

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİAKRİLAMİT/Na-MONTMORİLLONİT ve POLİ(2-HİDROKSİ ETİL
METAKRİLAT)/Na-MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Zafer KOÇ

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2011

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİAKRİLAMİT/Na-MONTMORİLLONİT VE POLİ(2-HİDROKSİ ETİL METAKRİLAT)/Na-MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Zafer KOÇ

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Meltem ÇELİK

Bu çalışma, polimer/kil nanokompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve bazı özelliklerinin belirlenmesine yöneliktir. Nanokompozitler; poliakrilamit ve poli(2-hidroksi etil metakrilat)'ın Na-Montmorillonit ile radikalik bir başlatıcı (benzoil peroksit) yardımıyla sulu ortamdaki yerinde (in-situ) polimerizasyonu ile elde edildi. Monomer derişimleri değıştirilerek çok sayıda polimer/kil nanokompozit hazırlandı ve elde edilen kompozitlerin X-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirmeli elektron mikroskobu (TEM), termogravimetrik analiz (TGA) ve Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) gibi yöntemlerle karakterizasyonu yapıldı. Elde edilen nanokompozitler saf polimere göre daha iyi termal özellik gösterdi. Taramalı elektron mikroskop görüntülerinden ise montmorillonitin polimer matriksi içinde homojen olarak dağıldığı gözlemlendi. Ayrıca, nanokompozitlerin adsorpsiyon, nem tutuculuk ve su kapsamı özellikleri de incelendi.

Temmuz 2011, 91 sayfa

Anahtar Kelimeler: Nanokompozit, kil, poliakrilamit, poli(2-hidroksi etil metakrilat), Na-montmorillonit, benzoil peroksit, yerinde polimerizasyon

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYACRYLAMIDE/Na-MONTMORILLONITE AND POLY(2-HYDROXY ETHYL METHACRYLATE)/Na-MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

Zafer KOÇ

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Meltem ÇELİK

This work focuses on the synthesis, characterization and investigation of some properties of polymer/clay nanocomposites. Nanocomposites consisted of polyacrylamide and poly(2-hydroxy ethyl methacrylate) with Na-montmorillonite is prepared by in-situ polymerization with an radical initiator (benzoyl peroxide) in aqueous medium. By changing the concentration of monomer several polymer/clay nanocomposites is prepared and the resulting nanocomposites is characterized with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The obtained nanocomposites exhibited better thermal stability than pure polymer. Scanning electron microscopy revealed that homogenous dispersion of the montmorillonite in the polymer matrix. Furthermore; adsorptive, moisture retain, and water uptake properties of nanocomposites is also studied.

July 2011, 91 pages

Key Words: Nanocomposites, clay, polyacrylamide, poly(2-hydroxy ethyl methacrylate), Na-montmorillonite, benzoyl peroxide, in-situ polymerization

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve katkılarıyla bana destek olan, değerli tecrübelerinden ve bilgilerinden yararlandığım danışman hocam sayın Doç.Dr. Meltem ÇELİK'e (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi) sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden, araştırmalarım süresince değerli fikir ve görüşleri ile çalışmalarımı şekillendirmeme katkıda bulunan, bilimsel tecrübelerine sıkça başvurduğum saygıdeğer hocam Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA'ya, desteğini, sabrını ve bilgisini esirgemeyen sevgili hocam Prof. Dr. Müşerref ÖNAL'a ve her konuda bana yardımcı olan değerli hocam Arş. Gör. Pınar ACAR BOZKURT'a teşekkürü bir borç bilirim.

Termogravimetrik analizlerin yapılmasındaki katkılarından dolayı Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a, nanokompozit kesitlerinin hazırlanmasında yardımcı olan Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Histoloji-Embriyoloji Bölümü çalışanlarına, taramalı ve geçirmeli elektron mikroskobu fotoğraflarının çekiminde yardımcı olan Uzman Yeşim MOĞULKOÇ'a ve XRD analizlerinin yapımında yardımcı olan Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Yusuf Kağan KADIOĞLU'na teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana destek olan ve güvenen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Zafer KOÇ

Ankara, Temmuz 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1 Killer ve Kil Mineralleri	4
2.2 Bentonit	8
2.2.1 Bentonitin özellikleri	10
2.2.2 Bentonitin kullanım alanları	12
2.2.3 Montmorillonit kil minerali	14
2.3 Polimerler	16
2.3.1 Polimerlerin sınıflandırılması	17
2.3.2 Polimerlerin özellikleri	20
2.3.3 Akrilamit ve polimeri	21
2.3.4 2-Hidroksi etil metakrilat (HEMA) ve polimeri	22
2.4 Kompozitler	22
2.4.1 Kompozitlerin sınıflandırılması	23
2.5 Polimer/Kil Nanokompozitler	25
2.5.1 Polimer/Kil nanokompozitlerin yapısı	27
2.5.1.1 Aralanmış tabakalı (interkelat) yapı	28
2.5.1.2 Dağılmış (eksfoliye) yapı	29
2.5.1.3 Karışık yapı	30
2.5.1.4 Mikro-kompozit yapı	30
2.5.2 Polimer/Kil nanokompozitlerin üretimi	31
2.5.3 Polimer/Kil nanokompozitlerin karakterizasyonu	32
2.5.4 Polimer/Kil nanokompozitlerin özellikleri	34
2.6 Polimer/Bentonit Nanokompozitler Üzerine Yapılan Çalışmalar	35

3. MATERİYAL VE METOT	39
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	39
3.2 Deneysel Çalışmalar	40
3.2.1 Bentonitin saflaştırılması	40
3.2.2 Benzoil peroksitin saflaştırılması	40
3.2.3 Poliakrilamit (PAAm)/Na-montmorillonit (Na-MMT) nanokompozitlerin yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentezi	41
3.2.4 Poli(2-hidroksi etil metakrilat) (PHEMA)/Na-MMT nanokompozitlerin yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmesi	43
3.2.5 Yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin çözücüyle etkileşimi	44
3.2.6 Na-MMT in Akrilamit monomeri ile etkileşimi	44
3.3 Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler	45
3.3.1 X-ışını kırınım difraktometresi	45
3.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	46
3.3.3 Altın kaplama işlemi	46
3.3.4 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi	47
3.3.5 Termal analiz	48
3.3.6 FTIR analizi	48
3.3.7 Adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri	48
3.3.8 Nem tutuculuk ve su kapsamı	50
3.3.9 Kimyasal analiz	50
3.3.10 Katyon değiştirme kapasitesi	50
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	51
4.1 Doğal ve Saflaştırılmış Bentonit'in Kimyasal Bileşimi	51
4.2 Poliakrilamit/Na-Montmorillonit Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	51
4.2.1 PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin XRD desenleri	51
4.2.2 PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin üzerine çözücünün etkisi	54
4.2.3 AAm/Na-MMT nanokompozitlerin XRD desenleri	56
4.2.4 PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin TGA eğrileri	57
4.2.5 PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin FTIR spektrumları	58
4.2.6 PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin SEM görüntüleri	60

4.2.7 PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin TEM görüntüleri	62
4.3 PAAm/Na-Montmorillonit Nanokompozitlerin Özellikleri	63
4.3.1 PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin adsorpsiyon özellikleri	63
4.3.2 PAAm / Na-MMT nanokompozitlerin nem tutuculuk ve su kapsamı ölçümleri	64
4.4 Poli(2-hidroksi etil metakrilat)/Na-Montmorillonit Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	66
4.4.1 PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin XRD desenleri	66
4.4.2 PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin TGA eğrileri	69
4.4.3 PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin FTIR spektrumları	70
4.4.4 PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin SEM görüntüleri	72
4.4.5 PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin TEM görüntüleri	74
4.5 PHEMA/Na-Montmorillonit Nanokompozitlerin Özellikleri	75
4.5.1 PHEMA / Na-MMT nanokompozitlerin adsorpsiyon özellikleri	75
4.5.2 PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin nem tutuculuk ve su kapsamı ölçümleri	76
5. BULGULAR	78
KAYNAKLAR	81
EKLER.....	87
EK 1 Doğal bentonit'in ve saflaştırılmasıyla elde edilen Na-MMT'in kimyasal analiz sonuçları.....	88
EK 2 Doğal bentonit'in ve saflaştırılmasıyla elde edilen Na-MMT'in kimyasal analiz sonuçları (elementler)	89
ÖZGEÇMİŞ.....	91

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
AIBN	2,2-azobis(izobutironitril)
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
BaSO ₄	Baryum sülfat
B ₄ C	Boron karbür
BET	Brunauner – Emmet - Teller
Bz ₂ O ₂	Benzoil peroksit
Ca-B	Kalsiyum bentonit
C18DMB	Oktadesil dimetil betain
CTP	Cam takviyeli polyester
d ₍₀₀₁₎	Tabaka kalınlığı
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	Fourier Transform Infrared
KDK	Katyon Değişirme Kapasitesi
LOI	Kızdırma Kaybı
mA	Miliamper
Na-B	Sodyum bentonit
Na-MMT	Sodyum montmorillonit
NMR	Nükleer magnetik rezonans
PA	Poliamit
PAA	Poli(akrilik asit)
PAAm	Poliakrilamit
PAN	Polianilin
PE	Polietilen
PET	Poli(etilen teraftalat)
PEO	Poli(etilen oksit)
PGMA	Poli(glisidil metakrilat)
PHEMA	Poli(2-hidroksi etil metakrilat)
PMMA	Poli(metil metakrilat)
PP	Polipropilen

PPy	Polipirol
PS	Polistiren
PU	Poliüretan
PVA	Poli(vinil alkol)
PVC	Poli(vinil klorür)
PVP	Poli(vinil pirilidon)
P/P ⁰	Bağıl denge basıncı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Si	Silisyum
SiC	Silisyum karbür
Si ₃ N ₄	Silisyum nitrür
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
TiC	Titanyum karbür
TiB	Titanyum borür
TiN	Titanyum nitrür
T _{kk}	Toplam kütle kaybı
UV	Ultraviyole
WAXD	Geniş açılı X-Işını difraktometresi
XRD	X-Işını difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Tetrahedral yapı ve silikat tabakası.....	4
Şekil 2.2 Oktahedral yapı ve alümina tabakası	5
Şekil 2.3 Kil mineralleri	7
Şekil 2.4 Bentonitin şişmesi.....	11
Şekil 2.5 Bentonitte katyon değişimi	11
Şekil 2.6 Montmorillonit kil minerali	14
Şekil 2.7 Na-MMT in tabaka yapısı.....	15
Şekil 2.8 Polimerlerin sınıflandırılması	17
Şekil 2.9 Bağlanma şekillerine göre polimer zincirleri.....	18
Şekil 2.10 Kompozit malzemelerin sınıflandırılması	23
Şekil 2.11 Kompozit türleri.....	27
Şekil 2.12 Polimer/kil nanokompozitlerin interkelat yapısı.....	28
Şekil 2.13 Polimer/kil nanokompozitlerin eksfoliye yapısı	29
Şekil 2.14 Polimer/kil nanokompozitlerin karışık yapısı.....	30
Şekil 3.1 Dekantasyon sonucu a. çöken safsızlıklar, b. elde edilen saf Na-MMT.....	40
Şekil 3.2 Nanokompozit sentezinin şematik gösterimi.....	42
Şekil 3.3 X-Işını difraktometresi.....	45
Şekil 3.4 Taramalı elektron mikroskobu.....	46
Şekil 3.5 Geçirimli elektron mikroskobu	47
Şekil 3.6 Adsorpsiyon cihazı	49
Şekil 4.1 Saflaştırılmış Na-MMT in XRD deseni.....	51
Şekil 4.2 Na-MMT ve PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin XRD desenleri	53
Şekil 4.3 PAAm/Na-MMT 3, PAAm/Na-MMT 4, PAAm/Na-MMT 6 nanokompozitlerinin sırasıyla a, b, c metanolde çözünmeden önceki; a1, b1, c1 ise metanolde çözündükten sonraki XRD desenleri.....	55
Şekil 4.4 AAm/Na-MMT nanokompozitlerin XRD desenleri.....	56
Şekil 4.5 Na-MMT, PAAm, PAAm/Na-MMT 2 ve PAAm / Na-MMT 6 nın TGA eğrileri	58
Şekil 4.6 Na-MMT, PAAm ve PAAm/Na-MMT 6 nın FTIR spektrumları	59
Şekil 4.7 Na-MMT in farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	60

Şekil 4.8 PAAm/Na-MMT 4 nanokompozitinin çeşitli büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	61
Şekil 4.9 PAAm /Na-MMT 2 nanokompozitinin TEM görüntüleri	62
Şekil 4.10 Na-MMT, PAAm/Na-MMT 2 ve PAAm/Na-MMT 3 örneklerinin BET yüzey alanları.....	63
Şekil 4.11 Na-MMT, PAAm/Na-MMT 2 ve PAAm/Na-MMT 3 örneklerinin toplam gözenek hacimleri.....	64
Şekil 4.12 Na-MMT ve PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin nem tutuculuk ve su kapsamı değerleri.....	65
Şekil 4.13 Na-MMT, PHEMA/Na-MMT 1, PHEMA/Na-MMT 2, PHEMA/Na-MMT 3, PHEMA/Na-MMT 4, PHEMA/Na-MMT 5, PHEMA/Na-MMT 6 ve PHEMA'nın XRD desenleri	68
Şekil 4.14 Na-MMT, PHEMA, PHEMA/Na-MMT 2 ve PHEMA/Na-MMT 6'nın TGA eğrileri	69
Şekil 4.15 Na-MMT, PHEMA ve PHEMA/Na-MMT 6'nın FTIR spektrumları.....	71
Şekil 4.16 Na-MMT'in çeşitli büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	72
Şekil 4.17 PHEMA/Na-MMT 4 nanokompozitinin çeşitli büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	73
Şekil 4.18 PHEMA/Na-MMT 2 nanokompozitinin TEM görüntüleri.....	74
Şekil 4.19 Na-MMT, PHEMA/Na-MMT 2 ve PHEMA/Na-MMT 3 örneklerinin BET yüzey alanları	75
Şekil 4.20 Na-MMT, PHEMA/Na-MMT 2 ve PHEMA/Na-MMT 3 örneklerinin toplam gözenek hacimleri.....	76
Şekil 4.21 Na-MMT ve PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin nem tutuculuk ve su kapsamı değerleri	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Akrlamit' in yapısı ve bazı özellikleri	21
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler ve temin edildiği firmalar	39
Çizelge 3.2 PAAm/Na-MMT örneklerinin kodları ve karıştırılma oranları	41
Çizelge 3.3 PHEMA/Na-MMT örneklerinin kodları ve karıştırılma oranları	43
Çizelge 3.4 AAm/Na-MMT örneklerinin kodları ve karıştırılma oranları	44
Çizelge 4.1 Na-MMT ve PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin $d_{(001)}$ değerleri	52
Çizelge 4.2 Na-MMT ve PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin $d_{(001)}$ değerleri	66

1. GİRİŞ

Medeniyetin başlangıcından itibaren killer, insanlar tarafından önemli bir endüstriyel hammadde olarak kullanılmıştır. Sanatkârlardan sonra jeolog, mineralog, mühendis ve tarımcıların da ilgi göstermeleri üzerine, bilim dünyası bu hammaddenin önemini daha iyi değerlendirmeye başlamıştır. Modern bilimin sağladığı bütün imkânların kullanılmasıyla, özellikle 1930'lu yıllardan sonra, killerin etüdü büyük bir hızla yapılmış ve konuyla ilgili teknoloji gelişmiştir (Calliere ve Henin 1964).

Killer, belirli bir kristal yapıya sahip, ısıtıldığında şekillenebilecek kadar plastik özelliği gösteren, ısıtıldığında ise sertleşen hidratlaşmış alüminyum ya da magnezyum silikatlarıdır.

Araştırmalara bakıldığında ilk çalışmaların kilin mineralojik kimyasal tanımlanması, farklı yapıdaki killerin sınıflandırılmaları, iç yapısının aydınlatılması, sudaki şişme özelliğinin belirlenmesi ile ilgili oldukları görülmektedir (Grim 1953, Okada vd. 1990). Kil parçacıklarının yapıları ve etkileşim türleri anlaşıldıkça farklı katkı malzemelerinin de örneğin yüzey aktif maddeler ya da polimerler gibi, killer üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Killerin katkı malzemeleri ile olan etkileşimleri farklı yöntemlerle karakterize edilmiş, kil tanelerinin yüzey yüklerinin ve silis tabakaları arasındaki uzaklıkların değiştirilmesi ile etkileşimlerinin değiştirilebileceği anlaşılmıştır. Killerin tabakaları arasındaki uzaklığın artırılması killerin başka malzemeler ile etkileşimlerini kolaylaştırmaktadır (İşçi 2007).

Kil mineralleri küçük tanecik boyutu ve tabakalanma özelliklerinden dolayı nanokompozitlerde ve polimerlerde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Bunlardan montmorillonit (MMT) yaygın olarak bulunması, ucuzluğu, nano boyutta tabakalı yapıya sahip olması, kimyasal ve mekanik dayanımının yüksek olması nedeniyle nanokompozit malzeme hazırlamada tercih edilmektedir. MMT, doğal olarak hidrofilik olması ve çoğu polimer ile uyumsuzluk göstermesi nedeniyle iyon değişim prosesine tabi tutularak tabakaları arası modifiye edilerek (genelde alkil amonyum tuzları ile) organofilik hale getirilir. Modifikasyon hidrofobikliğin artırılması yanında MMT tabakaları arasını da

genişleterek organik monomerin adsorpsiyonunu olanaklı kılar (Meneghetti ve Qutubuddin 2001).

Nanokompozitler polimerin içinde dağılmış dolgu parçacıkların en az bir boyutunun nanometrik ölçekte olduğu yeni bir kompozit malzeme sınıfıdır. Organik ve anorganik nanokompozit malzemeler üstün özelliklerinden dolayı akademik ve endüstriyel alanda araştırmacıların dikkatini çekmekte olup hızla büyüyen bir araştırma alanıdır (Hwu vd. 2002).

Kil-polimer nanokompozitleri hazırlanırken 2:1 tabakalı silikatlar ya da fillosilikatlar kullanılır. 2:1 tabakalı silikatlar iki tetrahedral tabaka arasında oktahedral tabakadan oluşan yapılardır. Bu üç tabakanın oluşturduğu kristal yapı tabakasının kalınlığı 1 nm boyundadır. Yapının eni ise 30 nm ile birkaç mikron arasındadır. Nanokompozit üretimi için en sık kullanılan kil smektit grubu, montmorillonit kilidir. Killer madenden çıkarıldıklarında içlerinde montmorillonit ve kolloidal olmayan büyük parçacıklar ve safsızlıklar içerirler. Bu büyük parçacıklar ve safsızlıklar çıkarıldığında kil daha homojen ve küçük tane boyutlu hale dönüşür. Killerin polimer içerisine homojen dağılabilmesi ve yabancı parçacıkların uzaklaştırılması için saflaştırma en etkin yöntemdir (Lagaly 1989).

Kompozit malzemelerde polimer esaslı matrikslerin yanı sıra metal, seramik türevi malzemeler de matriks olarak kullanılmaktadır. Diğer matrikslerin kullanılmasına rağmen kompozit malzemelerin % 90'ı polimer esaslı matrikslerle üretilmektedir (Bağcı 2006). Polimerlerin kullanım alanlarının çeşitlenerek artması dolayısıyla kullanımlarının gerektirdiği mekanik, ısı ve elektriksel özellikleri sağlayan polimerlerin geliştirilmesi ya da mevcut polimerlerin katkı maddeleri ile istenilen özelliklere getirilmesi önem kazanmış ve bu yönde yapılan çalışmalar artmıştır (Tavman ve Turgut 2006). Polimerler genel olarak elyaflar ve tanecikler ile takviye edilmektedir. Elyaf takviyeli polimerik kompozit yapılarda, polimer matriksler çeşitli şekillere sahip elyefler ile takviye edilebilmektedir. Fakat günümüzde polimer matriksler nano boyutlara sahip tanecikler ile de takviye edilmeye başlanmış ve elde edilen kompozit malzemeler polimerik nanokompozitler olarak adlandırılmıştır. Dolgu parçacıklarının

nanometrik boyutlarından dolayı nanokompozitler yüksek alan/hacim oranlarına sahiptir ve çok düşük kil yoğunluklarında bile fazlar arası etkileşim alanı çok geniş olduğundan fiziksel ve mekanik özelliklerinde çok önemli artışlar görülebilmektedir (Yılmazbayhan 2006).

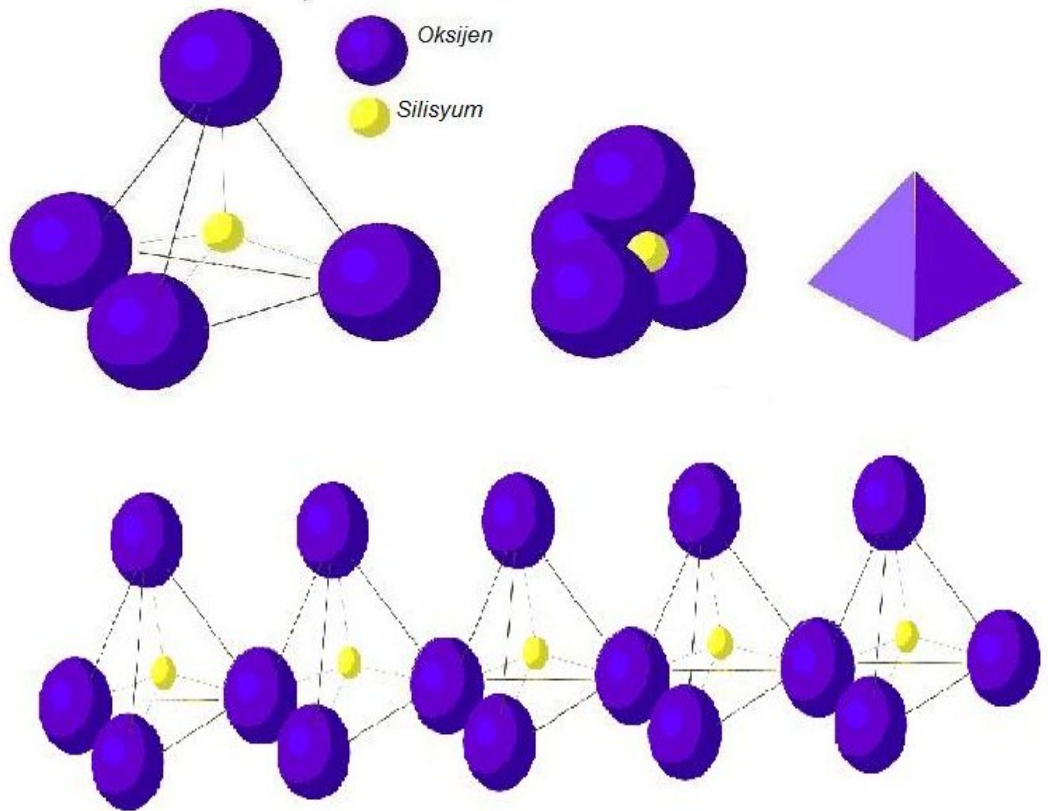
Polimer/kil nanokompozitler saf polimerle kıyaslandığında mekanik özellikler, termal kararlılık, yanma dayanımı, gaz-bariyer özellikleri, iyonik iletkenlik gibi üstün olan özelliklerinden dolayı büyük ölçüde ilgi toplamışlardır (Zhu vd. 2002). Nanokompozitler, metaller ve dolgu kompozitlerden daha parlaktır ve maliyeti de düşüktür. Taşımada büyük yakıt ve enerji kazanımları sağlarlar. Ayrıca otomobillerin iç ve dış parçalarında kullanılarak parçaların mekanik özelliğini artırırlar.

Polimer/kil nanokompozitleri üzerine birçok çalışma bulunmakla birlikte, polimer ve modifiye edilmemiş kilden elde edilen nanokompozitler üzerine çok fazla çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu çalışmanın amacı doğal, bol, ucuz ve termal dayanıklılığı iyi olan modifiye edilmemiş kil (Na-Montmorillonit) ile poliakrilamid ve poli(2-hidroksi etil metakrilat) polimerini bir araya getirerek termal ve mekanik dayanıklılığı iyi olan yeni malzemeler elde etmektir.

2. KURAMSAL TEMELLER

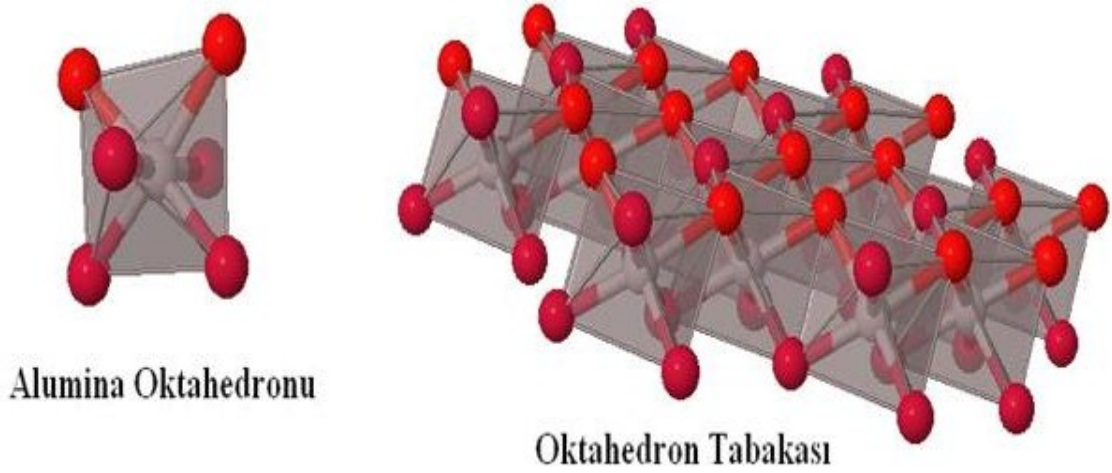
2.1 Killer ve Kil Mineralleri

Kil; kayaçların ve maden kütlelerinin yavaş aşınmasıyla oluşan, su ihtiva eden alüminyum silikatlarıdır. Kil mineralleri tetrahedron (düzgün dört yüzlü) ve oktahedron (düzgün sekiz yüzlü) olarak isimlendirilen kafes şeklinde kristal bir yapıya sahiptir. Tetrahedronlarda, silisyum ve oksijenlerden oluşan atom grupları mükemmel bir şekil ve belli bir düzende bir araya getirilmiştir. Bu minerallerin tetrahedron tabakaları, 4 oksijen atomunun her biri bir köşeyi oluşturacak şekilde dört yüzlü geometrik bir yapıdadır ve tetrahedral oksijenlerinin diğer tetrahedral birimler tarafından paylaşılması ile silikat yapıları oluşur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Tetrahedral yapı ve silikat tabakası

Oktahedron tabakaları ise, alüminyum (Al), demir (Fe) ve magnezyum (Mg) gibi iyonların etrafında 6 oksijen ve hidroksil (OH⁻) iyonları olacak şekilde sekiz yüzlü geometrik bir yapıdadır yine oktahedral oksijenlerinin diğer oktahedral birimler ile paylaşılmasından alümina tabakaları oluşur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Oktahedral yapı ve alümina tabakası

Kil mineralleri, tetrahedron ve oktahedron tabakalarının üst üste ve yan yana paket şeklinde bir araya getirilmesi ve ortak konumdaki oksijen iyonları aracılığıyla birbirine bağlanmasıyla oluşturulur. Bu tabakalaşmada, tetrahedron-oktahedron düzeninde periyodik bir tekrarlanmayla iki tabakalı kil mineralleri; tetrahedron-oktahedron-tetrahedron düzeninde periyodik bir tekrarlanmayla da üç tabakalı kil mineralleri meydana gelir. İki silisyum tetrahedralin arasına bir alüminyum oktahedralinin girmesi sonucu montmorillonit minerali birim katmanı oluşur ve bu yapı kısaca TOT şeklinde simgelenir. Çok sayıda montmorillonit birim katmanlarının üst üste yerleşmesi sonucunda ise montmorillonit tanecikleri oluşur (www.edermokil.com 2011).

Smektitler, yüksek kation değiştirme kapasitesi, şişme kapasitesi, yüksek yüzey alanı, güçlü adsorpsiyon ve absorpsiyon özelliklerinden dolayı, uygulamalarda oldukça geniş yer tutmaktadırlar. Genişleyebilen killerde, en genel smektit kil montmorillonittir.

Montmorillonit alüminyum ya da magnezyum oktahedral tabakları saran, iki silika tabakaya sahiptir. Bu tabakalarda alüminyum ve magnezyum iyonları oktahedral şekilde 6 oksijene ya da hidroksillere düzenlenir (Xi vd. 2004). Tetrahedral yapılarda silikonların alüminyum ile yer değiştirmesi, ya da benzer şekilde alüminyum iyonlarının magnezyum iyonları ile yer değiştirmesinden dolayı montmorillonit tabakalar negatif şekilde yüklenir. Bu yüzden sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi katyonlar, mineral tabaka yüzeyine doğru, negatif yüklü tabakaları nötralize etmek için çekilir. Kil yüzeyi doğada hidrofilik haldedir. İnorganik katyonların hidrasyonundan dolayı, doğal killer organik bileşenler için etkisiz bir sorbent haline gelir.

Doğada tabakalı ya da lifli yapıdaki mineraller yanında bunların her ikisinin bir arada bulunduğu mineral karışımlarını içeren killer de bulunmaktadır (Önal ve Sarıkaya 2009). Bir kilin kalitesi, kil minerallerinin türü ve kristalliği yanında kil dışı minerallerin türü ve kil içinde bulunma oranına bağlı olarak değişmektedir.

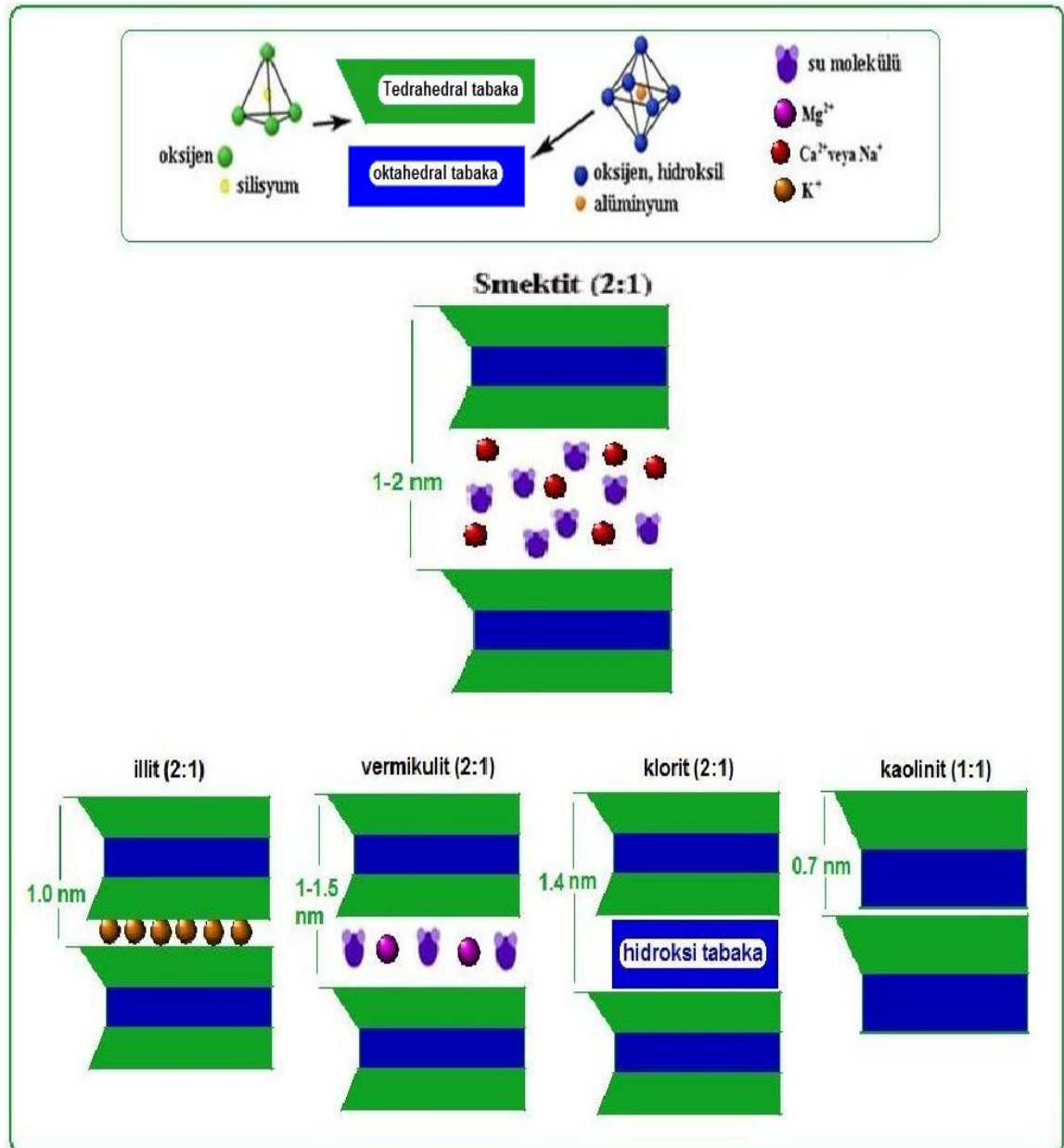
Killer içinde kil minerallerine ilaveten kuars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller “kil olmayan malzeme” olarak bulunurlar. Birçok kil malzemeleri de organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları ihtiva ederler (Akıncı 1967). Kil olmayan mineral bileşimi bazı kil malzemelerinde önemli olabilir. Mesela, kalsit ve pirit parçacıkları seramik killlerinde zararlı maddelerdir. Kuars ve diğer aşındırma özelliğine sahip mineraller kâğıt endüstrisinde kaplama boyası olarak kullanılan kaolinlerde zararlı maddelerdir.

