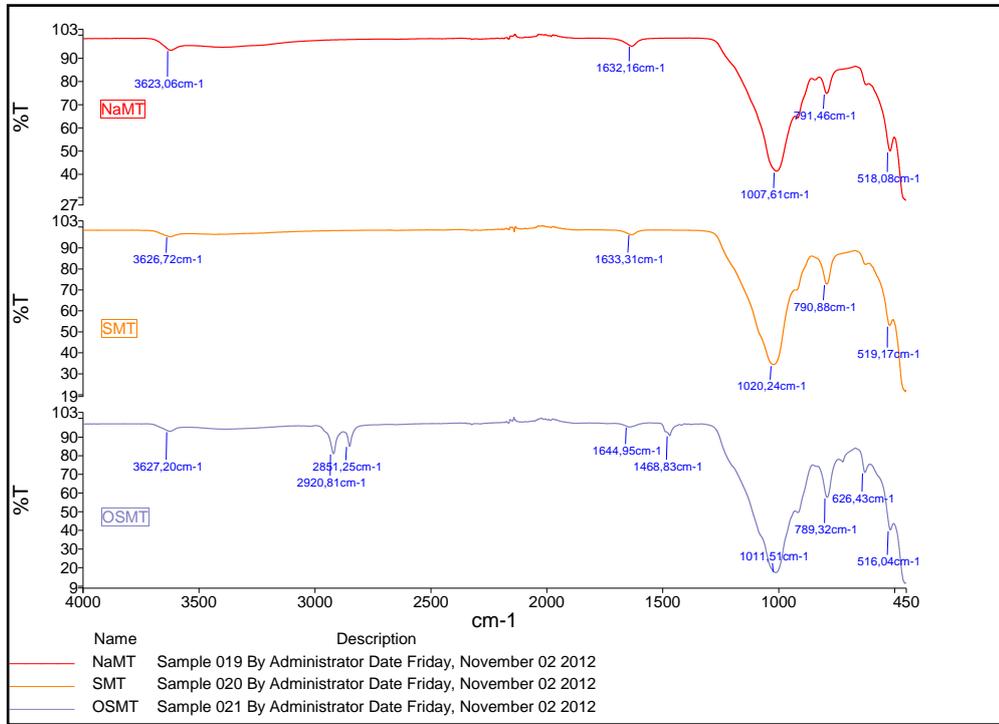
Şekil 4.1. NaMT'nin FTIR Spektrumu.



Şekil 4.2. SMT'nin FTIR Spektrumu.



Şekil 4.3. OSMT'nin FTIR Spektrumu.



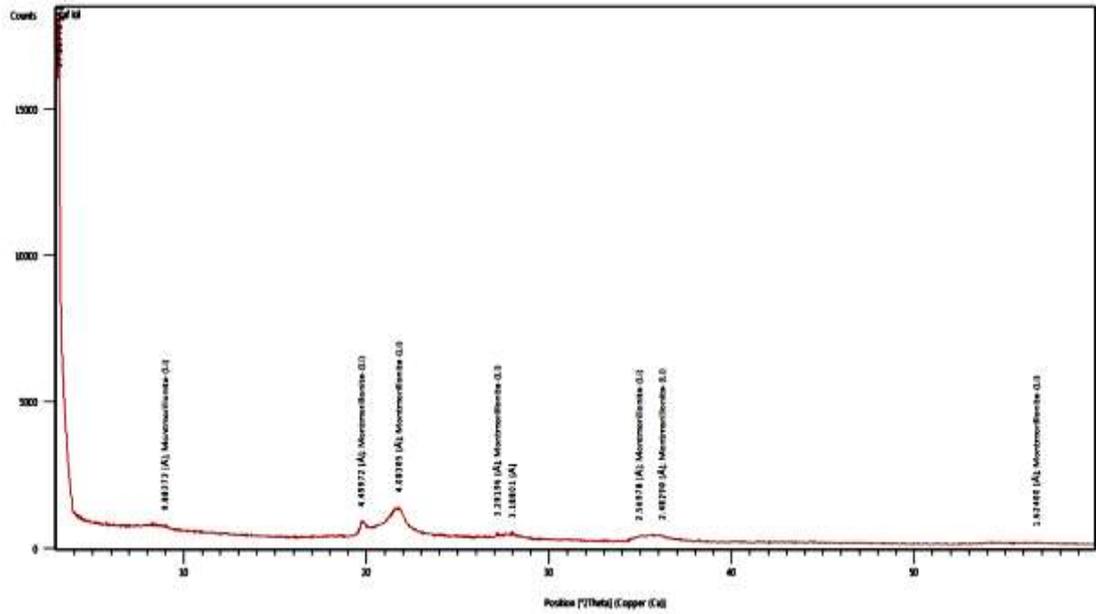
Şekil 4.4. NaMT, SMT ve OSMT Numunelerinin FTIR Spektrumları.

Her üç örnekte de 3623-3627  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kil tabakaları arasında bulunan OH grubuna ait gerilme pikleri görülmektedir. 1632-1644  $\text{cm}^{-1}$  serbest H-O-H deformasyon pikleri gözlenmektedir. 1007-1020  $\text{cm}^{-1}$  karşılaşılan güçlü geniş Si-O-Si gerilme bandıdır. 789-795  $\text{cm}^{-1}$  de Mg-Al-OH ve 516-519  $\text{cm}^{-1}$  karşılaşılan pikler Si-O-Al titreşimleridir. Literatürde benzer çalışmalar mevcuttur[4,29,30].

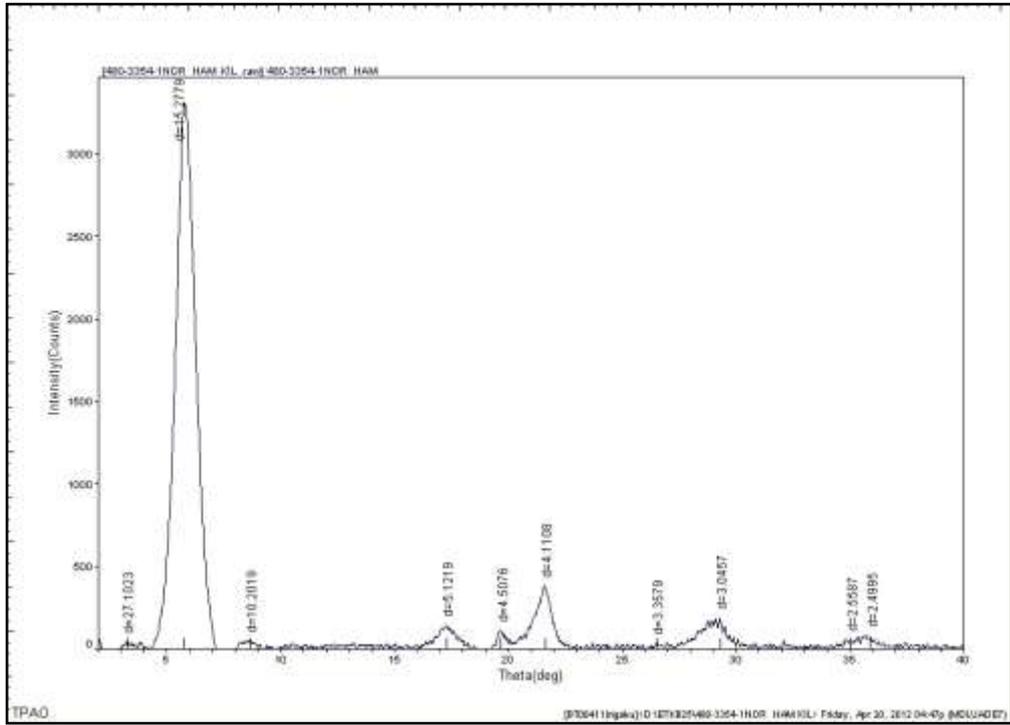
Organokilin Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 FTIR spektrumlarında 1468  $\text{cm}^{-1}$ , 2851  $\text{cm}^{-1}$  ve 2920  $\text{cm}^{-1}$  pikleri ise C-H titreşimlerine aittir. Böylece organokil içerisinde organik grupların varlığı tespit edilmiştir.

#### 4.2.2. XRD Spektrumları

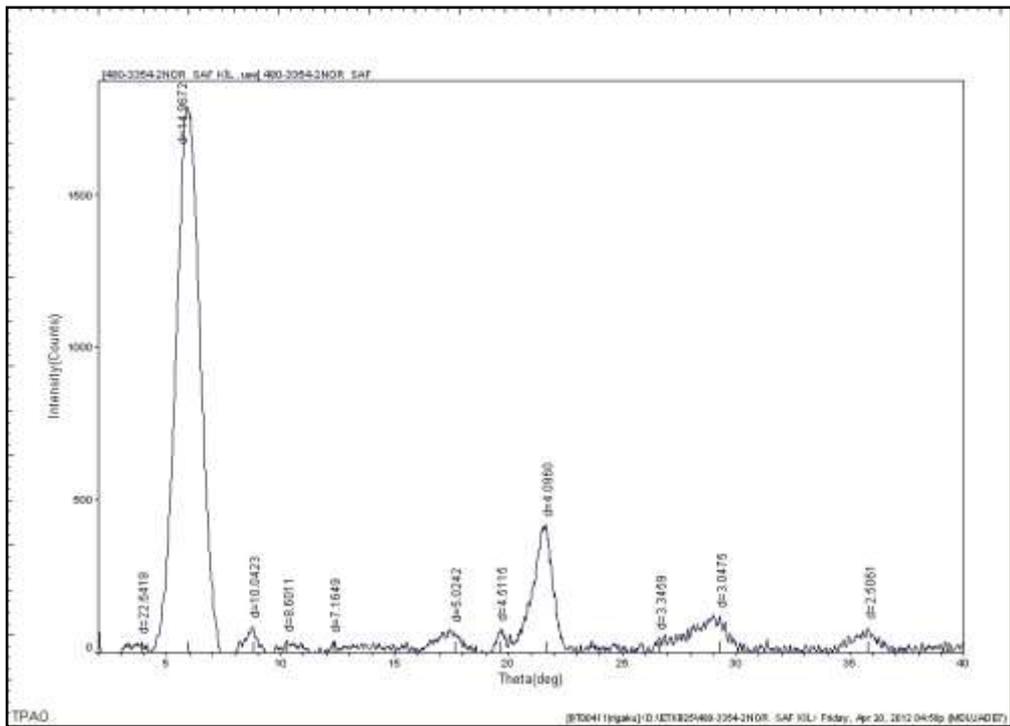
Doğal kilden başlayarak kompozit üretiminin en son noktasına kadar tabakalar arası uzaklık değerleri belirlenmelidir. Bunun için XRD analizi yapılmaktadır. Organokil sentezi uzun zincirli CTAB yüzey aktif maddesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullandığımız SMT'nin tüm kil XRD spektrumunda 0-60° aralığında büyük oranda MMT içerikli olduğu gözlemlendi.



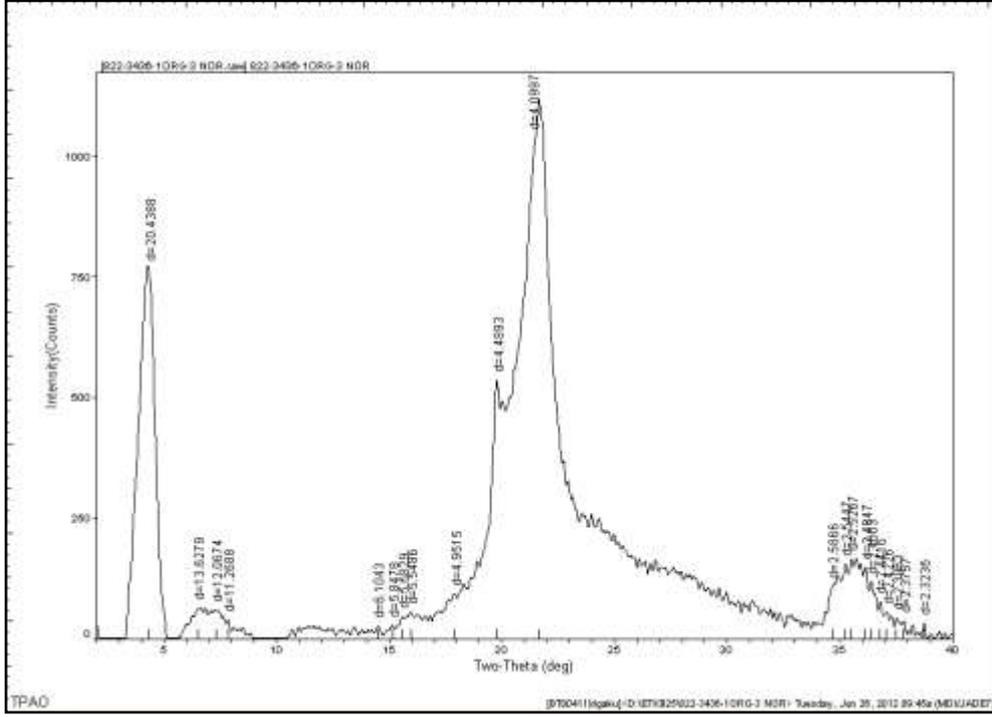
Şekil 4.5. SMT'nin XRD Spektrumu.



