

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOMEDİKAL UYGULAMALARA YÖNELİK BAZI
KİLLERİN YÜZEY MODİFİKASYONU VE
YÜZEYLERİNE POLİMER AŞILANMASI

Kader DEREN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Biyomühendislik Programı

Danışman

Prof. Dr. Sevil YÜCEL

Eylül, 2023

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOMEDİKAL UYGULAMALARA YÖNELİK BAZI
KİLLERİN YÜZEY MODİFİKASYONU VE YÜZEYLERİNE
POLİMER AŞILANMASI**

Kader DEREN tarafından hazırlanan tez çalışması 11.09.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı, Biyomühendislik Programı **YÜKSEK LİSANS** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Sevil YÜCEL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sevil YÜCEL, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Murat TOPUZOĞULLARI, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Yeşim Müge ŞAHİN, Üye
İstanbul Arel Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Sevil YÜCEL sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Biyomedikal Uygulamalara Yönelik Bazı Killerin Yüzey Modifikasyonu ve Yüzeylerine Polimer Aşılması” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Kader DEREN

İmza



Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün *FYL-2022-4861* numaralı projesi ve TÜBİTAK 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı tarafından desteklenmiştir.



Aileme

ve

Sevgili Arkadaşlarıma

TEŞEKKÜR

Gecesini gündüzünü, bütün zamanını bizlere adayan, bizlerle gece yarısına kadar çalışan, her zaman bir telefon kadar uzakta olan, akademiye ve bilimi bizlere bütünengin bilgisi ve deneyimleriyle sunan Sevgili Danışmanım Prof. Dr. Sevil YÜCEL'e bugüne kadarki bütün emeklerine ve nazik benliğine teşekkür ederim.

Tezim süresince bilgisini esirgemeyen, deneylerimde ve analizlerimde her daimengin tecrübelerini aktaran Sevgili Doç. Dr. Muhammet Übeydullah KAHVECİ, Prof. Dr. Rasim Mirali ALOSMANOV, Doç. Dr. Mehmet Murat ÖZMEN, Doç. Dr. Murat TOPUZOĞULLARI, Doç. Dr. Yeşim Müge ŞAHİN ve Öğretim Görevlisi Tuğrul ELVERDİ'ye teşekkür ederim.

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca deneyimleriyle ve bilgileriyle biz yeni nesillere ışık tutan ve geleceğin aydınlatılmasında en önemli rolleri üstlenen bütün Akademisyenlerime sonsuz teşekkür ederim.

Destekleri ve mentörlüklerini hiçbir zaman eksik etmeyen, 7/24 sorularımı ve sorunlarımı dinleyip beni benden çok düşünen her daim yanımda olan Dr. Araş. Gör. Ceren KEÇECİLER EMİR ve Araş. Gör. Cem ÖZEL'e teşekkür ederim.

AR-GE'de ve akademide bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen ve her daim güler yüzlerini benden eksik etmeyen Dr. Öğretim Üyesi Yeliz ELALMIŞ, Öğretim Görevlisi Deniz SAKARYA, Dr. Ali Can ARSLAN, Dr. Anıl Tefvik KOÇER, Dilan Altan ve Tülay Merve TEMEL'e teşekkür ederim.

Distilasyon süresince bana yardımlarını eksik etmeyen, sonsuz desteklerini sunan, nazik kalpleri ve benlikleri için İTÜ araştırmacıları Dr. Şeyma SARI ve Araş. Gör. Neslihan TURHAN ÇAKIR'a teşekkür ederim.

FYL-2022-4861 numaralı proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Proje hibeleri ve araştırmacı bursiyer destekleriyle gelecek bilim insanlarına ön veren ve tezinin gerçekleşmesinde önemli rol oynayan TÜBİTAK kurumuna teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemi sağlayan, her daim maddi ve manevi desteklerini eksiltmeyen Sevgili Babam Engin ve Sevgili Annem Sevcan DEREN'e en içten duygularım la teşekkür ederim.

Kardeşten öte olan, her daim beni bilimin ötesine taşıyan, geleceği benim için önceden tasarlayan ve bana bugünleri sunan Sevgili Ablam Pelin DEREN UYAR'a teşekkür ederim.

Bir kardeş, bir abi, bir arkadaştan öte olan, ev arkadaşlığı ile her daim nazımı çeken, maddi ve manevi destekleriyle Yüksek Lisansımın mimarı Sevgili Abim Kudret DEREN'e teşekkür ederim.

Gece Gündüz benimle birlikte deneyler yapan, deneyi olmasa dahi benimle birlikte laboratuvar da gecele yen, analizlerimde ve deneylerimde sonsuz desteklerini sunan, çay/kahve dostlarım, laboratuvar ve meslek arkadaşlarım Hilal ERKAN, Elif Sena BEDİR, Kardelen AKILLI ve Endercan ERÇETİN'e teşekkür ederim.

Sevgili Arkadaşlarım, dert ortaklarım, deneylerimde manevi desteklerini asla ama asla eksik etmeyen Sevgili Yüksek Mühendis Damla KELLE, Kemal Berke TORAMAN, Mehmet Can ALBAYRAK, Hüsna YILDIZ, Yüksek Mühendis Gülcan Ayşin KARACA ve Tuğba YILMAZ'a sonsuz içtenlikle teşekkür ederim.

Son olarak, biz gençlere eğitimi, bilimi, umudu, geçmişı ve geleceği adayan, biz kadınlara yaşam ve adaleti sunan, hayatı boyunca Türk halkı için gösterdiği bütün emeklerinden dolayı Baş Öğretmen Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK'e teşekkürü borç bilirim.

Kader DEREN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xv
HARİTA LİSTESİ	xvi
ÖZET	xvii
ABSTRACT	19
1 GİRİŞ	21
1.1 Tezin Amacı	21
1.2 Hipotez	21
2 KİL	23
2.1 Geçmişten Günümüze Kıl	25
2.2 Killerin Sağlık Endüstrisindeki Yeri	27
2.3 Killerin Fonksiyonelliği	31
2.4 Kaolin	43
2.5 Halosit	44
3 POLİMERİK FIRÇA	46
3.1 Polimerik Fırçaların Sentez Yöntemleri	48
3.2 Akrilik Asit	51
4 YÖNTEM	55
4.1 Materyal	55
4.2 Metot	56
5 BULGULAR VE TARTIŞMA	74
5.1 Kaolin	75
5.2 HNT	121
6 SONUÇLAR	148
KAYNAKÇA	151
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	174

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom
µm	Mikrometre
rpm	Round per minute
°C	Santigrat derece
Θ	Teta



KISALTMA LİSTESİ

AA	Akrilik Asit
Abs.	Absulüt (Susuz)
APTES	3-aminopropil trietoksisilan
BP	Benzofenon
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DMSO	Dimetil Sülfoksit
EtOH	Etanol
FT-IR	Fourier Transform-Infrared Spektrofotometre
HNT	Halosit Nano Tüp
İKMİB	İstanbul Kimyevi Maddeler ve Mamulleri İhracatçıları Birliği
MAPTES	3-(trimetoksisilil) propil metakrilat silan
MEHQ	Metil Eter Hidrokinon
MTA	Maden Tetkik ve Arama
PAA	Poli (Akrilik Asit)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
UV	Ultraviyole
XRD	X-Işını Difraktometresi
3D	3 boyutlu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Killerin Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM) analizi ile morfolojik görüntüleri: A) kaolin, B) çakmaktaşı kili; C) halosit nano tüp; D) illit/smektit; E) ince fiber yapılı illit; F) kalın fiber yapılı illit; G) altıgen yapılı illit; (H) lifli attapulgit (Bergaya & Lagaly, 2013).....	24
Şekil 2.2	Kil yapıları (Brigatti vd., 2013)	24
Şekil 2.3	Kil bazlı kemik çimentosunun in vitro çalışmalarına dair gösterim (X. Wang vd., 2023).....	29
Şekil 2.4	Kaolinin DMSO ile interkalasyonu gösterimi (He vd., 2013).....	33
Şekil 2.5	Silan ajanı yapısı (Ahmad vd., 2016).....	35
Şekil 2.6	Silan ajanının kaolin kil yüzeyine bağlanma mekanizması (Domka vd., 2003)	36
Şekil 2.7	Kaolin yapısına ait görüntüler: A,B ve D) Kaoline ait SEM görüntüleri; C) Kaoline ait TEM görüntüsü; E) Kaolinin yapısal çizimi (Schulze, 2005)	44
Şekil 2.8	Halosit yapısı (Joshi vd., 2013; Schulze, 2005): A) halosit SEM görüntüsü; B) halosit TEM görüntüsü; C) halosit yapısal çizimi	45
Şekil 3.1	Polimerik Fırçaların oluşum gösterimi (Pino-Ramos vd., 2017).....	47
Şekil 3.2	Polimerik fırça örnekleri (Zengin, 2018)	48
Şekil 3.3	Foto-başlatıcı aracılı polimerizasyon mekanizması (Batibay vd., 2018)	50
Şekil 3.4	Akrilik asit polimerleşmesi (Khanlari & Dubé, 2015).....	51
Şekil 4.1	Hidro-termal Reaktör içerisinde silanlamanın şematik gösterimi	61
Şekil 4.2	Hidro-termal Reaktör içerisinde silanlamanın deney düzeneği: A) Düzeneğin kapalı hali; B) düzeneğin seramik kap yerleşme hali; C) düzeneğin tamamen ayrılmış hali	61
Şekil 4.3	Modifiye killerin BP ile immobilizasyonu şematik gösterimi	64
Şekil 4.4	Saflaştırma Düzeneğinin görüntüsü	65
Şekil 4.5	Distilasyon mekanizması	66
Şekil 4.6	Distilasyon seti temizlik tüpü.....	66
Şekil 4.7	Distilasyon tuzak alanı	67
Şekil 4.8	Distilasyonun gerçekleştiği alan	67
Şekil 4.9	Polimerizasyon deney düzeneği görüntüleri: A) inert gaz aşaması; B) tüp ağzının parafilmlemlenmesi; C) tüpün foto-reaktöre yerleştirilmeden önceki görüntüsü.....	68

Şekil 4.10	Polimerik fırça oluşumu için foto-polimerizasyonunun foto-reaktör içerisinde şematik gösterimi	69
Şekil 4.11	Foto-polimerizasyonu sırasında kullanılan foto-reaktör deney düzeneği: A) Foto-reaktörün boş hali; B) Foto-reaktörün karıştırıcılı hali; C) Foto-reaktörün UV lambalarının açık hali; D) Polimerizasyon tüpü reaktör içerisinde asılı konumu; E) Numune tüpünün foto-reaktör içerisindeki deney görüntüsü	70
Şekil 5.1	Kaolin FT-IR Spektrumu	75
Şekil 5.2	Kaolinin DMSO ile interkalasyonu FT-IR spektrumu.....	77
Şekil 5.3	Saf Kaolin Üre ile FT-IR spektrumu	77
Şekil 5.4	Kaolin interkalasyonlarının FT-IR spektrumu.....	78
Şekil 5.5	Saf kaolin ve KM 1:5 FT-IR spektrumu	79
Şekil 5.6	KÜ FT-IR spektrumu.....	80
Şekil 5.7	KD FT-IR spektrumu.....	81
Şekil 5.8	Farklı interkalasyon ajanlarıyla modifiye edilmiş Kaolin yüzeyinin silanlama FT-IR spektrumu	82
Şekil 5.9	KÜM 1:5 numunesi görüntüsü.....	82
Şekil 5.10	Farklı üretim koşullarının FT-IR spektrumu.....	84
Şekil 5.11	Hidrotermal-reaktör sonucunda oluşan numune görüntüleri: A ve C) seramik kabın duvar hizasında gerçekleşen reaksiyon numunesi; B) seramik kabın zemininde gerçekleşen reaksiyon numunesi	84
Şekil 5.12	Kaolin silanlama modifikasyonlarının FT-IR spektrumu	85
Şekil 5.13	Kaolin silanlama modifikasyonlarının 1750-1250 cm^{-1} aralığı FT-IR spektrumu.....	86
Şekil 5.14	Saf Kaolin, KD, KDM 1:5 ve BK-MI 1:5 24h 'lik numunelerin FT-IR spektrumu.....	87
Şekil 5.15	KDM 1:5 ve BK-MI 1:5 24h FT-IR 2000 ve 1100 cm^{-1} aralığı spektrumu.....	88
Şekil 5.16	Saf Kaolin, KDM 1:10 ve BK-MI 1:10 24h'lik numunelerin FT-IR spektrumu.....	89
Şekil 5.17	Saf Kaolin, KDM 1:20 ve BK-MI 1:20 24h'lik numunelerin FT-IR spektrumu.....	90
Şekil 5.18	BK-MI farklı silan oranlarına sahip fırçaların FT-IR spektrumu	91
Şekil 5.19	BK-MI farklı silan oranlarına sahip fırçaların 1750-1600 cm^{-1} aralığı FT-IR spektrumu.....	91
Şekil 5.20	BK-MI farklı polimerizasyon saatlerine sahip fırçaların FT-IR spektrumu.....	92
Şekil 5.21	BK-MI farklı polimerizasyon saatlerine sahip fırçaların 1800-1250 cm^{-1} aralığı FT-IR spektrumu.....	92