Anorganik ve organik her türden molekül ve iyonu adsorplama gücüne sahip olmaları killerin bilimsel ve teknolojik açıdan önemini daha da arttırmaktadır. Bentonitlerin adsorplama gücü partiküller arası ve partikül içi gözeneklilikten kaynaklanmaktadır. Genişliği 2 nm’den küçük olan gözeneklere mikro gözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezo gözenek, 50 nm’den büyük olanlara ise makro gözenek adı verilmektedir.

Kil mineralleri silikatlar bünyesinde bulunan fillosilikat gurubuna girerler. Fillosilikatlar tabaka türüne (2:1 ya da 1:1), tabaka yüküne ve tabakalar arasına giren birimlere göre sınıflandırılır (Bailey 1980). Tetrahedral ve oktahedral tabakaların farklı kombinasyonları farklı mineral yapılarının oluşmasına neden olur. Önemli fillosilikat mineraller arasında kaolinit, simektit, klorit, talk, mika ve illit en yaygın olanlarıdır.

Kil Mineralleri Grupları: Kil mineralleri genellikle 4 grupta incelenir (Anonim 2001a, <http://soils.missouri.edu/tutorial/page8.asp> 2011).

1. Kaolinit grubu killer,
2. Smektit grubu killer,
3. İllit grubu killer,
4. Klorit grubu killer.



Şekil 2.3 Kil mineralleri

kaolinit grubu killer: Ana mineral olarak kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$) içerirler. Doğada saf kaolinit yatakları bulunmaz. Genellikle demir oksit, silisyum oksit, silika türünde mika gibi yabancı maddeler içerirler.

smektit grubu killer: Bu gruba giren killerin mineral yapıları kaolinit gibi alüminyum silikat olmalarına karşılık çok farklı bir görünüm içerisindeyler. Yapılarında magnezyum, kalsiyum, demir, sodyum gibi elementler içerirler. Montmorillonit, saponit, stevensit vb. bu grupta yer alır.

illit grubu killer: Smektit grubu killerden farklı olarak potasyum içermektedirler. Killerin bu grubuna mika grubu da denir. ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Muskovit}$).

klorit grubu killer: Bu grup killeri ince taneli ve yeşil renklidirler. Bu grup killer bol miktarda magnezyum, demir (II), demir (III) ve alümina içermektedirler.

2.2 Bentonit

Bentonit, alüminyum ve magnezyumca zengin volkanik kül , tuf ve lavların kimyasal ayrışmasıyla veya bozulmasıyla oluşmuş çok küçük kristallere sahip kil minerallerinden (başlıca montmorillonit) oluşan ve ağırlıklı olarak koloidal silis yapıda, yumuşak, gözenekli ve kolayca şekil verilebilir bir kil türüdür.

Endüstri, tarım, madencilik ve mühendislik jeolojisinde kullanılan çok yönlü bir kildir. Düşük maliyeti ve ülkemizde bolca bulunuşu, bu kile olan talep artışı, bentoniti ilginç kılmaktadır. Ca, Na ve Na-Ca montmorillonitlerden oluşmasına göre bentonitin jeolojik özellikleri değişmektedir. Örneğin Na ve Na-Ca bentonitler sondaj, demir tozu peletlemesi gibi işlerde kullanılırken, Ca bentonitler ağartma vb. işlerde kullanılmaktadır. Bentonitlerin kullanım alanlarında işlev etkinliğinin artırılması yanında yeni ve kaliteli yatakların aranıp bulunması ülke ekonomisine büyük katkı sağlayacaktır. Bentonit yataklarının ülkemizdeki ve dünyadaki durumunun bilinmesi,

geleceğe dönük önerilerde bulunulması ve politika oluşturulması ülke ekonomisini yönlendirme açısından önemli amaçlardan biridir (Anonim 2001b).

Bentonitler su ile temas ettiklerinde az ya da çok şişme özelliği gösterirler. Hem şişme özelliklerine göre hem de değişebilen iyonlara göre bentonitler üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar; sodyum bentonit (Na-B), sodyum- kalsiyum bentonit ve kalsiyum bentonit (Ca-B) şeklinde sıralanabilir. Sodyum bentonitler su ile fazla şişerken, sodyum-kalsiyum bentonitler orta derecede şişmekte, kalsiyum bentonitler ise oldukça az şişmektedirler. Na-B ve Ca-B karışımı olan sodyum-kalsiyum bentonitlerine ara veya karma bentonitler de denir. Su ile çok şişen Na-B'lerin süspansiyonları uzun ömürlü olurken, su ile az şişen Ca-B'lerin süspansiyonları kısa ömürlüdür (Mingelgrin vd. 1978, Law ve Morgheim 1979). Doğal bentonit su ile temas ettirildiğinde en az beş misli kadar şişebiliyorsa ticari yönden iyi bentonit olarak kabul edilir. Çok daha iyi bentonitler 10-25 kat kadar şişebilmektedir. Su ile şişme özelliği belli bir sıcaklıktan sonra kaybolan bentonitin kuru haldeki yoğunluğu $2,7-2,8 \text{ g/cm}^3$ iken toz haline getirildiğinde, yoğunluğu hızlı bir düşüş göstererek $1,5-1,8 \text{ g/cm}^3$ kadar olmaktadır.

Bentonitin mineralleri X-ışını difraksiyonu ve diferansiyel termik analiz yardımıyla belirlenebilirler. Bentonitteki esas kil minerali smektittir. Smektit terimi, bir grup adı olarak kullanılmaktadır. Hem sodyum hem de kalsiyum elementlerini kapsayan montmorillonit, bentonitte görülen smektit grubunun en yaygın bulunan üyesidir. Smektitlerin hidrotermal kararlılıkları $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ den $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye geniş bir sıcaklık aralığında değişir. Smektit hidrasyonunu kontrol eden faktörler; tabaka yükleri, tetrahedral ve oktahedral yerleşim konumları, ara tabaka katyonlarının karakterleri, dioktahedral veya trioktahedral karakter, kristal boyutu, Al ve Si iyonlarının mevcut yapısal birimler üzerindeki yerleşimidir (Eruslu 1993).

2.2.1 Bentonitin özellikleri

Tabii ve ham şekliyle bentonit, yumuşak, kaolin kıvamında bir kayadır. Kırılmaya elverişli, ele yumuşak ve yağlı bir izlenim vermektedir. Taneleri son derece incedir. Partiküllerin incelik ve hassasiyeti, kullanımında ve özellikle koloidal süspansiyonların meydana gelişinde büyük rol oynamaktadır. Mineral içeriklerine bağlı olarak doğal bentonitlerin rengine demir iyonunun etkisi vardır. Demir iyonunun valans durumu bu renk değişimine neden olur. Ayrıca demirin hidroksitleri de bu açıdan etkilidir. Bentonit yatağında bulunan diğer organik maddeler de renk değişimine neden olurlar. Pirit'ten gelen iki valanslı demir, mavi rengin sebebidir. Montmorillonit üç valanslı demir içeriyorsa sarı ve kahverengi olmaktadır. Eğer demir hem iki hem de üç değerlikli olarak bulunuyorsa, renk daha değişik tonlara dönmektedir. Bentonitin rutubet derecesi de rengi etkilemekte, fazla rutubet rengi koyulaştırmaktadır. Kuru bentonitler daha açık renge sahiptirler (Eruslu 1993).

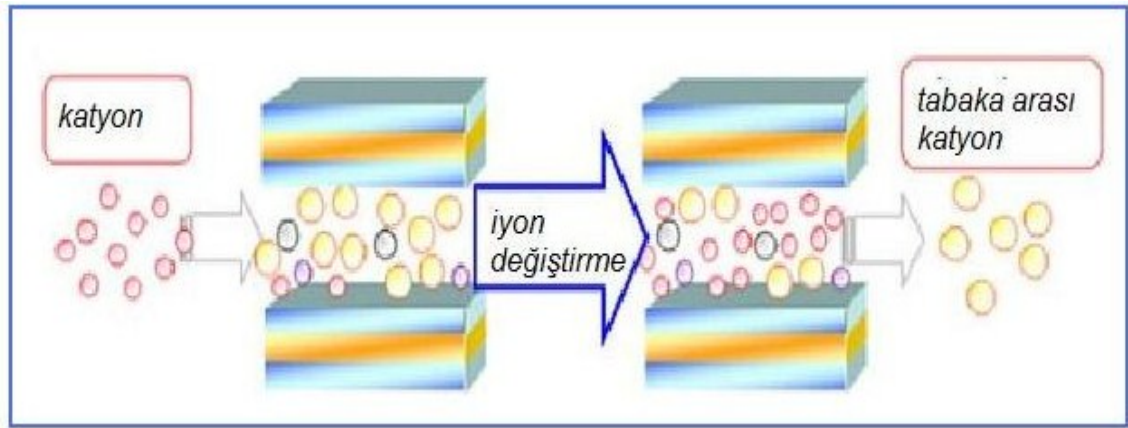
Plastiklik özelliği, kilin su içeriğindeki değişim ile kazandığı bir özelliktir. Kildeki su miktarının azalması kili katılaştırırken, kildeki su miktarının artması ise kile akıcılık özelliği kazandırır. Bentonitler akma noktası, akış tipi, viskozite gibi reolojik özelliğe sahiptir. Bu özellik kilin su içeriği ile değişir. Bentonitlerin birçok kullanımının temelinde, katkı maddelerinin eklenmesi ile viskozite ve tiksotropi (görünür viskozitenin belli bir kayma hızında zamanla değişmesi) özelliklerindeki değişim gelmektedir. Montmorillonit kil minerali diğer kil minerallerine göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir ($\sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$). Yüzey alanının büyük kısmını mikro ve mezo gözenek duvarları oluşturmaktadır. Bu özeliğinden dolayı adsorplama kapasitesi oldukça yüksektir.

Bentonitleri diğer kil minerallerinden ayıran en önemli özelliklerden biride şişme özelliğidir. Şişme, bentonitin bünyesine fiziksel suyu alarak kristal yapısının genişlemesi olayıdır. Bentonit yaklaşık olarak kendi kütlesinin beş katı kadar suyu adsorbe edebilir ve bu suyu 100-150 °C gibi düşük sıcaklıklarda kaybeder. Bentonitler, kurutulduğu zaman ilk hacmine geri döner. Bentonitin bünyesindeki fiziksel su, kilin fiziksel ve kimyasal özeliğini kontrol eden en önemli faktördür (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Bentonitin şişmesi

Kil minerallerinin katmanları arasında Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi anorganik ve organik katyonlarla yer değiştirebilen katyonlar vardır (Şekil 2.5). Bu anorganik katyonlara “Değişebilen Katyonlar” denir. Montmorillonit mineralinin ve diğer kil minerallerinin 100 gramında bulunan değişebilir anorganik katyonların mili eşdeğer molar kütle sayısına “Katyon Değişim Kapasitesi” (KDK) denir (www.edermokil.com 2011).



Şekil 2.5 Bentonitte katyon değişimi

DTA ve X-ışını ile yapılan araştırmalar değişebilir katyonların montmorillonit birimleri arasında yerleştiğini gösterir. Tane iriliğinin azalması (yüzey artışı) ve öğütme (kırılan bağların artışı) katyon değişim kapasitesini yükseltirken sıcaklık artışı bu kapasiteyi ters yönde ve gelişigüzel etkiler. Bentonitte yüksek değerli iyonların bulunması,

ornatılmalarını güçleştirir. İyonun yük değeri arttıkça ornatma gücü de artmaktadır, ancak H bu kuralın dışında kalmaktadır. H iyonu ornatma olaylarında +2 veya +3 değerlikli katyonlar gibi hareket etmektedir. Araştırmalar, iyon çapı büyüdükçe iyonlar arasında yer değiştirmenin kolaylaştığını göstermektedir (Akbulut 1996).

2.2.2 Bentonitin kullanım alanları

Bentonit içerikli kil minerallerinin endüstride kullanım alanları oldukça geniştir. Başlıca tüketim alanları;

- ✿ Döküm endüstrisi: Bentonitlerin kolloidal özelliği ve yüksek plastisitesi nedeniyle katıldığı kuma bağlayıcı özellik kazandırmasından dolayı en çok kullandığı yerlerden birisidir.
- ✿ Petrol endüstrisi: Bu alanda bentonit başlıca sondaj çamuru, alkilleme ve izomerizasyon gibi reaksiyonlarda katalizör ve ağartıcı absorban olarak kullanılmaktadır.
- ✿ Gıda endüstrisi: Şarap, likör, bira, meyve suları ve sirkeye bulanıklık veren bazı yabancı maddelerin giderilmesinde bentonit kullanılmaktadır. Yağ endüstrisinde kullanılan ağartma toprakları da aktifleştirilmiş bentonitlerdir. Ayrıca şeker kamışı şerbetinin renginin giderilmesinde, saflaştırılmasında ve berraklaştırılmasında kireçle birlikte bentonit de kullanılmaktadır.
- ✿ Seramik endüstrisi: Bentonit, seramik hamurunun plastisitesini geliştirerek çalışma kolaylığı sağlamaktadır. Seramik çamurunun homojen karışmasını sağlayarak, kuruma çatlamalarını ve seramiğin piştikten sonraki kırılganlığını azaltmaktadır.

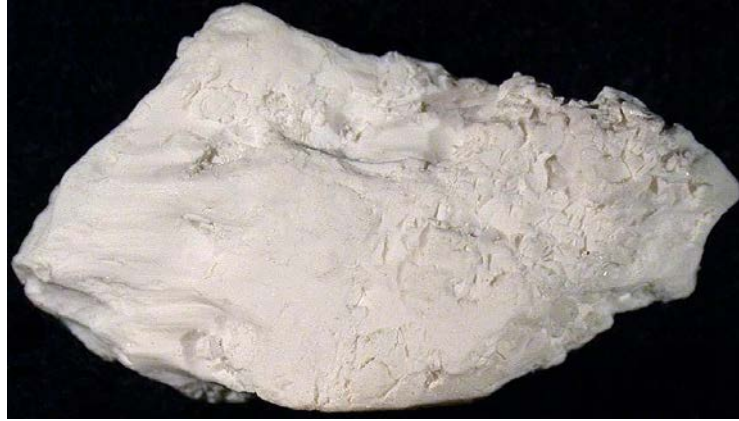
- ✿ Çimento üretimi: Bentonit eklenmesi, çimento ve beton harçlarının homojen olmasını sağlamakta, hava ve su geçirme özelliğini ve donma zamanını azaltarak betonun dayanımını arttırmaktadır.
- ✿ Boya ve mürekkep üretimi: Bentonitler inert dolgu maddesi olarak hem yağ esaslı hem de su esaslı boyalarda kullanılmaktadır. Bu amaçla bentonitin süspansiyon, koyulaştırıcı ve emülsiyon yapıcı etkisinden yararlanılmaktadır.
- ✿ Kağıt endüstrisi: Bu alanda dolgu maddesi olarak kaolinit kullanılmakla birlikte kağıt hamuru harcını %1 bentonit katılması, zift, katran, yağlar ve reçinemsı maddelerin bir araya toplanmasını önleyici etki yapmaktadır. Ayrıca eski gazete kağıtlarının mürekkeplerinin giderilmesinde, bentonit absorban olarak kullanılmaktadır.
- ✿ İlaç ve kozmetik endüstrisi: Morfin, kokain ve nikotin toksitesinde bentonitler antidotal etki (panzehir etkisi) göstermektedir. Radyolojik ölçümler için kullanılan $BaSO_4$ süspansiyonlarını iyileştirmektedir. Ayrıca bentonit, bazı antibiyotiklerin kararlılığının artırılmasında, saflaştırmada, vitamin derişimlerinin hazırlanmasında, krem ve diş macunu üretiminde kullanılmaktadır.
- ✿ Temizlik malzemeleri ürünleri: Bentonitler, karbon partiküllerine olan ilgileri, emülsiyon ve dispersiyon yapıcı olmaları ve deterjan etkileri nedeniyle sabunlarda kullanılmaktadır.
- ✿ Yangın söndürücü olarak: Özellikle orman yangınlarında bentonitin su tutma özelliğinden yararlanılmaktadır.
- ✿ Su arıtımında: Bentonitlerden dispersiyon ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle endüstriyel atık suların arıtımında yararlanılmaktadır.

- ✿ Radyoaktif atıkların arıtımı: Yüksek katyon değişim kapasitesinden dolayı bentonitler ^{137}Cs ve ^{90}Sr izotoplarının sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Albayrak 1990).

2.2.3 Montmorillonit kil minerali

Damour ve Salvétat 1847 yılında Fransa'nın merkez bölgesinde buldukları minerale montmorillonit (MMT) adını vermişlerdir. Fransız kimyacı Henry LeChatelier MMT üzerinde çalışmış ve 1887'de MMT'in hidratize alüminyum silikat olduğunu tanımlamıştır. 1933'e kadar MMT'nin yapısı hakkında ayrıntılı bir bilgi yoktur. Daha sonra Almanya'da Hofman, Endell ve Wilm ilk defa MMT'nin şişebilme yeteneğini açıklamışlardır. Bugün MMT vermikulit hariç genişleyen örgü yapısı ile tüm kil mineralleri içerisinde tercih edilen malzemedir (Seymour ve Deanin 1987).

MMT'in genel formülü, $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$ şeklindedir. Bazı bentonitlerin MMT oranı %90'a kadar çıkmaktadır. Şekil 2.6 da MMT kil minerali örneği görülmektedir.



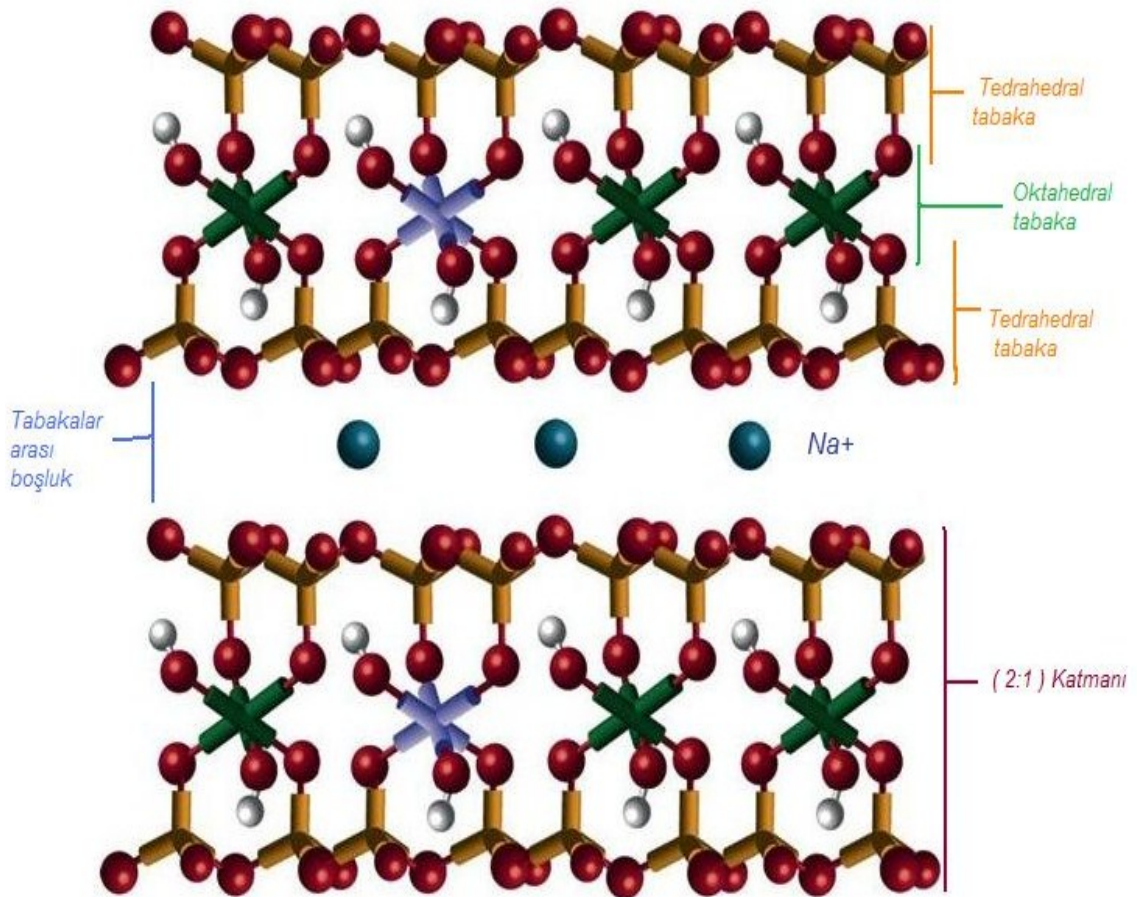
Şekil 2.6 Montmorillonit kil minerali (www.mindat.org 2011)

Bir MMT mineral taneciği, suyu giderilmiş halde yaklaşık 20 tane birim ünite içerir. MMT, negatif yüklü silikat tabakaları arasında değiştirilebilir katyonik türleri içeren tabakalı bir yapıya sahiptir. MMT'in negatif yükü, tabakalardaki Si atomunun Al

atomuyla ya da Al atomunun Mg atomuyla yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Bu negatif yük tabakalar arası bölgede bulunan katyonik türlerle (Ca^{+2} , Na^{+} gibi) dengelenmektedir (Clark ve Rhodes 2000).

Fillosilikat minerallerin smektit grubu killerine dahil olan MMT, 2:1 tabakalı yapıya sahip olup, oktahedral alümina tabakasının iki tetrahedral silika tabakaları arasında sıkışmasıyla meydana gelen katmanlardan oluşmaktadır.

şekil 2.7’de Na-MMT’in 2:1 yapısı görülmektedir. Tabakalarda her bir tetrahedronun dört O atomundan  komsu tetrahedral yapılar tarafından paylaşılır. Her bir tetrahedronun dördüncü O atomu alümina oktahedral tabakasının OH grupları ile aynı düzlemindedir. Tetrahedral ve oktahedral tabakalardaki benzer simetri ve aynı boyut O atomlarının bu tabakalar arasında paylaşılmasını olanaklı kılar.



şekil 2.7 Na-MMT tabaka yapısı

MMT’de bir alümina tabakası O atomlarını iki tetrahedral tabaka ile paylaşır. Böylece bir oktahedral ve iki tetrahedral tabakadan oluşan yapı birim hücre olarak tanımlanır. Bu tabakalar birbirine iyonik bağlarla, her bir birim hücre ise birbirine zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır. MMT’nin kristal örgüsünde en üstteki ve tabandaki tüm pozisyonlar O atomları tarafından işgal edilmesinden dolayı bu tabakalar zayıf moleküller arası kuvvetlerle bir arada tutunurlar. Çok sayıda birim hücrenin bir araya gelmesiyle MMT tanecikleri, bu taneciklerin gelişigüzel bir araya toplanması ile de MMT minerali meydana gelir (Alemdar 2001).

2.3 Polimerler

Çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az ya da çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül kütleli makro bileşiklerdir (Pişkin 1987). Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir (Saçak 2008).

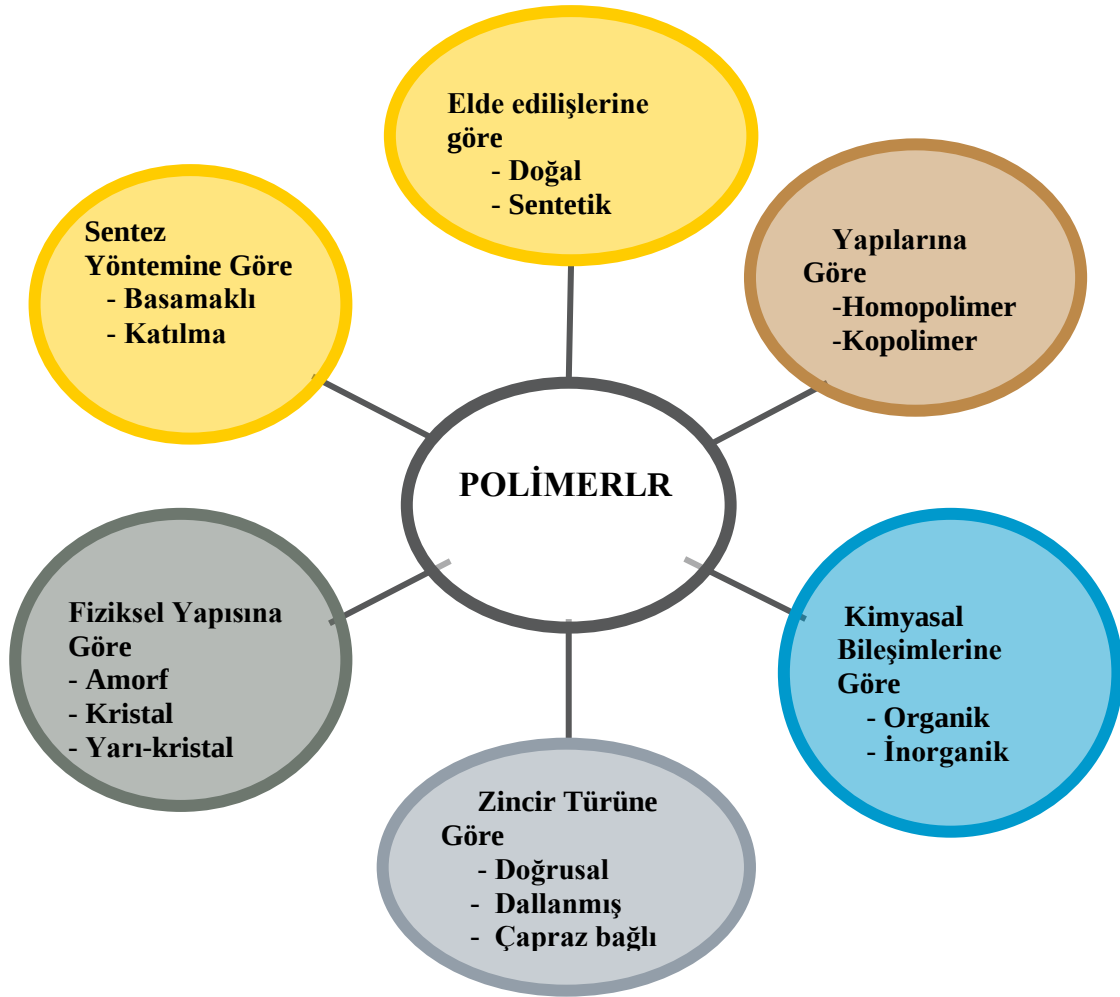
Monomer; polimerik madde içinde tekrar eden en küçük moleküldür. Monomerin kimyasal ve fiziksel özellikleri elde edilen polimerin karakteristik özelliklerini belirler. İki monomerin kimyasal bağ ile birleşmesi sonucu oluşan moleküle dimer, üç tanesinin birleşmesi ile oluşana trimer, dört tanesinin birleşmesiyle oluşana tetramer denir. Çok sayıda aynı veya farklı monomerin bir kimyasal işlemle birbirleriyle birleşerek uzun zincirler (makro moleküller) oluşturmaya “polimerizasyon” denir.

Doğal polimerlerin endüstriye yönelik kullanımları çok eski tarihlere dayanmaktadır ve bu konuda doğal kauçuk- selüloz, nişasta en çok kullanılan doğal polimerlerdir. Tarihsel gelişim içinde doğal polimerler yerlerini “modifiye edilmiş doğal polimerlere (doğal polimere, fiziksel özelliklerini değiştiren katkı, dolgu maddesi ve benzeri ilave edilmesi)” yani “yarı sentetik polimerlere” bırakmışlardır. Bunun sebepleri; polimerik

hammaddelerin işlenmesindeki sorunlar ile ürünlerin fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin yetersiz olmasıdır (Anonim 2006).

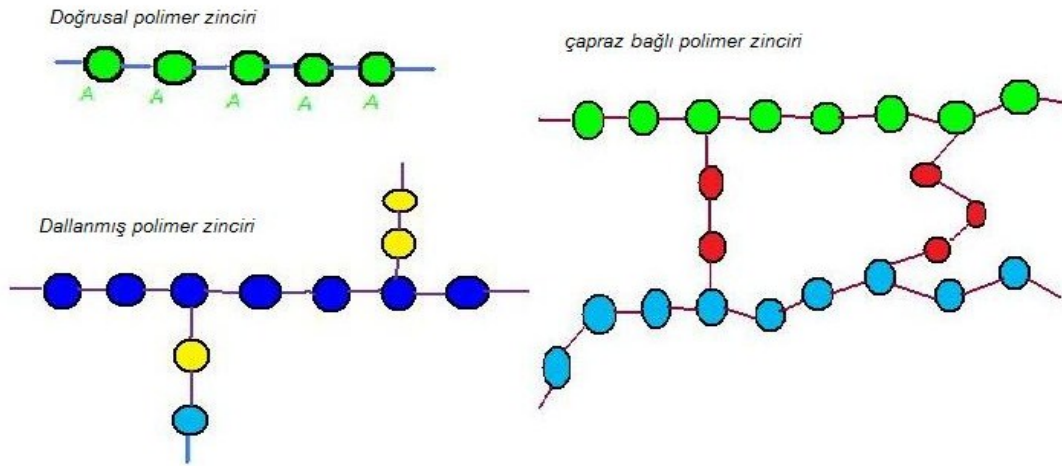
2.3.1 Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerlerin daha kolay incelenebilmesi için değişik türlerde sınıflandırmalar yapılmaktadır. Şekil 2.8’de Polimerlerin 6 ana başlık altında sınıflandırılması yapılmıştır.



Şekil 2.8 Polimerlerin sınıflandırılması

Monomerlerin birbirine bağlanma şekillerine göre polimer zincirleri doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı yapıda bulunabilmektedir. Şekil 2.9’da bağlanma şekillerine göre polimer yapıları görülmektedir. Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlere doğrusal polimer denir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek tekrar tekrar yeniden şekillendirilebilirler. Bazı polimerlerin zincirlerine, kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır. Dallanmış polimer adı verilen bu polimerlerin zincirleri polimerizasyon sırasında dallanmaya yol açan yan tepkimeler ya da ikincil tepkimeler sonucu oluşur. Ana zincirleri birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlı olan polimerlere ise çapraz bağlı polimer denilmektedir. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler. Şişme oranı çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir (Saçak 2008).