Şekil 4.6. NaMT'nin XRD Spektrumu.



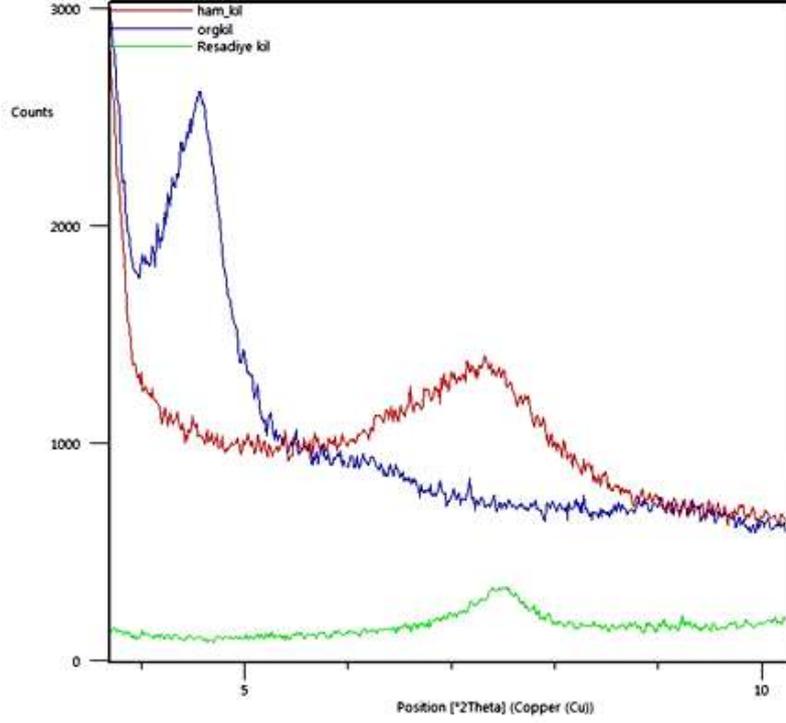
Şekil 4.7. SMT'nin XRD Spektrumu.



Şekil 4.8. OSMT'nin XRD Spektrumu.

Tez çalışmamızda kullandığımız NaMT'nin XRD sonucuna göre  $d_{001}=15,2769 \text{ \AA}$  olduğu SMT'nin ise  $d_{001}=14,9672 \text{ \AA}$  olduğu bulundu. Dolayısıyla Şekil 4.6 ve 4.7'de görülen XRD spektrumunda MMT ait karakteristik pikler gözlemlendi ve uygun  $d_{001}$  mesafesi tespit edildi. Saflaştırma sonrasında tabakalar arasındaki  $d_{001}$  değerinde bir miktar azalma gözlemlendi. Benzer çalışmalarda da bu durum görülmektedir[4].

Şekil 4.8'de verilen spektrumda OSMT'de  $d_{001}=20,4388 \text{ \AA}$  olduğu görülmektedir. Modifiye olan bu kilin karakteristik pikin görüldüğü  $2\theta$  açısında azalma ve  $d_{001}$  mesafesinde  $5,4 \text{ \AA}$ 'luk bir artış görülmektedir. Bu durumda SMT'nin CTAB ile modifikasyonu sonucunda kil organofilik hale gelmiştir.



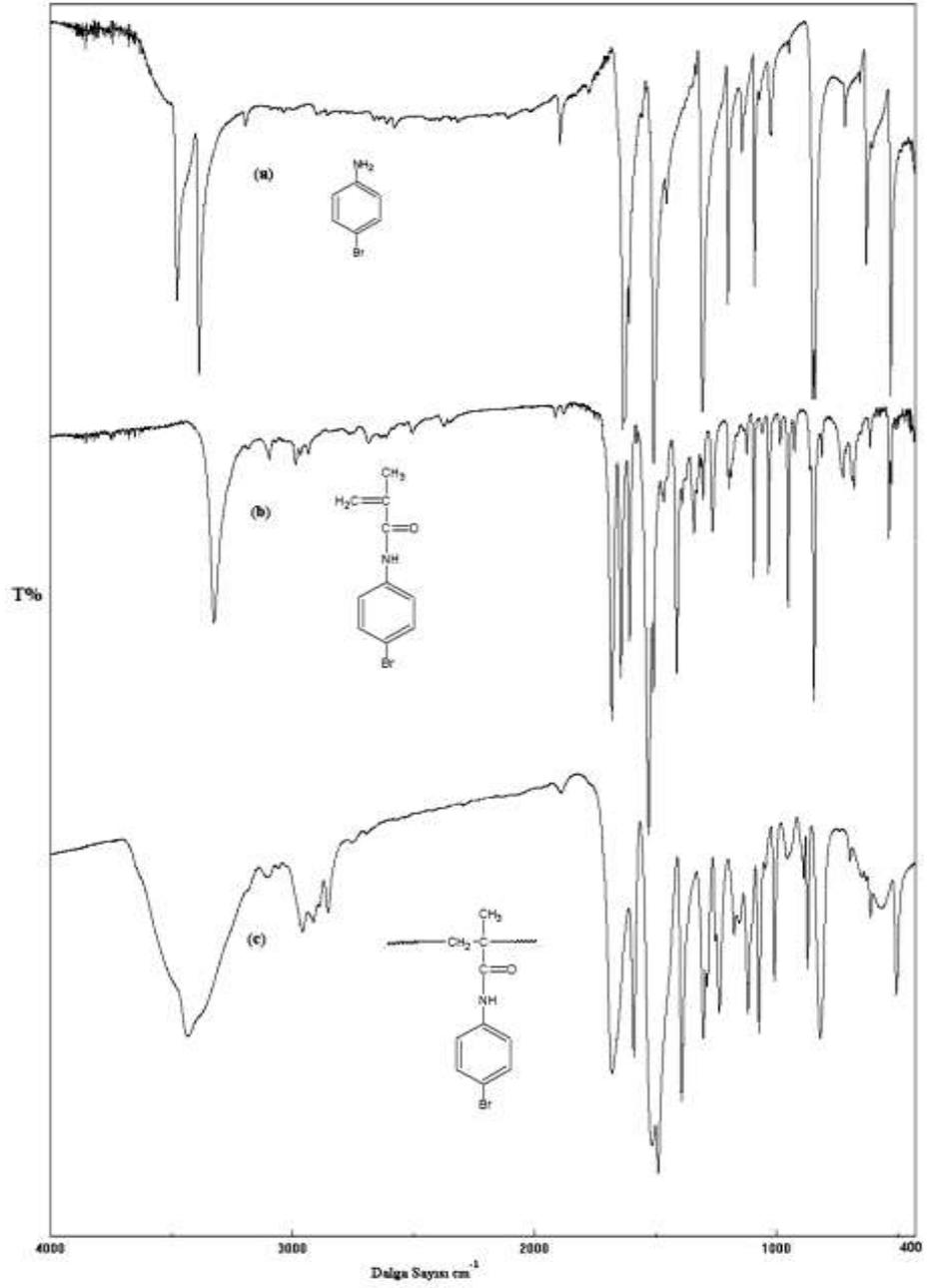
**Şekil 4.9.** NaMT, OSMT ve Reşadiye Kilinin XRD Spektrumları.

Yukarıdaki şekilde çalışmalarda kullandığımız NaMT'nin organofilik hale gelmesiyle  $2\theta$ (teta) derecesinde azalma yani tabakalar arası boşluk artmıştır. Ayrıca kullandığımız NaMT kili literatürde birçok çalışmada kullanılan Reşadiye kili (% 90 montmorillonit içerikli) ile aynı bölgede sinyal vermektedir[6].

### **4.3. Homopolimerlerin Karakterizasyonu**

#### **4.3.1. BrPMAAm'ın Karakterizasyonu**

Elde edilen monomer ve homopolimerin yapısı FTIR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopileri ile karakterize edildi[47].



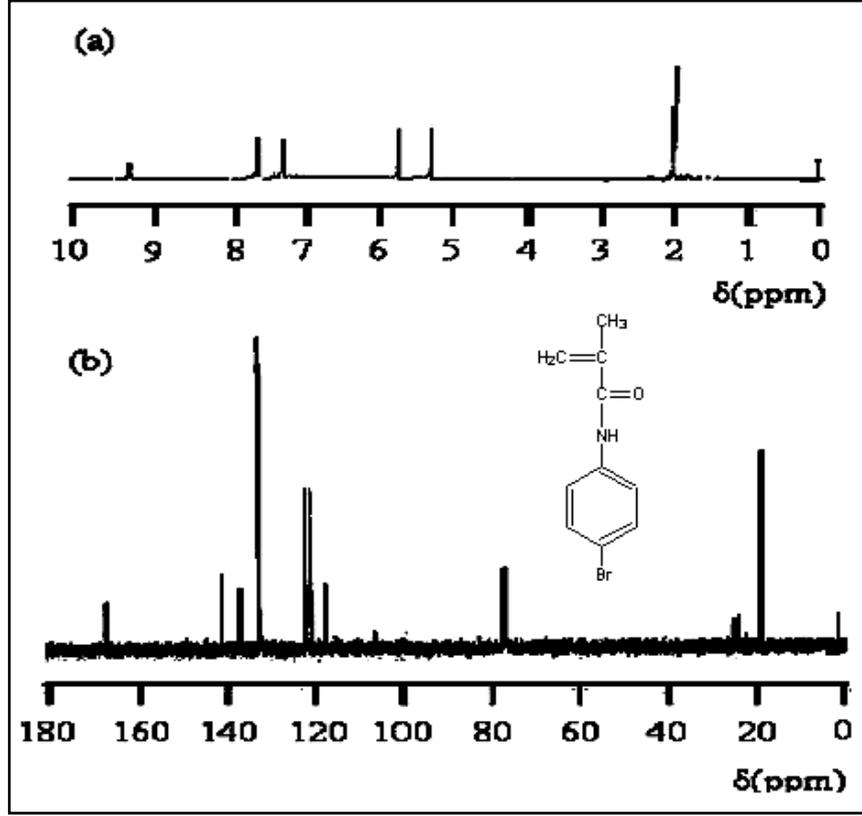
Şekil 4.10. FTIR Spektrumları a) 4-Bromanilin b) BrPMAAm c) Poli(BrPMAAm).

Şekil 4.10' da verilen spektruma göre;

a) 3472 ve 3379 cm<sup>-1</sup> -N-H asimetric ve simetric gerilmeleri, 3090 cm<sup>-1</sup> aromatik =C-H gerilmesi, 1610-1530 aromatik C=C gerilmesi,

b) 3320 cm<sup>-1</sup> -NH gerilmesi, 3090 cm<sup>-1</sup> aromatik =C-H gerilmesi, 2980 cm<sup>-1</sup> alifatik -C-H gerilmesi, 1666 cm<sup>-1</sup> amit -C=O gerilmesi, 1625 cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub>=C- gerilmesi,

c) spektrumunda  $3332\text{ cm}^{-1}$  -NH gerilmesi,  $3030\text{ cm}^{-1}$  aromatik =C-H gerilmesi,  $2959\text{ cm}^{-1}$  alifatik -C-H gerilmesi,  $1663\text{ cm}^{-1}$  amit -C=O gerilmesi,  $1589\text{ cm}^{-1}$  aromatik C=C gerilmesi gözlenmektedir.