Şekil 5.22	Saf kaolin ve KD TGA termogramı	94
Şekil 5.23	Saf kaolin ve KÜ TGA termogramı	95
Şekil 5.24	Saf kaolin, KD ve KÜ TGA termogramı	95
Şekil 5.25	Saf kaolin, KD ve KDM 1:5 TGA termogramı	97
Şekil 5.26	Saf kaolin, KÜ ve KÜM 1:5 TGA termogramı	98
Şekil 5.27	Kontrol numunesi KM 1:5 ve Saf Kaolin TGA termogramı	98
Şekil 5.28	KM, KDM 1:5 ve KÜM 1:5 TGA termogramı.....	99
Şekil 5.30	1:5, 1:10 ve 1:20 MAPTES oranlarına sahip KD yüzeylerinin TGA termogramı	99
Şekil 5.29	KD üzerine gerçekleştirilen MAPTES modifikasyonlarının TGA termogramı	100
Şekil 5.31	Kaolin yüzeyinde sırasıyla gerçekleştirilen modifikasyon ve polimerizasyonların TGA termogramı.....	101
Şekil 5.32	1:5 oranına sahip kaolin yüzeyinde sırasıyla gerçekleştirilen modifikasyon ve polimerizasyonların TGA termogramı	102
Şekil 5.33	Saatlik farka sahip 1:5 oranlı modifiye kilin polimerik fırça TGA termogramı	103
Şekil 5.34	1:10 oranlı modifiye kilin polimerik fırça TGA termogramı.....	104
Şekil 5.35	1:20 oranlı modifiye kilin polimerik fırça TGA termogramı.....	105
Şekil 5.36	Çeşitli oranlarda modifiye killerin 24 saatlik polimerik fırça TGA termogramı	105
Şekil 5.37	Kaolin XRD difaktogramı.....	107
Şekil 5.38	Saf Kaolin ve KD XRD difaktogramı.....	108
Şekil 5.39	Saf Kaolin ve KÜ XRD difaktogramı.....	109
Şekil 5.40	Kaolinin interkalasyon sonrası XRD difaktogramı.....	110
Şekil 5.41	KM XRD difaktogramı	110
Şekil 5.42	KD ve KDM 1:5 XRD difaktogramı	111
Şekil 5.43	Saf Kaolin, KÜ ve KÜM 1:5 XRD difaktogramı	112
Şekil 5.44	KM, KÜM 1:5 ve KDM 1.5 XRD difaktogramı	113
Şekil 5.45	KD ve KDM 1:10 XRD difaktogramı	113
Şekil 5.46	KD ve KDM 1:20 XRD difaktogramı	114
Şekil 5.47	KDM 1:5, KDM 1:10 ve KDM 1:20 XRD difaktogramı	115
Şekil 5.48	Kaolin, KD, KDM 1:5 ve BK-MI 1:5 24h XRD difaktogramı.....	116
Şekil 5.49	KDM 1:5 ve BK-MI 1:5 24h XRD difaktogramı	116
Şekil 5.50	KDM 1:5 ve BK-MI 1:5 1h XRD difaktogramı	117
Şekil 5.51	KDM 1:5 ve BK-MI 1:5 2h XRD difaktogramı	117

Şekil 5.52	BK-MI 1:5 1h, BK-MI 1:5 2h ve BK-MI 1:5 24h XRD difaktogramı	118
Şekil 5.53	BK-MI 1:5 1h, BK-MI 1:5 2h ve BK-MI 1:5 24h XRD difaktogramı	118
Şekil 5.54	KDM 1:10 ve BK-MI 1:10 24h XRD difaktogramı	119
Şekil 5.55	KDM 1:10 ve BK-MI 1:10 24h XRD difaktogramı	119
Şekil 5.56	BK-MI 1:5 24h, BK-MI 1:10 24h ve BK-MI 1:20 24h polimerik fırça XRD analizi difaktogramı	120
Şekil 5.57	BK-MI 1:5 24h, BK-MI 1:10 24h ve BK-MI 1:20 24h polimerik fırça XRD difaktogramı	120
Şekil 5.58	HNT FT-IR spektrumu	121
Şekil 5.59	Farklı oranlarda MAPTES ile gerçekleştirilen HNT yüzeyi silanlama modifikasyonlarının FT-IR spektrumu	122
Şekil 5.60	Farklı oranlarda MAPTES ile gerçekleştirilen HNT yüzeyi silanlama modifikasyonlarının 1850-1500 cm ⁻¹ FT-IR spektrumu.....	122
Şekil 5.61	İmmobilize edilmemiş BH-M 1:5 24h polimerik fırça FT-IR spektrumu	123
Şekil 5.62	İmmobilize edilmemiş BH-M 1:5 24h polimerik fırça FT-IR analizi 1850-1500 cm ⁻¹ arası spektrumu.....	123
Şekil 5.63	İmmobilize edilmiş BH-MI 1:5 24h polimerik fırça FT-IR spektrumu	124
Şekil 5.64	İmmobilize edilmiş BH-MI 1:5 24h FT-IR polimerik fırça 1850-1500 cm ⁻¹ arası spektrumu	124
Şekil 5.65	BH-MI 1:5 24h ve BH-MI 1:5 24h FT-IR polimerik fırça 1850-1500 cm ⁻¹ arası spektrumu	125
Şekil 5. 66	Yavaş karıştırma koşullarında polimerizasyon sonucu: A) polimerizasyon tüpünün görüntüsü; B) jelleşmiş polimer	126
Şekil 5.67	BH-MI 1:5 24h (3 ml) polimerizasyon sonrası görüntüleri: A) polimerizasyon tüpünün son hali; B) polimerizasyon sonrası çapraz bağlı polimerik fırça.....	126
Şekil 5.68	HNT, HNTM 1:5, BH-MI 1:5 24h (3 ml) ve BH-MI 1:5 24h (1 ml) polimerik fırça FT-IR spektrumu.....	127
Şekil 5.69	BH-MI 1:5 24h (3 ml) ve BH-MI 1:5 24h (1 ml) polimerik fırça FT-IR spektrumu.....	127
Şekil 5.70	HNT, HNTM 1:10 ve BH-MI 1:5 24h polimerik fırça FT-IR spektrumu	128
Şekil 5.71	HNT, HNTM 1:20 ve B10-MI polimerik fırça FT-IR spektrumu	128
Şekil 5.72	BH-MI 1:5 24h, BH-MI 1:10 24h ve BH-MI 1:20 24h polimerik fırça FT-IR spektrumu.....	129
Şekil 5.73	BH-MI 1:5 1h, BH-MI 1:5 2h ve BH-MI 1:5 24h polimerik fırça FT-IR spektrumu.....	129

Şekil 5.74	Çeşitli MAPTES oranlarının TGA termogramı	131
Şekil 5.75	BH-M 1:5 24h TGA termogramı	131
Şekil 5.76	BH-MI 1:5 24h TGA termogramı	132
Şekil 5.77	İmmobilizasyon farkı TGA termogramı	133
Şekil 5.78	B12-MI (1 ml) ve BH-MI 1:5 24h (3 ml) TGA termogramı	134
Şekil 5.79	HNT, HNTM 1:10 ve B8-MI TGA termogramı	135
Şekil 5.80	HNT, HNTM 1:20 ve BH-MI 1:20 24h TGA termogramı	136
Şekil 5.81	BH-MI 1:5 24h, BH-MI 1:10 24h ve BH-MI 1:20 24h TGA termogramı	137
Şekil 5.82	Saatlik farka sahip BH-MI 1:5 1h, BH-MI 1:5 2h ve BH-MI 1:5 24h polimerik fırçaların TGA termogramı	137
Şekil 5.83	Saf HNT XRD difaktogramı	138
Şekil 5.84	Saf HNT ve HNTM 1:5 XRD difaktogramı	139
Şekil 5.85	Saf HNT ve HNTM 1:10 XRD difaktogramı	139
Şekil 5.86	Saf HNT ve HNTM 1:20 XRD difaktogramı	140
Şekil 5.87	Saf HNT, HNTM 1:5, HNTM 1:10 ve HNTM 1:20 XRD difaktogramı	140
Şekil 5.88	BH-M 1:5 24h ve BH-MI 1:5 24h XRD difaktogramı	141
Şekil 5.89	BH-MI 1:5 24h (3 ml) ve BH-MI 1:5 24h (1 ml) XRD difaktogramı	142
Şekil 5.90	Saf HNT, HNTM 1:5 ve BH-MI 1:5 24h XRD difaktogramı	142
Şekil 5.91	HNTM 1:5 ve BH-MI 1:5 24h XRD difaktogramı	143
Şekil 5.92	HNTM 1:5 ve BH-MI 1:5 1h XRD difaktogramı	143
Şekil 5.93	HNTM 1:5 ve BH-MI 1:5 2h XRD difaktogramı	144
Şekil 5.94	BH-MI 1:5 1h, BH-MI 1:5 2h ve BH-MI 1:5 24h XRD difaktogramı	144
Şekil 5.95	BH-MI 1:5 1h, BH-MI 1:5 2h ve BH-MI 1:5 24h XRD difaktogramı	145
Şekil 5.96	HNTM 1:10 ve BH-MI 1:10 24h XRD difaktogramı	145
Şekil 5.97	HNTM 1:20 ve BH-MI 1:20 24h XRD difaktogramı	146
Şekil 5.98	BH-MI 1:5 24h, BH-MI 1:10 24h ve BH-MI 1:20 24h XRD difaktogramı	146
Şekil 5.99	BH-MI 1:5 24h, BH-MI 1:10 24h ve BH-MI 1:20 24h XRD difaktogramı	147

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Mineralojik Sınıflandırma (Şahne vd., 2013)	25
Tablo 4.1	Tezde kullanılan materyallerin marka özellikleri	56
Tablo 4.2	Deneyisel numunelerin kodlamaları	58
Tablo 4.3	KD interkalasyonu modifikasyonu özeti	59
Tablo 4.4	KÜ interkalasyonu modifikasyonu özeti	60
Tablo 4.5	Kaolin yüzeylerinin silanlama miktar optimizasyon tablosu	62
Tablo 4.6	Geri soğutmalı sistem altında kaolin yüzeylerinin silanlama optimizasyon tablosu	63
Tablo 4.7	HNT yüzeylerinin silanlama optimizasyon tablosu	64
Tablo 4.8	Modifiye HNT üzerine gerçekleştirilen AA foto-polimerizasyonu optimizasyon tablosu	71
Tablo 4.9	Modifiye Kaolin üzerine gerçekleştirilen AA foto-polimerizasyonu optimizasyon tablosu	72

HARİTA LİSTESİ

Harita 1.1 Türkiye çeşitli kil yatakları MTA haritası (MTA, 2022).....	27
--	----



Biyomedikal Uygulamalara Yönelik Bazı Killerin Yüzey Modifikasyonu ve Yüzeylerine Polimer Aşılması

KADER DEREN

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Biyomühendislik Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Sevil YÜCEL

Killer, binlerce yıldır sağlıktan kozmetiğe, yapıdan seramiğe kullanılmış ve günümüzde de her türlü endüstriyel ve biyomalzeme alanında kullanılan çok fonksiyonlu malzemelerdir. Bu malzemelerin her türlü alanda kullanımı için günden güne daha farklı yöntemler geliştirilmektedir. Yüzey ve katman modifikasyon işlemi ve diğer polimerler ile aşılama sıklıkla yapılan uygulamalar arasındadır. Bu sayede farklı alanlarda kullanılmak üzere çeşitli moleküller ile birleştirilebilir veya kusurlar iyileştirilerek geliştirilebilmektedir.

Önerilen projede, kil yüzeylerinin farklı moleküller ile modifiye edilmesi sağlanmış, organik bir polimer ile foto-polimerizasyon yöntemine tabii tutulup biyomedikal alanında kullanılmak üzere kil yüzeyinde polimerik fırçalar oluşturulmuştur. Bu amaçla, kil yüzeyinde sırasıyla interkalasyon ve silanlama modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Silanlama öncesi kaolinin kilinin katmanlar arası bazal aralığı genişletilerek silanlama modifikasyonunun verimliliğini arttırmak amacıyla dimetil sülfoksit ve üre ile muamele edilmiştir. İnterkale edilmiş

kaolin ve halosit nano tüp silanlama modifikasyonu ile yüzeylerine 3-metakriloksipropil trimetoksi silan ajanı aşılanmıştır. Silanlama hidro-termal reaktör, ultrasonik su banyosu, ultrosolik homojenizatör ve geri soğutmalı sistem ile farklı ortam koşulları altında ve farklı kil:silan ajanı oranları (ağ./hacim) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş killerin yüzeyine akrilik asidin farklı sürelerde foto-başlatıcı varlığında foto-polimerizasyon reaksiyonu ile aşılanması sonucunda kil yüzeyinde farklı uzunluklarda poliakrilik asit polimerik fırça oluşturulmuştur. Son olarak kompozitlerin FT-IR, TGA ve XRD analizleri ile enstrümental karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

XRD analizi ile özellikle interkalasyon sonucunda bazal aralıklarının arttığı ve foto-polimerizasyon yöntemiyle poliakrilik asit fırçalarının killerin kristalinetisinde herhangi bir değ şim yaratmayarak yüzeyde aşılandığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, 3-metakriloksipropil trimetoksi silan oranı arttıkça kil yüzeyindeki silan ajanlarının artış gösterdiği ve buna bağlı olarak devamındaki foto-polimerizasyonlarda da daha fazla fırça oluştuğu görülmüştür. FT-IR analizi ile kompozitte interkalasyon, silanlama ve polimerizasyon ürünlerinin çeşitli fonksiyonel gruplarının varlığı ve parametrelerdeki artışa bağlı olarak modifikasyon ve polimerizasyonların verimliliğinin de arttığı doğrulanmıştır. TGA analizi ile modifikasyon ve polimerizasyon sonrası kütle kayıpları incelenmiş FT-IR analizinde olduğu gibi farklı silan ajanı oranına (1:5 ve 1:10 3-metakriloksipropil trimetoksi silan ajanı oranı) ve 1-2 saatlik foto-polimerizasyonu gerçekleştirilmiş polimerik fırçaların kütle kaybında benzerlikler gözlemlenmiştir. 1:20 orana ve 24 saatlik foto-polimerizasyona sahip polimerik fırçaların en iyi sonucu verdiği ve killeri arasında da kaolinin iyi sonucu verdiği g r lm şt r.

Anahtar Kelimeler: Biyomedikal, foto-polimerizasyon, kil, polimerik fır a, silanlama.

Surface Modification of Some Clays for Biomedical Applications and Polymer Grafting on Their Surfaces

Kader DEREN

Department of Bioengineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Sevil YÜCEL

Clays are multifunctional materials that have been used for thousands of years from health to cosmetics, from construction to ceramics and are still used in all kinds of industrial and biomaterial fields today. Different methods are being developed day by day for the use of these materials in all kinds of fields. Surface and layer modification process and grafting with other polymers are among the most common applications. In this way, it can be combined with various molecules to be used in different areas or it can be developed by improving the defects.

In the proposed project, the clay surfaces were modified with different molecules, and polymeric brushes were formed on the clay surface to be used in the biomedical field after photo-polymerization with an organic polymer. For this purpose, intercalation and silanation modification were performed on the clay surface, respectively. Before silanation, the interlayer basal spacing of kaolin clay was expanded and treated with dimethyl sulfoxide and urea in order to increase the efficiency of silanation modification. Intercalated kaolin and halosite nanotubes were grafted onto their surfaces with 3-methacryloxypropyl trimethoxy silane agent by silanation modification. Silanation was carried out using a hydro-thermal reactor, ultrasonic water bath, ultrasonic homogenizer and back-cooling system

under different environmental conditions and using different clay:silane agent ratios (wt/volume). As a result of grafting acrylic acid onto the surface of the modified clays by photo-polymerization reaction in the presence of photo-initiator for different periods of time, polyacrylic acid polymeric brushes of different lengths were formed on the clay surface. Finally, instrumental characterizations of the composites were carried out by FT-IR, TGA and XRD analyses.