Şekil 2.9 Bağlanma şekillerine göre polimer zincirleri

Polimerler yapay olarak elde edilebildiği gibi selüloz örneğinde olduğu gibi doğal formlarda da bulunabilmektedir. Doğal kauçuk, ipek yün, pamuk, nişasta doğada var olan doğal polimer örneklerindendir. Monomerlerden bir takım yöntemlerle elde edilen polietilen (PE), Poliamit (PA), poli(vinil klorür) (PVC) gibi polimerler ise yapay polimerlerdendir. Doğal polimerlerin kullanım yerine göre özelliklerinin değiştirilmesiyle elde edilen polimerler ise yarı sentetik polimer grubunu oluşturmaktadır.

Polimerin ana zincirini oluşturan atomların türü açısından polimerler organik ve inorganik olarak sınıflandırılırlar. Ana zincirinde C atomu bulunduran (organik moleküllerden oluşan) poliester, polietilen, polipropilen (PP), poliamit, doğal kauçuk gibi polimerlere organik polimerler denilmektedir. Ana zincirinde C atomu yerine silisyum, fosfor, kükürt gibi atomları içeren polimerler ise inorganik polimerler olarak adlandırılmaktadır. İnorganik polimerler yapılarında organik kısımda içerebilirler. Barofan ve silikon bu polimer tipine örnek olarak verilebilir.

Polimerler yapılarına göre ikiye ayrılmaktadır. Aynı tip (tek tür) monomerden meydana gelen polimerler homopolimer olarak isimlendirilirken, birden fazla monomerden meydana gelen polimerler ise kopolimer olarak isimlendirilmektedir.

Polimerler ayrıca ısı davranışlarına göre termoset ve termoplastik olarak iki gruba ayrılırlar. Termoset malzemeler, termoplastik malzemelerin aksine ısıtıldıklarında yumuşamaz ve erimezler, belli bir sıcaklıktan sonra ise bozunmaya başlarlar. Termoplastikler ise oda sıcaklığında katı halde iken yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında yapılarında bozulma olmaksızın yumuşayan ve eriyen, tekrar soğuduklarında ise orijinal formlarına geri dönen polimerlerdir. Bu sebepten termoplastik polimerler sıcaklık ile şekil alabilirken, termosetler bu özelliğe sahip değildir. Termoset polimerler, yalnızca polimerleşme ve olgunlaşma sırasında şekillendirilebilir. Termoset malzemeler polimerizasyon ve olgunlaşma süreçlerini tamamladıktan sonra çapraz bağlı güçlü bir yapı oluştururlar, ısıya ve korozyona dayanımları termoplastik malzemelere göre daha yüksektir. Termoset plastiklere örnek olarak poliüretan, poliimid, polibütadien ve vulkanize kauçukları verebiliriz, termoplastik ürünlere örnek olarak ise polietilen, polipropilen ve polistireni verebiliriz. Elastomerlerin çoğu termoset plastiklerdir ancak termoplastik elastomerler (stiren-bütadien kopolimeri) de vardır (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Termoset> 2010).

Polimerler fiziksel durumlarına göre de sınıflandırılabilirler. Örneğin amorf, kristalin ve yarı kristalin polimerlerden söz edilebilir. Amorf polimerlerde polimer zincirleri gelişigüzel şekilde birbiri içine girmiş yün yumakları şeklindedir. Kristalin polimerik

yapılarda polimer zincirlerinin tamamı belli bir düzene girmiş veya kristallenmiştir. Yarı kristalin polimerlerde ise polimerik yapının bazı kısımları kristalin diğer kısımları amorf yapıdadır (Pişkin 1987).

2.3.2 Polimerlerin özellikleri

Polimerler genellikle şeffaf, renksizdirler ve çeşitli renklendiricilerle renkli hale getirilirler.

Polimerik malzemelerin diğer malzemelere göre avantajları çevresel etkilere (atmosferik korozyon, nem vs) ve birçok kimyasal maddeye dayanıklı olmalarıdır. Polimer zinciri üzerindeki aktif grupların kimyasal çevre ile etkileşmesi sonucu oluşan kimyasal reaksiyonlar sonucu zincir kesilmesi ve buna bağlı olarak molekül ağırlığında düşme gözlenir. Örneğin zincir üzerindeki ester ve amidler kolay hidroliz olup, kimyasal bozunmaya sebep olurlar. Kimyasal bozunmalar, polimerin mekanik özelliklerindeki değişimler ölçülerek izlenir.

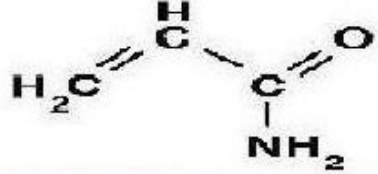
Genel olarak yüksek molekül ağırlığına sahip bütün polimerler elektriksel olarak yalıtkan özellik gösterirler. Bu özellik sebebiyle elektrik ve elektronik endüstrisinde kullanılırlar. Elektrik direncinde sıcaklık ve nem etkili bir faktördür ve bu direnç elektrik iletimine yardımcı olan katkı maddeleri ilavesi ile düşürülebilir. Polimerik malzemelerde statik elektrik yangın tehlikesine yol açtığından bu durum da iletkenliği düşürecek dolgu maddeleri ilavesi ile engellenebilir. Örneğin araba motorlarında kaplama amacı ile kullanılan silikon kauçuğuna yangın tehlikesini önlemek amacı ile karbon siyahı eklenir (Anonim 2006).

Plastikler ısı ve alev gibi dış etkilere karşı çok hassas malzemelerdir. Özellikle termoplastikler yüksek sıcaklıklarda kolaylıkla yumuşayarak kullanılmaz hale gelirler. Termosetler ise yapılarındaki çapraz bağ sayesinde daha sert ve termoplastiklere göre ısıya daha dayanıklıdır fakat yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Birçok plastiğin yanma derecesi çeşitli dolgu maddeleri (yanmadan koruyan madde) kullanılarak düşürülebilmektedir.

2.3.3. Akrilamit ve polimeri

Akrilamit ilk kez 1893 yılında Alman bilim adamı Charles Moureu tarafından, akrilil klorürün benzendeki doygun çözeltisine amonyak eklenmesi yoluyla sentezlenmiştir (Carpenter ve Davis 1957). 1930'lu yıllara kadar kullanımı sınırlı olan akrilamitin önemi, tekstil ve yapay kauçuk üretiminde akrilik liflerin kullanımının yaygınlaşmasıyla artmıştır. 1954 yılında American Cyanide firması tarafından ticari akrilamit üretimi ile endüstriyel tüketim artmış, akrilamitin polimerleşmesi ve sentezi üzerine yeni yöntemler geliştirilmiştir (Bayer 1949, Calvin 1952). Çizelge 2.1'de akrilamitin bazı fiziksel özellikleri görülmektedir.

Çizelge 2.1 Akrilamit'in yapısı ve bazı özellikleri

Kimyasal yapı	
Molekül kütlesi (g/mol)	71,8
Erime sıcaklığı (°C)	85
Kaynama sıcaklığı (°C)	125
Yoğunluğu (g/ml) (30 °C)	1,122
<u>Çözünürlüğü (g/100 ml, 30 °C)</u>	
Su	215
Metanol	155
Etanol	86
Aseton	63
Etil Asetat	12

Akrilamit banyo üretiminde, yapıştırıcılarda, kağıt ve tekstil sanayinde, atık su arıtma işlemlerinde, cevher işlemede ve çeşitli reaksiyonlarda çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadır (Hawley 1977). Ayrıca killere üzerine yapılan birçok çalışmada da çok geniş bir kullanım alanına sahiptir.

2.3.4 2-Hidroksi etil metakrilat (HEMA) ve polimeri

HEMA (2-hidroksietil metakrilat), suda çözünebilen bir monomerdur. Enzim ve biyolojik moleküllerin immobilizasyonunda etkili olabilen bu monomer çok düşük sıcaklıklarda (-20, +10 °C arasında) polimerize olmaktadır. Ayrıca HEMA'nın diğer monomerlerle kopolimerizasyonu sonucu şişme derecesi, mekanik güç, optik özellikler ve oksijen geçirgenliği gibi farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip hidrojel ürünler oluşmaktadır. PHEMA hidrojel hazırlanmasında kolayca modifiye olabilen ve enzim immobilizasyonunda matris olarak kullanılan bir polimerdir (Pérez vd. 2006). Polimerde hidroksietil gruplarının varlığı materyale hidrofilik karakter ve biyolojik uygunluk sağlamaktadır (Hoffman 2001).

2.4 Kompozitler

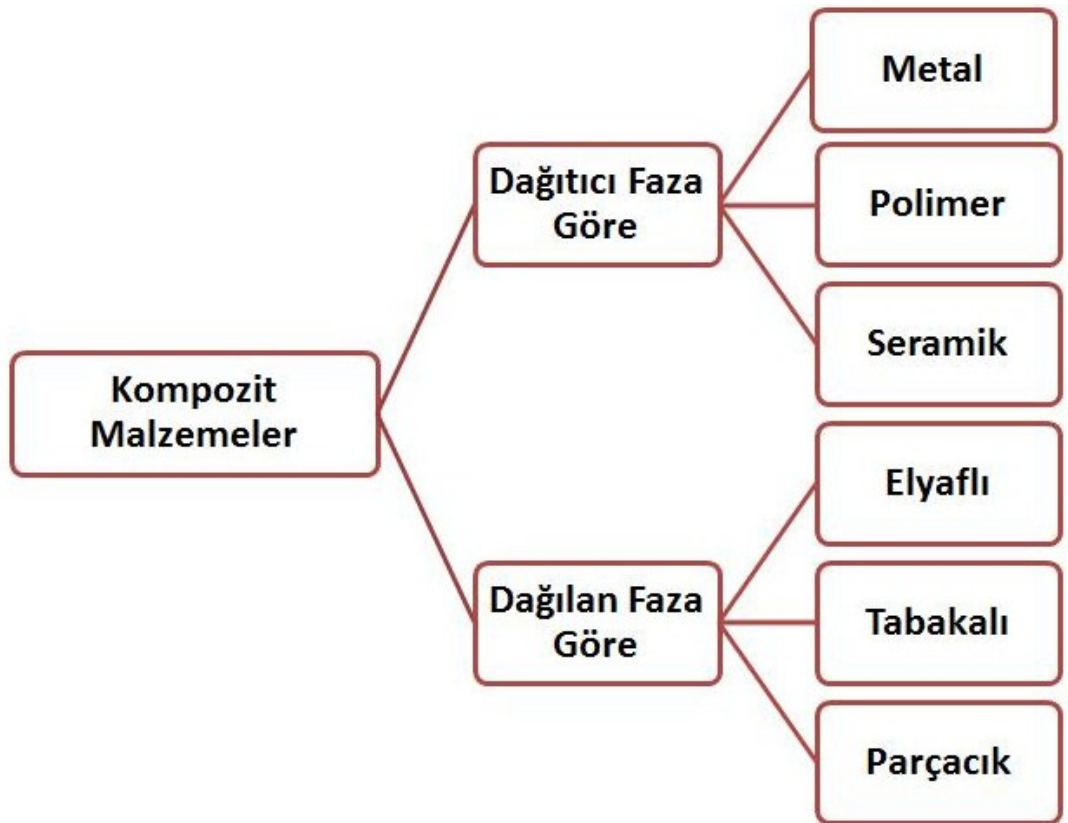
Kompozit malzemeler genel olarak, farklı özelliklere sahip iki maddenin iyi özelliklerini bir madde de toplamak ya da yeni özellikte malzemeler sentezlemek için bu maddelerin belirli oranlarda homojen veya heterojen karışımından oluşturulan malzemelerdir. Örneğin metal-metal, metal-ametal, metal-seramik, seramik-seramik türü kompozitler ileri teknoloji malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Kompozit malzemelerde yapıyı oluşturan bileşenler birbiri içinde çözünmezler, kimyasal olarak inert davranırlar. Ancak özellikle metalik sistemlerde düşük oranlarda bile olsa, bir miktar çözünme bileşenler arasında kompozit özelliklerini etkileyebilen ara yüzey reaksiyonları görülebilir. Kompozit malzemelerde çekirdek olarak kullanılan bir elyaf malzeme bulunmakta, bu malzemenin çevresinde hacimsel olarak çoğunluğu oluşturan bir matriks malzeme bulunmaktadır. Bu iki malzeme grubundan, elyaf malzeme kompozit malzemenin mukavemet ve yük taşıma özelliğini, matriks malzeme

ise plastik deformasyona geçişte oluşabilecek çatlak ilerlemelerini önleyici rol oynamakta ve kompozit malzemenin kopmasını geciktirmektedir. Matriks olarak kullanılan malzemenin bir amacı da elyaf malzemeleri yük altında bir arada tutabilmek ve yükü lifler arasında homojen olarak dağıtmaktır. Böylece elyaf malzemelerde plastik deformasyon gerçekleştiğinde ortaya çıkacak çatlak ilerlemesi olayının önüne geçilmiş olur (<http://www.obitet.gazi.edu.tr/obitet> 2011).

2.4.1 Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Yapılarında çok fazla malzeme kullanılabilen kompozit malzemeler, matris bileşimine ve güçlendiriciye göre ikiye ayrılır. Şekil 2.10'da kompozit malzemelerin sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 2.10 Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Elyaf takviyeli polimer kompozitler endüstride çok geniş kullanma alanına sahiptir. Pekiştirici olarak cam, karbon kevlar ve boron lifleri kullanılır. 1940'ların sonlarında geliştirilen CTP (Cam Takviyeli Polyester-CTP) günümüzde en çok kullanılan ve ilk modern polimer esaslı kompozit malzemedir.

Bir metalik fazın bazı takviye malzemeleri ile eritme, vakum emdirme, sıcak presleme ve difüzyon kaynağı gibi ileri teknikler uygulanarak metal matriksli kompozitler elde edilirler. Metal matriksli kompozitler daha çok uzay ve havacılık alanlarında, örneğin uzay teleskopu, platform taşıyıcı parçalar, uzay haberleşme cihazlarının reflektör ve destek parçaları vs. yerlerde kullanılır.

Metallerin ve metal alaşımların birçoğu, yüksek sıcaklıkta bazı özellikleri sağlamalarına rağmen kırılgan olmaktadır. Fakat metalik elyaflar ile takviye edilmiş metal matriksli kompozitler, her iki fazın uyumlu çalışması ile yüksek sıcaklıkta da yüksek mukavemet özelliklerini vermektedirler. Bu kompozitlerde metal matriks içine gömülen ikinci faz, sürekli lifler şeklinde olabildiği gibi gelişigüzel olarak dağıtılmış küçük parçacıklar halinde de olabilir (Tanır 1997).

Seramik kompozitlerde, yapısal ve fonksiyonel nitelikli yüksek teknoloji seramikleri kullanılmaktadır. Başlıcaları Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 , B_4C , CbN, TiC, TiB, TiN'dir. Bu bileşikler değişik yapılarda olup amaca göre bir ya da bir kaç birarada kullanılarak seramik matriksli kompozitler elde edilir. Sandviç zırhlar, çeşitli askeri amaçlı parçalar üretimi ile uzay araçları bu ürünlerin başlıca kullanım yerleridir (<http://www.teknolojikarastirmalar.com> 2011).

Elyafli kompozitler, elyafların matriks yapıda yer almasıyla meydana gelmiştir. Elyafların matriks içindeki yerleşimi kompozit yapının mukavemetini etkileyen önemli bir unsurdur. Uzun elyafların matriks içinde birbirlerine paralel şekilde yerleştirilmeleri ile elyaflar doğrultusunda yüksek mukavemet sağlanırken, elyaflara dik doğrultuda düşük mukavemet elde edilir. İki boyutlu yerleştirilmiş elyaf takviyelerle her iki yönde de eşit mukavemet sağlanırken, matriks yapısında homojen dağılmış kısa elyaflarla ise izotropik bir yapı oluşturmak mümkündür. Elyafların mukavemeti kompozit yapının

mukavemeti açısından çok önemlidir. Ayrıca, elyafların uzunluk/çap oranları arttıkça matriks tarafından elyaflara iletilen yük miktarı artmaktadır. Elyaf yapının hatasız olması da mukavemet açısından çok önemlidir. Kompozit yapının mukavemetinde önemli olan diğer bir unsur ise elyaf matriks arasındaki bağın yapısıdır. Matriks yapıda boşluklar söz konusu ise elyaflarla temas azalacaktır. Nem adsorpsiyonu da elyaf ile matriks arasındaki bağ bozan olumsuz bir özelliktir.

Parçacıklı kompozitlerde, bir matriks malzeme içinde başka bir malzemenin parçacıklar halinde bulunması ile elde edilirler. İzotropik yapılardır. Yapının mukavemeti parçacıkların sertliğine bağlıdır. En yaygın tip plastik matriks içinde yer alan metal parçacıklardır. Metal parçacıklar ısı ve elektrik iletkenliği sağlar. Metal matriks içinde seramik matriks içeren yapıların, sertlikleri ve yüksek sıcaklık dayanımları yüksektir. Bunlar kollar, kulplar, elektrik parçaları, muhafazalar vb. gibi küçük parçacıkların yapımında kullanılırlar (<http://www.teknolojikarastirmalar.com> 2011).

Tabakalı kompozit yapı ise en eski ve en yaygın kullanım alanına sahip olan tiptir. Farklı elyaf yönlenmelerine sahip tabakaların bileşimi ile çok yüksek mukavemet değerleri elde edilir. Metallere göre hafif ve aynı zamanda mukavemetli olmaları nedeniyle tercih edilen malzemelerdir. Pek çok tabakalı kompozit düşük maliyet, yüksek dayanım veya hafifliğini korurken, aşınma direnci, gelişmiş görünüm ve mükemmel ısı genleşme özelliklerini kapsamaktadır. Buna karşın korozyon ve aşınma direnci gibi önemli özelliklerin pek çoğu öncelikle kompoziti oluşturan elemanlardan birine bağlıdır.

2.5 Polimer/Kil Nanokompozitler

Nano boyutlardaki kil tabakalarının polimer dağıtıcı fazı içinde dağılmasıyla elde edilen malzemelere polimer-kil nanokompozitleri denir.

Son yıllarda polimer ve polimer kompozitlerin özelliklerinin geliştirilmesi çalışmalarında polimer-tabakalı silikat nanokompozit yapıların öneminin anlaşılması ile

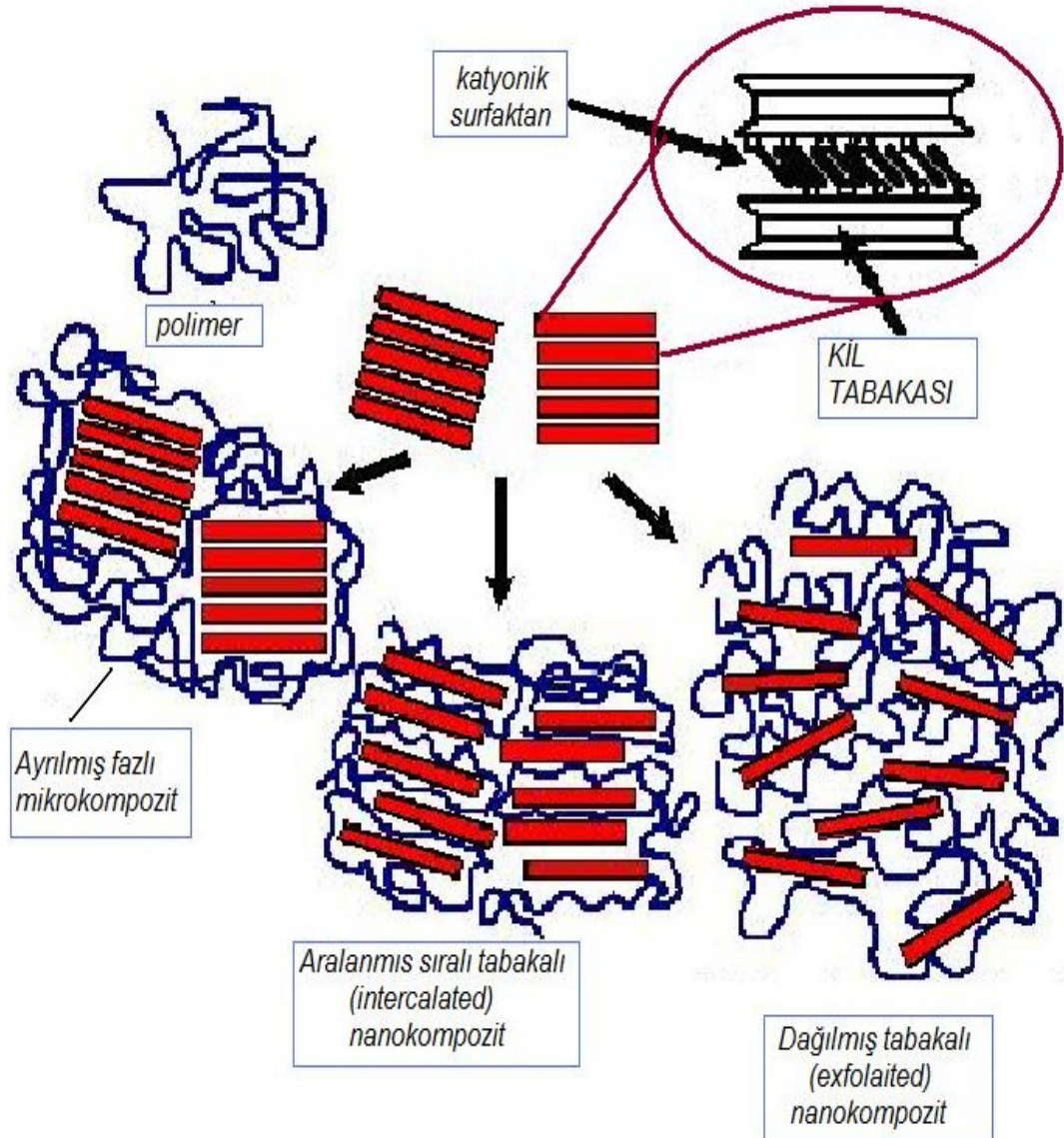
bu konuda yapılan sentez ve karakterizasyon araştırmaları gerek bilimsel (akademik) gerekse endüstriyel alanda büyük önem kazanmıştır. Amaç polimerin tabakalı yapıya girmesini sağlayarak nanokompozit oluşturmaadır. Tabakalı bir yapısı olan montmorillonit kili bu işlem için ideal bir anorganik malzemedir. Kil, polimerin birçok fiziksel ve yapısal özelliğini değiştirebilir. Güncel hayatın vazgeçilmez malzemelerinden olan polimerik malzemelerin mekanik, termal dayanımlarını arttırabilir, gaz geçirgenliğini ve su duyarlılığını azaltabilir, ateşe dayanıklılığını geliştirebilir. Kil katkısıyla gelişen özellikleri nedeni ile polimerin kullanım alanları artabileceği gibi yeni kullanım alanları da doğabilir. Bu konuda polimerlerin ve kilin endüstrideki yerlerini güçlendiren pek çok bilimsel araştırma mevcuttur (Ray vd. 2003, Utracki 2004, Mandalia ve Bergaya 2006, Harrane ve Belbachir 2007).

Smektit kil grubundan olan montmorillonit kili kristal yapısı ve sahip olduğu özellikler nedeni ile kil/polimer nanokompozit yapımında çok kullanılan bir kildir. Adsorpsiyon yeteneği, şişme özelliği ve yaklaşık 1 nm olan birim hücreler aralığı nedeni ile tercih edilir. Polimer kil ile etkileştirildiğinde polimer zincirler kilin bazal aralıklarına girerek yerleşebilir veya kil polimer içinde birim hücre bazında dağılabilir. Polimer içinde çok az miktarda nano ölçek boyutundaki kilin homojen bir şekilde dağılmasının sağlanması ile oluşturulan yapılar ile polimerin pek çok özelliği geliştirilebilmektedir (Canbaz ve Güngör 2009).

Polimer ve kilin fiziksel her karışımı nanokompozit oluşturmayabilir. Kil mineralleri ile polimerlerin etkileşimleri arttıka oluşan kompozitin özellikleri de gelişir. Kil minerallerini polimer matriksleri içinde dağıtılabilmek için öncelikle hidrofilik silikat yüzeyleri organofilik duruma getirmek gerekir. Bunun için iyon değişimi reaksiyonları yapılır. Alkilamonyum ya da alkilfosfonyum katyonları organokillerin yüzey enerjilerini düşürerek tabaka aralıklarını genişletirler. Alkilamonyum ya da alkilfosfonyum katyonları polimerlerle etkileşerek polimerizasyona neden olabilirler bu da gerginlik özelliğini geliştirir (İşçi ve Güngör 2007).

2.5.1 Polimer/kil nanokompozitlerin yapısı

Kil tabakalarının polimer içerisinde dağılımına bağlı olarak polimer/kil nanokompozitlerinde gözlenen dört farklı yapı bulunmaktadır. Bunlar, mikrokompozit yapı, interkelat yapı, eksfoliye yapı ve karışık nanokompozit yapılarıdır. Bu yapıların şematik gösterimi şekil 2.11’de görülmektedir.

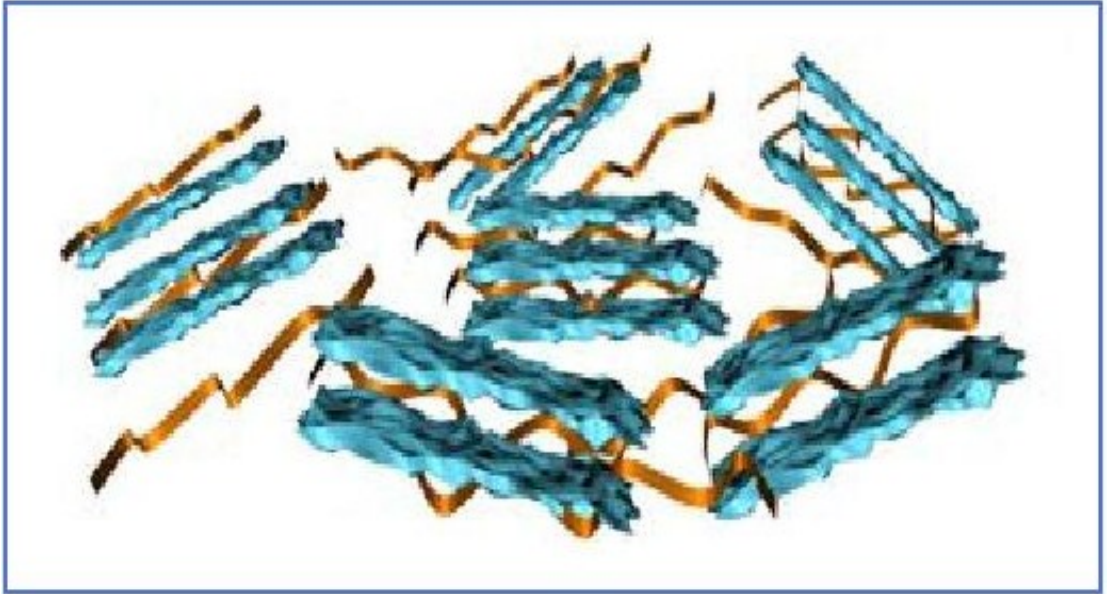


Şekil 2.11 Kompozit türleri (Köksal 2007)

2.5.1.1 Aralanmış tabakalı (interkelat) yapı

Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki uzaklığı bir miktar genişlettiği, fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı nanokompozitlerde gözlenen morfolojik yapıdır (Tekin 2007).

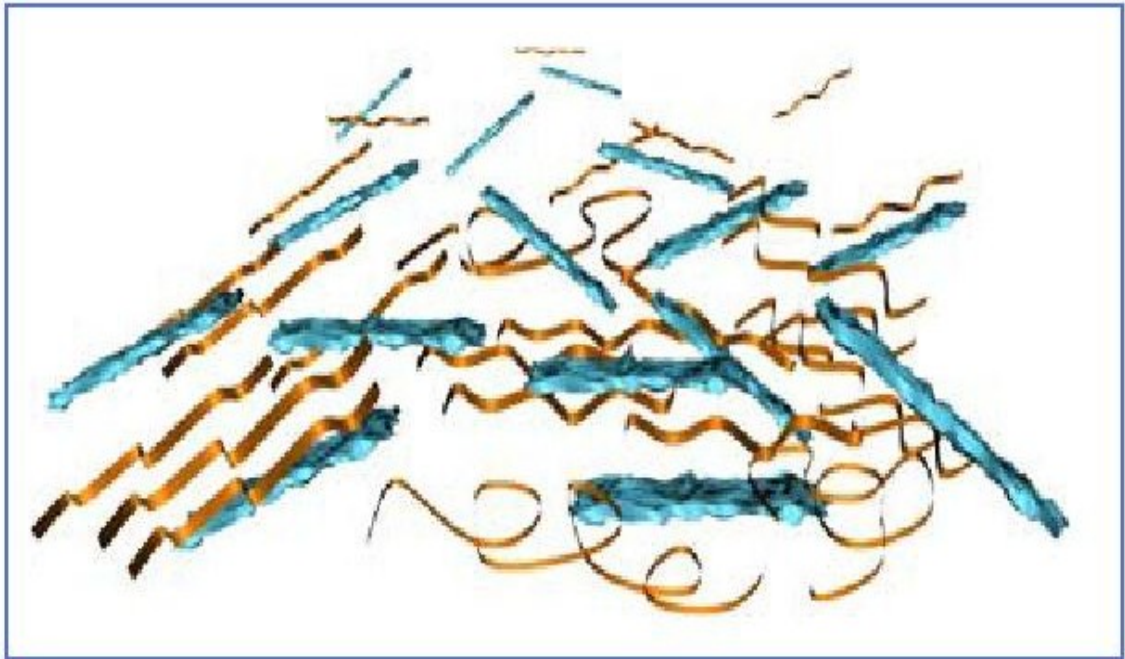
Aralanmış tabaka yapılı materyalleri hazırlamak için başlıca iki yöntemden yararlanılır. Bunlar; direkt interkalasyon ve önceden interkalasyona tabii tutulmuş kil yüzeyleri üzerinde monomerlerin eş-anlı polimerizasyonudur (Shonaike vd. 2003). İlk yöntemin uygulanması doğrudan aralanmış tabakalı yapı oluşturacak olan monomer sayısına bağlı olduğundan daha sınırlıdır. İkinci yöntem ise daha yaygındır, fakat son polimerin yüksek molekül kütlesinin kontrolünün kaybedilmesi sonucunu doğurur. Çözelti içinde çözülmüş polimer-kil süspansiyonlarından, iyi düzenlenmiş aralanmış yapı topluluğu oluşturan polimerler; poli(vinil alkol) (PVA), poli(etilen oksit) (PEO), polipirol (PPy), poli(vinil pirilidon) (PVP), poli(akrilik asit) (PAA), polikaprolaktan, poli(etilen teraftalat) (PET) ve polistiren (PS) dir.