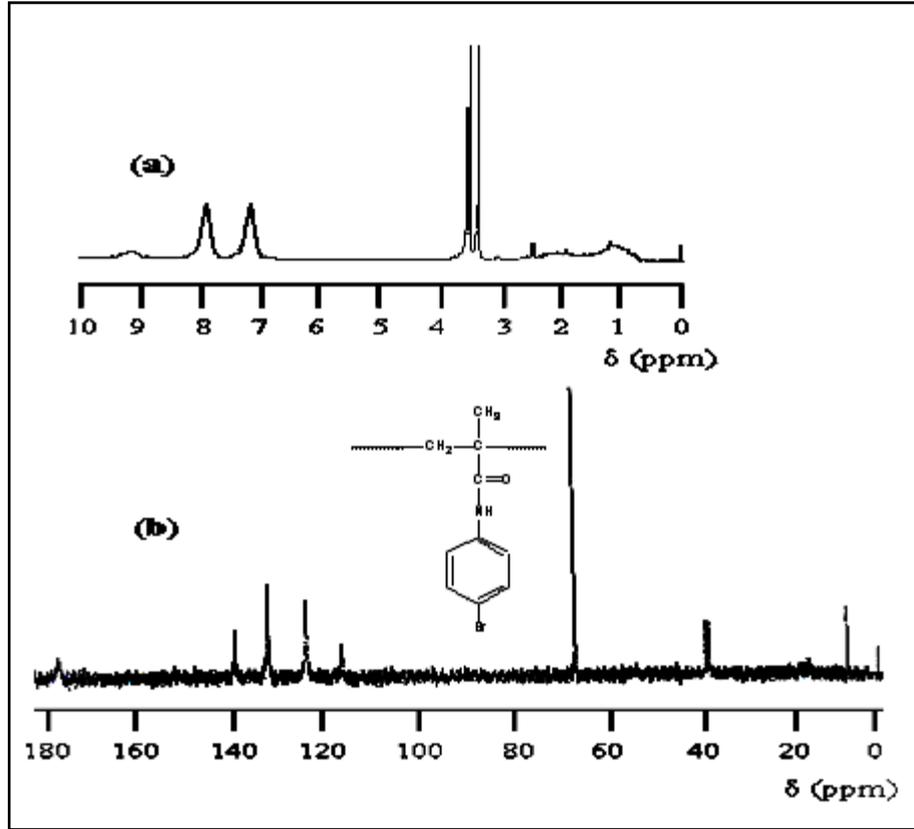


Şekil 4.11. BrPMAAm Monomerinin a)  $^1\text{H-NMR}$  b)  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumları.

Şekil 4.11. a)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , TMS,  $\text{CDCl}_3$ ): 9.2 (-NH, 1H), 7.7-7.3 (aromatik halka protonları), 5.8 ( $\text{CH}_2=$ , 1H), 5.4 ( $\text{CH}_2=$ , 1H), 2.0 (- $\text{CH}_3$ , 3H),

b)  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , TMS,  $\text{CDCl}_3$ ): 167 (amit C=O), 141-122 (aromatik halka karbonları), 120 (=C), 117 (=CH<sub>2</sub>), 77 ( $\text{CDCl}_3$ ), 19 (- $\text{CH}_3$ ) gözlenmektedir.

Şekil 4.10 incelendiğinde, (a) spektrumunda gözlenen 4-brom anilinin -NH<sub>2</sub> grubuna ait  $3472$  ve  $3379\text{ cm}^{-1}$  deki spesifik piklerin kaybolması, (b) spektrumuna bakıldığında  $3322\text{ cm}^{-1}$ 'de -NH grubuna ait piklerin gözükmesi ayrıca Şekil 4.11'de  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları da monomerin yapısını doğrulamaktadır.



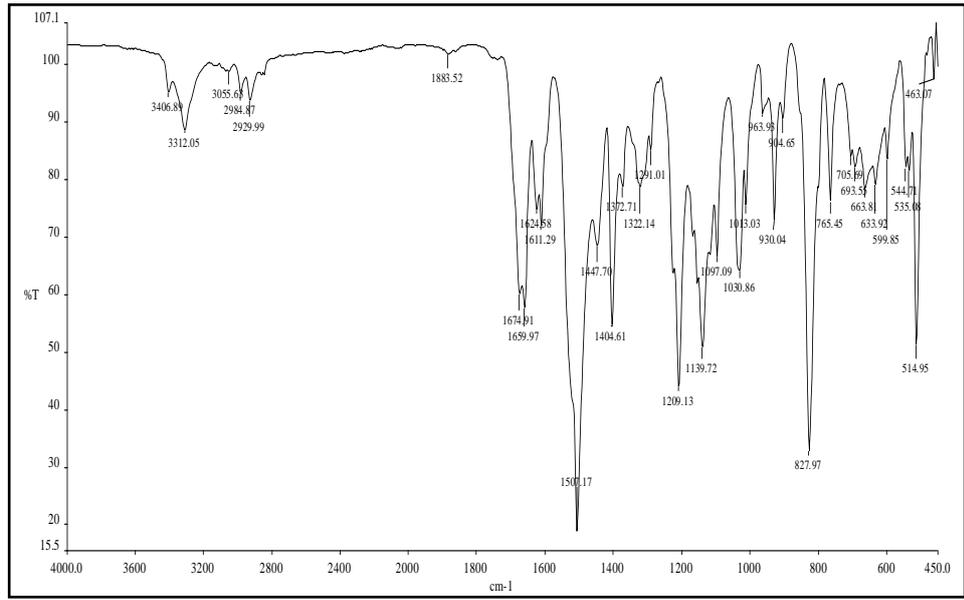
Şekil 4.12. Poli(BrPMAAm)'in a) <sup>1</sup>H-NMR, b) <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları.

Şekil 4.12.a) <sup>1</sup>H-NMR (δ, DMSO-d<sub>6</sub>): 9.2 (-NH), 7.8-7.2 (aromatik halka protonları), 3.4 (H<sub>2</sub>O); 2.5 (DMSO-d<sub>6</sub>), 2.1-2.2 (-CH<sub>2</sub>), 1.0 (-CH<sub>3</sub>),

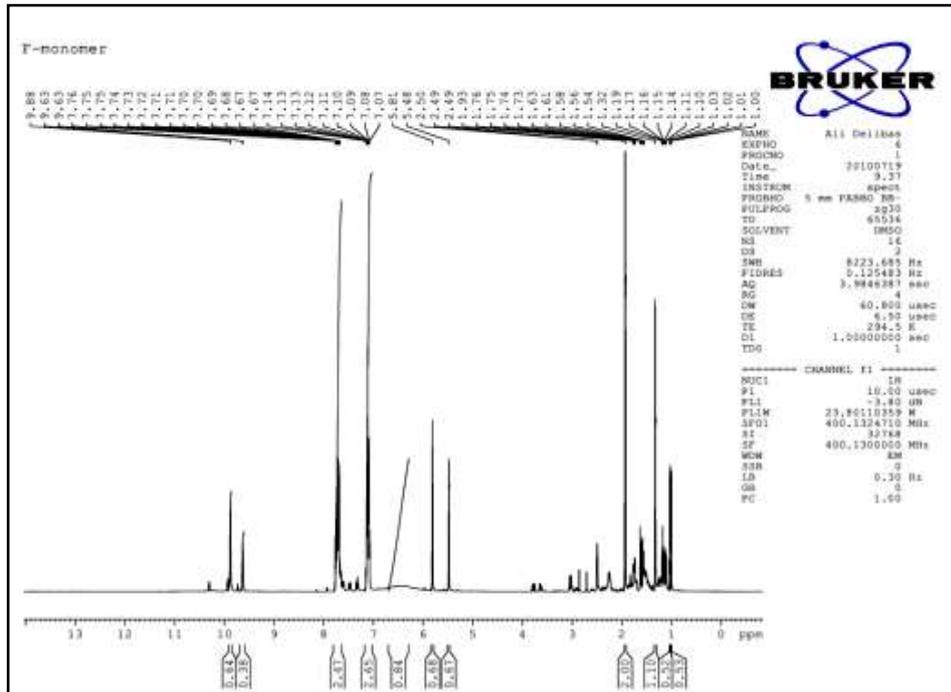
b) <sup>13</sup>C-NMR (δ, DMSO-d<sub>6</sub>): 176 (amit C=O), 138-123 (aromatik halka karbonları); 67 (-CH<sub>2</sub>-), 40 (DMSO-d<sub>6</sub>), 9 (-CH<sub>3</sub>) pikleri polimer moleküllerinin yapısını doğrulamaktadır.

#### 4.3.2. FPMAAm'in Karakterizasyonu

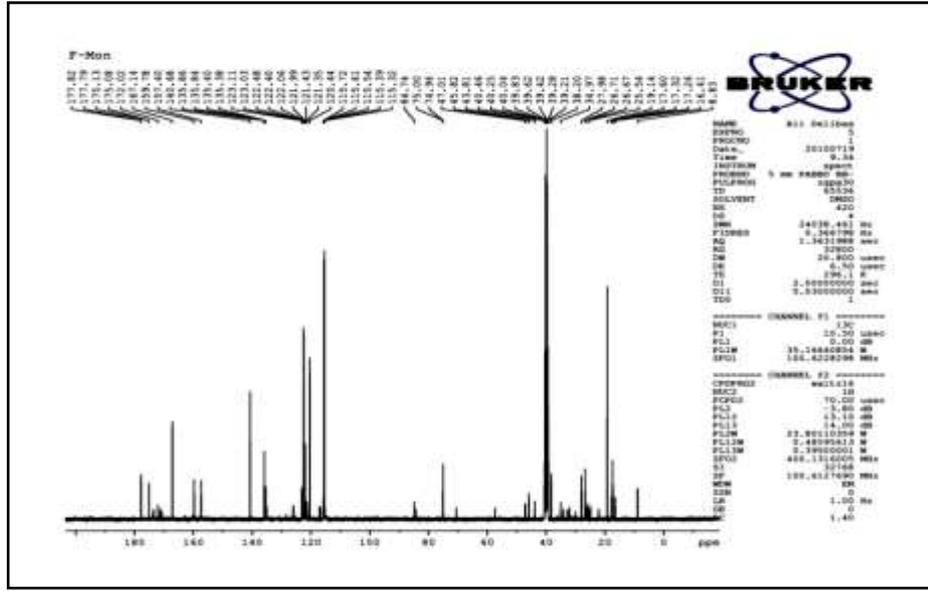
Sentezlenen monomerin FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektrumları Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de verildi. Şekil 4.13 incelendiğinde 3312 cm<sup>-1</sup> -N-H bandı, 3055 cm<sup>-1</sup> aromatik =C-H bandı, 1659 cm<sup>-1</sup> amit -C=O bandı, 1625 cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub>=C- bandı ve 1209 cm<sup>-1</sup> C-F bandı monomer yapısını karakterize etmektedir[47].



Şekil 4.13. FPMAAm Monomerinin FTIR Spektrumu



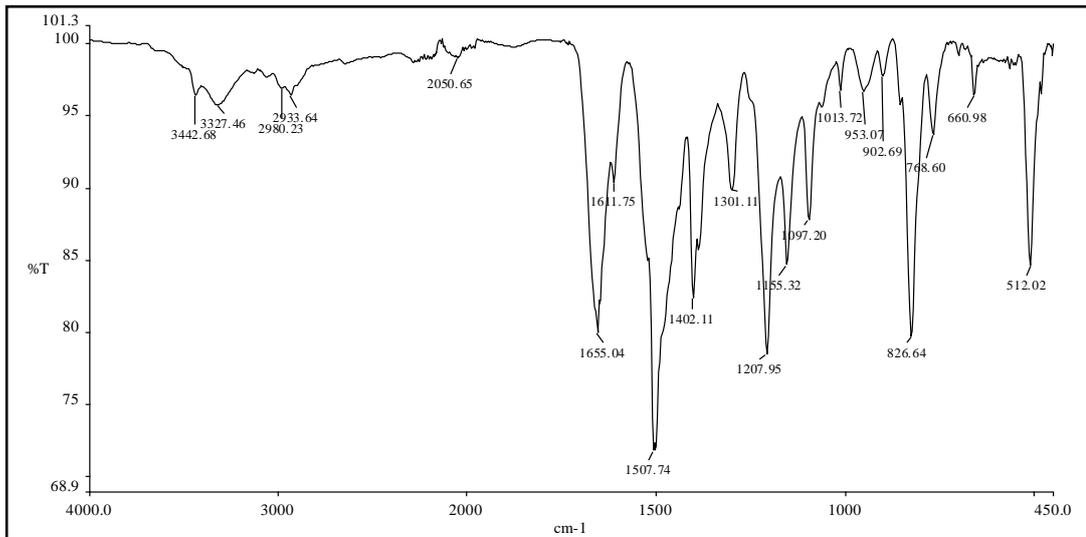
Şekil 4.14. FPMAAm Monomerinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