With XRD analysis, it was concluded that basal spacings increased especially as a result of intercalation, and polyacrylic acid brushes were grafted on the surface by photo-polymerization method, without creating any change in the crystallinity of the clays. In addition, it was observed that as the 3-methacryloxypropyl trimethoxy silane agent ratio increased, the silane agents on the clay surface increased and accordingly, more brushes were formed in the subsequent photo-polymerizations. With FT-IR analysis, it was confirmed that the efficiency of modifications and polymerizations increased due to the presence of various functional groups of intercalation, silanation and polymerization products in the composite and the increase in parameters. Mass losses after modification and polymerization were examined by TGA analysis, as in FT-IR analysis, there were similarities in different silane agent ratio (1:5 and 1:10 3-methacryloxypropyl trimethoxy silane agent ratio) and mass loss of polymeric brushes that were photopolymerized for 1-2 hours. has observed. It has been observed that polymeric brushes with a 1:20 ratio and 24-hour photo-polymerization give the best results, and among clays, kaolin also gives good results.

Keywords: Biomedical, photopolymerization, clay, polymeric brush, silanation.

1.1 Tezin Amacı

Önerilen tezin hedefleri, modifiye edilen kil yüzeylerinin akrilik asit monomeri ile farklı zaman aralıklarıyla fotopolimerizasyonu sonucu yüzeyde elde edilen farklı uzunluktaki poli (akrilik asit) fırçaların geliştirilmesidir.

Gerçekleştirilen Tezde;

- 2 farklı interkalasyon ajanı ile kaolin kil katmanları arası aşılınması ve bazal aralık artırılması;
- Başlangıç kil ve yüzey modifikasyon ajanı oranı, sıcaklık ve zaman gibi farklı parametreler varlığında kil yüzeyinin silan ajanı ile modifiye edilmesi;
- Farklı oranlarda 3-metakriloksipropil trimetoksi silan ajanına sahip kil yüzeylerinde foto-polimerizasyonun gerçekleştirilerek yüzeyde farklı polimer miktarlarında polimerik fırçaların elde edilmesi,
- Farklı sürelerde sabit silan ajanına sahip kil yüzeylerinde foto-polimerizasyon farklı sürelerle bağlı olarak farklı uzunluklarda polimerik fırçaların elde edilmesi,
- Elde edilen polimerik fırçaların enstrümental karakterizasyonunun incelenmesi amaçlanmıştır.

1.2 Hipotez

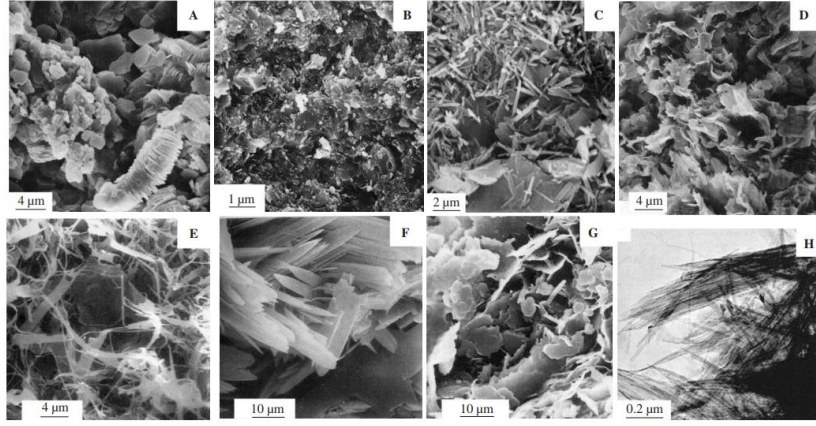
Gerçekleştirilen tezde kaolin ve halosit nano tüp killeri seçilmiştir. Kaolin ve halosit nano tüplerinin literatürde yapılan çalışmalarında kil yüzeylerinin silanlama ve aşılama yöntemleriyle fonksiyonelleştirildiği bilinmektedir. Kaolinin ve halosit nano tüp sadece yüzeylerinde silanlama gerçekleştirerek yüzeyden aşılmalı polimerik bir fırçanın oluşabileceği düşünülmektedir. Farklı killerin kullanımıyla farklı miktarlarda polimerik fırçaların elde edilebileceği düşünülmektedir. Silanlama ajanlarının miktarı arttıkça foto-polimerizasyon sonrası killerin yüzeyine daha fazla miktarda polimerik fırça elde edilebilecektir. Aynı zamanda, foto-polimerizasyon sürelerindeki değişiklik ile farklı polimerik fırça uzunluklarının

elde edilebilecektir. Bu sonuçlar ışığında killerin yüzeyinde oluşturulan polimerik fırçaların biyomedikal alanlarda kullanım potansiyeli ve etkisi aynı olmayabilir.



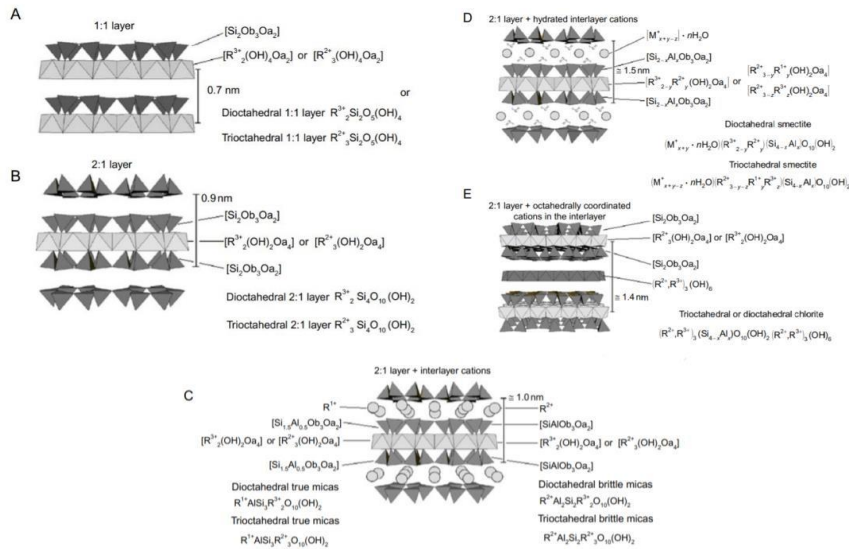
Kil, yüksek oranda hidratlı alüminyum ve magnezyum silikat gibi farklı minerallerinden veya katmanlı silikatlardan oluşan, 2 µm veya çok daha küçük boyutlarda inorganik bir malzemedir. Çeşitli oranlarda ve yapılarda bulunurlar. Katmanlı yapılarında her tabaka arasında güçlü katman içi kovalent bağlar bulunmaktadır. Kil mineralleri, bulundukları kayaçların düşük ısılarda su ile ayrışmaları sonucu oluşurlar (Demiral, 2013; Şengöz, 2006).

Killerin özellikleri ve oluşum süreçleri tamamen bulunduğu ortam koşullarına bağlı olarak çeşitlenir. Öncelikle alkali metaller kayaçlardaki silikayı çökeltir (floklanma). Daha sonra, ortamdaki potasyum, sodyum ve lityum iyonları gibi alkali metaller silikayı dağıtır. Ortam pH'ın da düşüş gerçekleşir ve silikalar tekrar floklanır. Oluşan yüksek elektrolit içeriği de sistemin floklanmasına neden olur. Floklanma sonucunda, alümina yüklü çözeltiler oluşur ve silikalara oranla daha kolay floküle olur. Yeraltı suyu hareketi veya yüzeyden su sızması ile dağılık faz daha kolay sistem dışına yönlendirilir ve kil oluşumu gerçekleşir. Killer ayrışmalar sonucunda, oluştukları bölgelerin özelliklerini de alırlar. Her kil aynı içeriğe ve oluşum parametrelerine sahip değildir. Doğada saf kil yoktur (Malayoglu & Akar, 1995). Sıcaklık, ısı, basınç, mineral çeşitleri ve miktarları gibi birbirinden farklı parametreler sonucunda dünyanın her yerinde birbirinden farklı, hatta aynı bölgede dahi farklı kil tipleri bulunabilmektedir. Örnek olarak ortamda kalker, silis, mika ve demir oksit gibi safsızlıkların bulunması sonucunda farklı renklerde (sarımtırak, kırmızımtırak ve esmer) karakteristik görünümlere sahip killer oluşabilmektedir. Aynı zamanda farklı içerik ve oranlara sahip oluşu sadece renklerini değil; şekil 2.1'de görülebileceği gibi yapılarında da farklılık yaratır (Kalpaklı vd., 2022).



Şekil 2.1 Killerin Geçirimli Elektron Mikroskopi (TEM) analizi ile morfolojik görüntüleri: A) kaolin, B) çakmaktaşı kili; C) halosit nano tüp; D) illit/smektit; E) ince fiber yapılı illit; F) kalın fiber yapılı illit; G) altıgen yapılı illit; (H) lifli attapulgit (Bergaya & Lagaly, 2013)

Halosit nano tüp isminden de anlaşılacağı gibi nano boyutlarda bir tübüler yapıya; montmorillonit ve kaolin killeri kat kat katmanlı yapılara; sepiyolit ve attapulgit ise nano boyutlarda çok katmanlı lifli yapılara sahiptir (Peña-Parás vd., 2017). Şekil 2.2’de killere ait çeşitli yapısal çizimleri görülebilmektedir. Kısacası, bulundukları bölgelerde değişken parametrelere bağlı olarak killerin fiziksel, kimyasal ve mineraloji özelliklerinde çeşitlilik yaratmaktadır.



Şekil 2.2 Kil yapıları (Brigatti vd., 2013)

Bu çeşitlilikleri de birçok tip ve özellikleri baz alınarak sentetik veya doğal olmalarına, yapılarına (iyon içerikleri ve şişip-şişmeme özellikleri göre), oluştukları

bölgelere, tabaka tiplerine, mineral oranlarına ve kullanım alanlarına göre sınıflandırılabilir ve en sık kullanılan yöntemlerden birisi mineralojik yapılarına göre sınıflandırmadır (Şahne vd., 2013). Tabaka tiplerine göre sınıflandırmayı örnekleyecek olursak 1:1 oranda kaolin ve rektorit; 2:1 oranda smektit, mika ve talk; ve son olarak 2:1:1 oranda klorit killeri görmekteyiz (Kotal & Bhowmick, 2015). Tablo 2.1’de görülebileceği gibi mineralojik sınıflandırma içlerinde birçok farklı kil bulunduran çeşitli gruplara ayrılmaktadır.

Tablo 2.1 Mineralojik Sınıflandırma (Şahne vd., 2013)

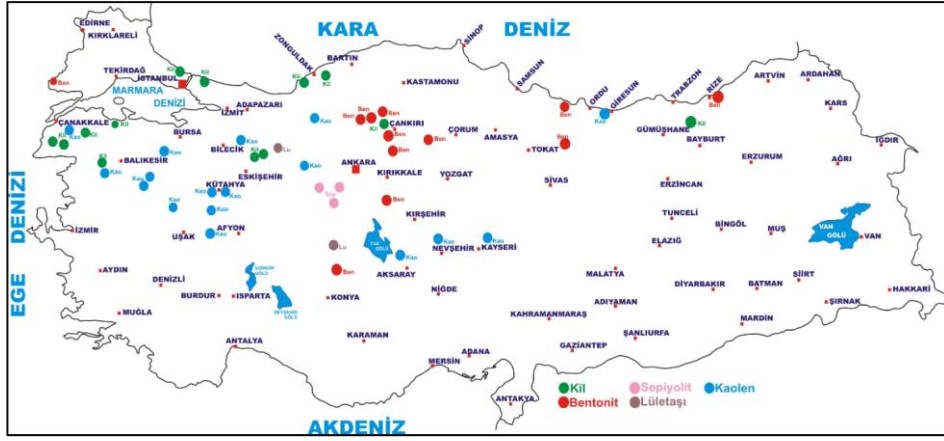
Grup isimleri	Örnekler
Kaolinit	Kolinit, dikit, nakrit, anaksit, halosit, endelit gibi sulu alüminyum silikatlar
Smektit	Montmorillonit, nontronit, saponit, beidellit, hektorit gibi magnezyum ve/veya demirle birlikte potasyum dışı alkalileri ve bazı toprak alkalileri içeren mineraller
İllit veya mika	İllit, muskovit, biyotit, flogopit gibi potasyum içermeyenler
Klorit	Poligorskit, sepiyolit, allofan gibi magnezyumlu, sulu alüminyum silikatlar
Talk	Su içeren magnezyum silikat

2.1 Geçmişten Günümüze Kil

Killer ilk çağlardan beri bilinen; birçok alanda kullanılan bir üründür. Akla ilk gelen alanlardan biri seramiktir; fakat eski tarih, arkeoloji ve bilimsel araştırmalar gösterdi ki kil mineralleri sadece bir yapı malzemesi olarak kullanılmamıştır. Sağlık alanında da kilin kullanımı çok yaygın olduğu görülmüştür. Yara ve cildi iyileştirici, iltihap önleyici, kanamalara karşı tampon görevinde, zehirlere karşı emicilik görevinde, sindirim ve gastrointestinal gibi sağlık alanlarında ve özellikle kaplıcalarda eski zamanlardan beri fazlasıyla kullanılmış ve bilinen bir maddedir (Demiral, 2013; Williams, 2019).

Gelişen endüstride de düşük maliyetli ve kolay ulaşılabilir bir malzeme olması sebebiyle kullanımı çok yaygındır. Hammadde olarak seramik endüstrisinde; dolgu maddesi olarak kağıt, kauçuk, plastik, boya, kimya, ve deterjan endüstrisinde; bağlayıcı ve yapıştırıcı olarak duvar kağıdı, seramik, tekstil ve yapı malzemeleri endüstrisinde; çimento malzemesi olarak yol, altyapı çalışmaları ve inşaat sektöründe; yanık önleyici ve zararlı organizma kovucu olarak gıda endüstrisinde ve tarımda; katalizör olarak petrol ve yağ endüstrisinde ve absorban olarak su arıtımı ve sensör çalışmaları gibi bir çok araştırma alanında ve endüstride kullanımı mevcuttur (Kotal & Bhowmick, 2015; Otunola & Ololade, 2020; Reddy vd., 2020; MTA, 2022).