Şekil 2.12 Polimer/kil nanokompozitlerin interkelat yapısı (Ray vd. 2003)

2.5.1.2 Dağılmış (eksfoliye) yapı

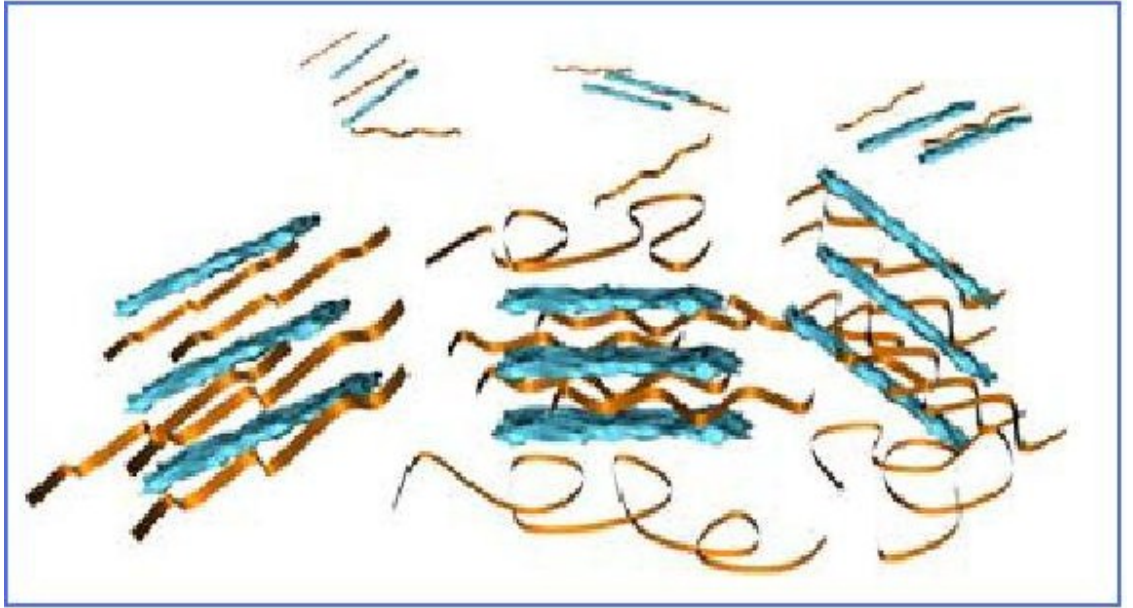
Dağılmış (eksfoliye) nanokompozit yapı, polimer/kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içinde, düzenli yığılma yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdikleri durumdur. Polimerleri takviye eden minerallerin polimer yapı içinde dağılımı uzun yıllardır araştırılmaktadır (Gu vd. 2004). Aktif olmayan ve dışarıdan konulan dolguların maliyet azaltma gibi basit işlevleri vardır. Bunların kimyasal yapıları; partikül boyutu, şekli, morfolojisi, dağılımı ve en önemlisi de maliyeti gibi değişkenlerden daha az önemlidir. Aktif dolgular, malzemeleri güçlendirir ve polimerle dolgu arasında uyum gerektirir ve bunu gerçekleştirmek için yüzey modifikasyonuna tabii tutulurlar. Kaolin, mika ve talk gibi killeri, tabakalı yapıya sahip önemli konvansiyonel dolgulardır. Bunun aksine, nanokompozitlerin hazırlanmasında polimer yapı içinde kil tabakalarının, taktit ve interkalasyon ürünleri gibi büyük yığılımlar (agregat) olmaksızın, tamamen dağılması ya da eksfoliasyonu amaçlanmaktadır (Shonaike ve Advani 2003).



Şekil 2.13 Polimer/kil nanokompozitlerin eksfoliye yapısı (Ray vd. 2003)

2.5.1.3 Karışık yapı

Kil tabakalarının bir bölümü polimer içinde tamamen dağılmış halde iken (eksfoliye) bir kısmı da polimer zincirlerinin tabaka aralarına difüzyonu ile genişlemiş fakat düzenli yapısını korumaktadır. Özellikle eriyik prosesleri ile hazırlanan poliolefin/kil nanokompozitlerinde en çok gözlenen morfolojik yapı tipidir (Tekin 2007).



Şekil 2.14 Polimer/kil nanokompozitleri karışık yapısı

2.5.1.4 Mikro-kompozit yapı

Mikro-kompozit yapı, kil tabakalarının polimer yapı içinde dağılımının en düşük olduğu ve kil partikülleri ile polimer arasında faz ayrışmalarının bulunduğu kompozit yapıyı tanımlamaktadır. Kil tabakalarının genişlemediği ya da dağılmadığı polimer/kil makro kompozitlerinde polimer/kil ara yüzey etkileşimleri de nispeten düşük olduğu için, malzemelerin fiziksel özelliklerinde kayda değer iyileşmeler sağlanamamaktadır. Hatta bazı durumlarda, makro-kompozitin özellikleri polimere göre kısmen daha da kötüleşebilmektedir (Tekin 2007).

2.5.2 Polimer/Kil nanokompozitlerin üretimi

Polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanmasında üç temel yöntem kullanılır. Bunlar: Yerinde (İn-situ) polimerizasyon yöntemi, çözeltide harmanlama yöntemi ve eriyik harmanlama yöntemleridir.

Yerinde polimerizasyon yöntemi, polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan ilk yöntemdir (Jin vd. 2002, Sun ve Garces 2002). Bu yöntemde, öncelikle monomer veya monomerlerin uygun ortamda ve şartlarda (çözelti fazı vs.) kil tabakaları arasına difüzyonu sağlanır. Daha sonra kil tabakaları arasındaki monomer veya monomerlerin uygun reaksiyon şartları (sıcaklık, radyasyon vs.) ve/veya kimyasallar (başlatıcı sistemleri vs.) etkisiyle polimerizasyonu gerçekleştirilir. Böylece elde edilen polimerin, zincir büyüme reaksiyonları sırasında kil tabakalarını zorlayarak açması sağlanarak kil tabakalarının polimer matriksi içinde dağıtılması mümkün olmaktadır. Bu yöntem genellikle, poli(metil metakrilat) (PMMA), polistiren (PS), poliakrilatlar gibi radikal katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin nanokompozitlerinde kullanıldığı gibi, kondenzasyon reaksiyonları ile elde edilen poliestерlerin ve halka açılması polimerizasyonu ile elde edilen poliamitlerin nanokompozitlerinin üretiminde de kullanılmaktadır. Toyota araştırma grubunun hazırladığı ilk Naylon 6-kil nanokompoziti de, “kil tabakaları arasına monomer (ϵ -kaprolaktam) difüzyonu ve eş-anlı polimerizasyon” yöntemine göre hazırlanmıştır.

Eş-anlı polimerizasyonda en önemli nokta, dolgu maddesinin monomer içerisinde uygun şekilde dağılmasıdır. Bu da genelde partikül yüzeyinin modifikasyonunu gerektirir, çünkü dağılım sıvı ortamda, viskoz eriyikte olduğundan daha kolay olmasına rağmen, çökelme süreci daha hızlıdır (Ajayan vd. 2003).

Çözeltide harmanlama ile polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanması yöntemi; polimer veya polimer çözeltisi içinde kil ya da organokilin karıştırılması, takiben çözücünün uzaklaştırılarak polimer/kil nanokompozitinin eldesi yöntemidir. Polimer çözeltisinin konsantrasyonu, viskozitesi, karıştırma şartları, kil ya da organokilin çözücüye karşı davranışı gibi parametreler kilin dispersiyonu ve elde edilen

nanokompozitin fiziksel özellikleri üzerinde etkilidir. Polimerlerin çözelti ortamında organokil ile karıştırılmaları kil tabakaları arasında polimer zincirlerinin difüzyonu ve kil tabakalarının polimer içinde dağılımı için termodinamik açıdan en uygun proses olmasına karşın, ticari polimer şekillendirme yöntemlerine göre oldukça zor ve fazla miktarda organik çözücü kullanımı gerektirdiğinden ekonomik olmaması nedeniyle fazla tercih edilmemektedir (Varghese ve Karger-Kocsis 2003).

Polimerlerden doğrudan olarak aralanmış yapılar etme yollarından bir diğeri ise, eriyik harmanlama metodudur. Bu yöntemde organo-killer, ekstrüzyon yolu ile polimerle birlikte ısıtılır (Shonaike ve Advani 2003). Eriyikte harmanlama yöntemi, endüstriyel polimer işleme yöntemlerine uygunluğu açısından polimer/kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında en fazla tercih edilen yöntemdir.

2.5.3 Polimer/Kil nanokompozitlerin karakterizasyonu

Polimer-kil nanokompozitlerin çeşitli amaçlarla kullanımları, özelliklerinin bilinmesini gerektirir; bu nedenle de çeşitli yöntemlerle karakterize edilirler. Bu yöntemlerin en önemlileri X-ışınları difraksiyonu (XRD), Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel termal analiz (DTA), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ve nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopisidir.

XRD yöntemi kil minerallerinin türünün, saflığının ve polimer/kil nanokompozitlerin yapısının belirlenmesinde kullanılan en önemli yöntemlerden biridir. Genellikle bakırın ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) ya da kobaltın ($\lambda= 1,7903 \text{ \AA}$) kullanıldığı bir X ışını jeneratöründen gönderilen ışınların kristal yüzeyine çarpması ve belli bir açı ile saçılması sonucu oluşan difraksiyon açısı ve şiddeti dedekte edilerek X-ışınları desenleri belirlenir. Difraksiyon açısından yararlanılarak Bragg denklemi ($2d\sin\theta = n\lambda$) yardımıyla tabakalar arası uzaklık bulunur. Piklerin yeri; kil mineralinin birim hücresindeki atomların düzenlenmesi, şiddeti ise kristalitesi hakkında bilgi verir (Brindley ve Brown 1980).

XRD desenlerinden kil tabakalarının polimer içerisinde nasıl dağıldığına ilişkin bilgi edinilebilir. Mikrokompozit yapısındaki nanokompozitin ve kullanılan kilin XRD'den elde edilen d uzaklığı değişmezken, interkelatlaşmada uzaklığın arttığı, eksfoliye nanokompozit türünde ise kil tabakaları polimer matriksi içinde tamamen dağıldığı için bu uzaklığın belirlenemediği gözlenmiştir. Ancak XRD tek başına nanokompozitin türünü belirlemekte yetersiz kalmaktadır (Ray ve Okamoto 2003). Bu yüzden XRD analiziyle birlikte TEM analizi de yapılmaktadır.

Taramalı elektron mikroskobu ve geçirmeli elektron mikroskobu, kil tabakalarının polimer dağıtıcı fazı içinde nasıl dağıldığı hakkında bilgi verebilir. TEM yönteminde elektronların elastik ve elastik olmayan saçılmaları kullanılarak görüntü oluşturulmaktadır; elektronlar örnekten geçtiği için görüntünün derinliği yoktur ve örneğin yüzey özellikleri incelenemez. TEM'den elde edilen görüntü kalitesi hazırlama koşullarına bağlıdır (Dann 2002). TEM, iç yapı hakkında kalitatif bilgi ve belli bir alanda morfoloji ve kusurlu yapı hakkında kesin bilgi verebilir. Ancak elde edilen SEM ve TEM fotoğrafları matriksin sadece küçük bir bölgesinden oluşan yapı hakkında bilgi vermekte ve tek başına nanokompozitin türünü açıklamada yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden XRD desenleri ve SEM/TEM görüntüleri birlikte incelenerek daha doğru sonuçlar elde edilebilmektedir (Morgan ve Gilman 2003).

Diferansiyel termal analiz, termogravimetrik analiz ve diferansiyel kalorimetrik analiz yöntemleri polimer/kil nanokompozitlerin termal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle polimerin, kilin ve polimer-kil nanokompozitlerin ısı artışı karşısında göstermiş oldukları kütle ve enerji değişimleri, erime, bileşimsel bozunma, su kaybı, oksidasyon, faz geçiş sıcaklıkları gibi özellikler karşılaştırılarak kilin polimere sağladığı termal kararlılığın sayısal değerleri elde edilir.

Flourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), polimer/kil nanokompozitlerin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapıdaki değişiklikleri incelemek için kullanılan basit bir tekniktir. Özellikle nanokompozitin içerdiği polimer hakkında (yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri gibi) bilgi vermektedir. Bu yöntem tek

başına çok aydınlatıcı olmamaktadır ve diğer karakterizasyon yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmaktadır.

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), polimer matriksinde kilin dağılımının incelenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Kimyasal işlemlerle kil tabakaları AFM’de görüntülenebilir hale getirilir (Zilg vd. 1999).

Polimer/kil nanokompozitlerin karakterizasyonun da kullanılan bir başka yöntem de katı hal nükleer magnetik rezonans (NMR)’dır. NMR ile nanokompozitin morfolojisi, yüzey kimyası ve az da olsa eksfoliye polimer/kil nanokompozitinin içeriği hakkında önemli bilgiler elde edilmektedir (Pavlidou ve Papaspyrides 2008).

2.5.4 Polimer/kil nanokompozitlerin özellikleri

Bir polimer ve tabakalı silikat (modifiye edilmiş olsun ya da olmasın) içeren nanokompozitler, düşük oranda (kütlece % 5) tabakalı silikat içeren saf polimerlerle kıyaslandığında büyük ölçüde geliştirilmiş mekanik ve malzeme özellikleri göstermektedir. Gelişmeler daha yüksek modül, yükseltilmiş dayanım ve ısı rezistansı, düşürülmüş gaz geçirgenliği ile alevlenebilirliği ve biyobozunabilir polimerlerin biyobozunmasını içermektedir. Nanokompozitlerdeki bu geliştirilmiş özelliklerin asıl nedeni, uygun dolgulu güçlendirilmiş sistemlerle kıyaslandığında, matriks ve tabakalı silikat arasındaki daha güçlü ara yüzey etkileşimdir (Ünal 2004).

Polimerlerin gaz geçirgenliği kritik noktadır. Özellikle yiyecek paketlenme endüstrisinde oksijenin raf ömrünü kısaltan etkisi ve CO₂ içeren içeriklerin gaz içeriğinin azalması gibi birçok sorunun çözülmesi gerekmektedir. Kil tabakalarının yüksek en-boy oranına sahip olması polimerlerde killerin bariyer özellik göstermelerini sağlamaktadır. Killerin kompozitin bariyer özelliklerini geliştirirken matriksin içerisinde karmaşık bir yol oluşturduğu düşünülmektedir (Nielsen 1967). Polipropilen-kil nanokompozitinde % 5 lik bir kil katkısının bile oksijen geçirgenliğini % 62 azalttığı deneylerle kanıtlanmıştır (Chaiko ve Leyva 2005). Aynı şekilde polimere kil katkısı ile sıvı geçirgenliğinin de

araştırıldığı çalışmalarda gaz geçirgenliği gibi sıvı geçirgenliğinin de azaldığı görülmüştür.

Genellikle polimer matrisin kil ile etkileşimi, nanokompozitin süper bir yalıtkan ve kütle transfer bariyeri gibi davranarak termal kararlılık sağladığı bulunmuştur. Kil katkısı, termal kararlılığı artırarak bozunma sıcaklığının artmasını sağlamaktadır (Pavlidou ve Papaspyrides 2008).

2.6. Polimer/Bentonit Nanokompozitleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Yapılan literatür araştırmaları sonucu, polimer-kil nanokompozit malzemelerin üretimi ile ilgili çalışmaların 1990'ların başında başladığı görülmektedir. Bu konuda yapılan ilk çalışma, Japonya'da bulunan Toyota merkez araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirilmiş, çok düşük miktarlarda nano dolgular ilave edilerek naylon-6 nanokompozitlerin termal ve mekanik özellikleri geliştirilmiştir (Usuki vd. 1993).

Huang ve Brittain 2001 yılında, PMMA-tabakalı silikat nanokompozitleri yerinde süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Süspansiyon polimerizasyonu için silikat tabakaları suda tek tek dağılmıştır ve bu tabakaların yüzeyinde monomer damlalarının adsorbe oldukları tahmin edilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu için nanokompozitler, polimer emülsiyonu içine tabakalı silikatın sulu dispersiyonu ilave edilerek elde edilmiştir. Nanokompozit yapıların karakterizasyonu WAXD ve AFM cihazları kullanılarak yapılmıştır. WAXD analizi hem interkale hem de eksfoliyasyon yapıların oluştuğunu göstermiştir. Bu yöntemlerle hazırlanan nanokompozitler saf PMMA kıyaslandığında 15 °C kadar daha yüksek cam geçiş sıcaklığına ve 60 °C kadar daha yüksek termal bozunma sıcaklığına sahip oldukları belirtilmiştir.

Zeng ve arkadaşları tarafından 2002 yılında yapılan çalışmada, polistiren-montmorillonit ve polianilin-montmorillonit nanokompozitleri yerinde interkalasyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Çalışmada stiren monomerinin organik olarak modifiye edilmiş tabakalı bir kil olan MMT'in tabakalar arası boşluğuna girmesi sağlanmış ve serbest radikal başlatıcı olan 2,2-azobis(izobutironitrile) ile tabakalar

arasında polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, anilin monomeri amonyum peroksidisulfat başlatıcısı kullanılarak sodyum ve bakır-MMT ile polimerleştirilmiştir. XRD sonuçlarından MMT tabakalarının polistiren matriks içinde tamamıyla dağıldığını ve eksfoliye bir yapının oluştuğunu görülmüştür. FTIR spektrumuyla da her iki polimer-MMT nanokompozitlerin oluşumunu ve interkelatlaşmayı doğrulamışlardır.

Meneghetti ve Qutubuddin 2003 yılında, metil metakrilat, kütlece % 10 luk MMT kili ve yüzey aktif madde (C18DMB) kullanarak emülsiyon polimerizasyonu ile nanokompozitlerin sentezini incelemişlerdir. Kil içermeyen örneğin çapı yaklaşık olarak 350 nm iken seyreltilmiş polimer emülsiyonunun partikül boyutu yaklaşık 550 nm olarak ölçülmüştür. Damlacık boyutunda ki artış, emülsiyon damlacıkları içinde kil varlığını göstermiştir. XRD de nanokompozitler için hiçbir pik gözlenmemiştir. TEM sonuçları, C18DMB ve MMT varlığında MMA'nın emülsiyon polimerizasyonunun kısmen eksfoliye nanokompozitler oluşturduğunu göstermiştir. DSC sonuçları, nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığının 18 °C kadar arttığını göstermiştir. Ayrıca dinamik mekanik analizi ile elde edilen benzer Tg artışları (PMMA üzerinde kısmen eksfoliye olmuş nanokompozitler için) doğrulanmıştır. TGA analizi ile bozunma sıcaklığında 37 °C lik bir artış ve % 20 lik kütle kaybı gözlenmiştir. Çalışmada ayrıca % 10 C18DMB-MMT içeren bir PMMA nanokompozit yerinde polimerizasyon ile sentezlenmiştir. Bu nanokompozitin interkelatlaşmış bir yapıya sahip olduğu ve emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile elde edilen nanokompozitinden 10 °C daha düşük bir Tg değerine sahip olduğu görülmüştür. Kısmen eksfoliye olmuş emülsiyon yöntemi ile elde edilen nanokompozitin depo modülünün saf polimerden daha üstün olduğunu iddea etmektedirler.

Yeh ve arkadaşları ise 2003 yılında, suda çözünen poliakrilamit (PAAm) ve tabakalı montmorillonit kili içeren nanokompozit malzemelerin hazırlanması konusunda çalışmışlardır. Bu çalışmada, akrilamit monomeri hem kil tabaka modifikasyon ajanı olarak hem de reaktif monomer olarak kullanılmıştır. MMT kil tabakaları arasında difüzlenmiş AAm'in eş-anlı UV fotopolimerizasyonu ile kil tabakalarının poliakrilamit yapı içerisinde etkin bir şekilde dağıtılması sağlanmıştır. Nanokompozit bileşiminin, malzemelerin termal kararlılığına ve optik geçirgenliğine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca,

PAAm ve poliakrilamit-kil nanokompozit malzemelerin gaz-bariyer özellikleri çalışılmıştır. Nanokompozitlerin termal bozunma sıcaklığının ve camsı geçiş sıcaklığı aralığının PAAm'e göre daha yüksek değerlere doğru kaydığı ve aralanmış tabakalı yapının saf polimerin termal kararlılığını artırdığı görülmüştür.

Çelik ve Önal tarafından 2004 yılında yapılan diğer bir çalışmada, poli(glisidil metakrilat)/Na-montmorillonit nanokompozitler serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Glisidil metakrilat derişimi değiştirilerek çok sayıda polimer-kil nanokompozitler sentezlenmiş ve oluşan nanokompozitler XRD, FTIR, SEM ve TGA ile karakterize edilmiştir. Analiz sonuçlarından, kompozitlerin özelliklerinin önemli ölçüde geliştiğı belirtilmiştir. TGA sonuçları, nanokompozitlerin bozunma sıcaklığının saf polimerden daha yüksek olduğunu ve termal bozunma hızının azaldığını ortaya çıkarmıştır. SEM görüntülerinden ise kil tabakalarının polimer matriksinde homojen olarak dağıldığı ve interkelat yapıda nanokompozitlerin oluştuğı gözlenmiştir. Ayrıca nanokompozitlerin adsorpsiyon, nem tutuculuk ve su kapsamı özellikleri de incelenmiştir.

Rehab ve Salahuddin 2005 yılında, poliüretan (PU) nanokompozitlerin eş-anlı polimerizasyon yöntemiyle sentezini çalışmışlardır. Bu çalışmada kullanılan organo kil, iyon değiştirme prosesi yardımıyla dietanolamin veya trietanolaminin MMT kil tabakaları içerisine interkalasyonu yöntemiyle hazırlanmıştır. Poliüretan organo-kil hibritleri, çeşitli diollerin organo killerin tabakaları arasına difüzyonu ve ardından diizosiyanatla reaksiyonu ile elde edilmiştir. Dağılmış yapıli nanokompozitlerinin varlığını SEM ve XRD sonuçlarını ile kanıtlanmıştır. XRD sonuçlarına göre, MMT'in karakteristik piki olan d_{001} pikinin daha küçük 2θ değerlerine kaydığı, bunun da MMT tabakalarının polimer yapı içinde homojen şekilde dağıldığının göstergesi olduğu belirtilmiştir. TGA sonuçlarına göre nanokompozitlerin, kil içermeyen saf poliüretana göre daha yüksek bozunma sıcaklığına sahip olduğu gözlenmiştir.

Önal ve Çelik tarafından 2006 yılında yapılan bir çalışmada polimetakrilamit/Na-montmorillonit nanokompozitleri hazırlanmış ve elde edilen nanokompozitlerin bazı özelliklerini incelenmiştir. Nanokompozitler, montmorillonit ve metakrilamit'in benzoil

peroksit başlatıcısı yardımıyla serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Nanokompozitler FTIR, XRD, SEM ve TGA ile karakterize edilmiştir. Yeni nanokompozit malzemelerin interkelatlaşmış yapıları XRD ve TGA ile belirlenmiştir. Nanokompozitlerin termal bozunma sıcaklıklarının saf PMAA dan daha yüksek olduğu ve termal bozunma hızının azaldığı görülmüştür. Nanokompozitlerin yüzey morfolojisi SEM kullanılarak çalışılmıştır ve partikül boyut dağılımı belirlenmiştir. Ayrıca nanokompozitlerin su kapsamları incelenmiştir ve saf montmorillonit ile kıyaslandığında nanokompozitlerin su kapsamları azalmıştır.

Çelik ve Önal 2007 yılında, interkelatlaşmış polianilin/Na-montmorillonit nanokompozitlerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve elektriksel özellikleri üzerine çalışmışlardır. Polianilin ve Na-montmorillonit içeren bu maddeler yükseltgeyici madde olarak benzoil peroksitin kullanıldığı oksidatif polimerizasyon ile hazırlanmıştır. Hazırlanan nanokompozitler; FTIR, XRD, SEM ve TGA gibi bir seri karakterizasyon yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. XRD ve SEM görüntülerinden, polianilinin kil tabakaları arasına girdiği ve tabakalar arası uzaklığın 0,53 nm kadar olduğu belirtilmiştir. TGA ve DTA sonuçlarından nanokompozitlerin termal kararlılığının saf polimere göre Na-montmorillonit varlığında geliştiğini görülmüştür. Ayrıca nanokompozitlerin elektriksel iletkenliğinin $1,0 \times 10^{-7} - 5,8 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ arasında değiştiği belirtilmiştir.

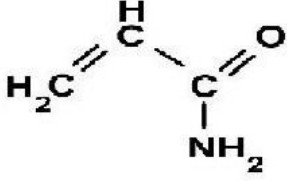
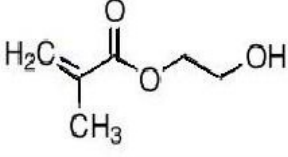
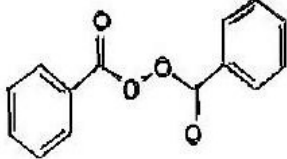
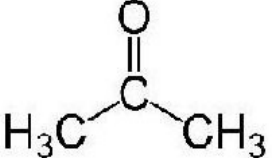
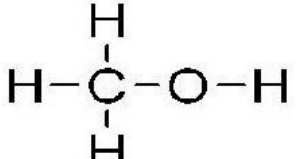
Akat ve arkadaşları 2008 yılında montmorillonit kil tabakalarında interkelat zincir transfer ajanı kullanarak serbest radikal polimerizasyonu ile PMMA ve PS nanokompozitlerin sentezini çalışmışlardır. Bu çalışmada, MMT kilinin hem uygun interkelatlaştırıcı hem de zincir transfer ajanı olarak görev alan dietil oktil amonyum etil merkaptan bromür ile iyon değişimi sağlanmıştır. Modifiye edilen bu kil daha sonra serbest radikal polimerizasyonunu gerçekleştirmek için farklı derişimlerde metil metakrilat veya stiren de dağıtılmıştır. Zincir transfer ajanının interkelatlaştırma yeteneği ve eksfoliye nanokompozit yapıları hem XRD hem de TEM ile kanıtlanmıştır. Çalışmada ayrıca elde edilen nanokompozitlerin termal özelliklerini ve morfolojisi de incelenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyselerde kullanılan Na-montmorillonit, Tokat'ın Reşadiye bölgesinden alınmıştır. Başlatıcı olarak benzoil peroksit (Bz_2O_2) ve monomer olarak da akrilamid ve 2-hidroksi etil metakrilat kullanılmıştır. Deneysel kısımda kullanılan kimyasal maddeler ve temin edildikleri firmalar çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler ve temin edildiği firmalar

Kimyasal Madde	Formülü ve Yapısı	Molekül Kütlesi (g/mol)	Temin Edilen Üretici Firma
Akrilamid (% 97)		71,8	Aldrich
2-Hidroksi etil metakrilat (HEMA) (% 97)		130,14	Aldrich
Benzoil peroksit		242	Merck
Aseton		58,08	Merck
Metanol		32,04	Merck

3.2 Deneysel Çalışmalar

3.2.1 Bentonitin saflaştırılması

Bu çalışmada Tokat'ın Reşadiye bölgesinden temin edilen doğal sodyum bentonit kademeli olarak saflaştırma işlemlerinden geçirilmiştir. Bu işlemlerde öncelikle doğal sodyum bentonitten 150 g alınıp üzerine 7500 ml saf su ilave edilerek süspansiyon haline gelinceye kadar oda sıcaklığında yaklaşık 8 saat karıştırılmıştır. Daha sonra çökelme oluncaya kadar bekletilen süspansiyon her seferinde üste kalan kısım ayrılacak şekilde (dekantasyon) 4-5 kez süzme işleminden geçirilmiştir. Kalan kısım oda sıcaklığında kurutulmuş ve deneylerde kullanılmak üzere yüksek saflıkta, özgül yüzey alanı (S_{BET}) 51,236 m²/g, katyon değiştirme kapasitesi (KDK) 108 meq/100 g ve tabaka kalınlığı 1,193 nm olan sodyum montmorillonit (Şekil 3.1.b) elde edilmiştir.



Şekil 3.1 Dekantasyon sonucu: a. çöken safsızlıklar, b. elde edilen saf Na-MMT

3.2.2 Benzoil peroksit' in saflaştırılması

Başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksitten (Bz_2O_2) (Merck) yaklaşık 25 g alınmış ve 100 ml kloroformda çözülmüştür. Daha sonra bu çözelti süzöldükten sonra üzerine metanol ilave edilerek soğukta benzoil peroksit kristalleri oluşumu sağlanmıştır. Aynı işlem birkaç kez tekrarlanarak yüksek saflıkta benzoil peroksit kristalleri elde edilmiştir.

3.2.3 Poliakrilamit (PAAm)/Na-MMT nanokompozitlerin yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentezi

PAAm/Na-MMT nanokompozitleri yerinde polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir (Şekil 3.2). Bu amaçla polimerizasyon tüpü içerisine $1,00 \pm 0,01$ g saf Na-MMT ve 23 ml saf su ilave edilerek oda sıcaklığında 48 saat bekletilmiştir. Elde edilen süspansiyon üzerine farklı miktarlarda akrilamit monomeri ve başlatıcı olarak da 1 mL asetonda çözünmüş 0,0218 g Bz_2O_2 ilave edilip karıştırılmıştır. Karışım, geri soğutucu altında sıcaklığı polimerizasyon sıcaklığına ($85\text{ }^{\circ}\text{C}$) ayarlanmış su banyosunda 3 saat tutularak sentez gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sonunda tüp banyodan alınmıştır ve santrifüjle ürün ayrılmıştır. $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde kurutularak PAAm/Na-MMT nanokompozitleri sentezlenmiştir. Örnekler aynı yöntemle farklı AAm miktarları kullanılarak elde edilmiştir. Çizelge 3.2 nanokompozitlerin karıştırılma oranlarını ve polimerizasyon koşullarını göstermektedir.

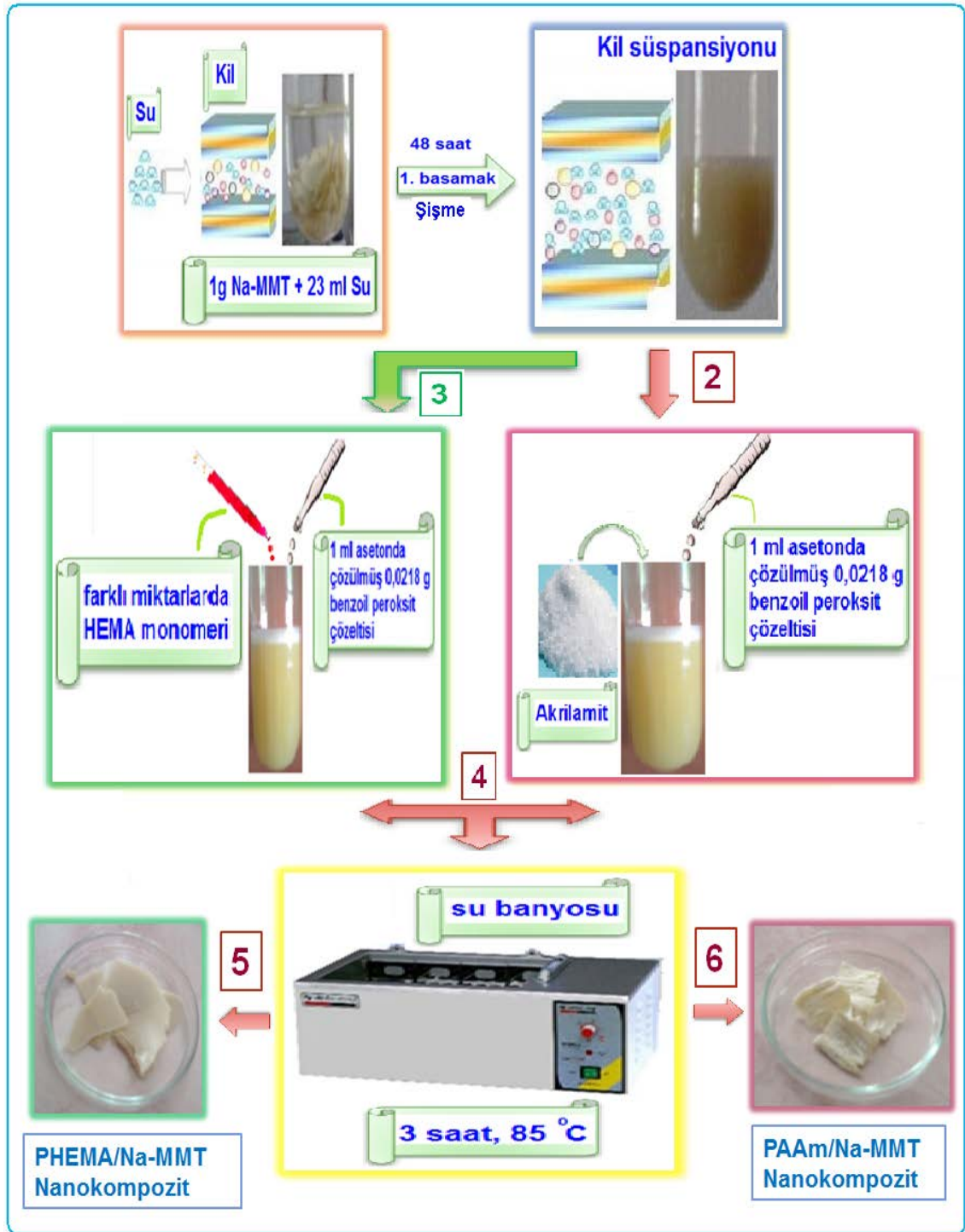
Çizelge 3.2 PAAm/Na-MMT örneklerinin kodları ve karıştırma oranları

Örnek No	% AAm (Kütlece)	% Na-MMT (Kütlece)
PAAm / Na-MMT 1	33,3	66,7
PAAm / Na-MMT 2	50	50
PAAm / Na-MMT 3	60	40
PAAm / Na-MMT 4	66,7	33,3
PAAm / Na-MMT 5	71,4	28,6
PAAm / Na-MMT 6	75	25

[Bz_2O_2]: $3,75 \times 10^{-3}$ mol/L, sıcaklık: $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, süre: 3 saat

% Akrilamit kütlesi (g) = $[(\text{AAm}) \div (\text{AAm} + \text{Na-MMT})] \times 100$

% Na-MMT kütlesi (g) = $[(\text{Na-MMT}) \div (\text{AAm} + \text{Na-MMT})] \times 100$



Şekil 3.2 Nanokompozit sentezinin şematik gösterimi

3.2.4 PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmesi

PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin eldesinde de yerinde polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır (Şekil 3.2). Bu amaçla polimerizasyon tüpü içerisine $1,00 \pm 0,01$ g saf Na-MMT ve 23 ml saf su ilave edilerek oda sıcaklığında 48 saat bekletilmiştir. Oluşan süspansiyonun üzerine farklı derişimlerde HEMA monomeri ve başlatıcı olarak da 1 mL asetonunda çözünmüş $0,0218$ g Bz_2O_2 ilave edilmiştir. Karışım, geri soğutucu altında sıcaklığı polimerizasyon sıcaklığına ($85^\circ C$) ayarlanmış su banyosunda 3 saat tutularak sentez gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sonunda tüp içindeki ürün santrifüjle ayrılmıştır ve $50^\circ C$ 'deki etüvde kurutulmuştur. Örnekler aynı yöntemle farklı HEMA miktarları kullanılarak elde edilmiştir. Çizelge 3.3 nanokompozitlerin karıştırılma oranlarını ve polimerizasyon koşullarını göstermektedir.