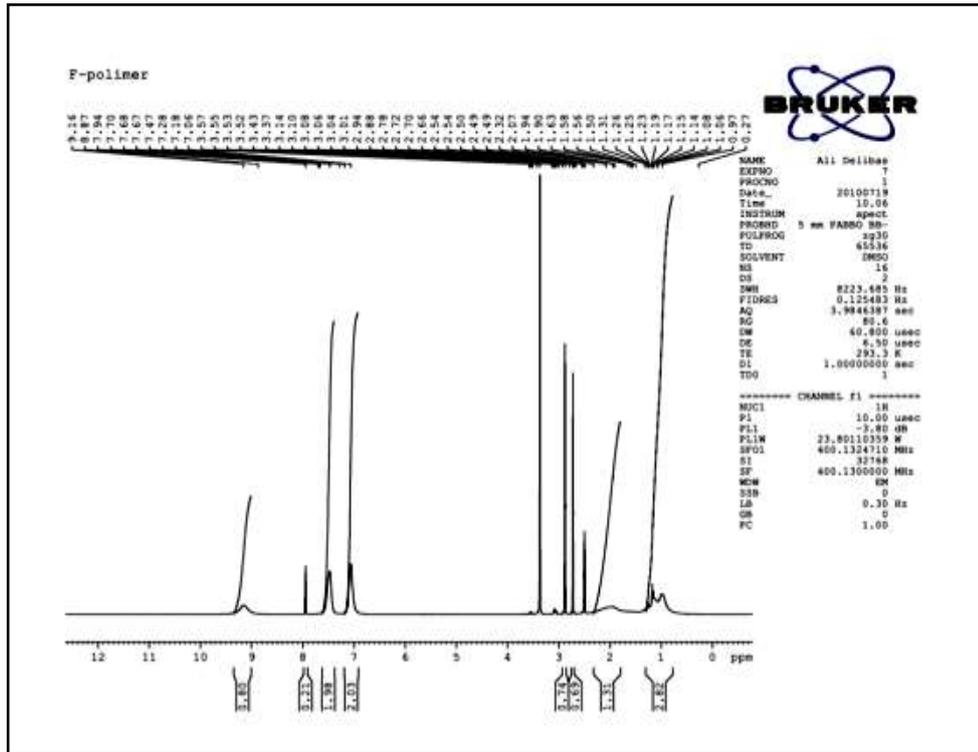
Şekil 4.15. FPMAm Monomerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

Şekil 4.14’de  $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ ): 10 ppm’deki dublet (-NH); 7.8-7.1 (aromatik halka protonları); 5.5 ve 5.8’deki iki adet pik  $\text{C}=\text{CH}_2$  deki protonları; 3.3-2.5 (DMSO- $d_6$ - $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.3 (- $\text{CH}_3$ ),

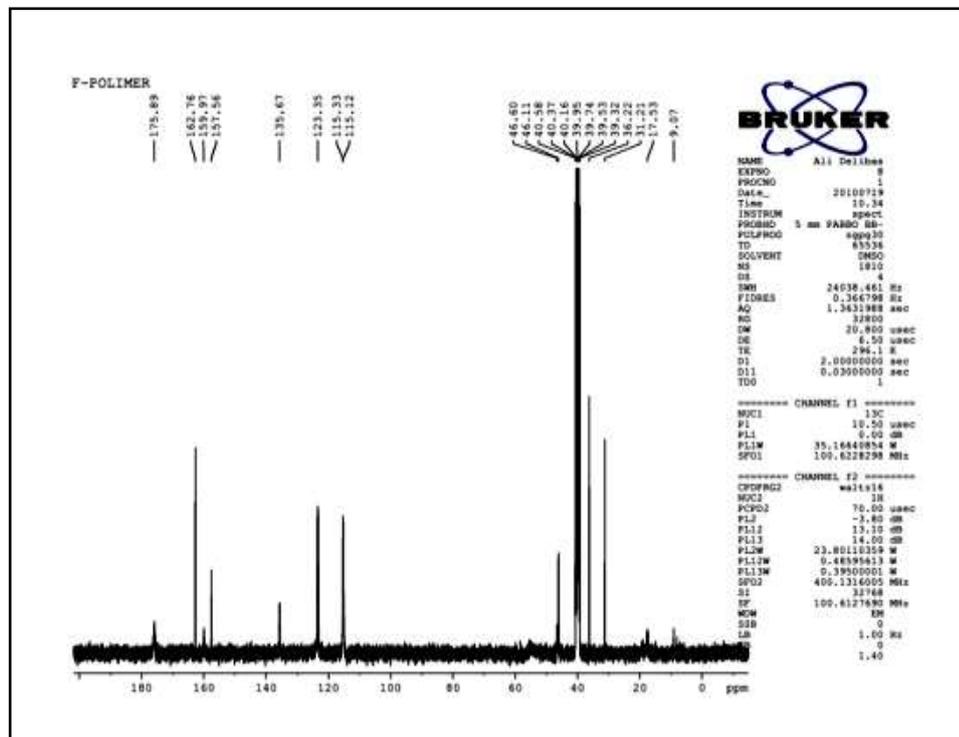
Şekil 4.15’de  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ ): 167 (amit  $\text{C}=\text{O}$ ), 141-115 (aromatik halka karbonları), 136 ( $=\text{C}$ ); 135 ( $=\text{CH}_2$ ), 40 (DMSO- $d_6$ ), 19 (- $\text{CH}_3$ ) sinyalleri monomerin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 4.16. Poli(FPMAm)’in FTIR Spektrumu



Şekil 4.17. Poli(FPMAAm)'in  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.



Şekil 4.18. Poli(FPMAAm)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

Şekil 4.16. incelendiğinde  $3327\text{ cm}^{-1}$  -N-H bandı,  $1655\text{ cm}^{-1}$  amit -C=O bandı,  $1207\text{ cm}^{-1}$  C-F bandı ve  $1625\text{ cm}^{-1}$  de yer alan  $\text{CH}_2=\text{C}$ - çifte bağına ait olan bandın kaybolması polimer yapısını karakterize etmektedir. Ayrıca bantlardaki genişlemelerde polimerizasyonun diğer bir göstergesidir.

Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 incelendiğinde, spektrumlarda -C=CH<sub>2</sub> protonlarına ait piklerin kaybolması, monomerin yapısında yer alan karakteristik piklerin polimerin spektrumlarında da gözlenmesi ve bu piklerin genişlemesi yapıyı doğrulamaktadır.

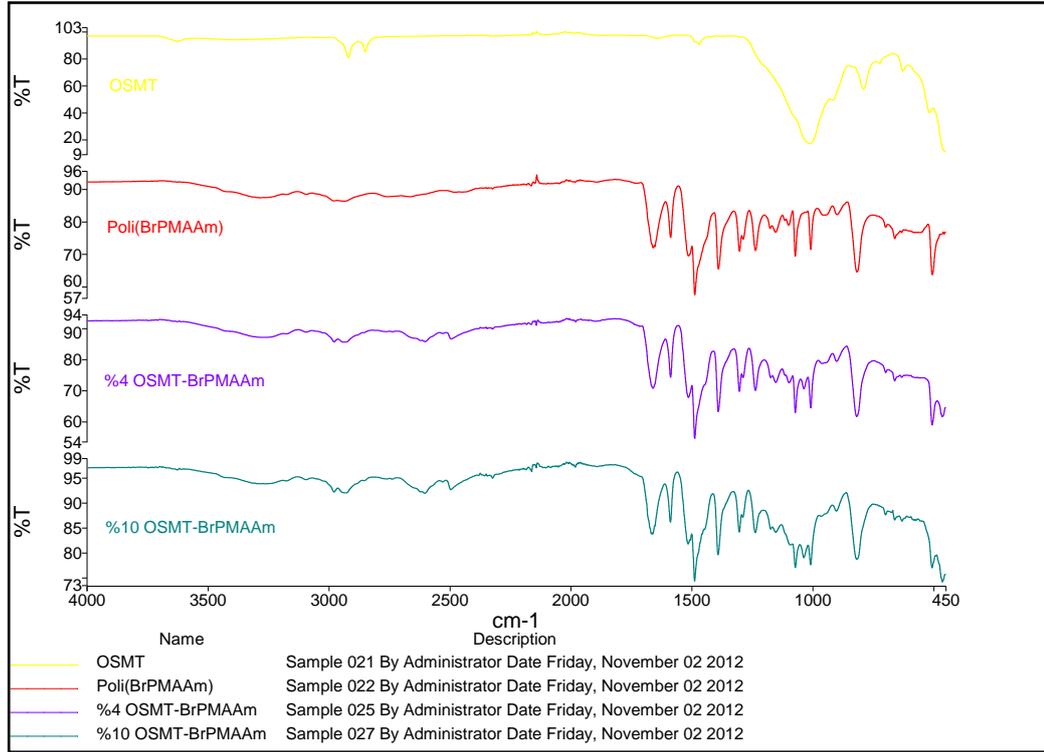
#### **4.4. Kil-Polimer Nanokompozit Karakterizasyonu**

Nanokompozit sentezinde üç tür yapı görülmektedir. Bu türler, kil tabakalarının polimer içindeki durumlarıyla belirlenmektedir. Tabakalar tamamen ayrılırsa dağılmış yapılı nanokompozit, tabakalar arası uzaklık değeri artarsa tabakalı nanokompozit ve tabakalarda hiç bir değişimin olmadığı mikrokompozit yapılar görülebilmektedir[6,57].

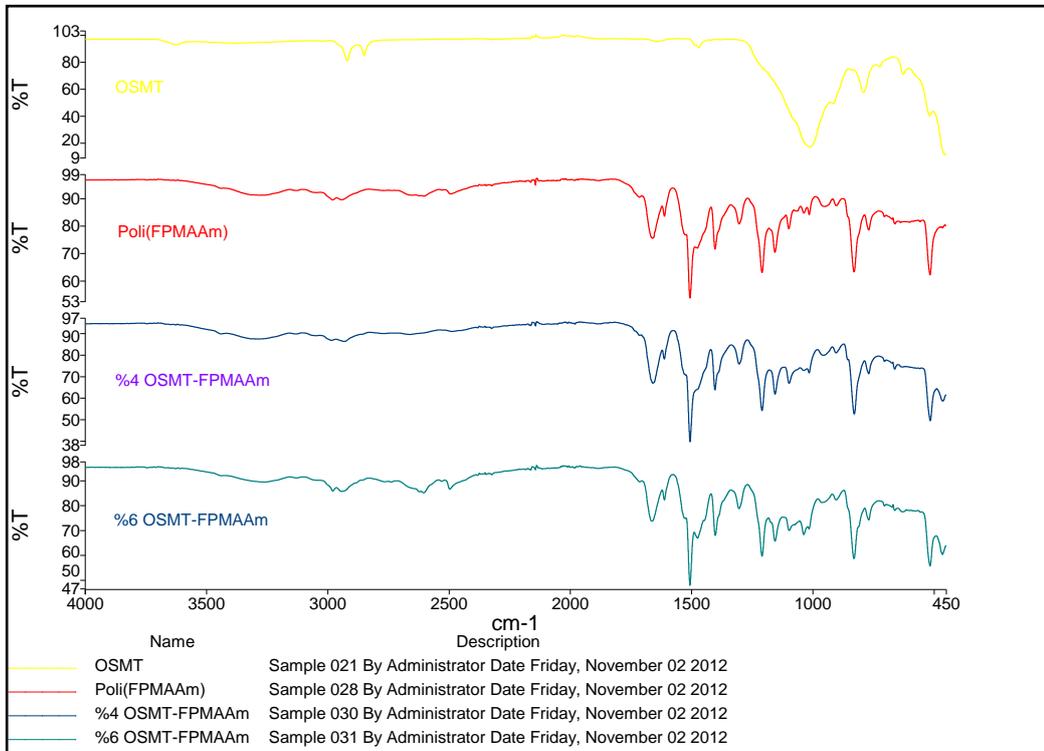
##### **4.4.1. FTIR Spektrumları**

Homopolimer ve kil-polimer kompozitlerin FTIR spektrum sonuçları (Şekil 4.19 ve 4.20) her bir sistem için karşılaştırma yapılarak değerlendirilmiş ve malzemelerin kimyasal yapıları çeşitli fonksiyonel gruplara uygun gelen karakteristik absorpsiyon bantlarının varlığı ile belirlenmiştir[58].

Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de bulunan iki grafikte de farklı kil miktarlarına bağlı olarak ürün spektrumları değerlendirildiğinde  $3332\text{ cm}^{-1}$  -NH gerilmesi;  $3030\text{ cm}^{-1}$  aromatik =C-H gerilmesi;  $2959\text{ cm}^{-1}$  alifatik -C-H gerilmesi;  $1663\text{ cm}^{-1}$  amit -C=O gerilmesi polimer içeren örneklerde gözlenmektedir. Kompozitlerde ise OSMT yapısında bulunan karakteristik Si-O titreşimlerinin gerilme pikleri ( $1043\text{-}1047\text{ cm}^{-1}$ ) gözlenmektedir. Si-O titreşimlerinin bükülme pikleri  $462\text{-}461\text{ cm}^{-1}$  homopolimerde gözlenmezken kil içeriği arttıkça belirginleşir.



**Şekil 4.19.** OSMT, Poli(BrPMAAm) ve BrPMAAm Kompozitlerinin FTIR Spektrumları.

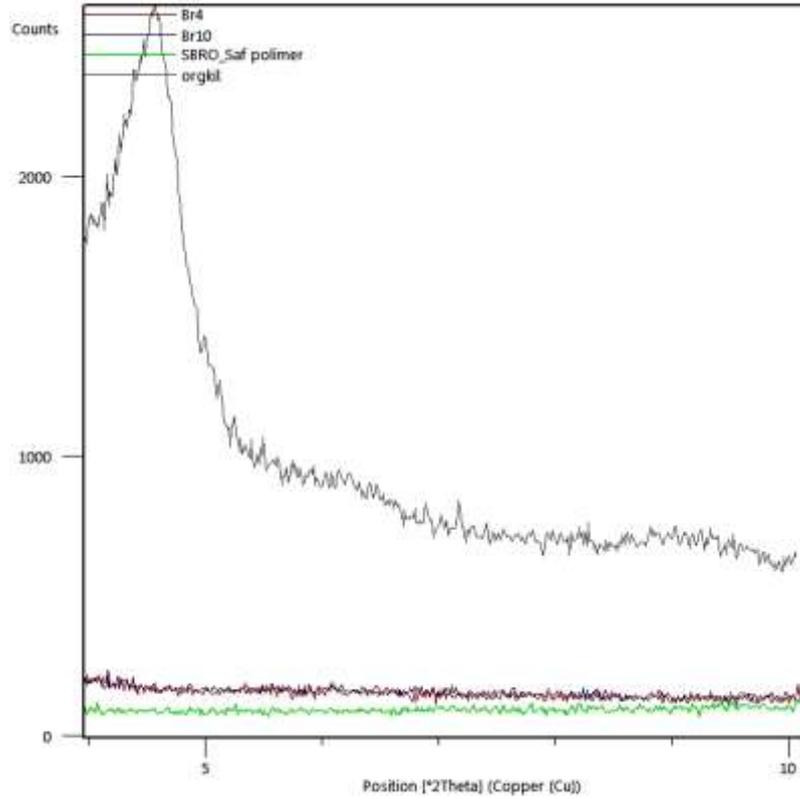


**Şekil 4.20.** OSMT, Poli(FPMAAm) ve FPMAAm Kompozitlerinin FTIR Spektrumları.

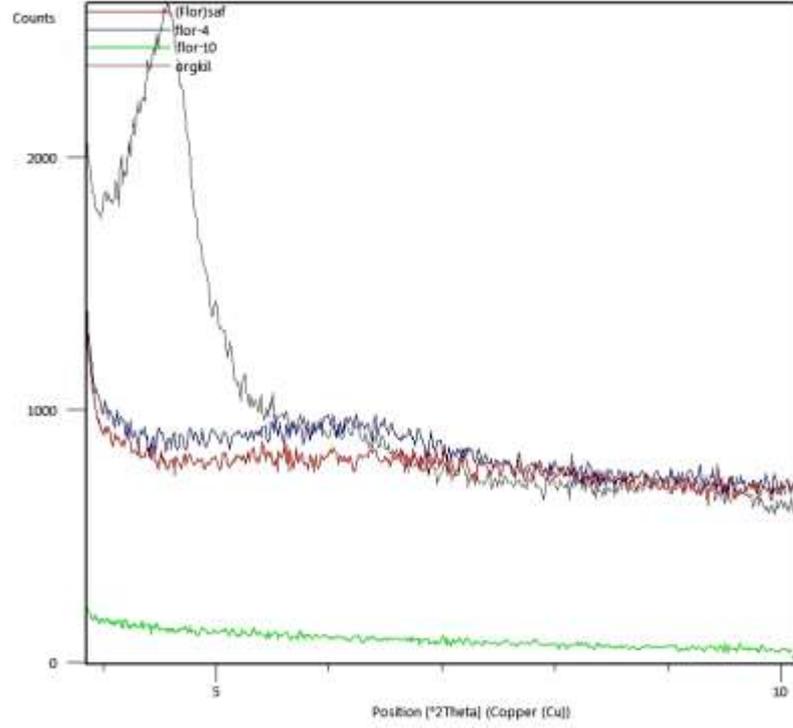
#### 4.4.2. XRD Spektrumları

Tabakaların durumu XRD analizi ile belirlenmiştir. Şekil 4.21’de OSMT, Poli(BrPMAAm), % 4 ve % 6 OSMT içerikli BrPMAAm kompozitleri ile Şekil 4.22’de OSMT, Poli(FPMAAm), % 4 ve % 10 OSMT içerikli FPMAAm kompozitlerinin XRD spektrumu görülmektedir.

Şekil 4.21 ve 4.22 de OSMT organokilinde  $2\theta=4.3^\circ$  ( $d_{001}=20,4388 \text{ \AA}$ ) de görülen pik, kütlece % 4 ve % 10 OSMT organokili içeren BrPMAAm ve FPMAAm kompozitlerinde görülmemektedir. Spektrumda pik görülmemesinin nedeni; kil tabakaların ortadan kalkmış olmasıyla, gelen X-ışınını yansıtacak tabakanın ortamda bulunmamasıdır[43].



**Şekil 4.21.** OSMT, Poli(BrPMAAm) ve BrPMAAm Kompozitlerinin XRD Spektrumları.

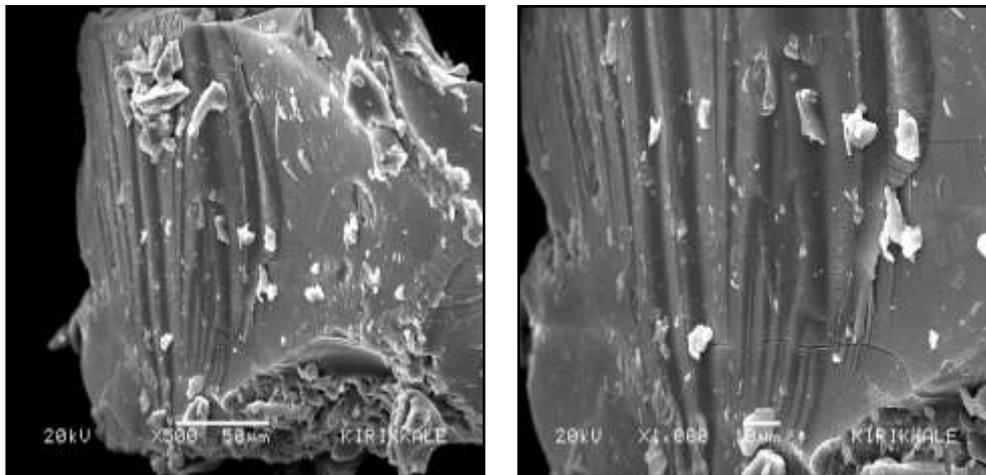


Şekil 4.22. OSMT, Poli(FPMAAm) ve FPMAAm Kompozitlerinin XRD Spektrumları.

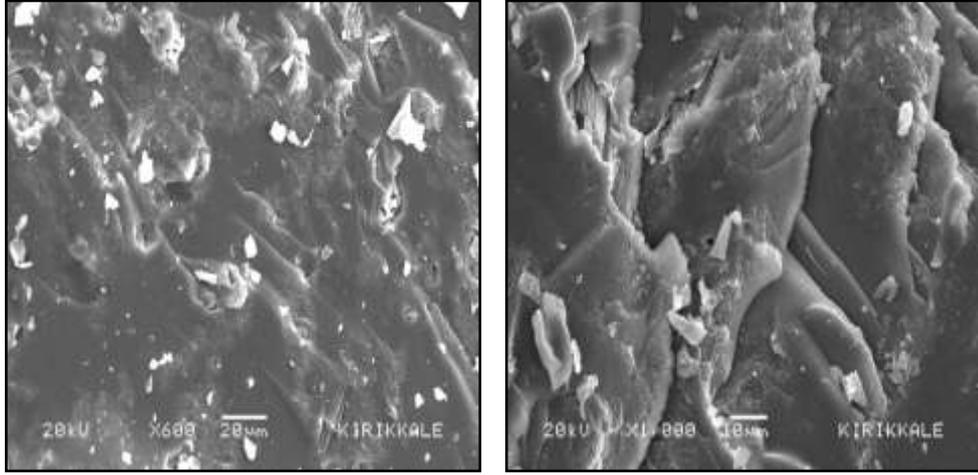
#### 4.4.3. SEM Analizleri

##### 4.4.3.1. BrPMAAm Homopolimeri, % 2, 4, 6 ve 10 OSMT-BPMAAm Kompozitleri

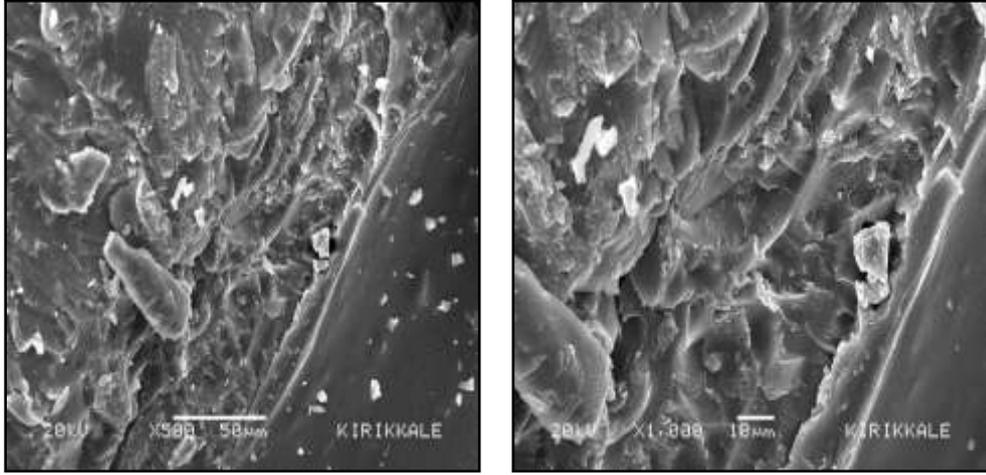
BrPMAAm homopolimeri ve kompozit malzemelerin yüzey morfolojileri JSM-5600 JEOL model taramalı elektron mikroskobu ile 20 kv'da belirlenmiştir.