Bu denli farklı ve çeşitli bilimsel ve endüstriyel alanlarda kilin kullanılması, killerin diğer uygun malzemeler ile kompozit oluşturabilmesi sayesinde. Özellikle organik bileşiklerle nanometre boyutunda dahi çeşitli oranlarda karıştırılması ile kullanılabilir. Geçmişten bugüne bakıldığında, çok fazla ve çeşitte kullanmış kil mineralleri görülebilir. Harita 2.1’de görülebileceği gibi coğrafi ve jeolojik olarak zengin bir altyapıya sahip olan Türkiye’nin birçok yerinde ve birçok çeşitte kil madenleri bulunmaktadır. Kaolin kiline güney Marmara ve batı İç Anadolu bölgelerinde daha sık rastlanmaktadır. Bentonit ve sepiyolit killeri İç Anadolu bölgesinde sık sık karşılaşılmaktadır. Bu bilgiler dahilinde; kolay ulaşılabilirlikleri, Dünya’da ve Türkiye’de rezervlerinin çok olması, modifikasyona açık bir ürün olması araştırmalarda kile olan ilginin artmasında başlıca sebepler arasındadır. Ülkemizde 2022 yılında Maden Tetkik ve Arama (MTA) Genel Müdürlüğü Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı tarafından hazırlanan Madencilik Sektörüne Ait Temel Ekonomik Göstergeler 2021 raporunda da killerin kullanımına ait gittikçe artan veriler görülmektedir. Yine bu rapora göre, Gayri Safi Yurt İçi Hasıla’da madenciliğin payı 1.17 olup bu verilerden yıllık çimento ve inşaat kil hammaddeleri üretimi yaklaşık 23.7 tona ulaştığı ve endüstriyel kil ve türevleri olan hammadde üretimi yaklaşık 40.5 tona ulaştığı görülmektedir. Dış ticaret verileri incelendiğinde endüstriyel hammadde (ihracat payı %22.44 ve ithalat payı %8.7) pazarının değeri kil ve türevlerinin ihracatı yaklaşık olarak 487.8 milyon Amerikan doları ve ithalatta 181.9 milyon Amerikan dolarıdır. Bu verilerden de anlaşılacağı üzere kil ülkemizde ve dünyada önem arz eden bir materyaldir (MTA, 2022).



Harita 1.1 Türkiye çeşitli kil yatakları MTA haritası (MTA, 2022)

2.2 Killerin Sağlık Endüstrisindeki Yeri

Killer ile geliştirilen kompozitler sağlık, biyomedikal ve biyoteknoloji gibi çeşitli alanlarda da biyomalzeme olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır (Dalgıç & Kavak, 2004). Kullanım alanına göre biyogörüntüleme, foto-termal terapi, ilaç salım çalışmaları, 3 veya 2 boyutlu biyomateryal yapılarında ve çeşitli nano boyutlu çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Sağlık endüstrisinde ilaç sektöründe bentonit, magnezyum trisilikat, magnezyum alüminyum silikat ve attapulgit killeri (Chen vd., 2022) ve kanser tedavilerinde bentonit, laponit, kaolinit killeri görülmektedir (Persano & Leporatti, 2022).

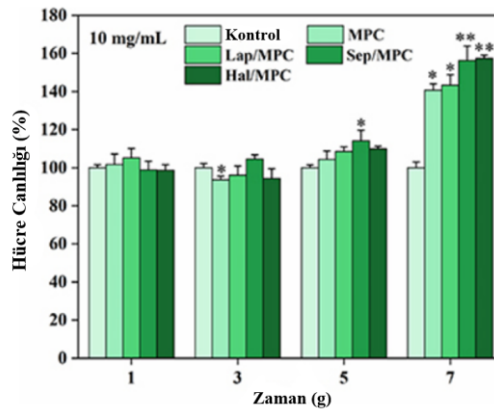
Killer biyomedikal alanda temelde etken madde ve etken olmayan yardımcı madde olarak iki dala ayrılırlar (Selvasudha vd., 2020). Kilin kendi yapısından kaynaklanan pH duyarlılığı, antimikrobiyal ve antiviral davranışı, biyoyumumluluk, biyodegradasyon ve biyoinertlik gibi özellikleri sayesinde etken madde olarak kullanımı mevcuttur. Bunun dışında, şişme ve emme kapasitesi, yüksek yüzey alanı, kil çeşidine göre porlu veya çeşitli özel yapıları gibi yine kilin kendi yapısından kaynaklanan özellikleri ile ilaç endüstrisinde kullanımı ve çeşitliliği en yaygın olarak etken madde olmayan yardımcı maddeler düzeyindedir. Kullanım alanına göre katı, yarı katı, bifazik/multifazik ve ilaç taşıyıcısı formlarında görülmektedir. Bifazik veya multifazik sistemlerde ilaca hidrofilik özellik katması ve faz ayrımlarına karşı bariyer görevi için kil veya kil mineralleri kullanılmaktadır. Katı fazlarda yüksek emicilik özelliğine bağlı olarak ilaç komplekslerinin biyoyararlanım özelliğini artırılması sebebiyle ve geniş yüzey alanları sayesinde seyreltici, amorflaştırıcı veya süspanse edici olarak farmasötik alanda ciltte ve

sindirim sisteminde toksik veya zararlı etkenlere karşı koruyucu yapıda kil veya kil mineralleri kullanılabilir (örneğin palygorskit) (Awad vd., 2017; Aydemir, 2012; Nomicisio vd., 2023; Selvasudha vd., 2020; Stavitskaya vd., 2019; Viseras vd., 2019).

Killer değişik pH derecelerine duyarlılıkları, ozmotik basıncı dengelemek, ilacın çözünme profilini iyileştirmek, ilaç tableti kullanımını azaltmak amacıyla veya bağırsak geçirgenliğini arttırmak amacıyla ilaçlarda etken madde veya etken olmayan yardımcı madde olarak kullanılabilir. Örneğin, rifampisin tüberküloz tedavisinde kullanılan düşük biyoyararlanıma sahip bir terapötik antibiyotiktir. Dünya Sağlık Örgütü verilerine göre yılda milyonlarca kişiyi tehdit eden tüberkülozun, yüksek doz alımlarına ve ciddi yan etkilerine sahip olması sebebiyle salım kinetiklerinin geliştirilmesi öncelikli araştırma alanları arasında yer almıştır. Bu yüzden, Damasceno Junior ve arkadaşları, rifampisin terapötik antibiyotiğinin doz ve salım kinetiklerinin optimizasyonları üzerine pH'a duyarlı bir nano-taşıyıcı sistem olan montmorillonit kiline rifampisinin interkalasyonunu gerçekleştirerek salımını incelemişlerdir. Oral kullanıma uygun olması için gastrointestinal sistem koşulları dikkate alınmış ve pH değerleri boş mide için pH 1.2, tok mide için pH 4.0, incebağırsak için 6.8 ve 7.4 olarak seçilmiştir. İnterkale montmorillonit-rifampisinin kompozit üzerinde gerçekleştirilen optimizasyonlar sonucunda, mide sıvısında (pH 1.2 ve 4.0'da) antibiyotiğin çözünmediği ve bağırsak koşulları altında (pH 6.8 ve 7.4'te) uzun süreçte %70'e kadar salım gerçekleştirildiği görülmüştür. Böylelikle, kile interkalasyonu gerçekleştirilen rifampisinin antibiyotiğinin normal ilaç salımlarına göre daha uzun vadede salımına ve toplamda daha yüksek dozda bir salıma sahip olduğu görülmüştür (Damasceno Junior vd., 2023).

Killer doku mühendisliğinde dolgu ve substrat olarak kullanıldığında mukavemeti artırtmasıyla kemik dokularda kullanılabilirler. Örneğin günümüzde ortopedi ve travmatolojide tedavi ve onarımlarda çeşitli kompozit türleri sahip kemik çimentolarını görmekteyiz. Bu çimentoların en önemli özelliği orijinal kemik doku gibi sertlikleri ile mekanik mukavemetlerinin yüksek olması ve biyoaktiviteleri sayesinde kemiklerde hızlı iyileşme gözlemlenir. Wang ve arkadaşları, magnezyum fosfat kemik çimentolarında yaşanan kusurların giderilmesi için bu çimentoları çeşitli killer ile reaksiyona sokarak çimentodaki mukavemet ve biyoaktiviteyi artırmışlardır. Çalışmada kütlece %3 olarak halosit,

sepolit ve laponit killerinin her biri magnezyum fosfat kemik çimentoları ile ayrı ayrı reaksiyonlara sokularak macun kıvamında bir kompozit elde edildi. %3 sepolite kullanılan kemik çimentolarının uygulama zamanı açısından kullanımda kolaylık sağladıklarını bunun yanında termal stabilite konusunda modifiye edilememiş saf magnezyum fosfat kemik çimentolara göre %116 daha dayanıklı olduklarını ve mekanik dayanım açısından en optimal basınç dayanım özellikleri sergiledikleri gözlemlenmiştir. Ayrıca, şekil 2.3'te görülebileceği gibi daha uzun vadeli bir degradasyona sahip oldukları ve düşük iyon konsantrasyonuna bağlı olarak %104.6 ile daha yüksek hücre proliferasyonu gözlemlenmiştir (X. Wang vd., 2023).



Şekil 2.3 Kil bazlı kemik çimentosunun in vitro çalışmalarına dair gösterim (X. Wang vd., 2023)

Killer kemik çimentolarında aynı zamanda polimer malzemeler de sıklıkla kullanılmaktadır. Yüksek mekanik özellikler gösteren polimerlerin biyomedikal alanda yüksek maliyetleri sebebiyle genellikle polimer kompozitlerin kullanımı yaygınlaşmıştır. Bu kompozitlerde polimer matriksin özelliklerini ve dağılımını iyileştirmesi ile killer bu alanda kompozit olarak yaygın olarak tercih edilmektedir (Peña-Parás vd., 2017). Killer birçok implant ve çimentoya polimerin zayıf mukavemetini ve yorulma değerlerini, polimere bağlı olarak geliştirerek nekroz ile sonuçlanmış tepkilerin ve polimerlerin çoğunda eksik olan biyouyumluluk ve antimikrobiyal gibi çeşitli özellikler sağlamıştır.

Başka bir örneğe bakılacak olursa, Ahlfeld ve arkadaşları 3D biyomürekkeplerde malzemenin basım sırasındaki kusurlarının giderilmesi için ekstrüzyon yöntemi ile laponit, aljinat ve metilselülozdan üretilen nanokompozit kil üretimi

gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonunda, kilin katkısı ile koloidal bir ligand olarak daha basılabilir ve model proteinlerde daha kontrolü salım yapan bir mürekkep olduğu gözlemlenmiştir. İnsan mezenkimal kök hücreleri üzerinde yapılan çalışmalarda %70-75'i hayatta kalma ve 21 güne kadar hücre canlılığı görülmüştür (Ahlfeld vd., 2017).

Killer kaskad yapısında faktör XII'yi etkilemeleri ile pıhtılaşma mekanizmasını hızlandırdıkları için hemostatik ajan olarak da kullanılabilmektedirler. Örneğin, doğal bir alüminosilikat mineral olan kaolin kan pıhtılaşmasını indüklemeye ve hızlandırma konusundaki olağanüstü yeteneği ile bilinen bir malzemedir. 1950'lerden bu yana, kaolin pıhtılaşma için aktive edici hemostatik ajan olarak kullanılmaktadır (Chávez-Delgado vd., 2014; Sena vd., 2013). Kaolin, yapısında silikon dioksit, alüminyum oksit, potasyum oksit, demir (III) oksit gibi mineraller içeren bir kil çeşididir. Ortamdaki sıvıyı absorbe ederken pıhtılaşma faktörlerini ve trombositlerin pıhtı oluşumunu sağlar (Gan vd., 2019). Özellikle kaolin killerinin indüklediği pıhtıların, travma bölgelerinde kaolin kil yapılarını yakalayabilmesi ve böylelikle killerin travma bölgesinden başka bir yere gitmesine izin vermemeleri killerin pıhtılaşmayı indükleyici ideal malzeme olmasına olanak sağlar. Silikon dioksit yüksek orandaki elektronegatif özelliğinden dolayı içsel pıhtılaşma kaskadının güçlü bir aktivatörü olduğu literatürde bildirilmiştir (Ostomel vd., 2007; Sambasivan vd., 2009; X. Zhou vd., 2015). Bunun yanında, killerin yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik gibi özelliklerinin de malzemelerin adsorpsiyon kapasitesini artırarak kandan büyük miktarda suyu emerek kanı konsantre ettiği, negatif yüklü yüzey etkileşimi sayesinde kan pıhtılaşmasını aktive ettiği, pıhtılaşma faktörlerini ve trombositleri yoğunlaştırarak hemostazı teşvik ettiğinden de bildirilmiştir (Feng vd., 2022; Pourshahrestani vd., 2019). Diğer bir örnek olarak Udangawa ve arkadaşları, yüksek performanslı selüloz-halosit hemostatik nanokompozit lifler üretmişlerdir. Bu lifler, endüstrinin altın standardı olan QuikClot Combat Gauze ile karşılaştırıldığında 2,4 kat daha hızlı plazma pıhtılaşma süresi sergilemiştir. Ayrıca, tam kanı QuikClot Combat Gauze'dan 1,3 kat daha hızlı pıhtılaştırdığı ve yıkamadan sonra iki kat pıhtılaşma performansını koruduğu da görülmüştür. Testler sonucunda, üretilen selüloz nanofiber kaplı halositlerin sitotoksik olmadığı ve hemostatik malzeme üzerinde çoğalan insan birincil fibroblastları olduğu da bildirilmiştir (Udangawa vd., 2019).

Düşük maliyetli oluşu, çok yönlü yapısal özelliklere sahip olması, yapısal özelliklerine bağlı olarak işlenebilirliğinin yüksek oluşu ve kolay ulaşılabilirliğinin yanında, düşük toksisitesi, yüksek en boy oranı ile daha yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi, hemolitik olmayan yapısı ve makrofajlar tarafından organizmadan kolaylıkla uzaklaştırılabilirliği, biyomedikal alanda yüksek iyonik iletkenlik ve katyon değişim kapasitesi, yüksek termal ve mekanik stabilite, emme kapasitesinin yüksek oluşu ile iyi ıslanabilirliğe sahip oluşu, anti-bakteriyelliği, biyouyumluluğu ve biyo-inertliği gibi sayısız özellikleri ile biyomedikal endüstride kullanımı yaygınlaşmaktadır ve gün geçtikçe de killerin araştırma alanları daha da çeşitlenerek ve gelişerek önem arz etmektedir (Chávez-Delgado vd., 2014; Gan vd., 2019; Lan vd., 2021; Ostomel vd., 2007; Pourshahrestani vd., 2019; Sambasivan vd., 2009; Sena vd., 2013; X. Zhou vd., 2015).