Çizelge 3.3 PHEMA/Na-MMT örneklerinin kodları ve karıştırma oranları

Örnek No	% HEMA (Kütlece)	% Na-MMT (Kütlece)
PHEMA / Na-MMT 1	35	65
PHEMA / Na-MMT 2	51,8	48,2
PHEMA / Na-MMT 3	61,67	38,33
PHEMA / Na-MMT 4	68,21	31,79
PHEMA / Na-MMT 5	72,85	27,15
PHEMA / Na-MMT 6	76,30	23,7

$[Bz_2O_2]$: $3,75 \times 10^{-3}$ mol/L, sıcaklık: $85^\circ C$, süre: 3 saat

HEMA kütlesi (g) = yoğunluk (d_{HEMA}) x hacim (V_{HEMA})

% HEMA kütlesi (g) = $[(HEMA) \div (HEMA + Na-MMT)] \times 100$

% Na-MMT kütlesi (g) = $[(Na-MMT) \div (HEMA + Na-MMT)] \times 100$

3.2.5 Yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin çözücüsüyle etkileşimi

Yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen PAAm/Na-MMT nanokompozit örneklerinden seçilen birkaç numune deney sonunda kurutulduktan sonra üzerine metanol ilave edilerek 2 gün bekletilmiştir. Daha sonra tekrar kurutulup toz haline getirilen örnekler XRD analizine gönderilerek çözücünün nanokompozitler üzerine etkisi incelenmiştir.

3.2.6 Na-MMT'in AAm monomeri ile etkileşimi

Bir polimerizasyon tüpü içerisine $1,00 \pm 0,01$ g saf Na-MMT ve 23 ml saf su ilave edilerek oda sıcaklığında 48 saat bekletilmiştir. Oluşan süspansiyon üzerine iki farklı miktarda AAm monomeri ilave edilmiştir ve karışım 2 gün bekletildikten sonra jelimsi halde XRD analizine gönderilmiştir. Çizelge 3.4'de örneklerin karıştırılma oranları görülmektedir.

Çizelge 3.4 AAm/Na-MMT örneklerinin kodları ve karıştırma oranları

Örnek No	% AAm (Kütlece)	% Na-MMT (Kütlece)
AAm/Na-MMT 4	66,7	33,3
AAm/Na-MMT 6	75	25

3.3 Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler

3.3.1 X-Işını kırınım difraktometresi (XRD)

X-ışını kırınımı yöntemi, polimer-kil nanokompozitlerin hassas bir şekilde yapılarını aydınlatmada çok sık kullanılan ve belirsizliği en az olan yöntemlerden biridir.

Toz halindeki Na-MMT'in tabakalar arası uzaklığının belirlenmesinde ve kil tabakalarının polimer içerisinde dağılımıyla oluşturulan nanokompozitlerin yapılarının aydınlatılmasında Inel Equinox 1000 model XRD cihazı kullanılmıştır. Dalga boyu 0,178901 nm olan $\text{CoK}\alpha$ ışınlarının birinci mertebeden ($n=1$) saçılma açıları ölçülerek XRD desenleri belirlenmiştir. Her pike karşılık gelen tabakalar arası uzaklık (d_{001}) XRD desenlerindeki piklerin maksimumlarına karşılık gelen θ açıları okunarak Bragg denkleminde ($2d\sin\theta = n\lambda$) hesaplanmıştır.



Şekil 3.3 X-Işını difraktometresi (XRD)

3.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması ve örnekten yansıyan ışınlarla görüntü alınması prensibine dayanmaktadır.

Altın kaplanmış sodyum montmorillonit (Na-MMT) ve hazırlanan nanokompozitlerin yüzey morfolojisi görüntüleri 30 kV'da SEM-Zeiss EVO40 taramalı elektron mikroskobu kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 3.4 Taramalı elektron mikroskobu

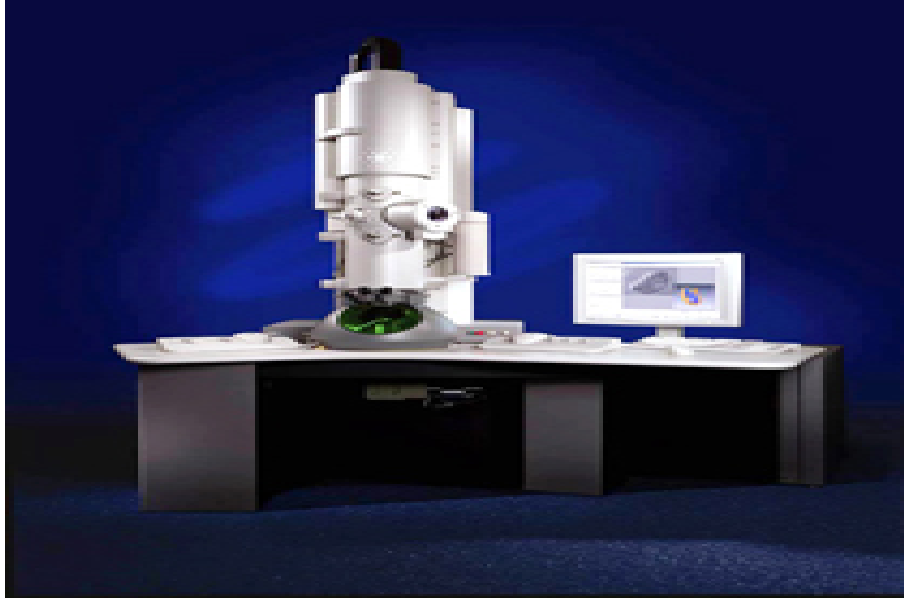
3.3.3 Altın kaplama İşlemi

Sodyum montmorillonit ve polimer/kil nanokompozitlerin taramalı elektron mikroskobunda yapılarının incelenebilmesi için örneklere Emitech K550X altın kaplama cihazı ile 25 mA akımda, 4x2 dk süreyle döndürülerek altın kaplama işlemi yapılmıştır.

3.3.4 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi

Geçirimli Elektron Mikroskobu, görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak malzemelerin mikroyapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen ve örnekten geçen elektronlarla görüntü alınması prensibine dayanan bir analiz tekniğidir.

Epoksi reçineye gömülmüş örnekler elmas bıçak yardımıyla LEICA Ultracut-R model mikrotom ile ince kısımlara ayrıldıktan sonra 300 mesh'lik bir tarafı karbon kaplı bakır gridler üzerinde biriktirilmiştir. TEM mikrograflar TEM-FEIN Tecnai G2 model geçirmeli elektron mikroskobu kullanılarak alınmıştır. Tabakalı kil ile polimer fazı arasındaki kontrast, görüntü almaya yeterli olduğu için herhangi bir boyama işlemine gerek duyulmamıştır.



şekil 3.5 Geçirimli elektron mikroskobu

3.3.5 Termal analiz

Termogravimetrik analiz (TGA) tekniğinde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa karşı kaydedilmektedir.

Polimer, kil ve polimer/kil nanokompozitlerin termogravimetrik analizi 25-1000 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızıyla, 100 mL/dk akış hızındaki azot atmosferinde DTG-60H SHIMADZU (Simultaneous DTA-TG Apparatus) model termal analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analizde inert madde olarak α -AL₂O₃ kullanılmış ve ölçümler platin hücrelerde yapılmıştır.

3.3.6 FTIR analizi

Saflaştırılmış kil, polimer ve polimer/kil nanokompozitin FTIR analizleri, örneklerin saf KBr ile homojen olarak karıştırıldıktan sonra 10 ton cm⁻² basınç altında pellet yapılarak, 450-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında Perkin Elmer 100 Model FTIR spektrofotometresiyle alınmıştır.

3.3.7 Adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri

Sıvı azot ortamında azot gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak bilgisayar donanımlı cihaz ile katıların m²/g olarak yüzey alanları ölçülebilmektedir. Bu yöntemle özellikle katı maddelerin kendi aralarındaki kristal yapı farklılıklarının ve aynı maddenin farklı sıcaklıklarda ısıtma işlem görmesi veya asit gibi kimyasallarla muamelesi sonucunda mikro yapılarında meydana gelen değişikliklerin incelenmesi sağlanmaktadır. Sonuçlar bilgisayar monitöründen çok nokta BET yüzey alanı veya tek nokta BET yüzey alanı değerleri şeklinde alınabilmektedir (Bozkurt Acar 2011).

Çalışmada elde edilen örneklerin BET yüzey alanları QUANTACHROME NOVA 2200 serisi yüzey alanı ve gözenek boyut analizörü kullanılarak belirlenmiştir. Adsorplanan gaz olarak %99,99 saflıkta azot gazı kullanılmıştır.



Şekil 3.6 Adsorpsiyon cihazı

Katı örnekler adsorpsiyon/desorpsiyon işleminden önce aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Aktivasyon işlemi için yeterli miktarda örnek ölçüm hücreesine koyularak, vakumda 150 °C sıcaklıkta 4 saat süreyle gaz uzaklaştırma işlemi yapılmıştır. Böylece katı yüzeyinde ve açık gözeneklerde bulunan nem ve gazlar uzaklaştırılmıştır. Ardından; cihazın uygun istasyonuna yerleştirilen gazı uzaklaştırılmış hücre içindeki katı örneğin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için tamamen otomatik olan sistemin bilgi girişi tuşlarından gerekli veriler girilmiştir. Bu işlemlerden önce adsorpsiyonun gerçekleştiği hücrenin daldırılacağı sıvı azot kabı (dewar kabı) sıvı azot ile doldurulmuştur. Adsorpsiyon/desorpsiyon süreci boyunca elde edilen ölçüm verileri, doğrudan bilgisayara kaydedilmiştir.

BET yüzey alanları, 0,05-0,35 bağıl basınç (p/p_0) aralığında azot adsorpsiyon verileri kullanılarak çok nokta yöntemi ile belirlenmiştir.

3.3.8 Nem tutuculuk ve su kapsamı

Kütleleri belirlenmiş pellet halindeki kuru örnekler su dolu bir desikatörde (% 100 bağıl nem) ağzı kapalı olarak 25 °C’de 24 saat bekletilmiştir. Nem tutuculuk değerleri polimer, kil ve nanokompozitlerin kuru ve nemli kütlelerinden hesaplanmıştır.

Su kapsamının ölçülmesinde ise kütleleri belirlenmiş kuru örnekler, oda sıcaklığında 1 saat suda bekletilmiştir. Sudan çıkarılan örnekler süzgeç kâğıtları arasında hafifçe kurulanmıştır ve incelenen örneklerin su kapsamı değerleri, kuru ve yaş kütlelerden hesaplanmıştır (Keleş vd. 1999).

3.3.9 Kimyasal analiz

Katı, toz ve sıvı örneklerin içerdiği bileşenlerin nitel ve nicel analizlerini yapmak için kullanılan yöntemdir. Analizde ana elementler ve eser elementler belirlenebilmektedir.

Toz halindeki doğal bentonit ve saflaştırılmasıyla elde edilen Na-MMT bir organik bağlayıcı ile homojen olarak karıştırıldıktan sonra preslenerek silindirik tabletler haline getirilmiştir. Bu tabletler, 1000 °C’de 2 saat tutularak dehidratasyon ve dehidroksilasyon işlemleri tamamlanmıştır. Soğutulan örnekler bir Spektro X-Lap 2000 model PED-XRF ile analiz edilmiştir. Analizde ana elementler ve eser elementler belirlenmiştir.

3.3.10 Katyon değiştirme kapasitesi

Na-Montmorillonit’in katyon değiştirme kapasitesi metilen mavisi adsorpsiyonu ölçümüne dayanılarak yapılmıştır. Katyon değiştirme kapasitesi kil veya kil minerallerinin 100 gramı başına değişebilen katyonların eşdeğer kütle miktarı şeklinde tanımlanır. Na-MMT’in katyon değiştirme kapasitesi 108 meq/100 g olarak belirlenmiştir.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

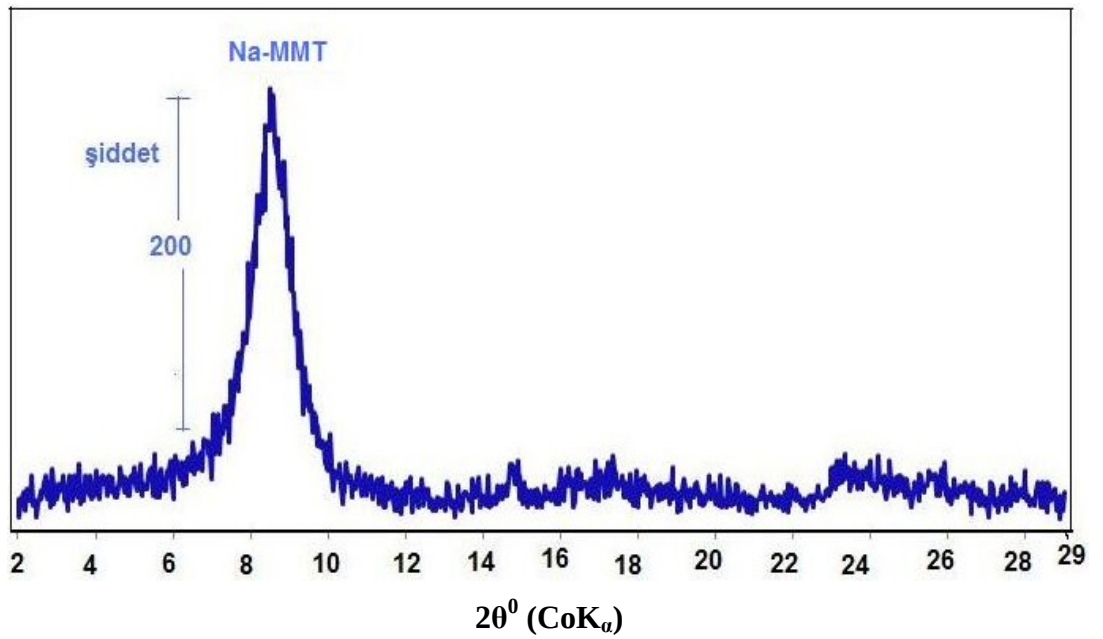
4.1 Doğal ve Saflaştırılmış Bentonit'in Kimyasal Bileşimi

Doğal bentonitin ve saflaştırılmasıyla elde edilen Na-MMT'in kimyasal analizi Ek 1'de, element analizi ise Ek 2'de verilmiştir. Saflaştırma işlemi sonucunda P_2O_5 , SO_3 , CaO gibi oksitlerin, TiO_2 gibi renklendirici oksitlerin ve kilde safsızlık yapan diğer elementlerin uzaklaştırıldığı görülmektedir.

4.2 Poliakrilamit/Na-Montmorillonit Nanokompozitin Karakterizasyonu

4.2.1 PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin XRD desenleri

Doğal bentonitin saflaştırılmasından elde edilen Na-montmorillonit'in XRD deseni şekil 4.1'de görülmektedir. XRD deseninde $2\theta^0 = 8,6^0$ da gözlenen pik Na-montmorillonitin karakteristik pikidir. Sonuçlar kullanılan Na-MMT'in yüksek saflıkta olduğunu göstermektedir.

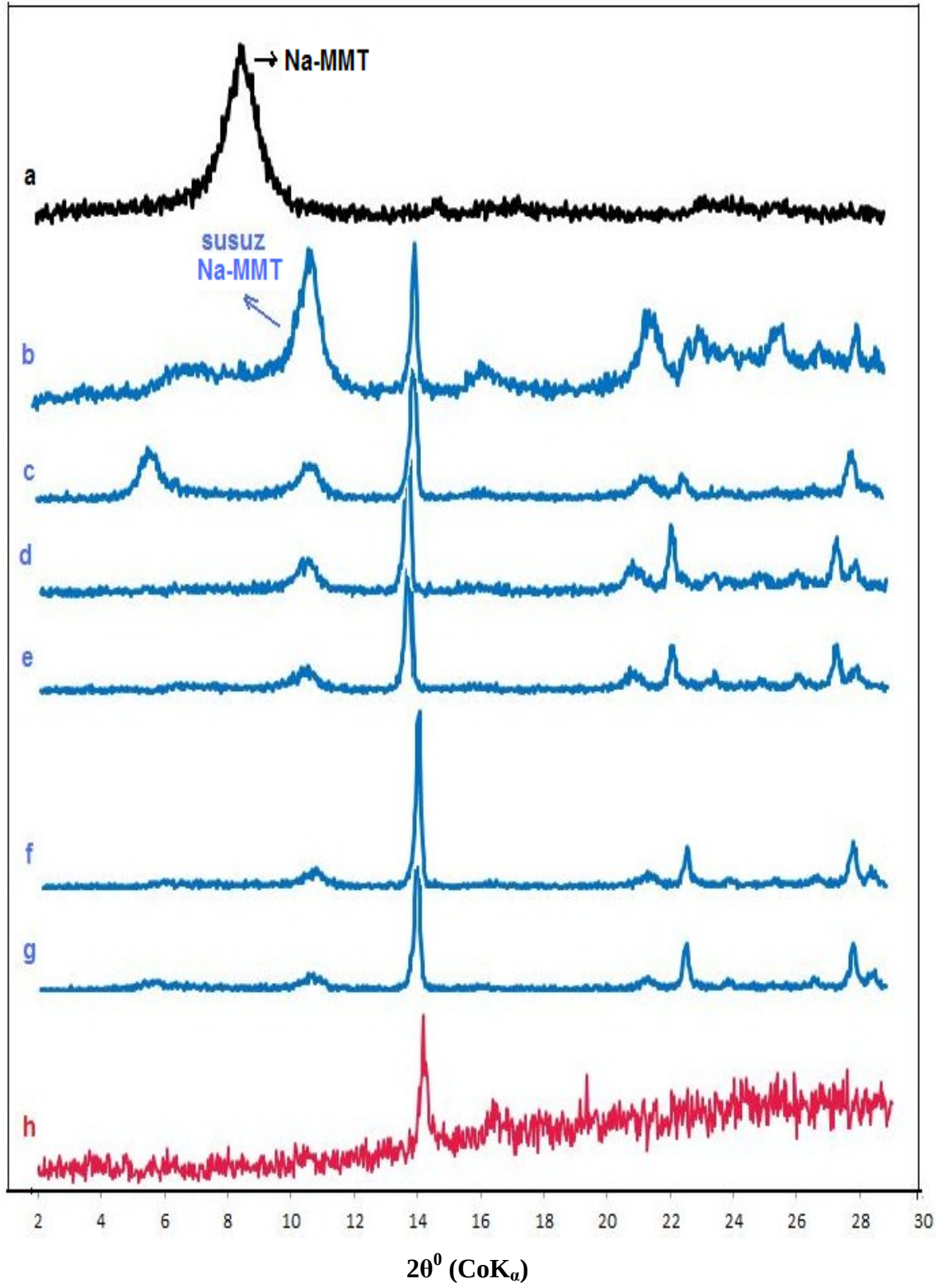


Şekil 4.1 Saflaştırılmış Na-MMT in XRD deseni

Şekil 4.2’de Na-montmorillonit, saf PAAm ve farklı derişimlerde ki PAAm/Na-MMT nanokompozitlerinin XRD desenleri verilmiştir. Na-montmorillonit ve nanokompozitlerin tabakalar arası uzaklık (d_{001}) değerleri Bragg denkleminde ($2d\sin\theta = n\lambda$) göre hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Na-MMT ve PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin $d_{(001)}$ değerleri

Örnek No	d_{001} (nm)	Yapı
Na-MMT	1,193	---
PAAm/Na-MMT 1	---	Kısmen eksfoliye
PAAm/Na-MMT 2	1,90	İnterkelat
PAAm/Na-MMT 3	---	Eksfoliye
PAAm/Na-MMT 4	---	Eksfoliye
PAAm/Na-MMT 5	---	Eksfoliye
PAAm/Na-MMT 6	---	Eksfoliye

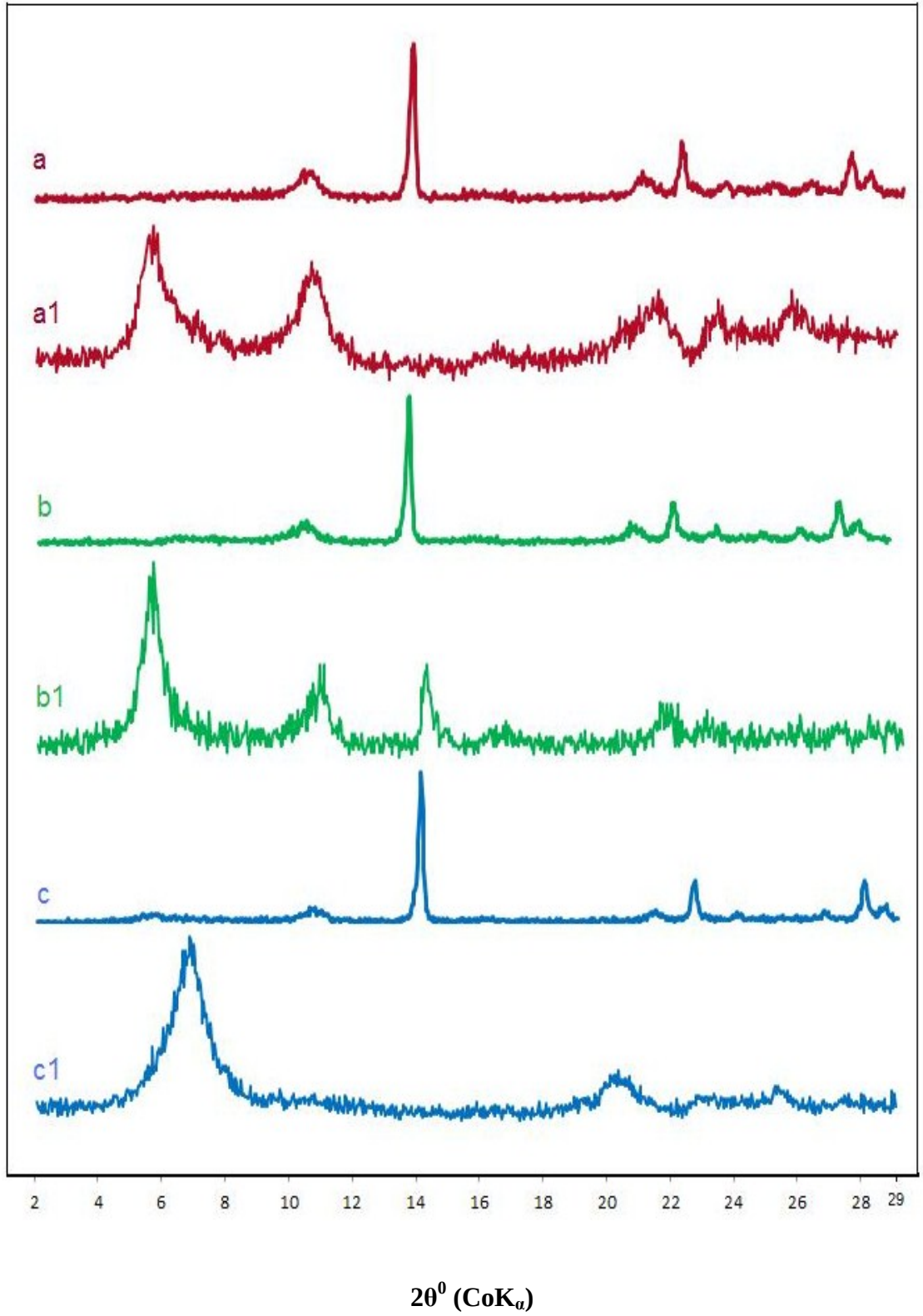


Şekil 4.2 a. Na-MMT, b. PAAm/Na-MMT 1, c. PAAm/Na-MMT 2, d. PAAm/Na-MMT 3, e. PAAm/Na-MMT 4, f. PAAm/Na-MMT 5, g. PAAm/Na-MMT 6, h. PAAm'nin XRD desenleri

Şekil 4.2 ve Çizelge 4.1'den Na-montmorillonit'in tabakalar arası uzaklığının (d_{001}) 1,193 nm olduğu ve polimerizasyondan sonra bu uzaklığın arttığı ve $2\theta^0 = 8,6$ 'daki karakteristik kil pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Kütlece % 33,3 ve % 50 monomer içeren nanokompozitlerin interkelat yapıda olduğu daha yüksek derişimlerde ise eksfoliye yapının olduğu yani kil tabakalarının polimer matriksinde tamamen dağıldığı gözlenmiştir. Bu durum PAAm moleküllerinin Na-MMT'in tabakalar arasına girerek tabakalar arasını açtığına göstergesidir. Diğer bir deyişle AAm monomeri Na montmorillonitin tabakalar arasında polimerleşerek eksfoliye nanokompozitleri oluşturmuştur. Nanokompozitin üretimi sırasında oluşan PAAm, su kapsamı ve nem tutuculuğu yüksek bir polimer olduğu için işlem süresince bazı bölgelerde Na-MMT'in tabakalar arası suyunu çekerek susuz Na-MMT oluşumuna sebep olmaktadır. Susuz Na-MMT'in karakteristik pikide $2\theta = 10,8^0$ de görülmektedir.

4.2.2 PAAm/Na-montmorillonit nanokompozitler üzerine çözücünün etkisi

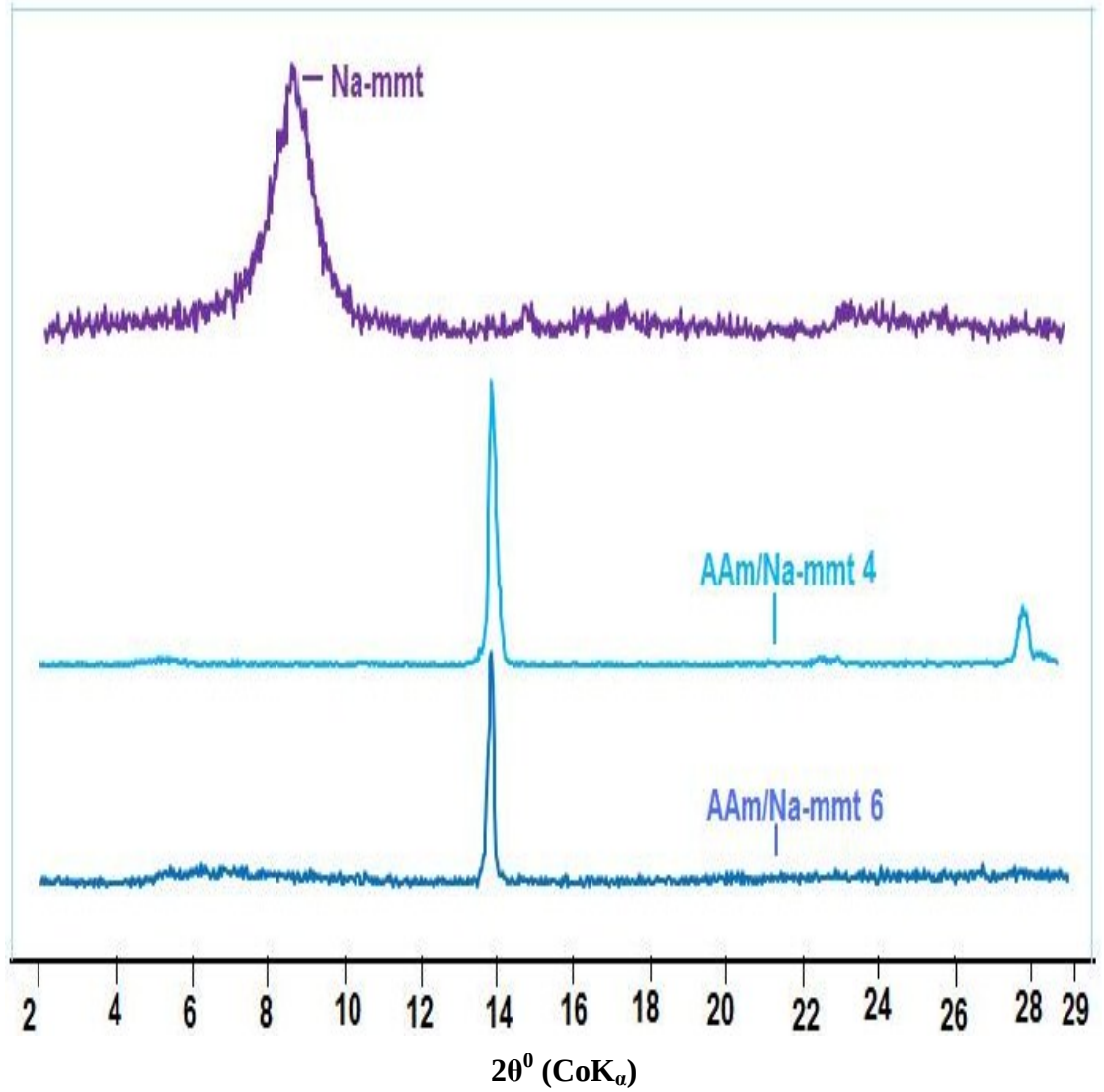
Yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen PAAm/Na-MMT 3, PAAm/Na-MMT4 ve PAAm/Na-MMT 6 nanokompozitlerinin çözücüyle etkileşmeden önceki (a, b, c) ve sonraki (a1, b1, c1) XRD desenleri şekil 4.3'de görülmektedir. Çözücüyle etkileştirilmeden önce eksfoliye yapıda oluşan nanokompozit yapısının metanol ile etkileştirildikten sonra interkelat yapıya dönüştüğü görülmüştür. Nanokompozitin yapısında bulunan PAAm'in metanolde çözünmesiyle eksfoliye yapıda tamamen dağılan kil tabakaları, tekrar kümeleşerek interkelat yapıyı oluşturmaktadır. Bu sonuç, elde edilen nanokompozit yapılarının tersinir olduklarını göstermektedir.



Şekil 4.3 PAAm/Na-MMT 3, PAAm/Na-MMT 4, PAAm/Na-MMT 6 nanokompozitlerinin sırasıyla a,b,c metanolde çözünmeden önceki; a1, b1, c1 ise metanolde çözüldükten sonraki XRD desenleri

4.2.3 AAm/Na-MMT nanokompozitlerin XRD desenleri

Saf Na-MMT ve AAm/Na-MMT nanokompozitlerin XRD desenleri şekil 4.4’de görülmektedir. Kütlece % 66,7 ve % 75 monomer içeren nanokompozitlerin eksfoliye yapı oluşturduğu yani kil tabakalarının AAm monomeri tarafından tamamen dağıtıldığı gözlenmiştir. Bu durum AAm monomerinin Na-MMT’in tabakalar arasına girerek tabakalar arasını açtığıнын göstergesidir. Diğer bir deyişle AAm monomeri de PAAm gibi Na-montmorillonitin tabakalar arasına girerek eksfoliye nanokompozitleri oluşturmuştur.