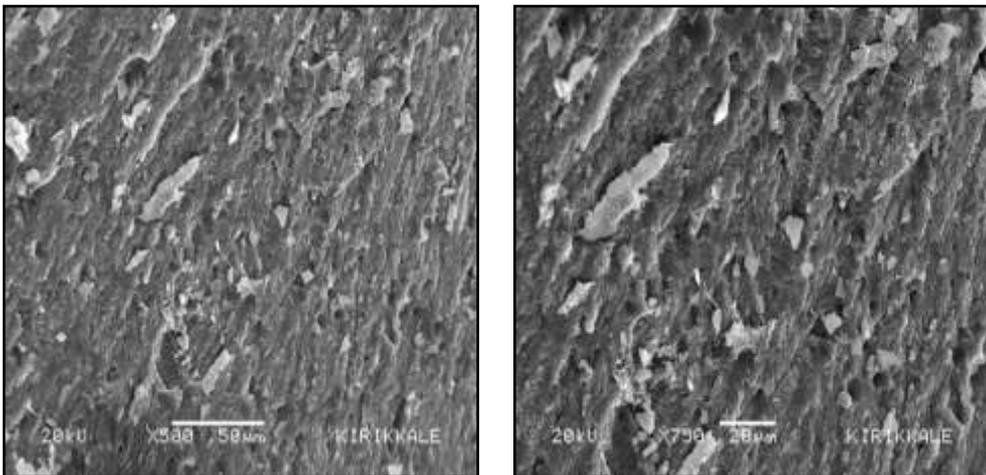
Şekil 4.23. Poli(BrPMAAm) SEM Görüntüsü



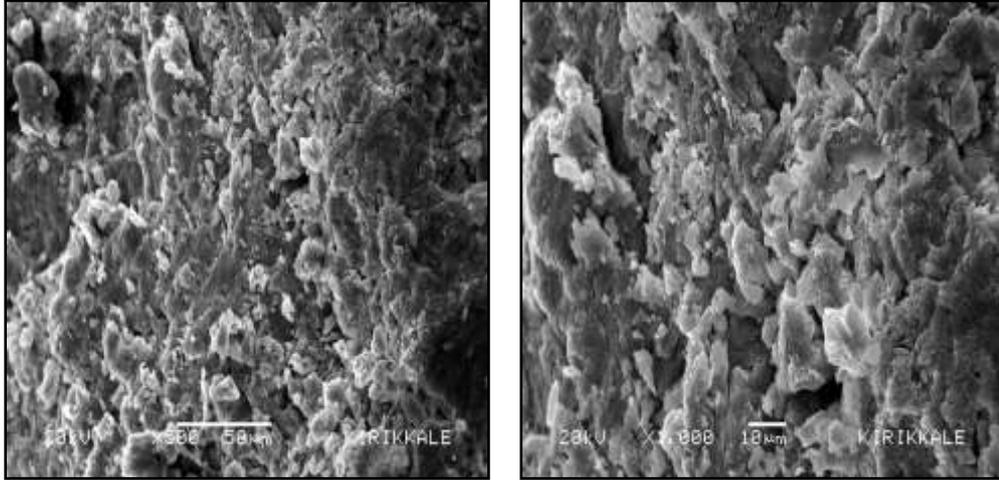
Şekil 4.24. % 2 OSMT-BrPMAAm Kompoziti SEM Görüntüsü.



Şekil 4.25. % 4 OSMT-BrPMAAm Kompoziti SEM Görüntüsü.



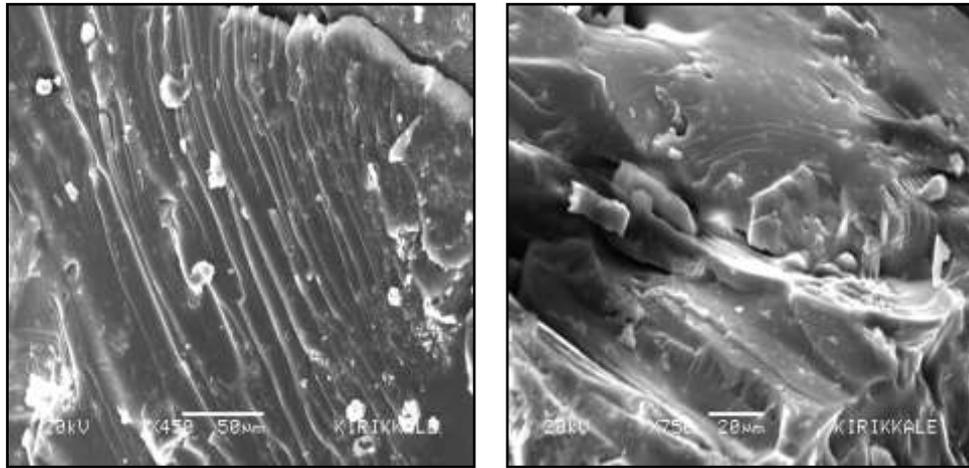
Şekil 4.26. % 6 OSMT-BrPMAAm Kompoziti SEM Görüntüsü.



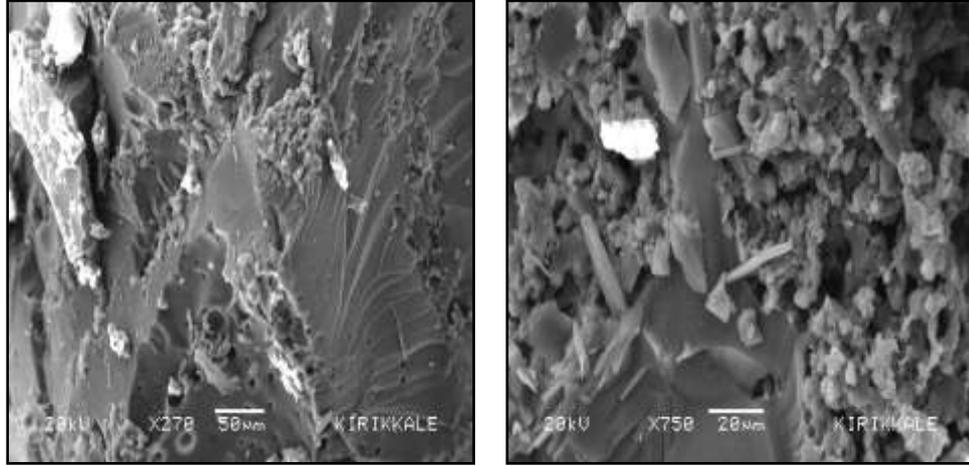
**Şekil 4.27.** % 10 OSMT-BrPMAAm Kompoziti SEM Görüntüsü.

#### **4.4.3.2. FPMAAm Homopolimeri ile %2, 4, 6 OSMT-FPMAAm Kompozitleri**

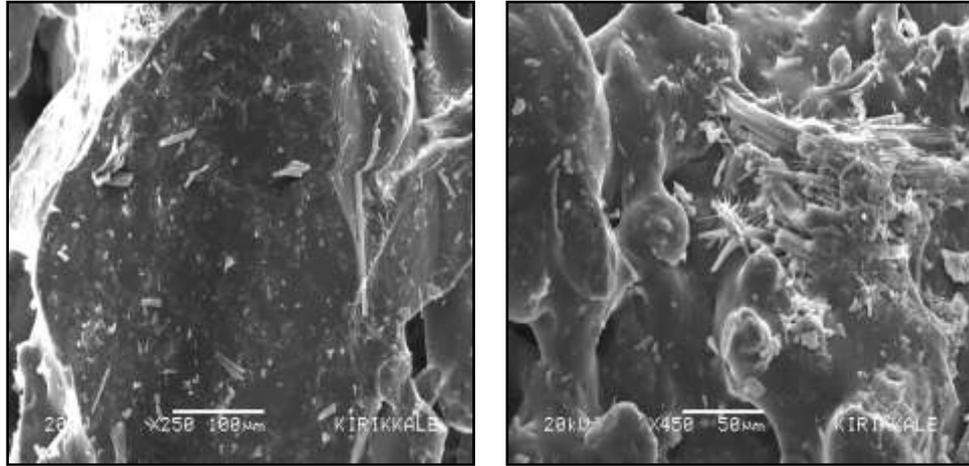
FPMAAm homopolimeri ve kompozit malzemelerin yüzey morfolojileri JSM-5600 JEOL model taramalı elektron mikroskobu ile 20 kv'da belirlenmiştir.



**Şekil 4.28.** Poli(FPMAAm) SEM Görüntüsü



**Şekil 4.29.** % 2 OSMT-FPMAAm Kompoziti SEM Görüntüsü.



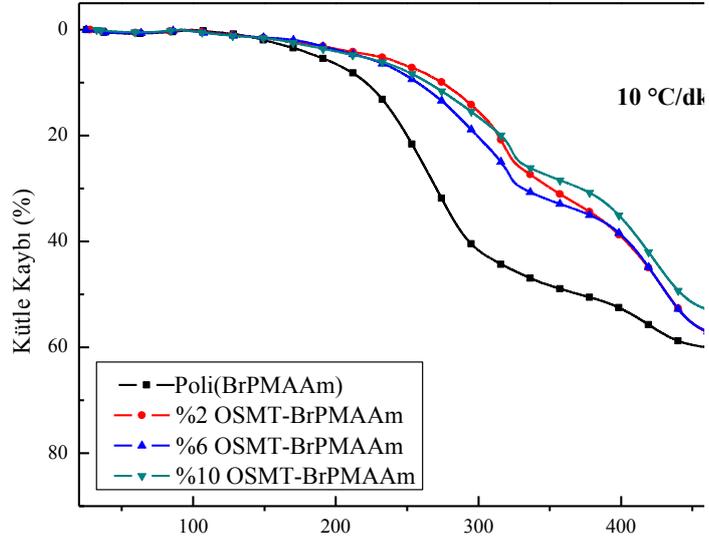
**Şekil 4.30.** % 6 OSMT-FPMAAm Kompoziti SEM Görüntüsü

%2 OSMT içerikli olan kompozit malzemelerin her ikisinin SEM görüntüleri saf homopolimerin görüntüsüne benzemektedir. Ancak % 4, % 6 ve % 10 OSMT içerikli kompozit malzemelerin yapısına bakıldığında kil oranı arttıkça belirgin farklılıklar gözlenmektedir. Özellikle % 4, % 6 ve % 10 OSMT içerikli kompozitlerde kil tabakaları ortaya çıkmıştır.

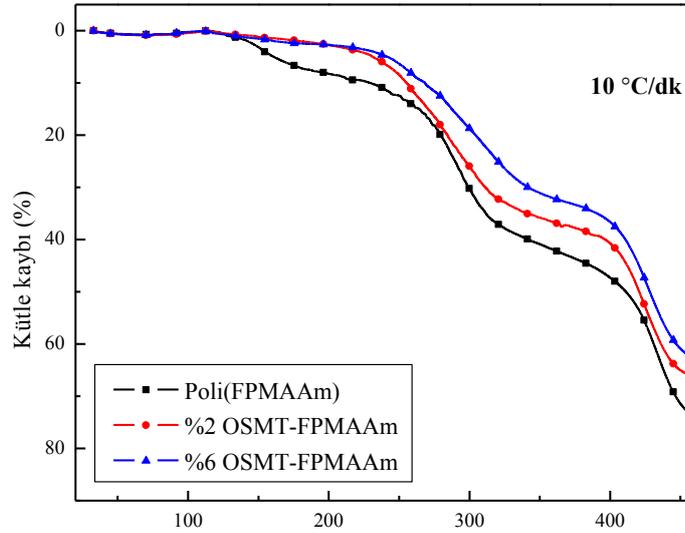
#### **4.4.4. TG Analizleri**

##### **4.4.4.1. Farklı Kil Yüzdelerine Göre TGA Grafikleri**

Homopolimer ve kompozitlerin ısıl özellikleri TGA ile incelenmiştir. Homopolimerin ve kütlece % 2, 4, 6 ve 10 OSMT içeren kompozitlerin TGA sonuçları Şekil 4.31 ve Şekil 4.32' de verilmiştir.



Şekil 4.31. Poli(BrPMAAm) ve BrPMAAm Kompozitlerinin TGA Eğrileri.



Şekil 4.32. Poli(FPMAAm) ve FPMAAm Kompozitlerinin TGA Eğrileri.

Kompozitlerin TGA eğrilerinde bozulma yolunun, saf polimere göre daha yüksek sıcaklık değerlerine kaydığı görülmektedir. Her iki homopolimerde de kompozitlere göre erken bozunma başlamıştır. Ayrıca kompozitler homopolimerlere oranla daha fazla atık kütle bırakmışlardır. Nanoboyuttaki kil tabakalarının matris içinde dağılmasıyla, sıcaklıkla bozulan ürünlerin ortamdan uzaklaşması zorlaşmaktadır [6,59].

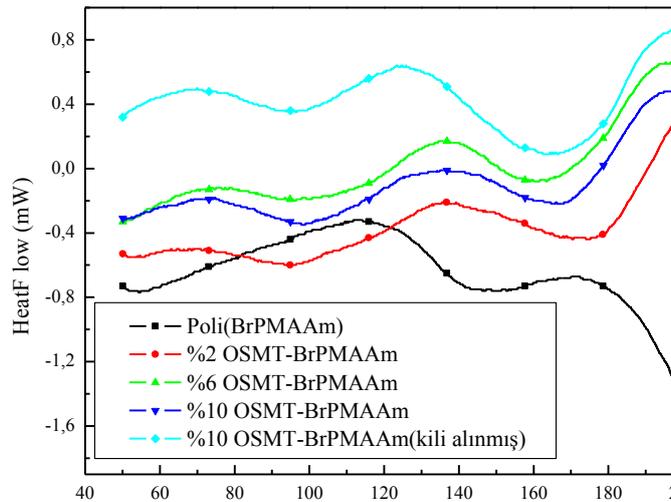
**Tablo 4.2.** Homopolimer ve Kompozitlerin TGA Bozunma Değerleri.