2.3 Killerin Fonksiyonelliği

Yukarıda bahsedilen uygulama alanlarında, killerin çok farklı tiplerde ve alanlarda kullanımında geniş morfolojik ve fizikokimyasal özellikleri fonksiyonelleşmeye çok açık olmaları sayesinde. Killer uygun polimerler veya fonksiyonel gruplar ile de birbirlerine bağlanabilir veya uygun parametreler ile kompozitlerin karakteristik özelliklerinde iyileştirici özellikte kontrollü değişimler gerçekleştirilir. Bu amaçla çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bu yapılar temelde kilin fiziksel veya kimyasal olarak modifiye edilmesiyle ortaya çıkar (Ferreira vd., 2017; Kotal & Bhowmick, 2015).

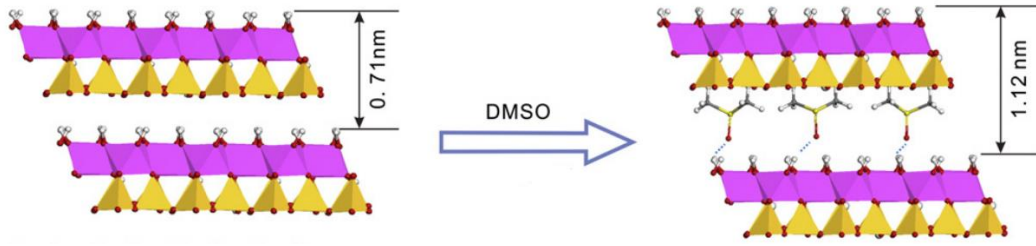
Fiziksel yöntem olarak kilin yapısında herhangi değişiklik yaratmayan adsorpsiyon, termodinamik reaksiyon parametrelerinde değişiklikler için öğütülme yöntemi kullanılmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi, bazı özellikleri iyileştirerek kompozit oluşumunu sağlasa da zayıf bağlı bir etkileşimle sonuçlanır. Öğütülme yöntemi ise yapısal parametrelerin değiştirilmesi kilin boyutlarında ve fonksiyonel gruplarının bağlanmalarında kontrollü bir değişiklik yaratılabilir. Örneğin bir araştırmada, su arıtımında bir kilin öğütülmesi sonucunda nikel (II) iyonunu adsorplama kapasitesi ölçülmüştür. Çalışma sonucunda, yüksek kristaliniteye sahip kilin amorf yapısının artışı ve iyonu öğütülmemiş kile kıyasla %71.1 oranında daha iyi adsorpladığı gözlemlenmiştir (Maleki & Karimi-Jashni, 2017).

Kimyasal olarak fonksiyonel polimerler ve fonksiyonel moleküller ile kil katmanlarının veya yüzeyinin modifikasyonu, asit veya alkali muamelesi ve organik katyonlar/anyonlar yardımıyla yüzeyde iyon değişimi ile killer modifiye edilebilmektedir. Bu yöntemler sayesinde, katmanların fonksiyonel gruplarının iyileştirilmesi, yüzey alanlarının ve katman aralığının genişletilerek kil aktivitesinin artırılması, kilin muamele edilen ajan ile istenilen fonksiyonel uç gruplara sahip olması, ilaç çalışmalarında ilacın killerin iç veya dış katmanlara aşılması (böylelikle salım süresi artırılır) sağlanabilir (He vd., 2013; Kotal & Bhowmick, 2015).

2.3.1 İnterkalasyon Modifikasyonları

Killerin yapısal katmanları arasındaki hidrojene bağlı etkileşimlerde güçlü katman içi kovalent bağlar sebebiyle zorluklar yaşanmaktaydı. Bunun aşılabilmesi için, çeşitli organik moleküller ile modifiye edilmesi gerekmektedir. Şekil 2.4'te görülebileceği gibi interkalasyon ajanı ara katmanlar arasında bulunan hidrojen bağlarının kırılmasıyla kil bazal aralığını artırmakta ve organik molekülün katmanlar arası boşluktaki kil uçlarıyla etkileşmesini sağlamaktadır. Tıpkı dolgu maddesi gibi davranış göstermektedir. Aynı zamanda, bazal aralığın artmasıyla birlikte, polimer/monomer/fonksiyonel ajanların kil katmanlarının kenarlarına veya bazal aralıklara girmesiyle birlikte bağlanma gerçekleşir ve etkileşim daha güçlü bir yapı oluşabilir.(Kotal & Bhowmick, 2015). Böylelikle, killer ilaç salım sistemlerinde sıklıkla kullanılır. Killerin katmanlarının aralarına çeşitli ilaçlar, ajanlar ve moleküller interkale edilebilir veya killerin arasına giren ilaçların daha salımlarının kontrollü ve geciktirilmiş olması sağlanabilir. Sadece katman aralığını genişletmek için kullanılan bazı moleküller vardır. Bu moleküller:

- üre, formamid, hidrazin gibi silikalı yüzeylerle güçlü etkileşimler kurabilen;
- dimetil sülfoksit (DMSO) gibi güçlü dipol etkileşimler kurabilen;
- asetik asit gibi kısa karboksil asit uçlarına sahip olan alkali tuzlarla;
- halojenlerle veya kimyasal uygulamaksızın da mekanik yöntemlerle öğütülerek;
- killerin iç yüzey hidroksil gruplarıyla etkileşebilen bazı alkol maddeleri olabilir (Cheng vd., 2012; Yang vd., 2012).



Şekil 2.4 Kaolinin DMSO ile interkalasyonu gösterimi (He vd., 2013)

Makó ve arkadaşları, kil yüzeylerdeki kusurların giderilmesi ve daha fazla bağlanmaların sağlanabilmesi amacıyla kil yüzeylerini üre ile interkalasyonu gerçekleştirmişlerdir. En yüksek modifikasyon, 1 saat süren öğütme işlemi sonrasındaki mekanokimyasal interkalasyon ile elde edildiği bildirilmiştir. Çalışma sırasında üre katı ve sulu çözeltisi olmak üzere iki formda kullanılmıştır. Farklı kusur oranına sahip szegi ve zettlitz kaolin çeşitleri ile interkalasyon 1 saat ve 15 dk olmak üzere 2 zaman parametresinde değerlendirilmiş ve öğütülme işlemi süresi uzatıldıkça daha fazla bağlanma sağlandığı bildirilmiştir. Bununla birlikte, kil katmanlarının ara boşluğunun X-Işını Difraktometresi (XRD) analizi sonrasında saf kil yapılarıyla karşılaştırıldığında 7.2 Å'dan 10.7 Å 'a genişleyerek elastik deformasyonuna uğramış ve daha iyi genişleme sağlamıştır. Düşük kusurlu yapıların daha fazla interkalasyona uğradığı; öğütme işleminin interkalasyonu desteklediği ve daha fazla bağlanma sağladığı; ısı analizleri sırasında, yapının bozularak daha amorf bir hal alması sonucunda dehidroksilasyon için ters bir eğilim gösterdiği; öğütülen kil-katı üre interkalasyonunun, kil-sulu üre çözeltisi ile gerçekleştirilen interkalasyondan daha düşük kristalit boyutlarına sahip olduğu bildirilmiştir. Son olarak, üresiz öğütülen kaolinlerin, yapılarında bozulmaların olduğu ve daha sonra interkalasyon aşamasında ürelerin katmanlar arasına giremediğini de bildirmişlerdir (Makó vd., 2009).

Park ve arkadaşları, tarımda kullanılan azot gübrelerinin en önemli örneği üre üzerinde çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Üre ziraat uygulamalarında verimlilik artışına neden olan önemli bir maddedir. Bu avantajının yanında, toprakla gün içerisinde çok çabuk reaksiyona girerek CO₂ ve NH₃ oluşturarak kirliliğe yarattığı ve N₂O ile NO emisyonuna da neden olduğu bildirilmektedir. Bu yüzden, ürenin bozunmasının geciktirilmesi için yavaş salınım sağlayarak toprağa aktarılmasının sağlanması önemli bir çalışma alanı olmuştur. Bu çalışmada, ürenin geç salınımı sağlanabilmesi montmorillonit kil tabakalarının arasına girmesi sağlanarak

interkalasyon modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. 1:1 ağırlık oranında kil ve interkalasyon ajanı karıştırılarak 4 saat 105°C'de termal olarak reaksiyona tabi tutulmuştur. Elde edilen ürün, toprak ile muamele edildiğinde ürenin toprakta çabuk bozunmayarak salınımın direnç kazandığı ve daha yavaş gerçekleşerek yaklaşık %80'inin toprakta 3 gün içinde daha yavaş ayrıştığı bildirilmektedir (Park vd., 2004).

ağlar ve arkadaşları, 4 farklı interkalasyon ajanı olan DMSO, piridin, etanolamin ve N-metil formamid ile kaolinin bazal aralığındaki değişimleri incelemişlerdir. Çalışmada başarılı bir şekilde d001 kaolin düzlem kristal piklerinde modifiye edilmeyen kaolinin bazal aralığı 7.18 Å'dan DMSO interkalasyonu sonunda 11.26 Å'a; piridin ile 11.62 Å'a; etanolamin ile 10.77 Å'a ve N-metil formamid ile 10.67 Å'a yükselerek genişlemiştir. DMSO ile gerçekleştirilen interkalasyonun XRD analizi sonucunda saf kaolinden +4.09 Å bazal aralık farkı; TGA analizi sonucunda %82 kütle kaybı grlmştir. Piridin kendi başına başarılı bir sonuç göstermese de, DMSO ile interkalasyonu gerçekleşmiş kaolin yüzeylerine uygulandığında ile +4.44 Å bazal aralık farkı ile en yüksek genişlemeyi göstermiş ve %80 kütle kaybı yaşamıştır. Etanolamin ile +3.59 Å kadar bazal aralık artışı yaşarken %81.6 kütle kaybı yaşamıştır. N-metil formamid ise +3.49 Å bazal aralık farkıyla en düşük interkalasyon artışını ve aynı zamanda %40 kütle kaybı ile de en düşük kütle kaybını göstermiştir (Cağlar vd., 2010).

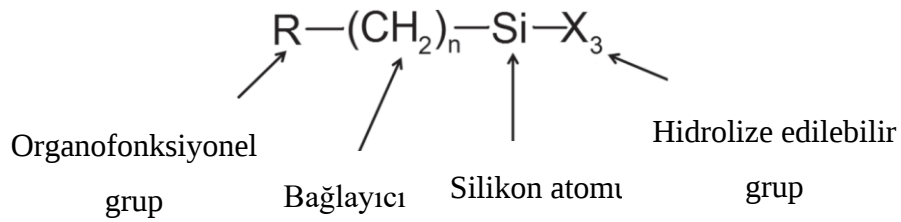
Castrillo ve arkadaşları, kaolinin DMSO ile interkalasyonunu farklı zaman ve sıcaklık aralıklarını optimize ederek incelemişlerdir. Kaolin ve DMSO oranı 63/420 g/ml kurulmuş, yarım saatten 71 saate kadar çeşitli zaman aralıkları ve DMSO kaynama noktasının aşağısında 40, 45, 50 ve 60 °C sıcaklıklar seçilmiştir. Çalışma sonunca başarılı bir interkalasyon ile zamana bağlı artışta kaolinin d001 kristal yapısında 12.4 teta (Θ) açısının giderek azaldığı ve DMSO interkalasyonu ile yeni bir pik olan 7,9 Θ açısının gittikçe artarak 11.22 Å bazal aralığına ulaştığı gözlemlenmiştir (Castrillo vd., 2015).

2.3.2 Silanlama Modifikasyonu

Killer, diğer polimer veya moleküllerle zayıf etkileşim kurdukları için özellikle ilaç salımı araştırmalarında düşük verimliliğe veya erken bozunma gibi dezavantajlara sahiptirler. Bu yüzden, killerin daha iyi bağlanma ve aynı zamanda farklı

moleküllerle de bağlanabilme kapasitesini artırabilmek için daha sıkı etkileşim sağlayan kimyasal olarak kovalent olarak gerçekleşen modifikasyonlar en iyi çözüm yollarından bir tanesidir. Son yıllarda yapılan çalışmalar, özellikle kenarların hidroksil grupları veya yüzey kusurlar üzerine yoğunlaşmıştır. Çalışmalar sonucunda, killerin silan ajanlarıyla aşılınmalarından sonra killerin kullanımına ilgi artmış ve de daha farklı alanlar verimli bir şekilde faaliyet göstermeye başlamıştır (Massaro vd., 2018). Bu yöntem aynı zamanda silanlama veya silanizasyon olarak da adlandırılır.

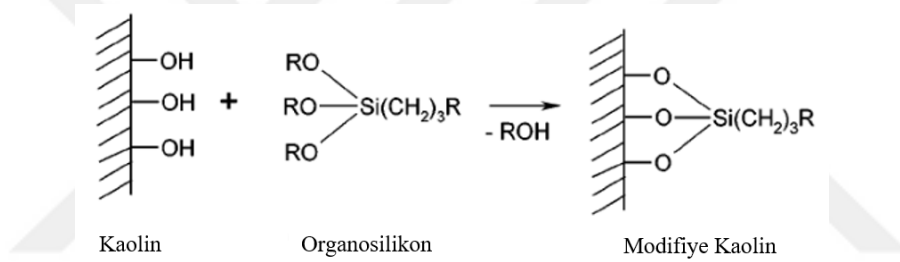
Silan ajanları, silikon dioksitin indirgenmesi ve alkoliz gibi çeşitli reaksiyonlar sonucunda oluşur. Şekil 2.5'te bir silan ajanının genel yapısı görülmektedir. Ana omurga yapısı bağlayıcı görevi gören karbon ve silikadır. Yapının iki ucunda silanlara fonksiyonellik ve çeşitlilik katan organo-fonksiyonel grup ile hidrolize olabilen grup bir alkil grubu bulunmaktadır. R ucu, organo-fonksiyonel grup amin, diamin, vinil, merkapt, fenil ve epoksi gibi hidrolize edilemeyen çeşitli yapılardan oluşur (Matinlinna vd., 2018; Pape, 2011). X alkil köprüsüdür ve genellikle metoksi, etil veya metil olarak karşımıza çıkar (Xie vd., 2010). Silan ajanları, çalışmada kullanılan materyaller ve aranan organo-fonksiyonel gruba göre özenle seçilir. Örneğin, viniltrioksasilan, 3-glisidoksipropil-trimetoksasilan, 3-metakriloksipropil trimetoksi silan, 3-aminopropiltrioksasilan ve 3-merkaptopropiltrimetoksi silan dental kompozitlerde sıklıkla kullanılan silan ajanı çeşitleridir (Nihei, 2016).