Şekil 4.4 AAm/Na-MMT nanokompozitlerin XRD desenleri

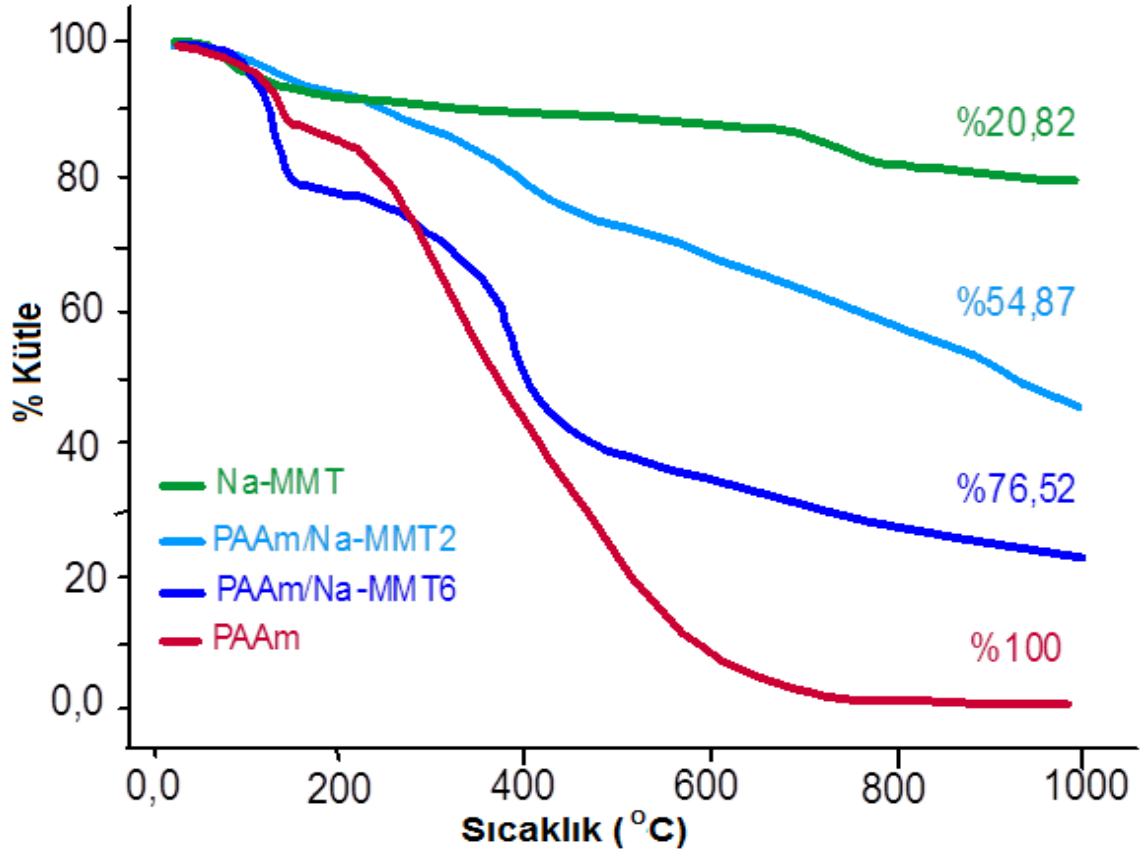
4.2.4 PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin TGA eğrileri

Na-MMT, saf PAAm, PAAm/Na-MMT 2 ve PAAm/Na-MMT 6 nanokompozitin TGA eğrileri şekil 4.5'te verilmiştir. Na-MMT'in TGA eğrisinde iki ayrı kütle kaybı gözlenmektedir. Birincisi küçük (%6,13) ve absorbe edilmiş suyun uzaklaşmasına bağlı olarak sıcaklık 125 °C'den daha düşük olduğu zaman gözlenmiştir. 800 °C'den yüksek sıcaklıklarda ise Na-MMT deki suyun uzaklaşmasına bağlı olarak –OH grupları uzaklaşmaya başlamıştır. 1000 °C'de, Na-MMT'in kütle kaybı yaklaşık %20,82'ye ulaşmıştır.

Şekil 4.5'den de görüldüğü gibi, 160 °C'nin altındaki ~% 11,47'lik kütle kaybı saf PAAm'de absorbe edilen suyun uzaklaşmasına bağlıdır. PAAm'nin bozunma sıcaklığı 290 °C ve 1000 °C'deki kütle kaybı %100,00'dür. Sonuç olarak PAAm' nin termal kararlılığı Na-MMT'e oranla çok çok düşüktür.

PAAm/Na-MMT 2 ve PAAm/Na-MMT 6 nanokompozitlerin TGA eğrileri incelendiğinde, PAAm/Na-MMT 2 nanokompozitin 160 °C'nin altındaki ilk kütle kaybı nanokompozitdeki absorblanmış suyun uzaklaşmasına bağlı olarak % 6,58 olarak bulunmuştur. Nanokompozit 324 °C'de bozunmaya başlamış (saf PAAm' den 34 °C daha yüksek) ve 1000 °C'deki toplam kütle kaybı %54,87 değerine ulaşmıştır. Monomer derişiminin daha yüksek olduğu nanokompozit olan PAAm/Na-MMT 6 da absorblanmış suyun uzaklaşmasına bağlı olarak 120 °C'nin altındaki ilk kütle kaybı % 7,47'dir ve 1000 °C'de toplam kütle kaybı %76,52'ye ulaşmıştır. Nanokompozitin bozunma sıcaklığı ise 319 °C (saf PAAm den 29 °C daha yüksek) bulunmuştur. TGA eğrilerinden elde edilen verilere göre nanokompozitler, saf PAAm'den daha yüksek bozunma sıcaklığına sahiptir ve bu durum PAAm matriksine montmorillonit ilavesiyle gerçekleşmiştir. PAAm/Na-MMT 6 nanokompozitin toplam kütle kaybı ve bozunma sıcaklığının PAAm/Na-MMT 2 nanokompozitine göre daha düşük olmasının nedeni ise monomer derişiminin arttırılmasıyla kompozit bileşimindeki kil oranının azalmasıdır. Bu durum termal dayanıklılık üzerine olumsuz etki yapmıştır. Na-MMT yüksek termal kararlılığa sahip ve ısıнын hızlı bir şekilde iletilmesini önleyen ve nanokompozitlerin bozunmasını limite indiren, büyük bariyer özelliklerine sahip anorganik bir materyaldir.

Kompozitlerin termal kararlılığının iyi olması tamamen Na-MMT'in termal direncinin iyi olmasına ve PAAm matriksi içinde Na-MMT tabakalarının nanodispersiyonuna bağlıdır. Sonuç olarak, nanokompozitlerin termal kararlılığının saf PAAm'e göre oldukça iyi olduğunu görülmektedir.

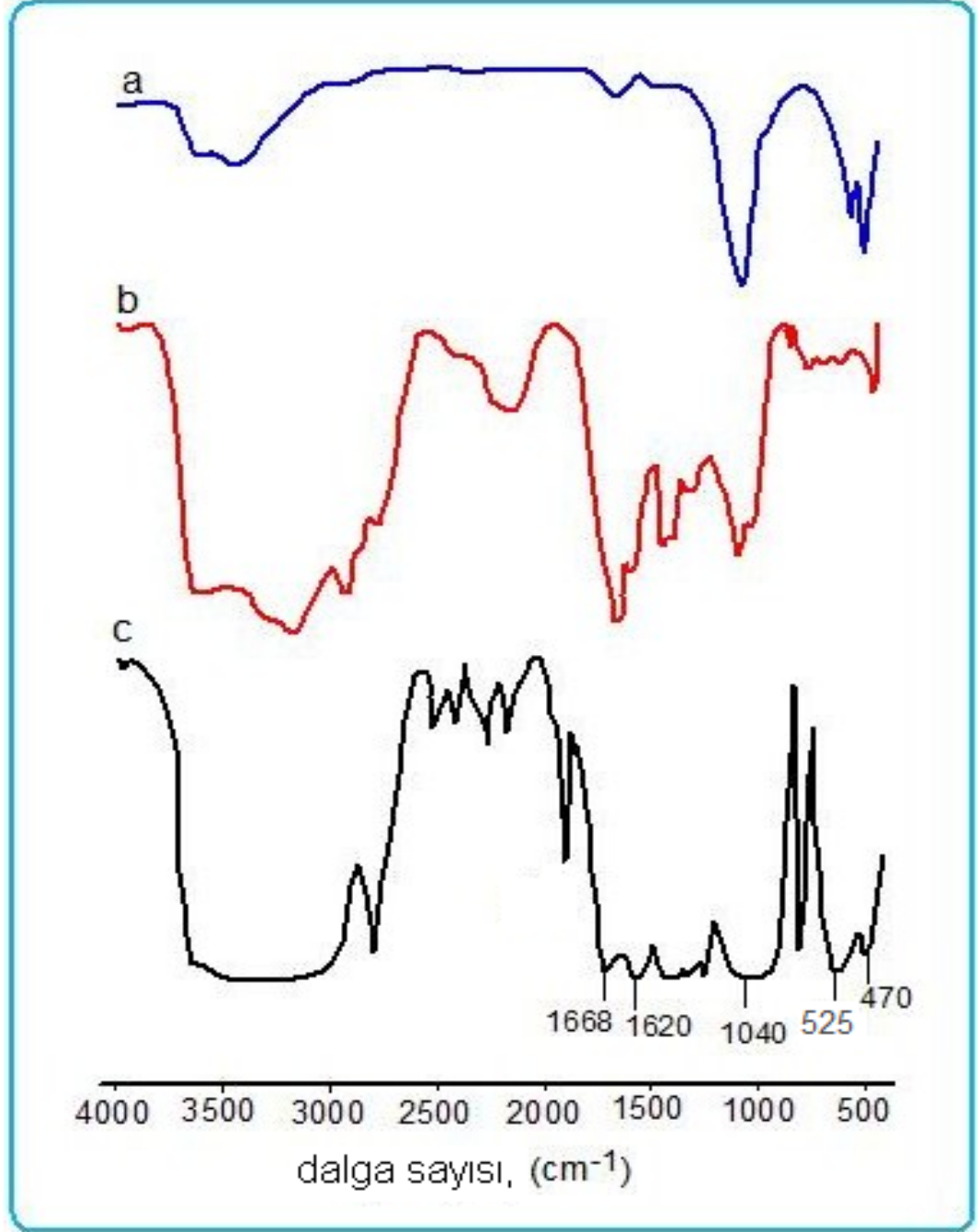


Şekil 4.5 Na-MMT, PAAm, PAAm/Na-MMT 2 ve PAAm/Na-MMT 6 nın TGA eğrileri

4.2.5 PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin FTIR spektrumları

Şekil 4.6'da Na-MMT, saf PAAm ve PAAm/Na-MMT 6 nanokompozitine ait FTIR spektrumu birlikte görülmektedir. Saf PAAm'e ait karakteristik pikler, $3206-3362\text{ cm}^{-1}$ (N-H gerilme) bandı tekli pik halinde, 1668 cm^{-1} de (CO amit) ve 1620 cm^{-1} de (C-N rezonans); Na-MMT'e ait 1040 cm^{-1} de (Si-O), 525 cm^{-1} de (Al-O), 470 cm^{-1} de (Mg-

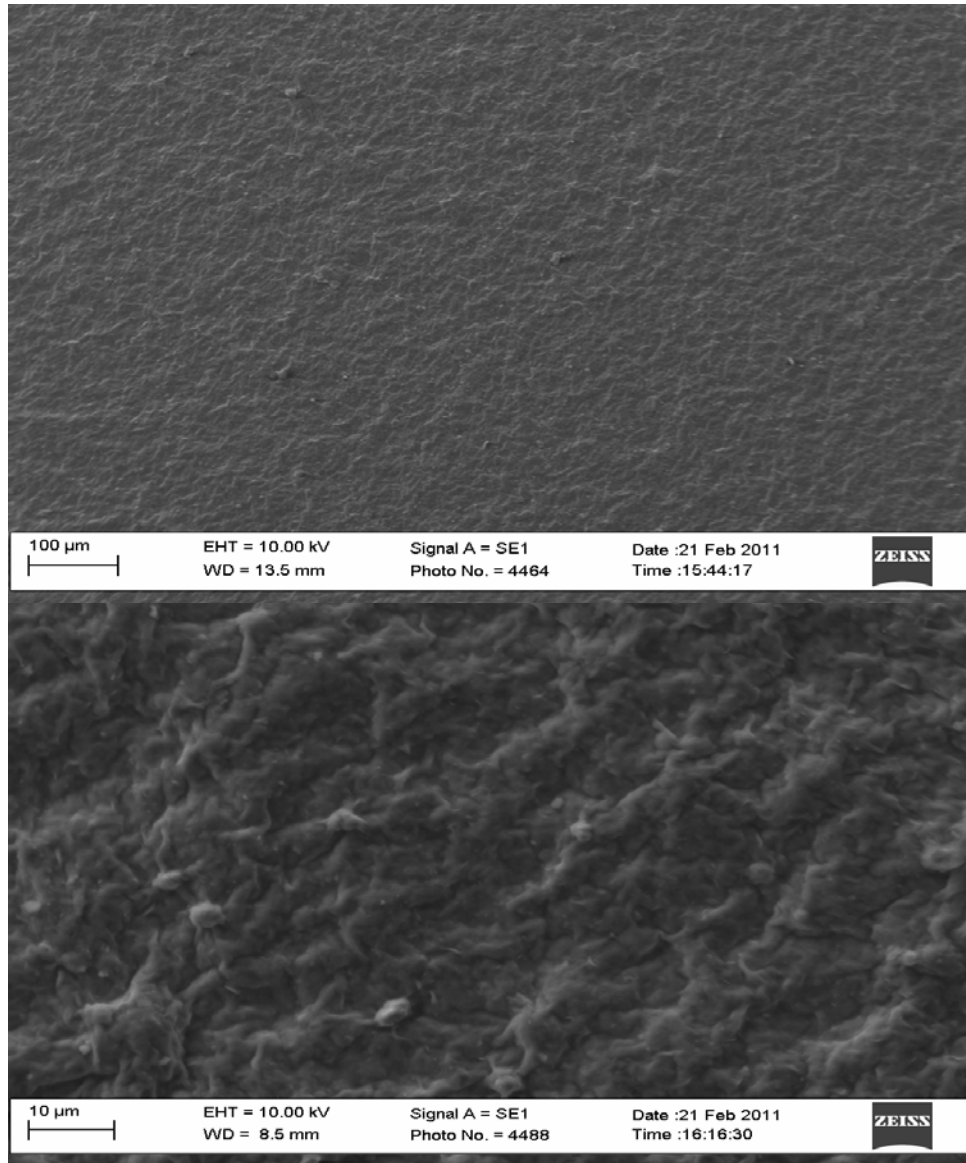
O), 3460 cm^{-1} ve 3630 cm^{-1} de (O-H gerilme) pikleri PAAm/Na-MMT6 nanokompozit spektrumunda görülebilmektedir.



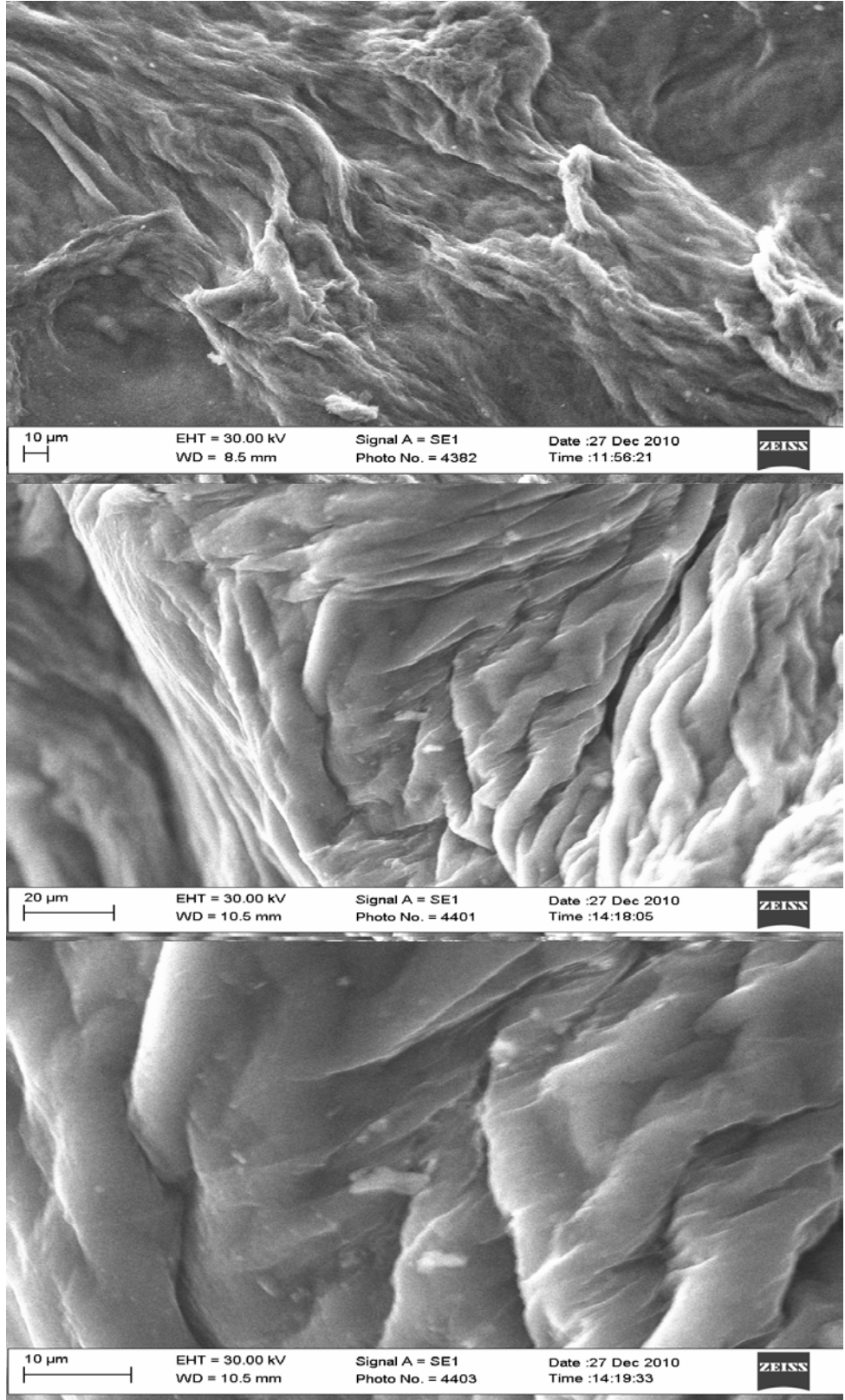
Şekil 4.6 a. Na-MMT, b. PAAm, c. PAAm/Na-MMT 6 nın FTIR spektrumları

4.2.6 PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin SEM görüntüleri

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) polimer/kil nanokompozitlerin karakterizasyonu için oldukça faydalı bir tekniktir. Şekil 4.7 ve 4.8’de sırasıyla Na-MMT ve PAAm/Na-MMT 4 nanokompozitinin çeşitli büyütmelerdeki SEM fotoğrafları görülmektedir. Polimerizasyondan sonra nanokompozit morfolojisinin önemli derecede değiştiği ve PAAm’in tabakalar arasında polimerleştiği görülmektedir. Kil tabakaları polimer matriksi içinde homojen bir şekilde dağılarak tabakalar arası açılmıştır.



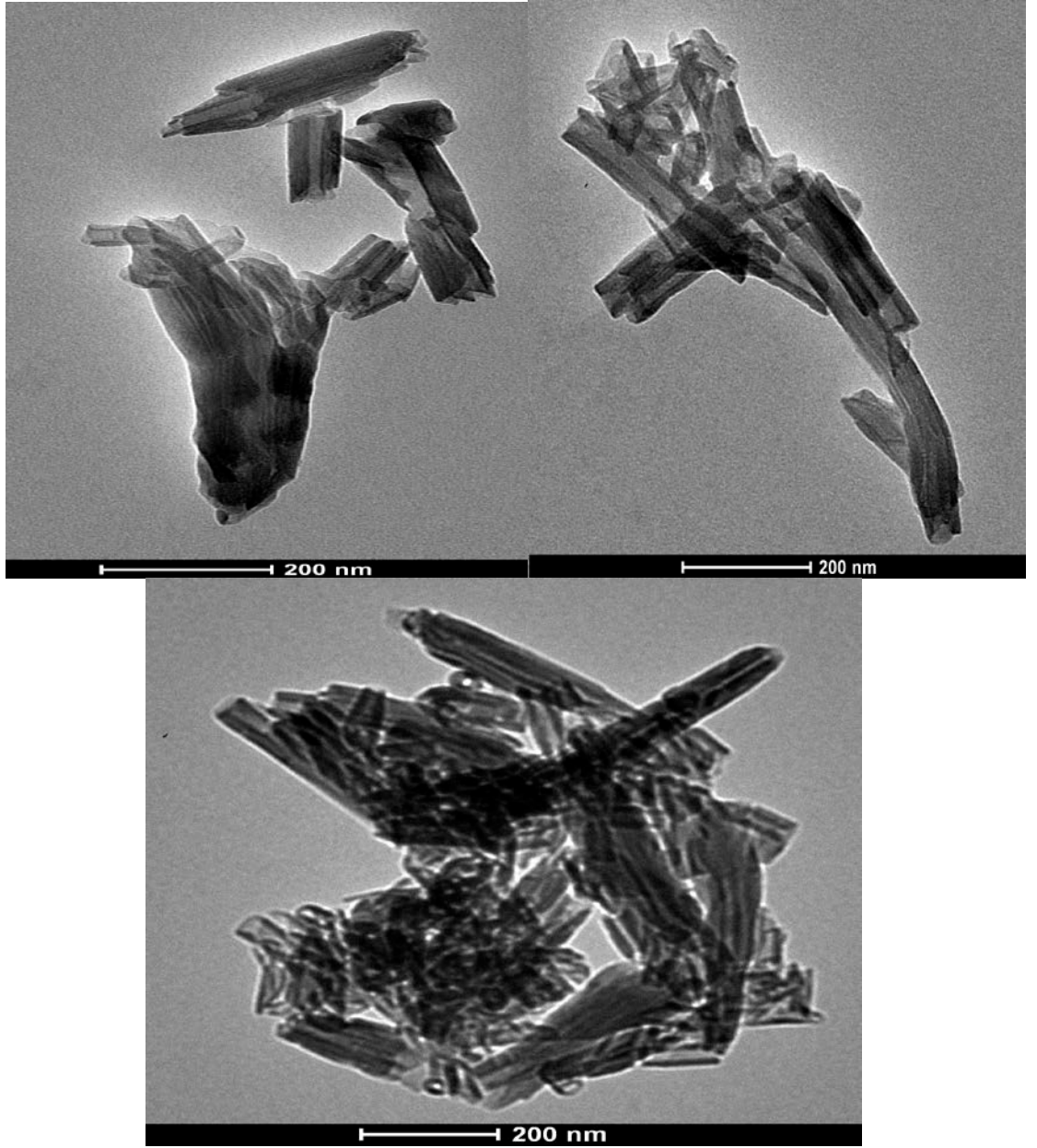
Şekil 4.7 Na-MMT’in farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri



Şekil 4.8 PAAm/Na-MMT 4 nanokompozitinin çeşitli büyütmelerdeki SEM görüntüleri

4.2.7 PAAm/Na-montmorillonit nanokompozitlerin TEM görüntüleri

PAAm/Na-MMT 2 nanokompozitinin farklı büyütmelelerdeki TEM görüntüleri şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9'daki mikrografda görülen koyu renkli çizgiler Na-MMT tabakalarını, açık renkli bölmeler ise polimer matriksini temsil etmektedir. Mikrograf, kompozitin tabakalı bir yapıya sahip olduğunu ve kil tabakalarının nanometrik boyutta dağıldığını göstermektedir. Bu sonuç XRD sonuçlarıyla uyumludur.

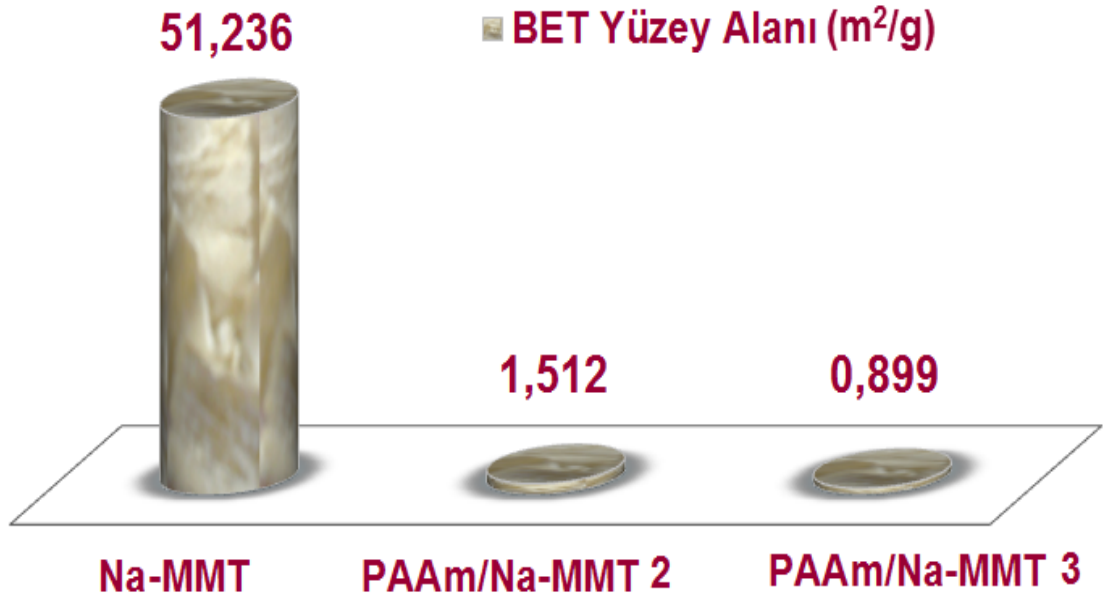


Şekil 4.9 PAAm/Na-MMT 2 nanokompozitinin TEM görüntüleri

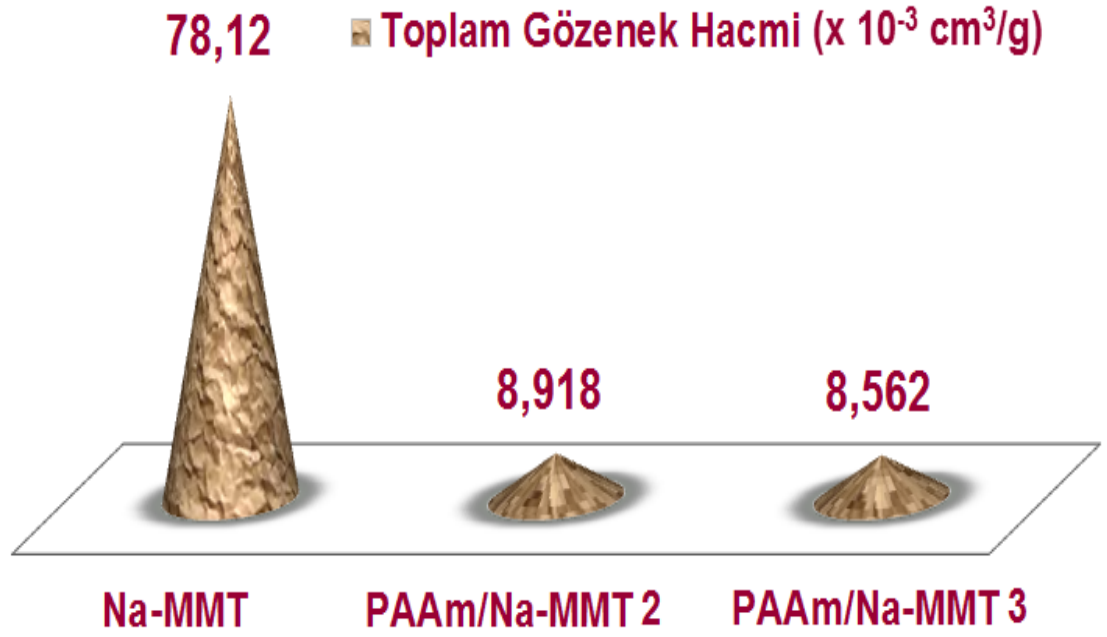
4.3 PAAm/Na-Montmorillonit Nanokompozitlerin Özellikleri

4.3.1 PAAm/Na-MMT nanokompozitlerinin adsorpsiyon özellikleri

Na-MMT ve PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin BET yüzey alanları şekil 4.10’da, toplam gözenek hacimleri ise şekil 4.11’de verilmiştir. Na-MMT’in BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi sırasıyla $51,236 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $0,07812 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuş ve bu değerler belirgin bir şekilde azalarak; PAAm/Na-MMT 2 için $1,512 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $0,00892 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ’e, PAAm/Na-MMT 3 için de $0,899 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $0,00856 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ’e düşmüştür. Polimer oranının artması ile birlikte Na-MMT’e kıyasla PAAm/Na-MMT nanokompozitlerinin BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi düşmüştür. Bu durum polimer katkısı arttıkça Na-MMT’in gözenekli yapısının ortadan kalkmaya başladığı ve gözenekli kısımlarının PAAm tarafından doldurulması veya kaplanmasıyla açıklanabilir (Çelik ve Önal 2006, Eser 2010). Beklenildiği gibi Na-MMT’in adsorpsiyon kapasitesi nanokompozitlerin adsorpsiyon kapasitelerinden büyüktür.