Örnek	OSMT (%)	% 50 Kütle Kayıp Sıcaklığı (°C)	Kalan Kütle (%)
Poli(BrPMAAm)	0	370,64	38,96
BrPMAAm	2	432,67	39,98
BrPMAAm	6	432,43	40,49
BrPMAAm	10	442,78	55,21
Poli(FPMAAm)	0	411,14	23,13
FPMAAm	2	420,64	33,45
FPMAAm	6	428,25	35,66

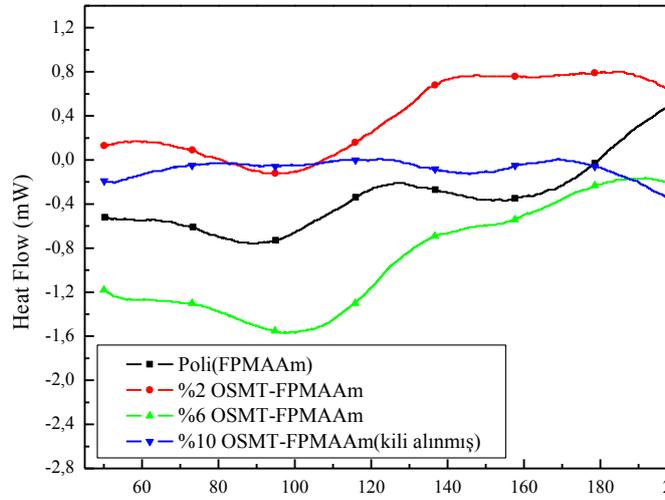
Tablodan kil miktarının artmasıyla % 50 kütle kaybı sıcaklığının arttığı açıkça görülmektedir. Yapılan araştırmalarda, mikrokompozit yapısının ısıl bozunma yolunu hiç bir şekilde etkilemediği görülmektedir. Nanokompozitlerin bozunma yollarının saf polimerin bozunma yoluna göre değişmiş olması nanokompozit elde edildiğinin kanıtıdır[6].

#### 4.4.5. DSC Analizleri

Setaram Labsys DSC 131 model diferansiyel taramalı kalorimeri cihazı ile polimer ve kompozitlerinin ölçümleri alüminyum krozelerde +25 °C'den +300 °C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızıyla, azot atmosferinde gerçekleştirildi.



**Şekil 4.33.** Poli(BrPMAAm) ve BrPMAAm Kompozitlerinin DSC Eğrileri.



Şekil 4.34. Poli(FPMAAm) ve FPMAAm Kompozitlerinin DSC Eğrileri.

Camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) eğrilerde eğimin değiştiği bölgenin orta noktası olarak alınmıştır. Erime pikinin alanı entalpi ( $\Delta H$ ) değeri olup erime pikinin başlangıcı ve bitişi arasındaki alan integre edilerek belirlenir. Numunelerin DSC eğrilerindeki erime piklerinden erimenin en fazla olduğu sıcaklık ( $T_e$ ) belirlenmiştir.

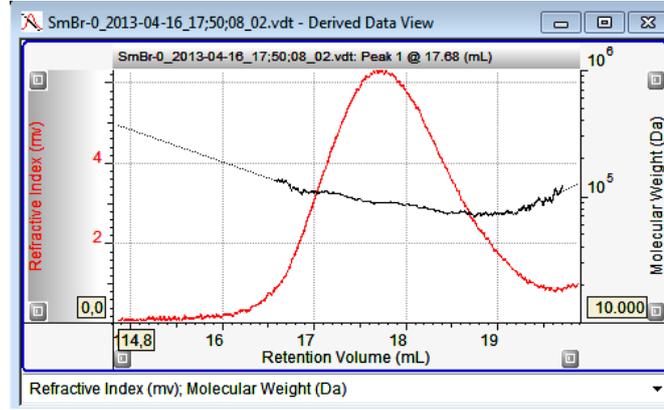
Tablo 4.3. Numunelerin DSC Eğrilerinden Belirlenen Termal Parametreler.

NUMUNE	$T_g$ °C	$T_e$ °C	$C_p$ (J/g.K)	$\Delta H$ (J/g)
Poli (BrPMAAm)	157,3	-	-0,077	4,5606
% 2 OSMT - BrPMAAm	128,3	158,0	-0,164	4,7444
% 6 OSMT - BrPMAAm	123,7	182,7	-0,167	4,6155
% 10 OSMT- BrPMAAm	85,6	182,4	-0,011	3,7206
% 10 OSMT- BrPMAAm (kili alınmış)	81,2	183,8	-0,259	3,0386
Poli (FPMAAm)	114,2	131,5	-0,364	7,3567
% 2 OSMT - FPMAAm	132,7	148,7	-0,307	18,5805
% 6 OSMT - FPMAAm	123,6	177,7	-0,302	13,2902
% 10 OSMT - FPMAAm (kili alınmış)	111,3	156,7	-0,030	0,5411

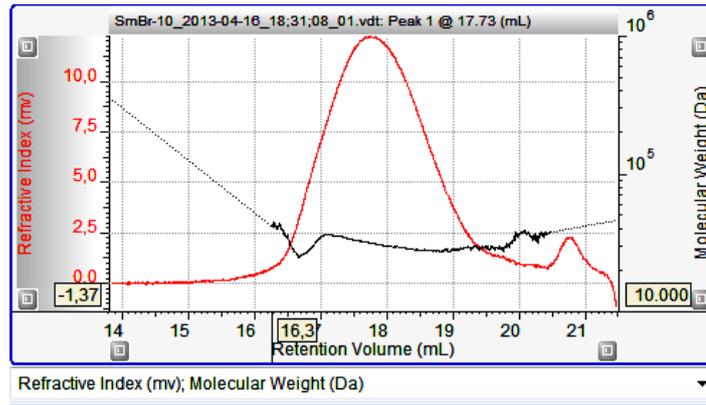
Nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları kil oranı arttıkça daha düşük değerlerde gerçekleşmektedir. Erime sıcaklıklarına bakıldığında homopolimerlere göre kil içerikli kompozitlerde artış gözlenmektedir. Literatürde benzer çalışmalara rastlanmaktadır[4,7]. Kompozitler için kil konsantrasyonunun değişimine göre değerlendirildiğinde  $C_p$  ve  $\Delta H$  değerleriyle ilgili bir sıralama yapılamamaktadır.

#### 4.4.6. GPC Analizleri

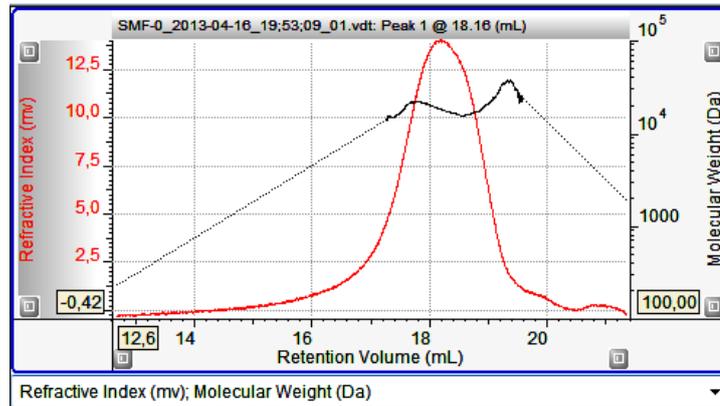
Sentezlenen homopolimer ve kompozitlerin GPC analizden önce, örnekler DMF-Asetonitril karışımında çözülerek kil bileşimleri 0,20 µm filtre ile ayrılmıştır.



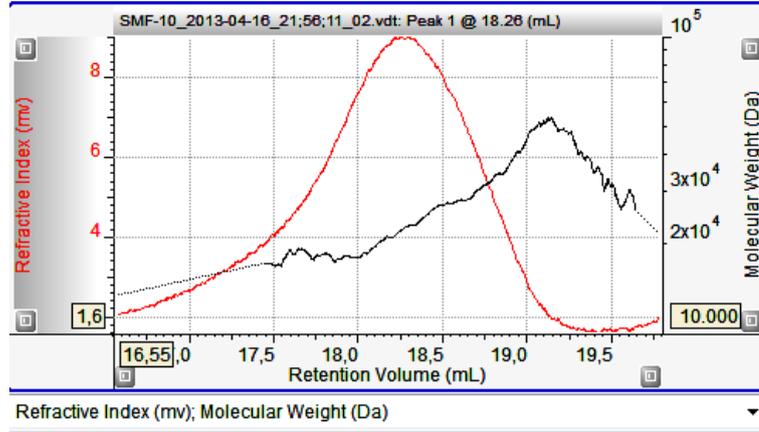
Şekil 4.35. Poli(BrPMAAm) Mol Kütlesi Dağılım Eğrisi.



Şekil 4.36. % 10 OSMT-BrPMAAm Kompozitinin Mol Kütlesi Dağılım Eğrisi.



Şekil 4.37. Poli(FPMAAm) Mol Kütlesi Dağılım Eğrisi.



**Şekil 4.38.** % 10 OSMT-FPMAAm Kompozitinin Mol Kütlesi Dağılım Eğrisi

Tablo 4.4’de homopolimer ve kompozitlerin içindeki polimer molekül kütleleri görülmektedir. Mn sayıca ortalama mol kütlesini, Mw kütlece ortalama mol kütlesini ve heterojenlik indeksi (HI) ise Mw/Mn oranını göstermektedir.

**Tablo 4.4.** Homopolimerler ve % 10 OSMT İçerikli Kompozitlerin Molekül Kütleleri.

ÖRNEK	Mn	Mw	HI
Poli(BrPMAAm)	88748	91260	1,28
% 10 OSMT-BrPMAAm	30675	31310	1,02
Poli(FPMAAm)	13853	17411	1,26
% 10 OSMT-FPMAAm	21525	23729	1,10

Tablo 4.4’de örneklerin molekül kütlelerine bakıldığında Poli(BrPMAAm) için % 10 OSMT-BrPMAAm kompozitine göre azalırken Poli(FPMAAm)’in ise % 10 OSMT-FPMAAm kompozitine göre artmıştır. Literatüre bakıldığında, nanokompozitlerdeki polimerlerin mol kütlelerinin düştüğü yükseldiği ve değişmediği çalışmalar mevcuttur[6,13].

## 5. SONUÇ

- Doğal NaMT kilinin saflaştırılması yapılmış ve sonrasında KDK değeri 110 meq/100 g kil olarak bulunmuştur. Benzer çalışmalarda Smektit türü killerden olan MMT'nin KDK değerinin 76,4-119 meq/100g arasında değiştiği bilinmektedir[6,56].
- SMT'nin tabakalar arası uzaklık değeri 14.96 Å olarak belirlenmiştir.
- Uzun zincirli CTAB yüzey aktif maddesi kullanılarak organokil sentezi yapılmıştır. OSMT'nin XRD spektrumundan okunan açı değerlerine bağlı olarak  $d_{001}= 20,43$  Å olarak bulundu. XRD spektrumlarında kristalik fazlara uygun piklerin şiddetinin önemli derecede arttığı ve silikat tabakalarını karakterize eden piklerin yer değişimi bunlarla birlikte tabakalar arası mesafeyi belirten  $d_{001}$  değerinin arttığı belirlendi.
- Kil, FTIR spektrumu incelendiğinde  $3623-3627$   $\text{cm}^{-1}$  aralığında kil tabakaları arasında bulunan OH grubuna ait gerilme pikleri görülmektedir.  $1007-1020$   $\text{cm}^{-1}$  karşılaşılan güçlü geniş Si-O-Si gerilme bandıdır.  $795$   $\text{cm}^{-1}$  de Mg-Al-OH ve  $516-519$   $\text{cm}^{-1}$  karşılaşılan pikler Si-O-Al bükülme titreşimleridir. Organokil MMT esaslı olup FTIR spektrumundan da görüleceği gibi, spektrumdaki  $1468$   $\text{cm}^{-1}$   $2850$   $\text{cm}^{-1}$  ve  $2922$   $\text{cm}^{-1}$  pikleri ise C-H titreşimlerine aittir. Bu sonuçla organokil içerisinde organik grupların varlığı tespit edilmiştir.
- OSMT organokili kullanılarak hem BrPMAAm hem de FPMAAm polimerlerinin kütlece % 2, 4, 6 ve 10 OSMT içeren polimer-kil kompozitleri sentezlenmiştir.
- Sentezlenen kompozitlerin XRD analizleri yapılmış ve OSMT organokiline ait olan  $2\theta=4.22^\circ$  ( $d_{001}=20,43$  Å) de görülen pike kompozit spektrumlarında rastlanmamıştır. Spektrumlarda pik olmaması polimer içinde kil tabakalarının birbirlerinden ayrıldıklarını ve dağılmış yapıda kompozitler sentezlendiğini göstermektedir.
- Sentezlenen homopolimerlerin ve kompozitlerin yapı özellikleri ilişkileri SEM-yüzey analiz yöntemleriyle incelenmiştir. Homopolimerlerin ve kompozitlerin kimyasal ve fiziksel yapıları ve özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Kompozitlerin SEM fotoğraflarında kil miktarının polimer içindeki oranlarının artmasıyla kristal kil yapısına doğru bir yönelim net bir şekilde görülmektedir.