Şekil 2.5 Silan ajanı yapısı (Ahmad vd., 2016)

Şekil 2.6'da görülebileceği gibi, silanlama kil yüzeyinde bulunan -OH grupları ile silan ajanındaki alkoksilan grupları arasında meydana gelen kondenzasyon reaksiyonları sonucunda meydana gelir (Gan vd., 2019; Matinlinna vd., 2018). Bu sayede, silan ajanlarıyla modifikasyon gerçekleştirilerek kompozit materyal oluşturulur. Kilin yüzey alanı ve bazal açıklığı genişletilerek reaktivitesi katyon değişim kapasitesi artırılır ve kil yüzeyi daha hidrofobik hale getirilir (Murugesan

& Scheibel, 2020). Bunun dışında, özellikle ilaç veya polimer çalışmalarında ara bağlayıcı veya dental kompozitlerde matriks olarak görev alır. Ayrıca, yüzeylere Si-O-Al kimyasal bağı ile iyi bir yapışkanlık özelliği de kazandırmaktadır (Nie vd., 2020). Bu yöntemin bir diğer önemli özelliği, killerin kristalografik yapısı ciddi oranda değiştirmede sadece bazal açıklığında genişlemeler oluşturduğu bildirilmiştir (Avila vd., 2010). Silanlama işlemleri çeşitli silan ajanlarıyla gerçekleştirildiği gibi çeşitli yöntemler ile de gerçekleştirilir. Bunlar buhar biriktirme yöntemi, *in situ* silanlama, asit ile muamele etme, çözücülü ortamda reaksiyon ve sol-jel gibi yöntemlerdir (He vd., 2013; Seçkin vd., 1997). Son olarak, killerin silanlama modifikasyonlarında en önemli nokta, hidrofilik yüzeylere hidrofobik ilaç yükleme yapılabilmesi için çeşitli fonksiyonel uçlara sahip silan ajanlarının ara bağlayıcı olarak kullanılabilir. Buda ilaç salım sisteminde ilaçların daha efektif bir şekilde salımını sağlamaktadır.



Şekil 2.6 Silan ajanının kaolin kil yüzeyine bağlanma mekanizması (Domka vd., 2003)

Yang ve arkadaşları, 175, 185, 195 ve 220 °C sıcaklıklarda kaolin kili üzerine bir silan ajanını modifikasyonunu gerçekleştirerek etkilerini araştırmışlardır. Silanlama ajanı olarak 3-aminopropil trietoksisilanin (APTES) kullanılmıştır. Kil silanlama araştırmasından önce DMSO ile hidrojen bağı etkileşimlerinin üstesinden gelinmesi için ön-interkalasyon işlemine tabii tutulmuştur. Bu sayede, katmanlar arasındaki karakteristik bazal aralığının DMSO ile arttığı bildirilmiştir. Bu artış, aynı zamanda silan ajanına da daha rahat bağlanmalar sağladığı bildirilmiştir. Sıcaklıkların artışı ile DMSO içeriğinin modifiye killerde azaldığı ve yerini daha çok silan ajanına bıraktığı bildirilmiştir. Sıcaklık etkisindeki artış modifiye killerde gittikçe bazal aralıkta artışa da neden olmuş ve sıcaklığın killer üzerinde ciddi bir karakteristik değişimler sağladığı gözlemlenmiştir. Çalışmadaki en yüksek sıcaklık hem DMSO'nun hem de APTES'in kaynama noktasının üzerinden bir nokta

seçilmiş ve uygulanmıştır. Bu sıcaklık noktası DMSO molekülünün çok üzerinde oluşuyla DMSO'nun tamamen katmanlar arasından ayrılmasına ve yerini silan ajanına bıraktığı bildirilmiştir. Silan ajanı, yüksek sıcaklıkta hidrojene bağlı yapılardan, linear düzlemsel bir yapıya geçerek katmanlar arasında yayıldığı ve DMSO'nun açtığı kil uçlarında daha sıkı sıkı bağlanarak APTES'in aşılınmış moleküllere dönüşmesini sağladığı da bildirilmiştir. Bazal açıklığın DMSO'nun ayrılması ile düştüğünü ama yine de saf kil yüzeyine kıyasla silanlanmış kil de bazal aralığın yüksek olduğu bildirilmiştir. Bu durum yüksek termal stabiliteye sahip modifiye kil yapıları oluşumunu kanıtladığı bildirilmiştir (Yang vd., 2012).

Domka ve arkadaşları, dolgu malzemeleri olarak kullanılan killerin yüzey modifikasyonları ile iyileştirilmelerini araştırmışlardır. Kaolin kili 3-izosiyanat propil trimetoksi silan, 3-aminopropiltrioksil silan, N-2-aminoetil 3-aminopropiltrimetoksi silan, viniltrioksilsilan, 3-metakriloksi propil trimetoksi silan, 3-kloropropiltrimetoksi silan olmak üzere 6 tane silan ajanı ile hacimce %1 ve %3 oran aralığında modifiye edilmiştir. Daha sonra öğütülerek incelenmiştir. Analizler sonucunda, modifiye edilen killerin daha iyi fizikokimyasal ve mekanik özellikler gösterildiği; kütle yoğunluğunun arttığı; hidrofobik ve hidrofilik özelliklerinde su absorplamasının en az 1.06 en çok 2.06 kat arttığı; por büyüklüklerinin azaldığı ve buna bağlı olarak yüzey alanının en az 1.06 en çok 1.5 kat kadar arttığı; kil plakalarının daha rafine bir hale geldiği; çekme dayanımının yaklaşık 10 kat arttığı; yırtılma dayanımının yaklaşık 11 kat arttığı; yırtılma ve gerilme testlerinde daha küçük uzamalar gösterdiği; dolgu-polimer etkileşimlerinde aglomerasyon eğiliminin azaldığı ve son olarak, sertlik ve elastisitenin de artış meydana geldiği bildirilmiştir. Silan ajanları arasında en optimum sonuçları viniltrioksilsilan ile gerçekleştirilen modifikasyonlarda görüşmüştür. Bu çıktılar, modifiye ürünlerin çalışma alanına göre killerin istenilen niteliklerde çeşitli ajanlarla modifiye edilebileceğini ve iyileştirilebileceğini de göstermiştir (Domka vd., 2007, 2008).

Wu ve arkadaşları, çeşitli plastik sektörlerinde kullanılan akrilonitril-bütadien-stiren adlı plastiğin dolgu malzemeleri ile gelişmiş fizikokimyasal özelliklere sahip bir inorganik katkı pigment geliştirmişlerdir. Çalışmada dolgu malzemesi olarak düşük maliyeti, çevre dostu ve fonksiyonel fizikokimyasal özellikleri ile kaolin kil minerali; pigment olarak kil gibi çevre uyumluluğu, kimyasal ve pigmentasyon

özellikleri yüksek olan Bizmut sarısı ve son olarak kompozit matriksinin dağılımı için 3-metakriloksipropil trimetoksi silan ajanı kullanılmıştır. Çalışma sonunda, akrilonitril-bütadien-stiren'e kıyasla kompozitin Ultraviyole (UV)-yaşlanma direncinin pozitif yönde geliştiği, gerilme mukavemetinin %10,2 ve eğilme mukavemeti %20,2 daha etkin performans gösterdiği görülmüştür (Wu vd., 2022).

Metallerin gün geçtikçe veya ortam koşullarına bağlı olarak korozyona uğraması hem endüstriyel hem de biyomedikal alanda büyük bir sorundur. Bu yüzden, korozyonu önlemek adına başvurulacak yollardan bir tanesi metal yüzeylerin modifikasyonu veya kaplanmasıdır. Literatür çalışmalarında metal ile ortam koşulları arasında bariyer görevi gören ve temas süresini uzatarak korozyon engelleyiciliği ile silan filmsi tabakaların kullanımı yaygın olarak görülmektedir. Nie ve arkadaşları, metal korozyonunun önüne geçmek için antibakteriyel özelliklere sahip MXene yapısında Ti_3C_2 kompozit yüzeyinde çapraz bağlanma sağlayacak ve filmsi tabaka görevi görebilecek 3-glisidoksipropiltrimetoksi silan ajanı ile kompozit oluşturmuşlardır. Yapılan analizler sonucunda, korozyon testlerinde saf silan filmde 4 kat daha yüksek etki değeri gösterdiği ve 72 saat sonra dahi yüzeysel değişime uğramadığı görülmüştür. Ayrıca, korozyon sadece kimyasal reaksiyon açısından yüzey aşınması ile değil; aynı zamanda mikrobiyal varlığa bağlı olarak da gelişebilen reaksiyondur. Bu yüzden kompozit üzerinde gerçekleştirilen gelecek biyomedikal çalışmalar içinde MXene sayesinde %10 oranında bakteri canlılığının görüldüğü ve böylelikle silan film tabakaya sahip metal yüzeylerin daha etkin bir antimikrobiyal özellik gösterdiği görülmüştür (Nie vd., 2020).

2.3.3 Polimer-Kil Kompozitler

Killer ile yapılan araştırmalar arasında dikkat çekenlerden birisi de polimer-kil araştırmalarıdır. Eğer polimerler organik yapıda ise bu yapılara aynı zamanda organo-kil de denilebilmektedir (Bedirhanoğlu Aşkın, 2006). Polimerler bu araştırmalarda genelde matris görevini, killer ise katkı maddesi görevini üstlenmektedirler. Katkı maddesi olarak kullanımlarında killer daha fazla alan yaratma, uzun sürede çözünme, emicilik sağlama, jelleştirme veya yapı kalınlaştırması ve kolay kolay çökelmemesi gibi özellikler sağlarlar. Bu polimer-kil kompozitleri uygun maddelerle birleşimleri polimer matrisin kimyevi doğasına ve kilin doğal özelliklerine, çeşitli reaksiyon parametreleri sonucunda

gerçekleştirdikleri modifikasyonlara ve oluştukları yapılara bağlı olarak değişir. Özellikle reaksiyonların değişen parametreleri ile bu konuda en önemli farklılığı oluşturmaktadır (Kotal & Bhowmick, 2015). Böylelikle, maddelerin kendi içlerindeki fiziksel ve kimyasal özelliklerinde negatif yönlerinin etkisinin azalışı veya pozitif yönleriyle de birbirlerini iyileştirmeleri ile polimer-kil kompozitler son yıllarda sıkça araştırılan ve geliştirilen bir alan olmasını sağlamıştır. Özellikle son yıllarda kullanılan en önemli killer arasında halosit, smektit ve montmorillonit bulunmaktadır (Fernández-Menéndez vd., 2022). Son dönemlerde, yapılan polimer kompozitlerdeki trendlerden bir tanesi de nano boyutlu kompozitlerin yaratılmasıdır. Burada en önemli nokta, nano boyutlu malzemelerin diğer malzemelere kıyasla daha küçük olması sayesinde daha fazla yüksek yüzey alanı/hacim oranı sunmasıdır. Böylelikle, daha fazla etkileşimin elde edilir. İlaç yükleme kapasiteleri artırılabilir, matriks optimizasyonlarında daha yüksek polimer dağılımı, daha iyi elastiklik modülü ile mukavemet ve ısıl stabilitenin iyileştiği görülür. Sonuç olarak hem fizikokimyasal olarak kendi içerisinde hem de etki mekanizması olarak uygulama alanında da önemli ve kayda değer sonuçlar sunar. Killerde sıklıkla kullanılan nano boyutlu yapılardan halosit ve montmorillonit nano boyutlu materyallerdir. Ayrıca, çoğu kil yüzeyi polimerlerle yüksek performansta reaksiyon göstermezler. Bu yüzden bir ara bağlayıcı veya matriks görevi gören bir bağlayıcı ile modifikasyonları sonrası polimerler ile muameleleri daha iyi sonuçlar verdiği çalışmalarda görülmüştür (J. Ma vd., 2010; Şen vd., 2010).

Parlayıcı ve arkadaşları, sulu ortamlarda ağır metal kirliliğinin giderilmesine üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, kitosan kaplı kaolin kil minerali absorban materyali olarak kullanılmış ve krom (VI) iyonunun sulu ortamdan arıtılması sağlanmıştır. Aynı zamanda, absorpsiyonun çeşitli parametrelerdeki değişimleri de analiz edilmiştir. Çalışmalar sırasında ve sonrasında yapılan karakterizasyonlar gösteriyor ki; yeni absorban kompozitinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizinde elde edilen kompozitin yapısındaki doğal polimer kitosanın ve kil minerali kaolinin yapılarına kıyasla yeni tabakalı girinti çıkıntılı bir yapı elde edilmiş ve polimere kıyasla yüzey alanının arttığı bildirilmiştir. Absorpsiyon'un pH değişimlerine karşı gösterdiği farklılıklar sonucunda adsorplanma miktarının, absorbandaki $-NH^+$ ve $-OH$ gruplarını sebebiyle metal iyonlarının pH değişimlerinden etkilendiği bildirilmiştir. Langmuir

adsorpsiyon izoterm teorisi sonucunda; elde edilen polimer-kil kompozit yapının yüksek adsorplama kapasitenin literatürdeki sonuçlardan yüksek olduğu bildirilmiştir. Bunun dışında, adsorban miktarı ve polimer-kil ile metal iyonu etkileşim sürelerinin sürekli bir artış göstermediği ve belirli değerlerde denge oluşturduğu bildirilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda sentezlenen kompozitin ağır metal arıtımında kullanılabileceği bildirilmiştir (Parlayıcı & Altun, 2018).

Yalçınkaya ve arkadaşları, polimer-kil nanokompozit üretimi ve nanokompozitlerdeki sürfaktan etkileri araştırmışlardır. Kil minerali olarak montmorillonit, polimer olarak polistiren, kil modifiye ajanı olarak ise uzun zincirli setiltri metil amonyum bromür, kısa zincirli tetra etil amonyum bromür ve halkalı yapıda benzil trietil amonyum bromür kullanılmıştır. Kil modifiyesinin amacı, matriste daha fazla dağılım sağlanabilmesi için katmanlar arasındaki bazal aralığın artırılması ve böylelikle de hidrofobikliğinde artmasının sağlanmasıdır. Yapılan karakterizasyonlar sonucunda, öncelikle modifikasyonlar ile kil katmanları arasındaki yüksek oranda genişletildiği bildirildi. Fakat, çalışmalar sırasında iki çeşit modifikasyon ajanının polimer matris içerisinde dağılmaması ve yeterince iyi sonuçlar doğurmaması nedeniyle sentezleri yarıda bırakılmış ve çalışma sadece setil trimetil amonyum bromür ile devam edilmiştir. XRD ve Taramalı Elektron Mikroskopu (TEM) analizleri incelendiğinde nanokompozitlerin polimer matrisinde pul pul dökülmüş bir yapıda görünerek olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Termogravimetrik Analiz (TGA) eğrileri incelendiğinde, nanokompozitin bozunma sıcaklığının kil miktarı ile orantılı olarak arttığı ve termal bozunmasını da yavaşlattığı bildirilmiştir. Kompozitlerde, kil minerali miktarı artırıldığında termal özelliklerin iyileştiği bildirilmiştir. Son olarak, polimerizasyon sistemi tepki yüzeyi metodolojisi kullanılarak modellenmiş ve kontrol deneyleri sonucunda modellemenin başarıyla sonuçlandığı bildirilmiştir (Yalçınkaya vd., 2010).