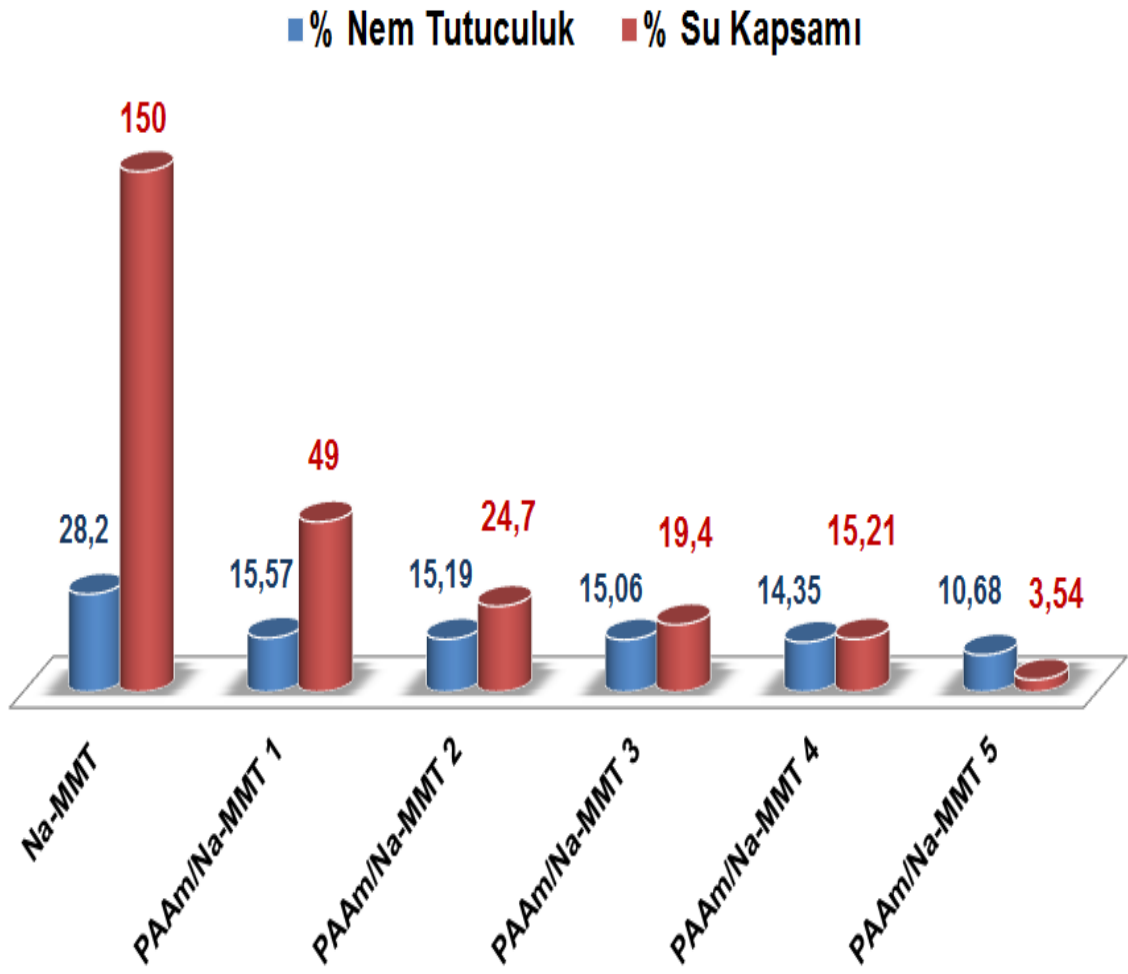
Şekil 4.10 Na-MMT, PAAm/Na-MMT 2 ve PAAm/Na-MMT 3 örneklerinin BET yüzey alanları



Şekil 4.11 Na-MMT, PAAm/Na-MMT 2 ve PAAm/Na-MMT 3 örneklerinin toplam gözenek hacimleri

4.3.2 PAAm/Na-MMT nanokompozitlerinin nem tutuculuk ve su kapsamı ölçümleri

Na-MMT ve PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin nem tutuculuk ve su kapsamı değerleri Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.12’den görüldüğü gibi nanokompozitlerin nem tutuculuk ve su kapsamı değerleri PAAm miktarı arttıkça azalmıştır. Nem tutuculuktaki azalma bazı durumlarda istenilen bir özelliktir. Kompozit içerisindeki kil yüzdesinin sınırlı kalması ve su moleküllerinin yapıya girmesini engelleyen çapraz bağlı bir formasyon oluşması su kapsamındaki azalmaya neden olmaktadır (Çelik ve Önal 2004). Sonuç olarak kompozitlerin su direnci önemli derecede gelişerek, pratik uygulamalar için daha kararlı özelliklere sahip bir materyal elde edilmiştir.



Şekil 4.12 Na-MMT ve PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin nem tutuculuk ve su kapsamı değerleri

4.4 Poli(2-hidroksi etil metakrilat)/Na-Montmorillonit Nanokompozitinin Karakterizasyonu

4.4.1 PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin XRD desenleri

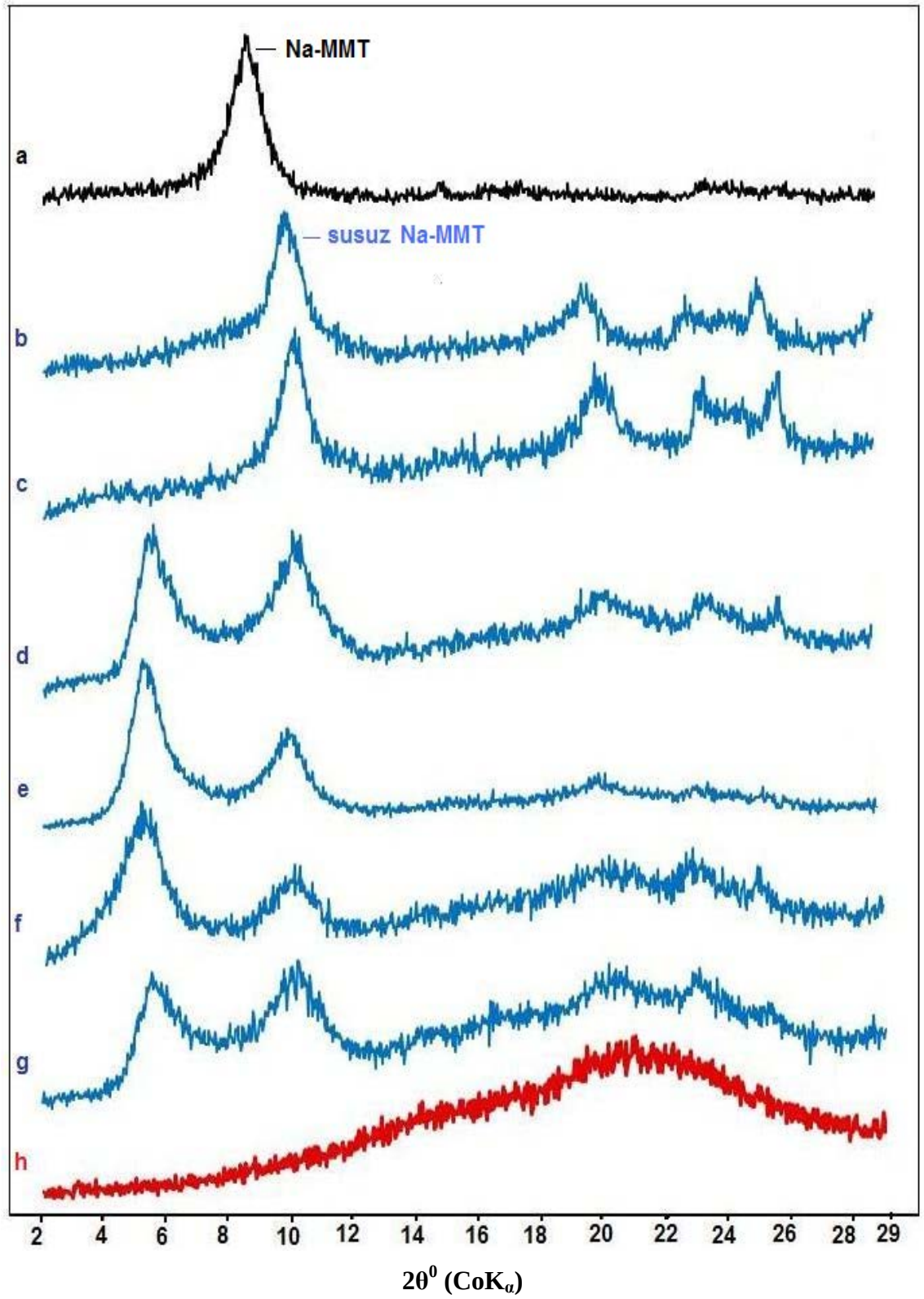
Doğal bentonitin saflaştırılmasından elde edilen Na-montmorillonit'in XRD deseni şekil 4.1'de görülmektedir. XRD deseninde $2\theta^0 = 8,6^0$ da gözlenen karakteristik pik Na-montmorillonite aittir.

Na-montmorillonit ve nanokompozitlerin tabakalar arası uzaklık (d_{001}) değerleri Bragg denkleminde ($2d\sin\theta = n\lambda$) göre hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Na-MMT ve PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin $d_{(001)}$ değerleri

Örnek No	d_{001} (nm)	Yapı
Na-MMT	1,193	---
PHEMA/Na-MMT 1	---	Eksfoliye
PHEMA/Na-MMT 2	---	Eksfoliye
PHEMA/Na-MMT 3	1,94	İnterkelat
PHEMA/Na-MMT 4	2,01	İnterkelat
PHEMA/Na-MMT 5	1,97	İnterkelat
PHEMA/Na-MMT 6	1,94	İnterkelat

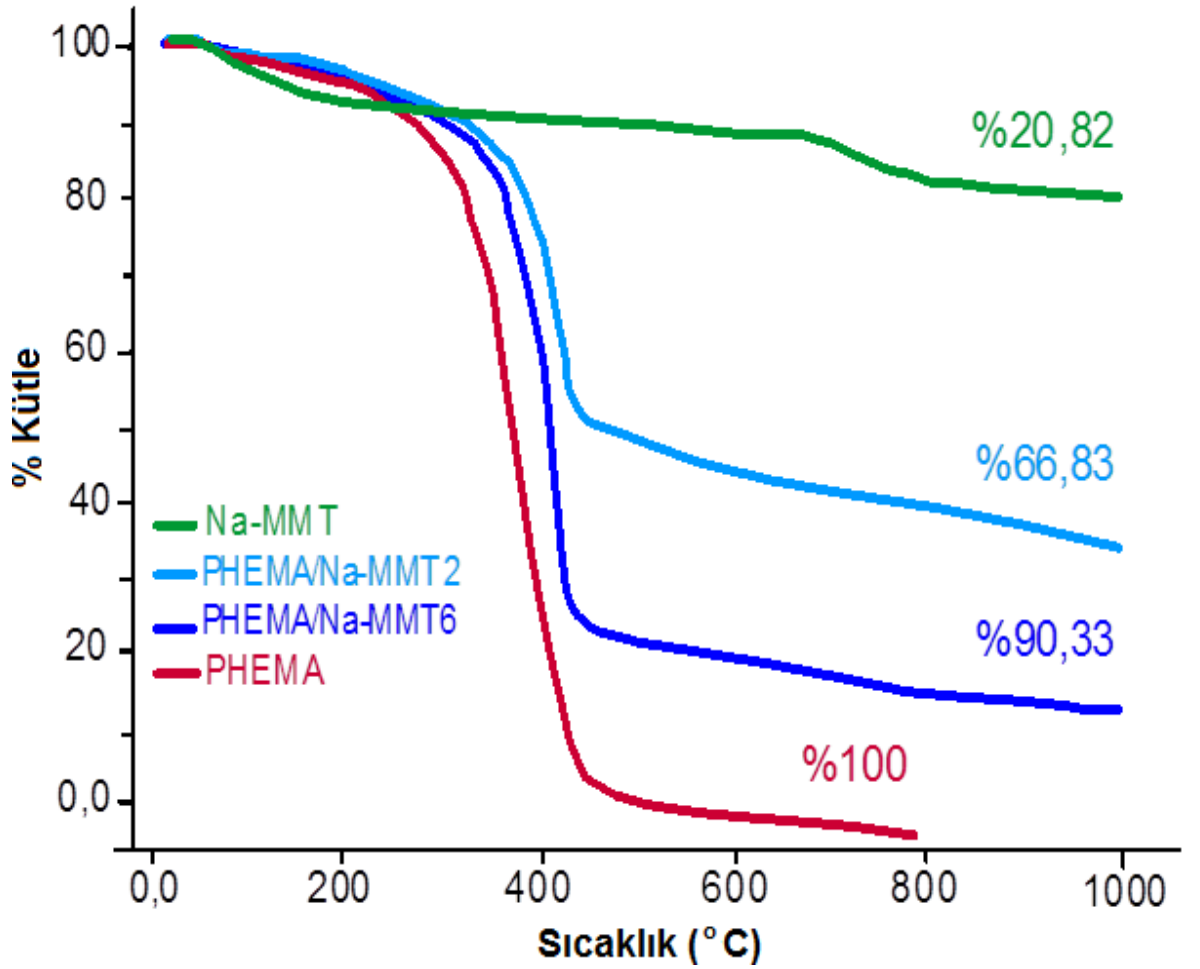
Na-montmorillonit, saf PHEMA ve PHEMA/Na-montmorillonit nanokompozitlerin XRD desenleri şekil 4.13’de verilmiştir. Yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerden kütlece % 35 ve % 51,8 HEMA monomeri içeren örneklerin eksfoliye yapıda olduğu, monomer miktarı arttığında ise tüm nanokompozitlerin interkelat yapıda olduğu görülmektedir. Na-MMT kilinin dış yüzeyleri negatif yüklüdür ve 2-hidroksi etil metakrilat (HEMA) monomerinin yapısında da negatif yük yoğunluğu fazla olduğundan dolayı HEMA monomeri kritik bir derişime kadar kil tabakalarını tamamen dağıtırken (eksfoliye yapı), kritik miktarın üzerindeki değerlerde ise negatif yük yoğunluğunun artması sebebiyle monomer-monomer etkileşimleri, monomer-kil etkileşimlerinden daha etkili olduğu için kil tabakaları kümeleşmekte ve interkelat yapılar oluşmaktadır. Bu nedenle % 51,8 ve altındaki monomer miktarlarında eksfoliye, üzerinde ki monomer miktarlarında ise interkelat yapının olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.13 a. Na-MMT, b. PHEMA/Na-MMT 1, c. PHEMA/Na-MMT 2, d. PHEMA/Na-MMT 3, e. PHEMA/Na-MMT 4, f. PHEMA/Na-MMT 5, g. PHEMA/Na-MMT 6, h. PHEMA'nın XRD desenleri

4.4.2 PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin TGA eğrileri

Na-MMT, saf PHEMA, PHEMA/Na-MMT 2 ve PHEMA/Na-MMT 6 nanokompozitin TGA eğrileri şekil 4.14'te verilmiştir. Na-MMT'in TGA eğrisi için daha önce yapılan yorumlar burada da geçerlidir. Saf PHEMA'nın TGA eğrisinde 80 °C'nin altındaki sıcaklıkta ~%1,70'lik kütle kaybı saf PHEMA'da absorbe edilen suyun uzaklaşmasına bağlıdır. PHEMA'nın bozunma sıcaklığı 325 °C ve 1000 °C'deki kütle kaybı %100,00'dür.

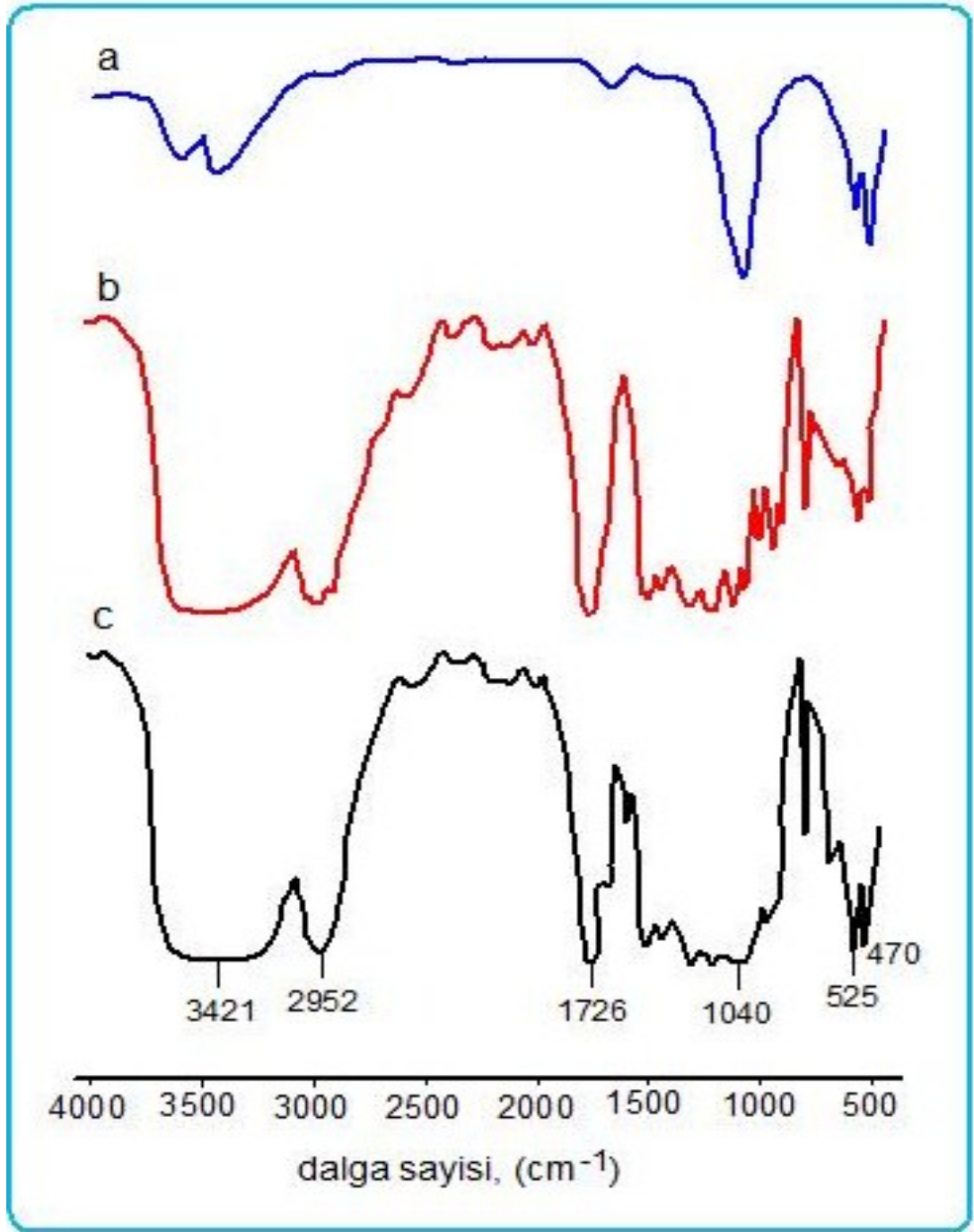


Şekil 4.14 Na-MMT, PHEMA, PHEMA/Na-MMT 2 ve PHEMA/Na-MMT 6'nın TGA eğrileri

Şekil 4.14 incelendiğinde, 1000 °C'deki toplam kütle kaybı PHEMA/Na-MMT 2 için %66,83, PHEMA/Na-MMT 6 için %90,33'dür. Sonuç olarak, nanokompozitler Na-MMT'e göre nispeten daha az termal kararlılık gösterirken, diğer taraftan saf polimere göre çok daha iyi termal kararlılık göstermektedir. Ayrıca, Na-montmorillonit katkısı, saf PHEMA'nın 325°C'deki bozunma sıcaklığını PHEMA/Na-MMT 2 için 397 °C'ye (saf HEMA den 72 °C daha yüksek) ve PHEMA/Na-MMT 6 için 386 °C'ye (saf HEMA den 61 °C daha yüksek) çıkararak PHEMA'nın termal kararlılığını arttırmaktadır. Nanokompozitin termal kararlılığının iyi olması tamamen Na-MMT'in termal direncinin iyi olmasına ve PHEMA matriksi içinde Na-MMT tabakalarının nanodispersiyonuna bağlıdır.

4.4.3 PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin FTIR spektrumları

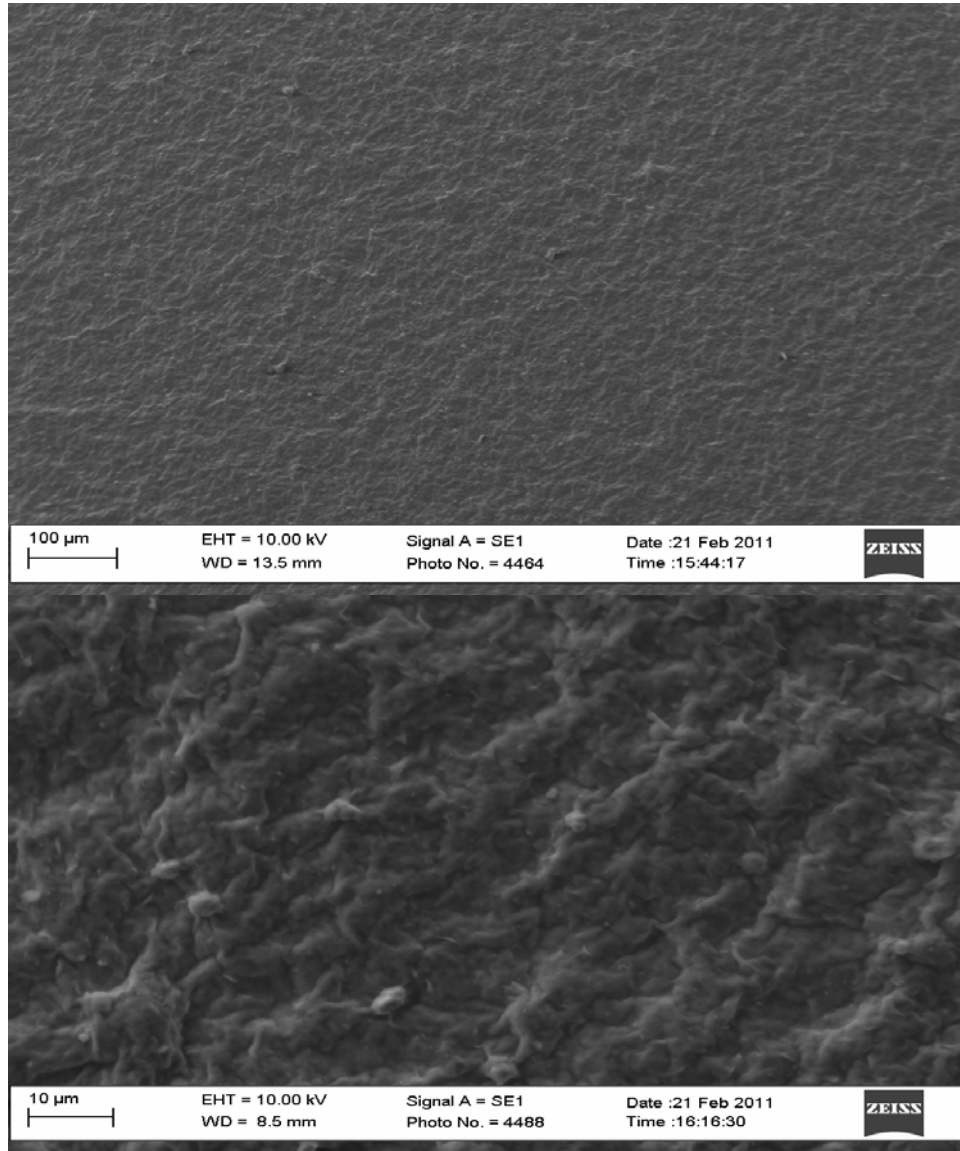
Şekil 4.15'de Na-MMT, saf PHEMA ve PHEMA/Na-MMT 6 nanokompozitine ait FTIR spektrumu birlikte görülmektedir. Saf HEMA'ya ait karakteristik pikler 3421 cm⁻¹ (–OH gerilme), 2952 cm⁻¹ (CH₂-CH₃ gerilme) ve 1726 cm⁻¹ (ester C=O); Na-MMT'e ait 1040 cm⁻¹ (Si-O), 525 cm⁻¹ (Al-O), 470 cm⁻¹ (Mg-O), 3460 cm⁻¹ ve 3630 cm⁻¹ (O-H gerilme) pikleri PHEMA/Na-MMT6 nanokompozit spektrumunda görülebilir.



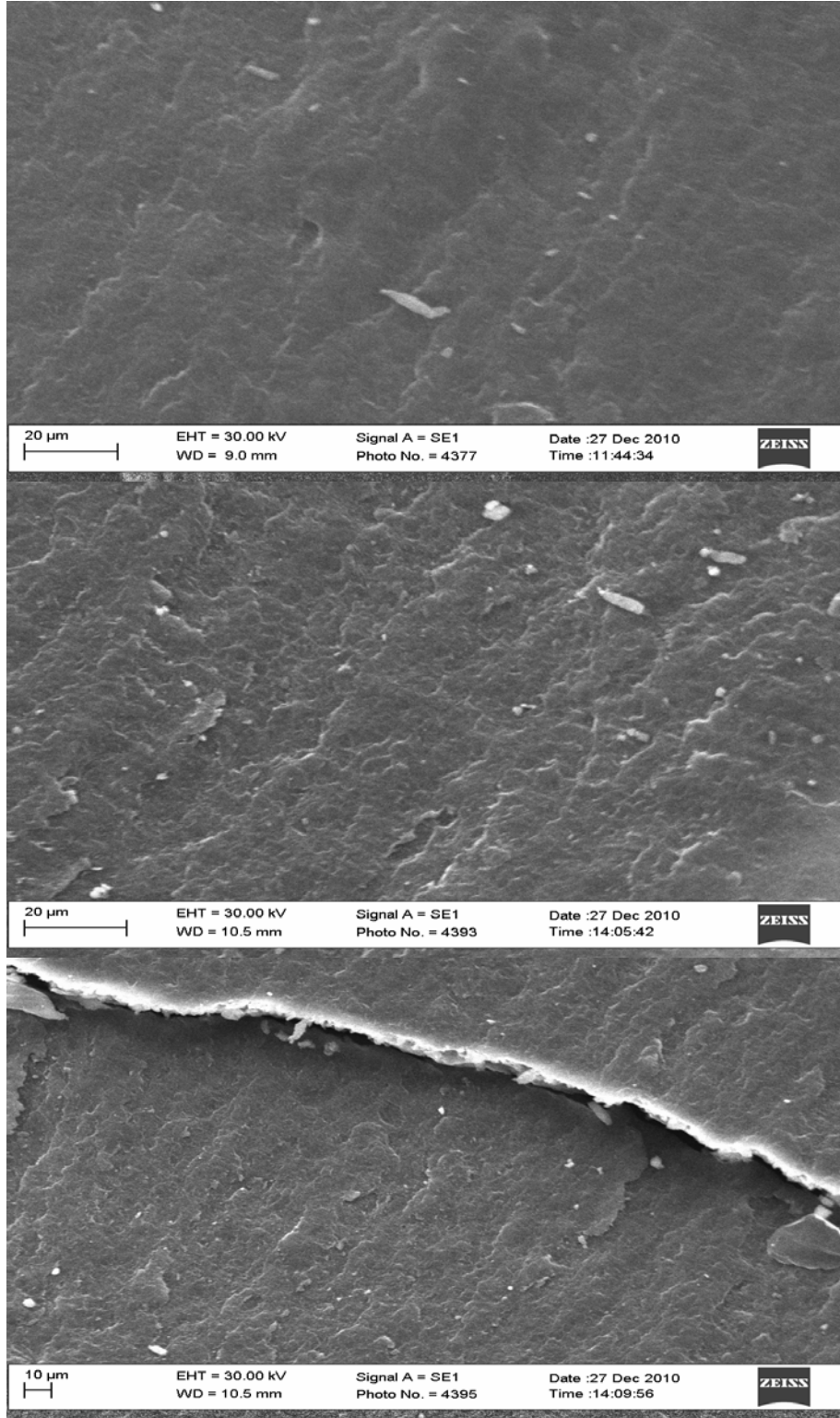
Şekil 4.15 a. Na-MMT, b. PHEMA, c. PHEMA/Na-MMT 6'nın FTIR spektrumları

4.4.4 PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin SEM görüntüleri

Şekil 4.16’da Na-MMT’in çeşitli büyütmelerde ki SEM görüntüleri verilmiştir. Polimerizasyondan sonra nanokompozit morfolojisinin önemli derecede değiştiği ve Na-MMT’in mikro partiküller şeklinde dağıldığı şekil 4.17’de farklı büyütmelerdeki PHEMA/Na-MMT 4 nanokompozitinin SEM fotoğraflarından görülmektedir. HEMA monomeri Na-MMT’in tabakalar arasında polimerleşmiştir.



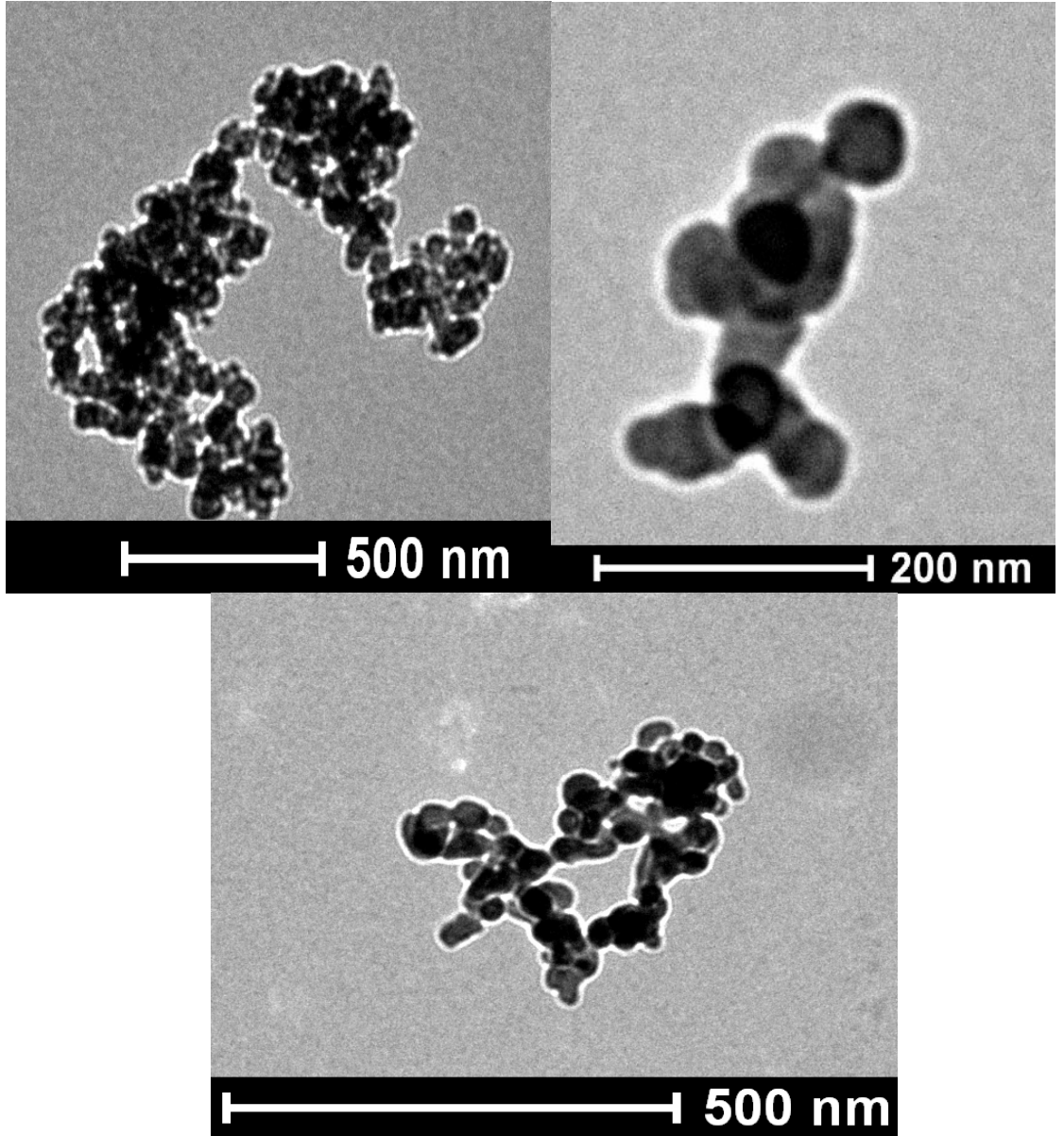
Şekil 4.16 Na-MMT’in çeşitli büyütmelerdeki SEM görüntüleri



Şekil 4.17 PHEMA/Na-MMT 4 nanokompozitinin çeşitli büyütmelerdeki SEM görüntüleri

4.4.5 PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin TEM görüntüleri

PHEMA/Na-MMT 2 nanokompozitinin TEM görüntüsü şekil 4.18’de verilmiştir. Kil tabakalarının nanometrik boyutta dağıldığı gözlenmektedir. Mikrograf kompozitin eksfoliye olmuş bir yapıya sahip olduğunu ve kil tabakalarının nanometrik boyutta küresel kümeler şeklinde dağıldığını göstermektedir. Bu sonuç XRD sonuçlarıyla uyumludur.