- TGA 10 °C/dk tarama hızında yapılmış olup % 50 kütle kaybı sıcaklıkları Poli(BrPMAAm), % 2, 6 ve 10 OSMT-BrPMAAm kompozitleri için sırasıyla 370, 432, 432 ve 442 °C olarak Poli(FPMAAm), % 2 ve 6 OSMT-FPMAAm kompozitlerin ise sırasıyla 411, 420 ve 428 °C olarak gözlemlendi. Kil yüklemesiyle nanokompozitlerin sıcaklık dayanımları artmaktadır.
- Sentezlenen sistemlerde DSC analiz sonuçları kompozitlerin Tg ve Te ısıl geçişleri görülmektedir. Bu analizler sonucunda polimer sistemlerin çoğunlukla amorf yapıya sahip oldukları ve karakteristik camsı geçiş sıcaklığı gösterdikleri gözlemlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı, polimerlerin yapı ve kompozisyonuna bağlı olarak değişim göstermektedir.
- Sentezlenen homopolimer ve kompozitlerin molekül kütleleri GPC analizi ile belirlenmiştir. Poli(BrPMAAm) ve % 10 OSMT-BrPMAAm kompozitlerin Mn ve Mw molekül kütleleri sırasıyla 88748 ve 30675, Poli(FPMAAm) ve %10 OSMT-FPMAAm kompozitinin ise sırasıyla 13853 ve 21525 bulunmuştur. Buna göre kil yüklemesiyle BrPMAAm için molekül ağırlığı azalırken FPMAAm için artma meydana gelmiştir.
- Tüm sonuçları birlikte değerlendirdiğimizde çalışmış olduğumuz MMT kilinin bir yüzey aktifle modifiye edilmesi kil polimer etkileşimini artırmıştır. Elde ettiğimiz organokil ile BrPMAAm ve FPMAAm monomerleri kullanılarak yapılmış olan kil/polimer kompozit üretimi başarıyla tamamlanmıştır.

## KAYNAKLAR

1. Demirtaş, E., Sodyum Bentonit ile Bazı İletken Polimerlerin Kompozitlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2007.
2. Önses M.S., Preparation of Polyacrylamide-Clay Nanocomposites By Redox Polymerization, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2006.
3. Tezcan F., Aljinat/ Kil Biyopolimer Nanokompozit Filmlerin Eldesi ve Karakterizasyonu Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2008.
4. İşçi S., Kil/PVA Ve Organokil/PVA Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2008.
5. Meneghetti, P., Qutubuddin S., Synthesis, Termal Properties and Applicaiton of Polymer-Clay Nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 442 , 74-77, 2006.
6. Yalçinkaya S.E., Nanokil Polimer Kompozitlerin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2008.
7. Akçay D., Poli (Metil Metakrilat)/Bentonit Nanokompozitin Kütle Polimerizasyonu Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2006.
8. Jin Z., et al, Silicon-Methoxide-Modified Clays and Their Polystyrene Nanocomposites, *Journal of Polymer Science :Part A:Polymer Chemistry*, Vol.4.1498-1503, 2002.
9. Balcı O.M., Fenolik Esaslı Nanokompozitlerin Üretimi, Uygulamaları ve Karakterizasyonu Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2007.
10. Yeh, J.M., et., al., Preparation and Properties of (BATB-ODPA) Polyimide-Clay Nanocomposite Mateerials, *J. App. Poly. Sci.*, 92 (2), 1072-1079, 2004.
11. Yeh, J.M., et., al., Organo-soluble Polyimide (ODABSAA)/ Montmorillonite Nanocomposite Materials Prepared by Solution Dispersion Technique, *J. App. Poly. Sci.*, 95 (5), 1082-1090, 2005.
12. Yano, K.,et., al., Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid, *J. App. Poly. Sci.*, Part A: Poly. Chem., 31 (10), 2493-2498, 1993.
13. Zhong, Y., Zhu, Z. and Wang, S., Synthesis and Rheological Properties of Polystyrene/Layered Silicate Nanocomposite, *Polymer*, 46, 3006-3013, 2005.
14. Önal, M., Çelik, M., Polymethacrylamide/Na-montmorillonite Nanocomposites Synthesized by Free-Radical Polymerization, *Materials Letters*, 60: 48-52, 2006.

15. Ding, C., et al., Preparation and Structure of Highly Confined Intercalated Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite Via a Two-Step Method, *European Polymer Journal* 41:1781–1786, 2005.
16. Çelik, M., Önal, M., Intercalated Polyaniline/Na-montmorillonite Nanocomposites Via Oxidative Polymerization, *J Polym Res* 14:313-317, 2007.
17. Kozak, M., Domka, L., Adsorption Of The Quaternary Ammonium Salts On Montmorillonite, *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids*, 65, 441-445, 2003.
18. Yenice Z., et al., Poly(styrene-b-tetrahydrofuran)/Clay Nanocomposites by Mechanistic Transformation, *J Polym. SciPart A: Polym Chem* 47:2190-2197, 2009.
19. Çelik, M., Önal, M., Synthesis and Characterization of Poly(glycidylmethacrylate)/Na-Montmorillonite Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 94: 1532-1538, 2004.
20. Essawy, H.A., et al., Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposites Prepared by In-Situ Intercalative Polymerization: Influence of The Surfactant Type. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205, 2366–2370, 2004.
21. Fu, X., Qutubuddin, S., Polymer–Clay Nanocomposites: Exfoliation of Organophilic Montmorillonite Nanolayers in Polystyrene, *Polymer*, 42, 807–813, 2001.
22. Akat, H., et al., Synthesis and Characterization of Polymer/Clay Nanocomposites by Intercalated Chain Transfer, *European Polymer Journal*, 44, 1949-1954, 2008.
23. Neşe, A., Synthesis And Characterization Of Polymeric Nanocomposites Preperad By In-Situ Photopolymerization, *Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi*, 2006.
24. Bektaş N., Modifiye Montmorillonitlerin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul*, 2009.
25. Güngör, N., Bentonitik Kil Minerallerinin Yapı ve Özellikleri Üzerine Değişebilen Katyonların Etkilerinin Fiziksel Yöntemlerle İncelenmesi, *Doktora Tezi, İ.T.Ü. Temel Bilimler Fakültesi, İstanbul*, 1981.
26. Worrall, W.E., *Clays and Ceramic Raw Materials*, Elsevier, London, 1986.
27. Köroğlu, F.N., Nitrofenollerin İyonik ve İyonik Olmayan Organobentonitlerle Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara*, 2004.
28. Günister, E., Na-Aktif Bir Bentonit-Su Sisteminde Partikül Etkileşimleri Üzerine DTABr ve BDTDACl Katyonik Yüzey Aktiflerinin Etkisinin Reolojik ve

- Elektrokinetik Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2003.
29. Karagöz, T., Poliolefin-Kil Nanokompozitler İçin Modifiye Organo Killerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2009.
  30. Günister, C. E., Biyopolimer/Kil Nanokompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008.
  31. İşçi, S., Bentonit Dispersiyonlarına Organik ve İnorganik katkıların Adsorpsiyonunun Reolojik Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2002.
  32. Yalçın, T., Bentonit-Su Sistemlerinin Reolojik ve Elektrokinetik Özellikleri Üzerine Yüzey Aktif Maddelerin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2001.
  33. Van Olphen, H., Introduction to Clay Chemistry, Willey, New York, 1977.
  34. Grim, R. E., Clay Mineralogy, McGraw-Hill book, New York, 1953.
  35. Pabuccuoğlu, S., Polimer Nanokompozitler Ders Notları, 1-90, 2008.
  36. Meier, L.P., Organic Cations-Related Adsorption Behaviour of Surface Modified Smectites, PhD Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 1998.
  37. Parfitt, R.L. and Grenland, D.J., Clay Min. 8, 305-315, 1970.
  38. Deraj, R.N. and Guy, R.D., Clays and Clay Mineralogy, 29, 205-212, 1981.
  39. Worrall, W.E. , Clays and Ceramic Raw Materials, Elsevier, London, 1986.
  40. Olphen, H., An Introduction to Clay Colloid Chemistry, Jhon Wiley & Sons, New York, 1977.
  41. Alemdar, A., Bentonitik Killerin Nötron Aktivasyonu ile Analizi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1995.
  42. Madencilik Sektörü, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, 2002.
  43. Ray, S.S., Okamoto, M., Polymer/Layer Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation to Processing, Prog. Polym. Sci, 28, 1540-1641, 2003.
  44. Gönülşen, R., Yıldız, N., and Çalımlı, A., Adsorption of Organic Compounds onto Single and Dual Organic Cations Organobentonites, Adsorption Science and Technology, 21 (2), 135-147, 2003.
  45. Saçak, M., Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, 2004.

46. [http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer\\_kimyasi/](http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/)
47. Delibaş, A., (Ari)Oksikarbonil ve (Ari)Amit Yan Dalli Metakrilat Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Kayseri, 2008.
48. Pinnavaia, T.J., Beall, G.W., Polymer-Clay Nanocomposites, Wiley Series in Polymer Science, New York, 2000.
49. Kaplan, M., Akrilamid-İtakonik Asit Hidrojel Nanokompozitlerin Sentez Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2009.
50. Yang, L., et al., Mechanical Properties and Phase Transition of High Clay Content Clay/Poly(N-isopropylacrylamide) Nanocomposite Hydrogel, Macromol. Symp., 254, 353–360, 2007.
51. Singh, B., Polymer Clay Nanocomposite, University Of Mumbai, 2007.
52. Oh, T.K., The Effect Of Shear Force On Microstructure And Mechanical Property Of Epoxy/Clay Nanocomposite, Thesis (Master), University of Florida, 2004,
53. Morgan, A.B. and Gilman, J.W., Characterization of Poly-Layered Silicate (clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction: a Comparative Study, Journal of Applied Polymer Science, 87, 1329–1338, 2003.
54. Bayram, Y., İn-Situ Polimerizasyon ile Yağ Bazlı Polimer–Organokil Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2011.
55. Ajayan, P. M., Schadler, L.S. and Braun, P.V., Nanocomposite Science and Technology, Wiley-Vch Verlag GmbH, 2003.
56. Toprakezer F., Nanokompozit Sentezinde kullanılacak Na-Bentonit Kilinin Saflaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2009.
57. Lan, T., Kaviratna, P.D. and Pinnavaia, T.J. Chem Mater; 7:21, 44–50, 1995.
58. Türk, B.Ş., Akrilik Polimer/Organo-Silikat Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2011.
59. Chen, G., et al., Macromol. Chem. Phys, 202, 1189, 2001.

## ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Kayseri’de doğan Murat ALPARSLAN, ilk ve ortaöğrenimini sırasıyla Nazmi Toker İlkokulu, Dedeman Ortaokulu ve Fevzi Çakmak Lisesi’nde tamamlamıştır. 1998 yılında kazandığı Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2002 yılında başarıyla bitirmiştir. 2003 yılında sınıf öğretmeni olarak atanan Murat ALPARSLAN daha sonra alan değiştirerek 2008 yılından bu yana M.E.B’de Kimya Öğretmeni olarak çalışmaktadır.

### İletişim Bilgileri

Adres: Yeni Mah. Atatürk Cad. Hilal Sit. B Blok No:7

40700 Çiçekdağı / KIRŞEHİR

Telefon: (505) 265 85 35

E-posta: muratalparslan@live.com