Domčeková ve Ondrušová günümüz sıfır atık sürdürülebilirliği temasını kullanarak cam üretiminden arta kalan dolgu malzemelerini, polimer endüstrisindeki büyük bir yer kaplayan kauçuk endüstrisindeki etkilerini araştırmıştır. Kil 2:1 ve 1:1 oranlarda 3-aminopropiltrietoksisilan, bis(trietoksisilil) propil- tetrasülfür, 3-(trietoksisilil) propilmetakrilat silan birleştirme ajanlarıyla modifiye edilmiş ve devamında polimer karbon siyahı kauçuk yapı oluşturulmuştur. Çalışma sonunda, modifiye edilen ile modifiye edilmeyen organo-kil yapıları karşılaştırılarak silan etkisinin

sertliği, çekme kuvvetini, maksimum tork ve iyileşme katsayı oranları gibi karakteristik özelliklerde artış olduğu ve vulkanizasyon süresi ve partikül boyutlarında azalma olduğu azaldığı bildirilmiştir. Bu iyileştirmelerdeki reolojik, fiziksel, kimyasal ve morfolojik özelliklerindeki değişimler yüzey aktivitesinde artışa neden olduğu bildirilmiştir. Bu artışlar, dolgu ve polimer matrislerinde daha kuvvetli etkileşimlere yöneltmiştir. Oranlara bağlı olarak kil yüzeyleri farklı ajanlarla iyileştirme göstermiştir. 1:1 oranlı çalışmalarına bakıldığında silan bis 3-trietoksisilil tetrasülfür ajanının (Domčeková vd., 2016); 2:1 oranlı çalışmaların bakıldığında ise APTES silan ajanının yukarıda bahsedilen iyileştirmeleri en iyi şekilde gösterdiği görülmüştür (Ondrušová vd., 2017).

Herrera ve arkadaşları, kil minerali üzerine sırasıyla silan ajanı modifikasyonu ve devamında serbest radikal emülsiyon polimerizasyon uygulamaları yapılarak film kompozit yapı elde etmeye çalışmışlardır. Laponit kil mineralini monofonksiyonel 3-metakriloksi propil dimetil metoksi silan ve trifonksiyonel 3- metakriloksi propil trimetoksi silan ajanlarıyla modifiye etmişlerdir. Sonuçlar incelendiğinde, modifikasyon ile kilin XRD analizi ile bazal aralığının trifonksiyonel modifikasyon sonucunda 1.5 kat, monofonksiyonel modifikasyon sonucunda ise çok az arttığı; Brunauer-Emmett-Teller metodu (BET) analizi sonucunda yüzey alanının iki modifikasyonda da yaklaşık olarak yarıya kadar düştüğü; Nükleer Manyetik Rezonans analizi sonucunda trifonksiyonel ajanın daha çok bağlanma sağladığı görülmüştür. Trifonksiyonel silan modifikasyonun da yüzey aktifliğin açık bir şekilde arttığı fakat üç işlevli silan modifikasyonunda anlamlı bir değere ulaşamadığı bildirilmiştir. Aynı zamanda, kilin kenarlarına modifikasyonun gerçekleştiğini de bildirilmişlerdir. Bazal aralık artarken yüzey alanının küçülmesini, silan ajanlarının kenarlara modifiye edilmiş olabileceğinden dolayı moleküllerin iç tabakaya girmesinin engellediğini bildirmişlerdir (Herrera vd., 2005).

Şeçkin ve arkadaşları, bentonit kilini poliakrilat ile aşılansmış ve bu çalışmayı sol-jel yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Çalışmanın amacı aşılama işleminin gerçekleştirilebilmesi ve oluşturulan kompozit materyalin karakteristik ve termal özelliklerinin belirlenmesidir. Çalışma da kilin yüzey aktivitesini artırmak amacıyla modifikasyonu 3- (trimetoksisilil) propil metakrilat silan ajanı ile yürütülmüştür. Çalışma sırasında silan ajanı, önce hidroliz edilmiştir. Bunun nedeni, silanların

kimyasal bağlarla yapıya doğrudan bağlanamaması olduğunu bildirilmiştir. Bu hidroliz işlemi sonrasında, silanlar anorganik kile -OH grupları ile kondense olabileceklerini bildirilmişlerdir. Kil modifiye edildikten sonra, poliakrilat ile serbest radikal polimerizasyonuna tabii tutulmuştur. Sol-jel yöntemi iki çözücülü ve çözücüsüz ortamda uygulanarak, materyallerin çözücü olmayan ortamda daha olumlu sonuçlar verdiği bildirilmiştir. Termogravimetrik Analizleri (TGA) incelendiğinde kilin 600 °C'ye kadar stabil olduğu da bildirilmiştir. Fenol ve türevlerinin temizlenmesi amacıyla kullanılabilirliği denenmiş ve olumlu sonuçlar alınmıştır (Seçkin vd., 1997).

Ferreira ve arkadaşları, kaolin kili 2-hidroksietil metakrilat ve 3-(trimetoksisilil) propil metakrilat ile aşılansarak absorban bir kil-polimer kompozit materyali geliştirilmiştir. Bazal aralığın artırılması amacıyla kil yüzeyi öncelikle DMSO ile modifiye etmişler ve deney sonunda 1.5 katı bazal aralığa sahip killer elde edilmiş ve yüzeyin aktivitesini artırmışlardır. Polimerizasyonlar yer değiştirme yöntemi ve ardından *in situ* polimerizasyon yöntemi ile yürütülmüştür. Polimerizasyon verimlerinin yüksek sıcaklıklarda çok iyi olduğu bildirilmiştir. Yapılan karakteristik testler sonucunda, pul pul dökülmüş homojen dağılımlı kompozitler sentezlenebildiği bildirilmiştir. Geliştirilen kompozit yapıların adsorpsiyon kapasitesi metilen mavisi boyası yardımıyla sulu ortamlarda bulunan kirleticileri adsorbe etme uygulamaları ile doğrulandığı ve yüksek afiniteye sahip olduğu bildirilmiştir (Ferreira vd., 2017).

El Mouzahim ve arkadaşları, gıda endüstrisinin ve çevre sorunlarının başında gelen ambalaj atıklarına çözüm bulmak için çevresel özellikleri daha biyobozunur ve gıda teması özellikleri ile daha antioksidan etkili yeni bir potansiyel vadeden biyokompozit gıda ambalajını literatüre sunmuşlardır. Yüksek biyobozunurluk, antimikrobiyal ve biyouyumluluk özellikleri ile kitosanı, fizikokimyasal özellikleri ile mekanik bariyerin dayanım sağlayan kaolini ve yüksek fenol içeriğine *Ficus carica* yaprak özütünü birleştirerek biyokompoziti elde etmişlerdir. Çalışmada çeşitli kombinasyonlar denenerek karşılaştırmaları yapılmıştır. Araştırma sonunda, kompozitlerde nem içeriğinin *F. carica* ile arttığı ama zayıf etkileşim gösteren kaolin ile azaldığı; çekme mukavemetinin ve kopma uzamasının *F. carica* ile 1,5 kat arttığı ama kaolin ile azaldığı; suda çözünürlüğün kırılğan yapıya sahip kaolin ile arttığı; şişme derecesinin, su buharı geçirgenliği ve UV ışık

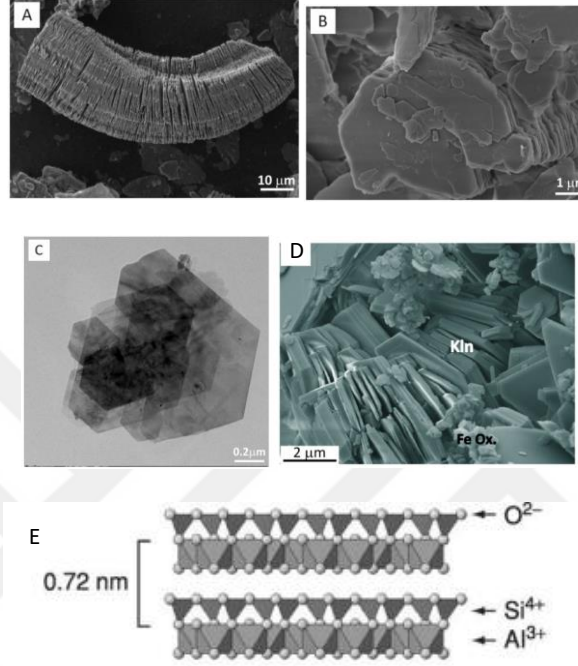
iletimi *F. carica* ve kaolin ile azaldığı; radikal süpürme testi sonuçlarının antioksidan özelliğe sahip *F. carica* ile arttığı; biyobozunurluk derecelerinin kaolin ile daha çabuk bozunduğu ama *F. carica* ile antioksidan özelliğinde etkisiyle daha yavaş bozunduğu görülmüştür. Çalışma daha sonra elma dilimleri ile üzerine denenerek gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, kitosan, kaolin ve *F. carica*’dan oluşan biyokompozitin bütün çalışmada umut vaadeden bir biyokompozit olduğu literatüre kazandırılmıştır (El Mouzahim vd., 2023).

2.4 Kaolin

Kaolin, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülünde alüminasilakat tabakalardan oluşan yaygın bir fillosilikat kil çeşididir. Dünyada ve Türkiye’de bol miktarda bulunan kaolin oktahedral yapıda alüminyum oksit/hidroksit tabakaları ile tetrahedral yapıda silikat/hidroksit tabakalarının üst üste dizilmiş halde 1:1 oranında kristalinitesi yüksek bir morfolojik yapıya sahiptir. Kaolin 0.2–10 μm çapa; 0.7 nm (7 Å) (d001) bazal aralığa; 2.6 g/cm^3 yoğunluğa; 11,6 m^2/g yüzey alanına ve 0,0564 cm^3/g por hacmine sahiptir (Varga, 2007; H. Wang vd., 2011). Bazal aralık ve yoğunluk içeriğindeki maddelere göre değişimler gösterebilmektedir.

Kaolin yüksek oranda SiO_2 ve Al_2O_3 içermektedir. Bunlar dışında demir, sodyum ve potasyum gibi çeşitli elementleri içeren bileşikler de içermektedir. Bu farklılık kaynağının bulunduğu jeolojik ve çevre koşullarına bağlıdır. Şekil 2.7’de SEM ve TEM görüntüleri ile yapısal çiziminde kaolinin üst üste dizili simetrik düz alüminasilakat tabakalı yapısı net bir şekilde görülebilmektedir (Xia vd., 2019). Tabakalar nötr bir yüke sahiptir şeklinde kabul edilir. Silikat/hidroksit tabakası negatif yüke sahipken; diğer bölgeleri ortamın pH’ına bağlı olarak proton alama veya proton verme sonucunda pozitif veya negatif yük gösterirler (Awad vd., 2017). Ayrıca, tabakalar arası zayıf hidrojen bağlarıyla ile birbirlerine bağlıdır. Bu H bağları alümino tabakadaki oksijen ve silika tabakasındaki hidroksil grupları arasında bulunur (Schulze, 2005). Bu gruplar, özellikle modifikasyon ve aşılama tepkimelerinde önemli rol oynar. Kompozitlerin bağlanma bölgeleri genellikle bu hidroksil gruplarıdır. Fakat gerekli tepkimeler ile de kaolin yüzeyi modifikasyon veya aşılama reaksiyonlarına uygun hale getirilebilir (Cao vd., 2021). Kaolinin tabakaları kolay kolay parçalanmamaktadır. Bu yüzden, adsorpsiyon maddesi

olarak literatürde kaolin ve diğer killeri sıklıkla görülmektedir. Tabakalar ne kadar parçalanamasa da tabakalar arasında bulunan zayıf hidrojen bağlarının kırılması sonucunda adsorpsiyon ile tabaka yüzeyine ya da tabaka kenarlarına bağlayabilir veya kaolin uygun koşullarda interkalasyon ile bileşikleri tabakalar arasına bağlayabilir (Miranda-Trevino & Coles, 2003).

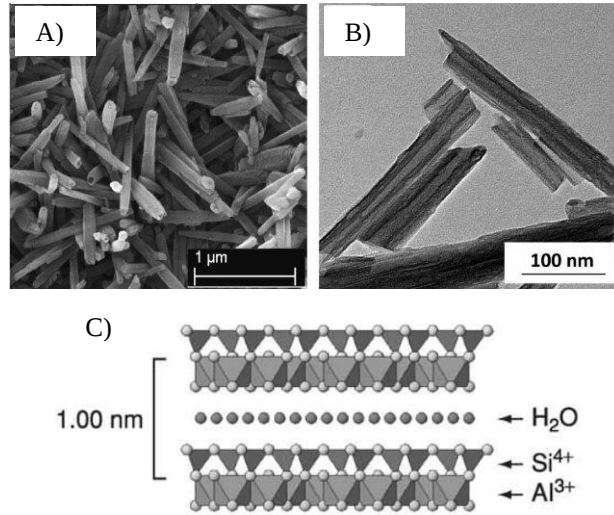


Şekil 2.7 Kaolin yapısına ait görüntüler: A,B ve D) Kaoline ait SEM görüntüleri; C) Kaoline ait TEM görüntüsü; E) Kaolinin yapısal çizimi (Schulze, 2005)

2.5 Halosit

Kaolin kendi başına kil olabildiği gibi, kaolin alt gruplarında olan bazı fizikokimyasal özellikleri ile kaolinden ayrılan alt türevleri de bulunmaktadır. Halosit $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ kimyasal formülünde alüminasilakat tabakalardan oluşan 1:1 oranında bir tabaka yapısına sahip kil çeşididir. Kaolin gibi alüminyum oksit/hidroksit tabakaları ile tetrahedral yapıda silikat/hidroksit tabakalarından oluşur. Kaoline benzer düz bir tabakalaşma değil, tübüler şeklinde içe doğru kıvrılmış tabakaları ile daha silindirik bir yapı gösterir (Schulze, 2005). Birçok uygulama alanında da tübüler yapı tercih edilmektedir. Özellikle ilaç yüklemeleri için yaklaşık %10-12'lik hacme sahip iç boşluğun kullanılması sebebiyle ilaç salım sistemlerinde sıklıkla literatürde görülmektedir (Saleh vd., 2020). Şekil 2.8'de görülebileceği gibi, tübüler halde bulunduğu için sıklıkla Halosit Nano Tüp (HNT)

olarak da adlandırılmaktadır. Ayrıca, sıklıkla tercih edilmese de halositin küresel veya düzlemsel yapılarda da bulunabilmektedir. Kaolinden en büyük farkı, kaolinin tabakaları arasında herhangi bir molekül bulunmuyorken; HNT tabakaları arasında su molekülü vardır. Bu yüzden hidratlı HNT olarak yapısal özellikleri $10 \text{ \AA}$ (d001) bazal aralığındadır ama su tabakasının olmadığı anhidraz olarak da $7 \text{ \AA}$ bazal aralığında HNT bulunmaktadır (Lázaro, 2015). Bu susuz yapıda kimyasal formülde su molekülü 2 değil sıfır olarak görülür. Yapısal özellikleri morfolojik yapısına göre değişkenlik gösterebilmektedir. Uzun ve ince yapıya sahip olabildiği gibi kısa ve küt bir yapıya da sahip olabilir. Bu farklılık, kaynağının jeolojik yapısından kaynaklı çökelmeye bağlı olarak HNT kilinin içeriğindeki değişimlere bağlıdır. Örneğin kaynağa bağlı olarak içeriğindeki demir elementindeki artış HNT uzunluğunu kısalttığı literatürde görülmektedir. Bununla beraber, yaklaşık olarak yapısal özellikleri dış çapı $50\text{--}70 \text{ nm}$ ve iç çapı $10\text{--}15 \text{ nm}$ arasında çapa, $300\text{--}1200 \text{ nm}$ arasında uzunluğa ve $60\text{--}70 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında yüzey alanına, 10° ıslaklık derecesi ile hidrofilik bir morfolojik yapıdadır (Danyliuk vd., 2020; Nuruzzaman vd., 2019). Kaolin gibi çift yüke sahiptir. Silika içerikli dış yüzey tabakası negatif yüklü ve alümino içerikli iç yüzey tabakası pozitif yük gösterir (Ghodke vd., 2016).