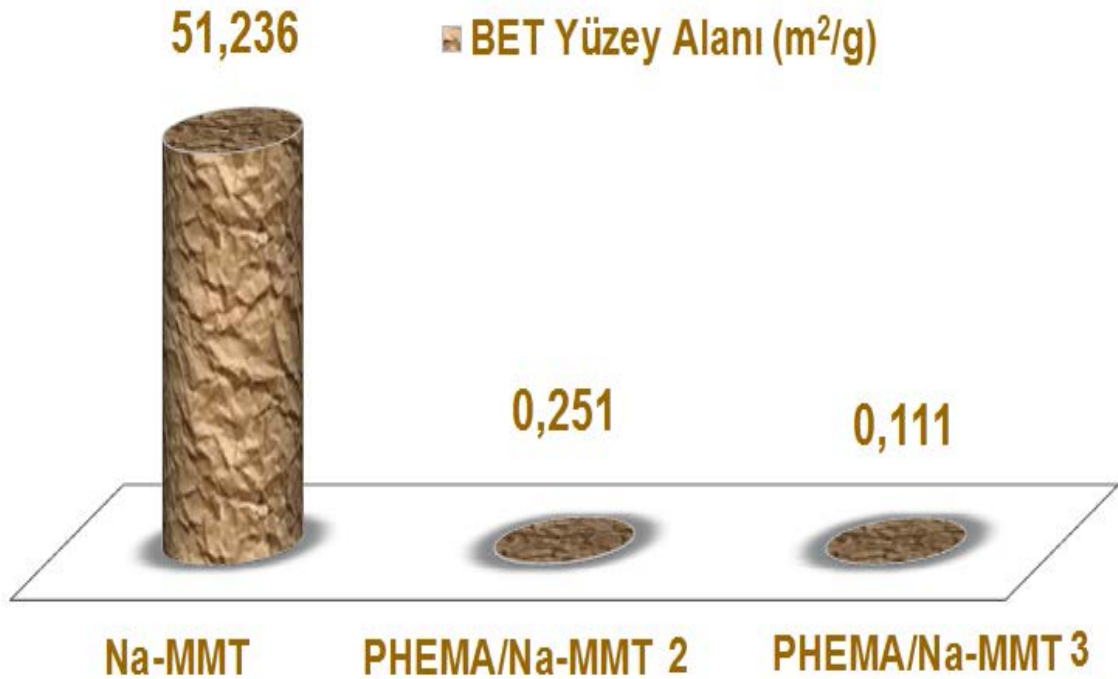


Şekil 4.18 PHEMA/Na-MMT 2 nanokompozitinin TEM görüntüleri

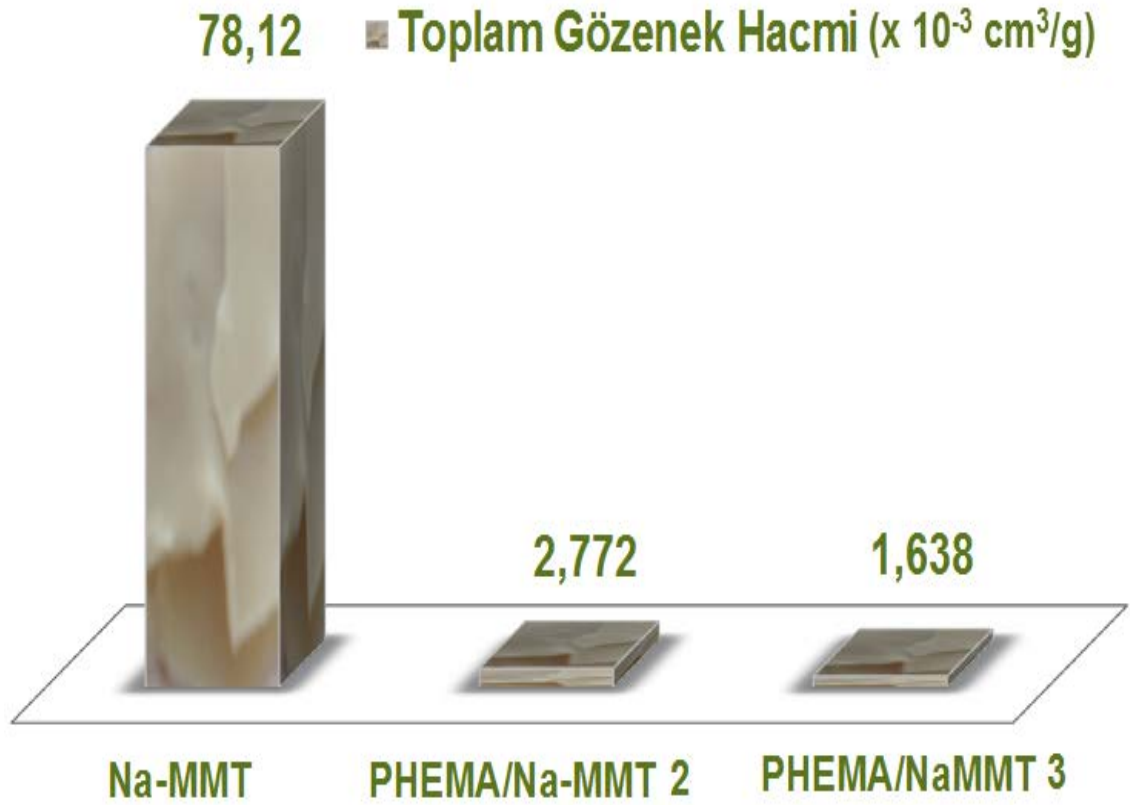
4.5 PHEMA/Na-Montmorillonit Nanokompozitlerin Özellikleri

4.5.1 PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerinin adsorpsiyon özellikleri

Na-MMT ve PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin BET yüzey alanları şekil 4.19’da, toplam gözenek hacimleri ise şekil 4.20’de verilmiştir. Na-MMT’in BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi sırasıyla $51,236 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $0,07812 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuş ve bu değerler belirgin bir şekilde azalarak, PHEMA/Na-MMT 2 için $0,251 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $0,00277 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ’e, PHEMA/Na-MMT 3 için de $0,111 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $0,00164 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ’e düşmüştür. Bu durum PAAm/Na-MMT nanokompozitlerinde olduğu gibi Na-MMT’in gözenekli kısımların PHEMA tarafından doldurulması veya kaplanmasıyla açıklanabilir (Çelik ve Önal 2006). Beklenildiği gibi Na-MMT’in adsorpsiyon kapasitesi nanokompozitlerin adsorpsiyon kapasitelerinden büyüktür.



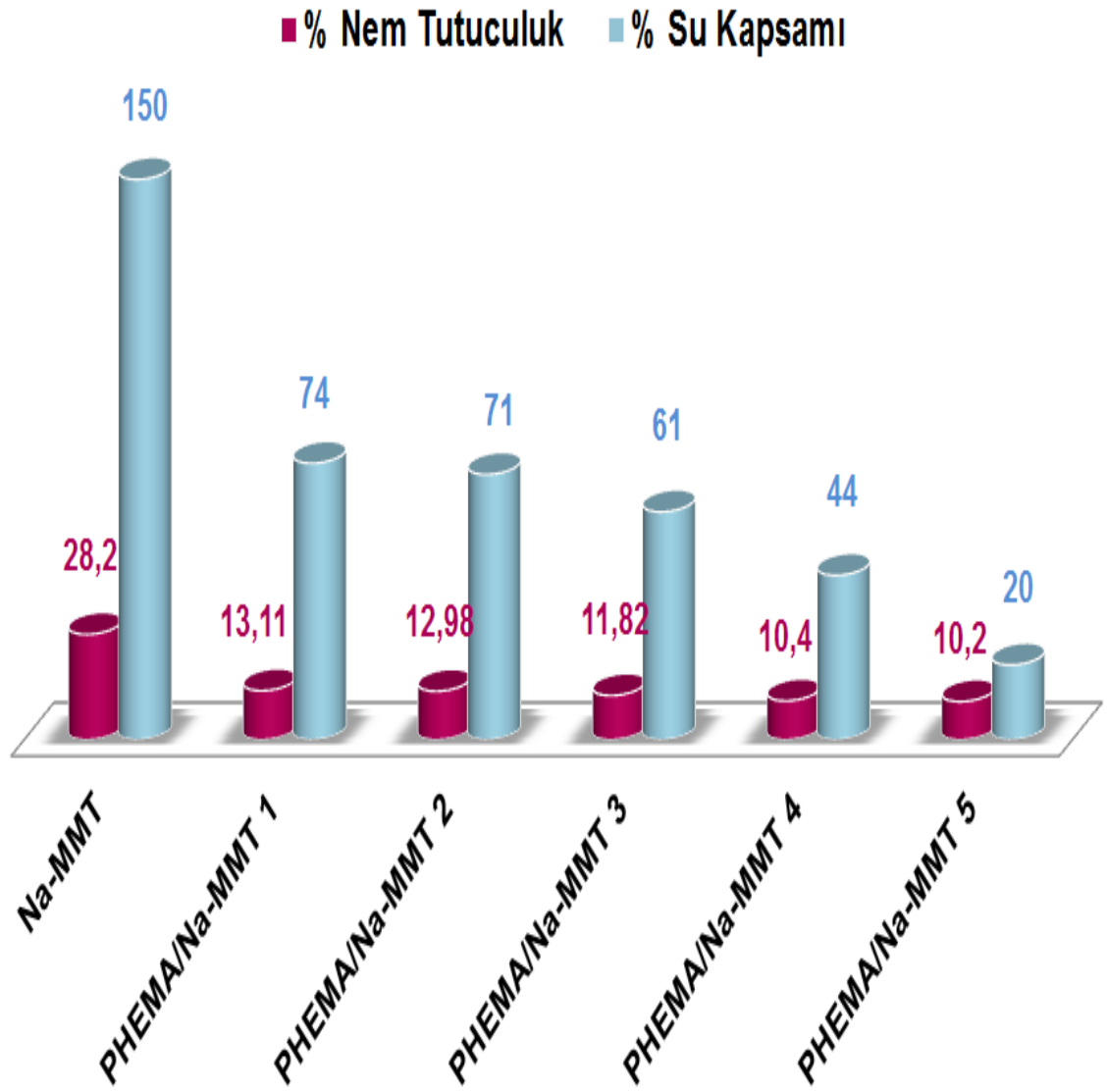
Şekil 4.19 Na-MMT, PHEMA/Na-MMT 2 ve PHEMA/Na-MMT 3 örneklerinin BET yüzey alanları



Şekil 4.20 Na-MMT, PHEMA/Na-MMT 2 ve PHEMA/Na-MMT 3 örneklerinin toplam gözenek hacimleri

4.5.2 PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerinin nem tutuculuk ve su kapsamı ölçümleri

Şekil 4.21’de örneklerin nem tutuculuk ve su kapsamı değerleri verilmiştir. HEMA polimerinin nem tutuculuğu ve su kapsamı değerlerinin Na-MMT’e göre düşük olması nedeniyle örneklerin nem tutuculuğu ve su kapsamı değerlerinin polimer ilavesiyle azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.21 Na-MMT ve PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin nem tutuculuk ve su kapsamı değerleri

5. BULGULAR

1. Bu çalışmada, radikalik bir başlatıcı olan benzoil peroksit kullanılarak PAAm/Na-MMT ve PHEMA/Na-MMT nanokompozitler sulu ortamda yerinde polimerizasyon yöntemi ile başarıyla sentezlenmiştir.
2. Elde edilen kompozitlerin termal ve fiziksel özellikleri incelenmiştir. PAAm ve PHEMA miktarı değiştirilerek çok sayıda polimer/kil nanokompozitleri hazırlanmıştır ve elde edilen nanokompozitler X-Işını Difraksiyonu, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskopisi, Geçirmeli Elektron Mikroskopisi ve Termogravimetrik Analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir.
3. PAAm/Na-MMT ve PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerinin XRD desenlerinden okunan θ açısı Bragg denleminde yerine konularak d_{001} değerleri bulunmuştur.
4. Na-montmorillonit'in tabakalar arası uzaklığının (d_{001}) 1,193 nm olduğu ve polimerizasyondan sonra bu uzaklığın arttığı ve bu değer PAAm/Na-MMT 2 nanokompozit örneğinde 1,90 nm'ye kadar yükseldiği görülmüştür. Daha yüksek monomer miktarlarında ise herhangi bir artış gözlenmemiştir.
5. PAAm/Na-MMT nanokompozitin XRD desenleri incelendiğinde, kütlece % 33,3 ve % 50 akrilamit monomeri içeren nanokompozitlerin interkelat yapıda olduğu daha yüksek akrilamit miktarlarında ise eksfoliye yapının olduğu yani kil tabakalarının polimer matriksinde tamamen dağıldığı gözlenmiştir.
6. XRD sonuçlarından, eksfoliye yapıda olan PAAm/Na-MMT3, PAAm/Na-MMT4 ve PAAm/Na-MMT6 nanokompozitlerinin çözücüyle (metanol) etkileştirildikten sonra interkelat yapıya sahip oldukları görülmüştür. Bu durum, elde edilen nanokompozit yapılarının tersinir yapıda olduklarını göstermiştir.

7. Polimerleşme olmadan kütlece % 66,7 ve % 75 akrilamit monomeri içeren nanokompozitlerin de eksfoliye yapı oluşturduğu yani kil tabakalarının PAAm de olduğu gibi AAm monomeri tarafından da tamamen dağıtıldığı gözlenmiştir.

8. Na-montmorillonit'in 1,193 nm olan tabakalar arası uzaklığının (d_{001}), polimerizasyondan sonra arttığı ve bu değer PHEMA/Na-MMT 4 nanokompozit örneğinde 2,01 nm değerine kadar yükseldiği görülmüştür. Daha yüksek monomer miktarlarında ise herhangi bir artış gözlenmemiştir.

9. PHEMA/Na-MMT nanokompozitin XRD desenleri incelendiğinde, nanokompozitlerden kütlece % 35 ve % 51,8 HEMA monomeri içeren örneklerin eksfoliye yapıda olduğu, monomer miktarı artırıldığında ise tüm nanokompozitlerin interklat yapıda olduğu görülmüştür.

10. Termogravimetrik analiz sonuçları, saf PAAm'nin termal bozunmasının 290 °C'de başladığı, PAAm/Na-MMT 2 ve PAAm/Na-MMT 6 nanokompozitlerinin termal bozunmasının ise sırasıyla 324 °C ve 319 °C olduğu bulunmuştur. PAAm'ya Na-montmorillonit ilavesi termal sınır gibi davranarak PAAm'nin termal kararlılığını arttırmıştır. Kompozitlerin termal kararlılık eğilimleri Na-MMT>PAAm/Na-MMT2>PAAm/Na-MMT 6>saf PAAm şeklinde değişmiştir.

11. Saf HEMA'nın bozunma sıcaklığı termogravimetrik analiz sonucu 325 °C olarak bulunmuştur. Na-montmorillonit katkısı ile birlikte PHEMA/Na-MMT 2 ve PHEMA/Na-MMT 6 örneklerinde bozunma sıcaklığının sırasıyla 397 °C ve 386 °C olduğu görülmüştür. Na-montmorillonit katkısının PHEMA'nın termal kararlılığını arttırdığı bulunmuştur. Kompozitlerin termal kararlılık eğilimleri Na-MMT>PHEMA/Na-MMT2>PHEMA/Na-MMT3>saf PHEMA şeklinde değişmiştir.

12. PAAm/Na-MMT ve PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin SEM mikrograflarının incelenmesinden, kil tabakalarının polimer matriksi içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür.

13. PAAm/Na-montmorillonit nanokompozitlerin TEM görüntüleri incelendiğinde, kompozitin tabakalı bir yapıya sahip olduğunu ve kil tabakalarının nanometrik boyutta dağıldığını görülmüştür. Bu sonuç XRD sonuçlarıyla uyumludur.

14. PHEMA/Na-montmorillonit nanokompozitlerin TEM görüntüleri incelendiğinde, kil tabakalarının nanometrik boyutta küresel kümeler şeklinde dağıldığı ve kompozitin eksfoliye olmuş bir yapıya sahip olduğunu gözlenmiştir. Bu sonuç XRD sonuçlarıyla uyumludur.

15. PAAm/Na-MMT ve PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin nem tutuculuk ve su kapsamı değerleri sırasıyla PAAm ve PHEMA miktarı arttıkça azalmıştır.

17. PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin adsorpsiyon özellikleri Na-montmorillonite göre azalmıştır. Na-MMT'in BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi sırasıyla $51,236 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $0,07812 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Polimer katkısının artmasıyla bu değerler belirgin bir şekilde azalarak, sırasıyla PAAm/Na-MMT 2 için $1,512 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $0,00892 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 'e; PAAm/Na-MMT 3 için $0,899 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $0,00856 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 'e düşmüştür.

18. PHEMA/Na-MMT nanokompozitlerin adsorpsiyon özellikleri de Na-montmorillonite göre azalmıştır. Na-MMT'in BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi sırasıyla $51,236 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $0,07812 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler polimer katkısının artmasıyla belirgin bir şekilde azalarak, sırasıyla PHEMA/Na-MMT 2 için $0,251 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $0,00277 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 'e; PHEMA/Na-MMT 3 için $0,111 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $0,00164 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 'e düşmüştür.

Sonuç olarak, sunulan bu çalışmada termal dayanıklılığı oldukça iyi olan PAAm/Na-MMT ve PHEMA/Na-MMT nanokompozitler yerinde polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Böylelikle hali hazırda kullanılmakta olan ve endüstriyel açıdan oldukça önemli, yüksek sıcaklıklara dayanıklı polimerlerin nanokompozitlerinin hazırlanmasına katkıda bulunabileceğiz.

KAYNAKLAR

- Ajayan, P.M., Schadler, L.S. and Braun, P.V. 2003. Nanocomposite Science and Technology. Wiley-VCH Verlag GmbH co KGaA. Weinheim, ISBN: 3-527-30359-6.
- Akat, H., Taşdelen, M.A., Du Prez. F. and Yağcı, Y. 2008. Synthesis and characterization of polymer / clay nanocomposites by intercalated chain transfer agent, European Polymer Journal, vol.44, pp.1949-1954.
- Akbulut, A. 1996, Bentonit, MTA Yayını, Eğitim Serisi, No:32
- Akıncı, Ö. 1967. Eskişehir-l24-c1 paftasının jeolojisi ve tabakalı lületaşı zuhurları. M.T.A. Dergisi, no. 68, Ankara.
- Albayrak, F. 1990. Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, Türkiye.
- Alemdar, A. 2001. Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastiklik ve kolloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik tuzların etkisi, Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul.
- Anonim. 2001a. Sekizinci beş yıllık kalkınma planı, endüstriyel hammaddeler alt komisyonu toprak sanayii hammaddeleri II çalışma grubu raporu, DPT:2612-ÖİK:623, Ankara.
- Anonim. 2001b. Sekizinci beş yıllık kalkınma planı, endüstriyel hammaddeler alt komisyonu genel endüstri mineralleri IV çalışma grubu raporu, DPT:2621-ÖİK:632, Ankara.
- Anonim. 2006. MEGEP, Plastik teknolojisi, Polimerlerin fiziksel özellikleri 2, Ankara
- Anonim. 2010. Web Sitesi: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Termoset>, Erişim Tarihi: 2010
- Anonim. 2011. Web Sitesi: <http://www.edermokil.com/download/KilinYapisi.pdf>, Erişim Tarihi: 06/06/2011
- Anonim. 2011. Web Sitesi: <http://soils.missouri.edu/tutorial/page8.asp>, Erişim Tarihi: 05/06/2011
- Anonim. 2011. Web Sitesi: http://www.obizet.gazi.edu.tr/obitet/malzeme_bilgisi/kompozit%20malzemeler.pdf, Erişim Tarihi: 2011

- Anonim. 2011. Web Sitesi: http://www.teknolojikarastirmalar.com/e-egitim/yapi_malzemesi/icerik/kompozit.htm# Kompozit%20Malzemeler, Erişim Tarihi: 04/06/2011
- Anonim. 2011. Web Sitesi: www.mindat.org, Erişim Tarihi: 2011
- Bağcı, İ. 2006. Epoksi reçinesi ile nanokompozit sentezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Bailey, S.W. 1980. Structures of layer silicates, In: crystal structures of clay minerals and their X-ray identification (eds. G.W. Brindley and G.Brown), ch.1, Mineralogical Society, London.
- Bayer, O. 1949. Die chemie des acrylnitrils, Angew. Chem. 61 (6), pp.229-241.
- Brindley, G.W. and Brown, G. 1980. Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification. Mineralogical Society Monograph 5, London.
- Bozkurt Acar, P. 2011. Atık Lastik-Kömür Karışımlarının Piroliz ve Kritik Üstü Ekstraksiyonla Değerli Ürünlere Dönüştürülmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Calliere, S. and Henin, S. 1964. Mineralogie Des Argiles, Masson et cie. Paris.
- Calvin, E. 1952. Vinyl and related polymers, J. Polym. Sci., 9 (6), pp.594-594.
- Canbaz, G.E. ve Güngör, N. 2009. Kıl/Kitosan ve Organokil/Kitosan nanokompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu, İtÜdergisi/c fen bilimleri s:1, pp.45-53, İstanbul.
- Carpenter, E.L. and Davis, H.S. 1957. Acrylamide-Its preparation and properties, J. Appl. Chem. Vol.7, pp.671-672.
- Chaiko, D.J. and Leyva, A.A. 2005. Thermal Transitions and Barrier Properties of Olefinic Nanocomposites, Chem. Mater. Vol.17, pp. 13-19.
- Clark J.H. and Rhodes C.N. 2000, Clean synthesis using porous inorganic solid catalysts and supported reagents, Royal Society of Chemistry.
- Çelik, M. and Önal, M. 2004. Synthesis and Characterization of Poly(glycidyl methacrylate)/Na-Montmorillonite Nanocomposites, Journal of Applied Polymer Science, vol. 94, pp.1532-1538.
- Çelik, M. and Önal, M. 2006. Preparation and Characterization of Intercalated Polymethacrylamide/Na-Montmorillonite Nanocomposites, Journal of Macromolecular Science, vol.43, pp.933-943.

- Çelik, M. and Önal, M. 2007. Intercalated polyaniline/Na-montmorillonite nanocomposites via oxidative polymerization, *J Polym Res*, vol.14, pp.313-317.
- Dann, S.E. 2002. *Reactions and Characterization of Solids (Basic Concepts In Chemistry)*, Royal Society of Chemistry, Chambridge, 201.
- Eruslu, N. 1993. Türkiye bentonitleri ve döküm kumları araştırma projesi, DPT Teknolojik Araştırma Projesi, Sonuç Raporu.
- Eser, N. 2010. Bazı halloysit-polimer nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi.
- Grim, R. E. 1953. *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill book, New York.
- Gu, S.Y., Ren, J. and Wang, Q.F. 2004. Rheology of poly(propylene)/clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, vol.91, pp.2427-2434.
- Harrane, A. and Belbachir, M., 2007. Synthesis of biodegradable polycaprolactone/montmorillonite nanocomposites by direct in-situ polymerization catalysed by exchanged clay, *Macromolecular Symposium*, vol.247, pp.379-384.
- Hawley, G.G. 1977. *The condensed chemical dictionary van nostrand reinhold*, USA, pp.75-95.
- Hoffman, A. S. 2001. Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol.43, pp.3-12.
- Huang, X. and Brittain, J.W. 2001. Synthesis and Characterization of PMAA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization, *American Chemical Society, Macromolecules*, vol.34, pp.3255-3260.
- Hwu, J.M., Jiang, G.J., Gao, Z.M., Xie, W. and Pan, W.P. 2002. The Characterization of Organic Modified Clay and Clay-Filled PMMA Nanocomposite, *Journal of Applied Polymer Science*, vol.83, pp.1702-1710.
- İşçi, S. 2007. Kil / PVA ve Organokil / PVA Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora tezi, İTÜ
- İşçi, S. ve Güngör. N. 2007. Saflaştırılmış kil ve onun organokili ile hazırlanan kil-PVA nanokompozitlerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu, *İtÜdergisi/c fen bilimleri*, c:5, s:1, pp.56-66, İstanbul.
- Jin, H.Y., Park, H.J., Im, S.S., Kwak, S.Y. and Kwak, S. 2002, Polyethylene/clay nanocomposite by in-situ exfoliation of montmorillonite during Ziegler-Natta

- polymerization of ethylene, *Macromolecular Rapid Communication*, vol.23, pp.135-140.
- Keleş, H., Çelik, M., Saçak, M. and Aksu, L. 1999. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate upon Gelatin Initiated by Benzoyl Peroxide in Aqueous Medium, *J Appl Polym Sci*. vol.74, pp.1547-1556.
- Köksal, S. 2007. Nanokompozit Malzemeler, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Bitirme Tezi, İstanbul, Türkiye.
- Lagaly, G. 1989. Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions, *Applied Clay Science*, vol.4, pp.105-123.
- Law, P.F. and Morgheim, J.F. 1979. The swelling of clay; I. Basic concept and empirical equations. *Soil Science Society of America Journal*, vol.43, pp.473-480.
- Mandalia, T. and Bergaya, F. 2006. Organo clay mineral-melted polyolefin nanocomposites effect of surfactant/CEC ratio, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol.67, pp.836-845.
- Meneghetti, P. and Qutubuddin, S. 2001. Synthesis of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposite, *Chem. Eng. Comm.* Vol.188, pp.81-89.
- Meneghetti, P. and Qutubuddin, S. 2003. Synthesis of Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites via Emulsion Polymerization Using a Zwitterionic Surfactant, *Langmuir*, vol.20, pp.3424-3430.
- Mingelgrin, U., Kliger, L., Gal, M. and Saltzman, S. 1978. The effect of grinding on the structure and behavior of bentonites. *Clay and Clay Minerals*, vol.26, pp.299-307.
- Morgan, A.B. and Gilman, J.W. 2003. Characterization of poly-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: a comparative study, *Journal of Applied Polymer Science*, vol.87, pp.1329-1338.
- Nielsen, L. 1967. Platelet Particles Enhance Barrier of polymers by forming Tortuous Path. *Journal of macromolecular science of chemistry*, vol. A1, pp. 929-942.
- Okada, A., Kawasumi, M., Usuki, A., Kojima, Y., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. 1990. A Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids, *MRS Symposium Proceedings*, vol.171, pp.45-50.

- Önal, M. and Çelik, M. 2006. Polymethacrylamide/Na-montmorillonite nanocomposites synthesized by free-radical polymerization, *Materials Letters*, vol.60, pp.48-52
- Önal, M. and Sarıkaya, Y. 2009. Some physicochemical properties of a clay containing smectite and palygorskite. *Applied Clay Science*, vol.44, pp.161-165.
- Pavlidou, S. and Papaspyrides, C.D. 2008. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in polymer science*, vol.33, pp.1119-1198.
- Pişkin, E. 1987. *Polimer Teknolojisine Giriş, İnkilap Kitapevi*, Ankara.
- Ray, S.S. and Okamoto, M. 2003. Polymer/Layer silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, vol.28, pp.1540-1641.
- Ray, S. S., Okamoto, K, and Okamoto, M. 2003. Structure–property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites, *Macromolecules*, 36, 2355–67.
- Rehab, A. and Salahuddin, N. 2005. Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay, *Materials Science and Engineering, A* 399, pp.368-376.
- Saçak, M. 2008. *Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi*, Ankara.
- Seymour, R.B. and Deanin, R.D. 1987. *History of Polymeric Composites*, VNU Science Press BV, Utrecht, 64.
- Shonaike, G.O. and Advani, A.G. 2003. *Advanced Polymeric Materials*, CRC Pres, USA, ISBN: 1-58716-047-1.
- Sun, T. and Garces, J.M. 2002. High-performance polypropylene-clay nanocomposites by in situ polymerization with metallocene/ clay catalysts, *Advanced Materials*, vol.14, pp.128-130
- Tanır, O. 1997. *Termoplastik Kompozitlerin İmali ve Mekanik Özelliklerinin Bulunması*, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Bitirme Projesi, İzmir.
- Tavman, İ.H. and Turgut, A. 2006. Mikro ve nano boyutlu tanecik katkılı polimer kompozitlerin mekanik özellikleri, *Proceedings of 11th International Materials Symposium*, pp.570-575, Denizli, Türkiye.
- Tekin, V. O. 2007. Eş-anlı polimerizasyon ile kil modifikasyonu, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*.

- Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.J. 1993. Swelling behaviour of montmorillonite cation exchanged for V-amino acids by ϵ -caprolactam, *Material Research*, vol.8(5), pp.1774-1779.
- Utracki, L. A. 2004. *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, Rapra Technology Limited, UK.
- Ünal, M. 2004, *Preparation and Characterization of Sebs-Clay Nanocomposites*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, Türkiye.
- Varghese, S. and Karger-Kocsis J. 2003. Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates, *Polymer*, vol.44, pp.4921-4927.
- Xi, Y., Ding. Z., He, H. and Frost, R.L. 2004. Structure of organoclays an x-ray diffraction and thermogravimetric analysis study, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.277, pp.116-120.
- Yeh, J.M., Liou, S.J. and Chang, Y.W. 2003, Polyacrylamide-clay nanocomposite materials prepared by photopolymerization with acrylamide as an intercalating agent, *Journal of Applied Polymer Science*, vol.91, pp.3489-3496.
- Yılmazbayhan, A. 2006. Maleik anhidritle graftlanmış oligomerlerin ve i-pp/silikat nanokompozitlerin tepkimeli ekstruzyon yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Zeng, Q. H., Wang, D. Z., Yu, A. B. and Lu, G. Q. 2002. Synthesis of polymer-montmorillonite nanocomposites by in situ intercalative polymerization, Online at stacks.iop.org/Nano/13/549
- Zhu, J., Start, P., Mauritz, K.A. and Wilkie C.A. 2002. Silicon-Methoxide -Modified Clays and Its Polystyrene Nanocomposites, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, Vol:40, pp.1498-1503.
- Zilg, C., Mülhaupt, R. and Finter, J. 1999. Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride cured epoxy resins and layered silicates *Macromolecular Chemistry and Physics*, pp.661-670

EKLER

Ek 1 Doğal bentonit'in ve saflaştırılmasıyla elde edilen Na-MMT'in kimyasal analiz sonuçları

Ek 2 Doğal bentonit'in ve saflaştırılmasıyla elde edilen Na-MMT'in kimyasal analiz sonuçları (elementler)

Ek 1. Doğal bentonit'in ve saflaştırılmasıyla elde edilen Na-MMT'in kimyasal analiz sonuçları

Bileşen	Doğal Bentonit Kütleisel %	Saflaştırılmış Bentonit (Na-MMT) Kütleisel %
Na₂O	1,96	1,37
MgO	2,001	1,744
Al₂O₃	15,69	13,56
SiO₂	61,37	57,76
P₂O₅	0,1159	0,0015
SO₃	0,2663	0,2269
Cl	0,0002	0,01272
K₂O	1,136	0,3281
CaO	2,939	0,6901
TiO₂	0,309	0,2028
V₂O₅	0,007	0,009
Cr₂O₃	0,0016	0,0013
MnO	0,0916	0,02154
Fe₂O₃	3,56	4,268
LOI	11,33	19,58

Ek 2. Doğal bentonit'in ve saflaştırılmasıyla elde edilen Na-MMT'in kimyasal analiz sonuçları (elementler)

Elementler	Doğal Bentonit (ppm)	Saflaştırılmış Bentonit (Na-MMT) (pmm)
Co	29,4	20
Ni	3,5	1,6
Cu	8,4	11,8
Zn	71	90,6
Ga	15,1	15,7
Ge	0,7	0,5
As	2,5	1,7
Se	0,4	0,4
Br	0,3	5,5
Rb	80,8	39
Sr	909,6	516,8
Y	18,7	4,7
Zr	239,7	191,7
Nb	13,6	10,4
Mo	5,2	4,9
Cd	1,1	1,8
In	1	0,8
Sn	2,8	3,9
Sb	1	0,8
Te	1,3	1,2

Ek 2. Doğal bentonit'in ve saflaştırılmasıyla elde edilen Na-MMT'in kimyasal analiz sonuçları (elementler), (devamı)

Elementler	Doğal Bentonit (ppm)	Saflaştırılmış Bentonit (Na-MMT) (pmm)
I	2,1	2,5
Cs	5,5	6,3
Ba	660,9	58,8
La	48,6	26,1
Ce	95,8	34,5
Hf	9,4	5
Ta	3,7	3,6
W	3,6	3
Hg	1,1	1
Tl	1,3	1,1
Pb	32,5	20,4
Bi	0,5	0,8
Th	22,7	13,3
U	19,3	13,6

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Zafer KOÇ

Doğum Yeri : YERKÖY

Doğum Tarihi: 1985

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise : Aktepe Lisesi (2000-2003)

Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
(2005-2007), (Yatay Geçiş)

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2007-2009)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı
(2009-2011)

İş Deneyimi:

Staj : Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığı,
Gölbaşı Çevre Referans Laboratuvarları,
Farmokoloji bölümü
Laboratuvar Stajı (ANKARA)