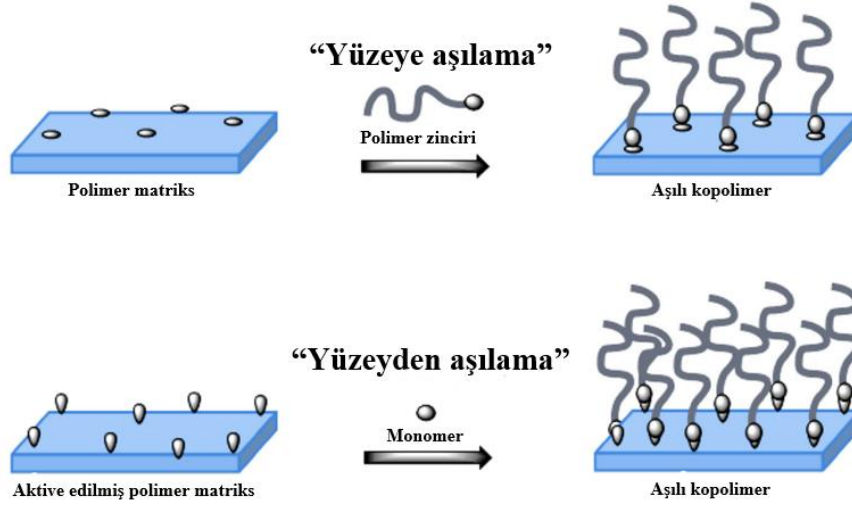
Şekil 2.8 Halosit yapısı (Joshi vd., 2013; Schulze, 2005): A) halosit SEM görüntüsü; B) halosit TEM görüntüsü; C) halosit yapısal çizimi

3

POLİMERİK FIRÇA

Polimerik Fırçalar altın, cam ya da kolloidal parçacık gibi yüzeylere yoğun bir şekilde aşılınmış polimer yapılar topluluğudur. İnorganik veya polimer bir yüzeyden dışarıya doğru uzamış polimerlerdir (Cabane vd., 2012; S. Ma vd., 2019; Müftüoğlu & Yağci, 2011; Psarra vd., 2015; Zdyrko & Luzinov, 2011; Zengin, 2018). Özellikle çok yönlülükleri ve çeşitliliği ile ileri polimerik malzemeler kategorisinde de değerlendirilebilirler. Normal polimer kompozitlerden en büyük önemli farkı, yüzeye kovalent olarak bağlanmalarıdır. Bu sayede yüzeyden kolaylıkla kopmazlar ve kompozitin fizikokimyasal veya mekanik özelliklerine daha uzun süreli bir avantaj ve etki sağlarlar (Bhat vd., 2006).

Bu bağlanmalar “grafting to” olarak adlandırılan Türkçesi “yüzeye aşılama” olan polimerize bir materyalin katı bir yüzeye direkt olarak bağlanması ile (Zdyrko & Luzinov, 2011) veya “grafting from” olarak adlandırılan Türkçesi “yüzeyden aşılama” olan bir monomerin yüzeye immobilize edilmiş başlatıcı yardımıyla yüzeye direkt olarak bağlanması ve sonrasında burada monomerin polimerize olmasıyla gerçekleştirilebilir (Bhat vd., 2006). Şekil 3.1’de bu bağlanmaların çizimleri gösterilmiştir. Burada da görüldüğü gibi yüzeylerden dışarıya doğru uzanan polimer fırçalar oluşturulmuştur. Eğer bir polimer yüzeye aşılınırsa, genellikle öncesinde polimer istenilen moleküler ağırlıkta veya istenilen karakteristik özelliklere sahip olarak sentezlenerek yüzeylere aşılır. Böylelikle daha stabil ve tekdüze polimer fırçalar elde edilir. Eğer bir monomer bir yüzeye aşılınırsa ve devamında polimerizasyon gerçekleşirse, polimerin moleküler ağırlığının ne olduğu dair yüzeye aşılama yöntemi gibi net bir sonuç vermez. Çünkü, burada polimerizasyon zaman, ortam koşulları ve yüzeye bağlanma isteğine göre farklılıklar gösterir. Fakat, başlatıcı varlığında gerçekleşen yüzeyden aşılama, yüzeye aşılama tekniğine göre daha fazla fırça yoğunluğu sağlanır ve yoğunluğa bağlı olarak daha yüksek özellikte bir kompozit sunar.

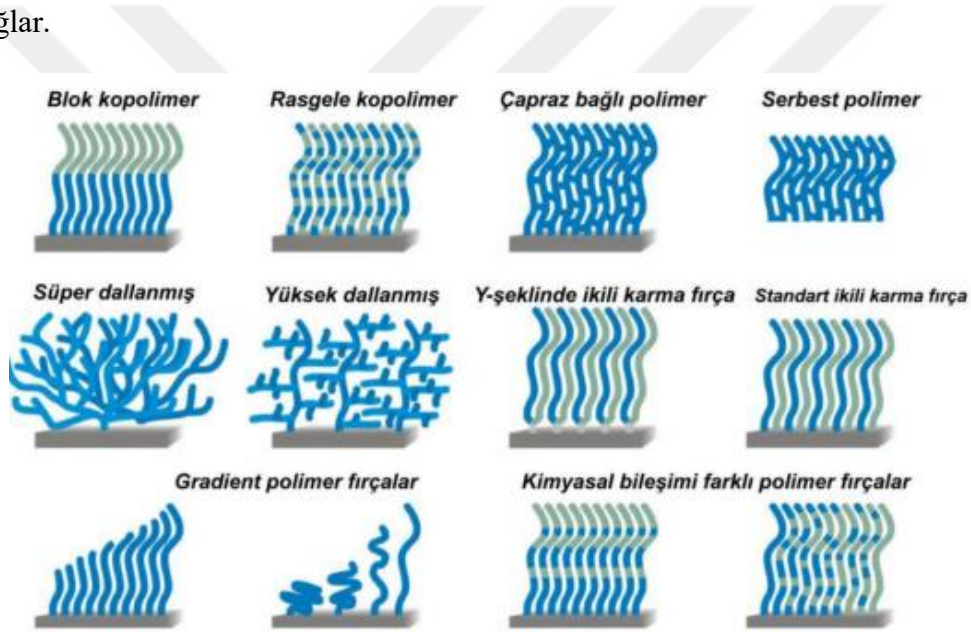


Şekil 3.1 Polimerik Fırçaların oluşum gösterimi (Pino-Ramos vd., 2017)

Polimerlerin yüzeye bağlanma miktarındaki artışa bağlı olarak zincirler arasındaki suya karşı gösterdikleri hidrofobisite etkileşimlerinde artma meydana gelir. Böylelikle, entropi değişimleri sonucunda fırçalar uzarken daha gergin bir yapıda olurlar. Yüzeye bağlanmış iki polimerik fırça zinciri arasındaki uzaklık, polimer zincirlerinin uzunluklarından daha küçükse polimer fırça oluşur (Demirci, 2011). Diğer türlü, mantar ve pan-kek olarak adlandırılan farklı konformasyonlar oluşur. Bu tip oluşumlar, tek bir molekül davranışı sergilerler. Nano-boyutta kullanılabilirliği, istenilen boyutlarda elde edilebilirlikleri, belirli uyaranlar ile üzerinde modifikasyonların gerçekleştirilebilmesi ve çeşitli polimerlerin sadece yüzeye bağlanmasıyla kompozitlerin oluşturulması gibi çeşitli avantajlar sunarlar.

Bu fırçalar, kontrollü ve istenilen yoğunlukla, fiziksel veya kimyasal özelliklerde bir yüzeye bağlanabilir. Bu denli kontrol sağlanabilmesi, biyouyumlu, biyoaktif ve hidrofobik/hidrofiliklik gibi özelliklerinden dolayı özellikle kontrollü ilaç salınım sistemlerinde geniş bir kullanım alanına sahiptir (S. Ma vd., 2019; Müftüoğlu & Yağci, 2011; Zengin, 2018). Polimerlerin yüzeye bağlanma miktarındaki artışa bağlı olarak zincirler arasındaki suya karşı gösterdikleri hidrofobisite etkileşimlerinde artma meydana gelir. Aynı zamanda bu fırçalar, ıslaklık, kendi kendini temizleme, kontrollü sürtünme ve katalizlenme, kontrollü ilaç salım yeteneği gibi uyarıcı temelli çalışma olanakları da sağlarlar (Demirci, 2011). Diğer bir yandan, daha etkin salımlar için birbirlerine zıt hidrofilik/hidrofobik özellikleri olan yüzey ve ilaçlarında bir arada kompleksler oluşturabilmesine de imkân sunar. Bu amaçla bazı polimerik ilaçların yüzey ile arasında ara bağlayıcı ajan olarak silan

veya tiyol fonksiyonel grupları eklenir. Böylelikle daha fazla çeşitlilikte bağlanmaya sahip kompozitler elde edilebilir (Zdyrko & Luzinov, 2011). Aynı zamanda, etkileşimin artmasıyla çapraz bağlı veya matriks görevi gören yapılarda da yüksek bağlanma sağlanabilir. Bu amaçla filmsi veya membran yapılar içinde polimerik fırça yapıları ideal olabilmektedir. Herhangi bir şekilde oluşturulan polimerik fırçalar, bakteri hücrelerdeki silli-kollar gibi düşünüldüğünde çevre mühendisliğinde atık sulardan iyon ayırtırmak amacıyla da sıklıkla kullanılmaktadır. Bu sil benzeri fırçalar yüzey alanı artışı sağlar ve böylelikle uygulama alanında daha fazla zararlı iyon absorbe eder. Örneğin, bu mantık tekstilde boyaların, endüstriyel alanda da herhangi bir zararlı kimyasalların veya jel endüstrisindeki ağır kimyasalların atık sulardan ayrıştırılması yüksek filtrasyon sağlar.



Şekil 3.2 Polimerik fırça örnekleri (Zengin, 2018)

3.1 Polimerik Fırçaların Sentez Yöntemleri

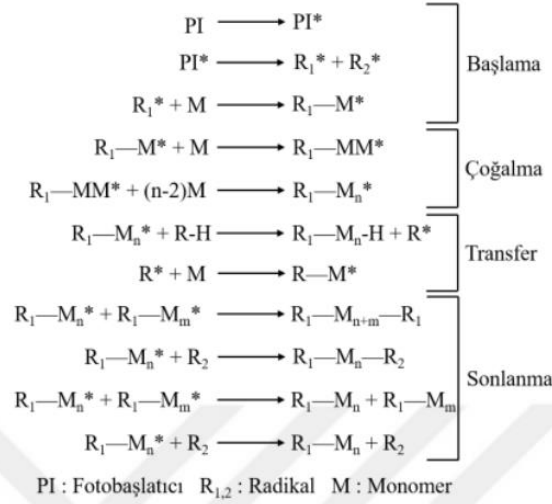
Polimerik Fırçaların üretimi fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal yöntemler gibi çeşitli yollarla gerçekleştirilir. Fiziksel yöntemde zayıf bağlanmalar sonucunda polimerlerin yüzeylerle etkileşimi basit ve hızlı bir şekilde sağlanır. Fakat bu etkileşim düşük polimerik fırça yoğunluğuna ve daha düşük karakteristik özelliklerde kompozitlerle sonuçlanır. Diğer bir yandan, kimyasal yöntemlerde kovalent bağlar ile daha güçlü etkileşime ve saha yoğun polimerik fırça içeren kompozitler elde edilebilir (Demirci, 2011). Özellikle Atom Transferi Radikal

Polimerizasyonu, Nitroksit Aracılı Polimerizasyon, Halka Açma Metatez Polimerizasyonu, Foto-başlatıcı Aracılı Polimerizasyon ve Tersinir Katılma Ayrılma Zincir Transfer Polimerizasyonu polimerik fırça üretiminde sıkça kullanılır (S. Ma vd., 2019; Özkan vd., 2020).

Bu yöntemler arasında en çok kullanılan yöntem yaşayan/canlı polimerizasyonlardan biri olan Atom Transferi Radikal Polimerizasyonu'dur. Bu yöntemin başlıca popülerlik sebebi, başlatıcı sentezinin kolay olması ve polimerizasyon üzerinde kısmi kontrol sağlanabilmesidir. Bu yöntem ile substratların üzerlerinde çok fazla ince polimer fırçalar aşılabilir. Yüzeye aşılama mantığında yüzeyden aşılama tekniğinde de reaksiyonun çeşitli parametreleri ile moleküler ağırlığı ve polimer uzunluğunda daha fazla kontrol sağlanabilir (Aydogan vd., 2022). Bu avantajlar tercih edilmesinde ne kadar rol oynasa da; bir o kadar da tercih edilmeme sebebi de bulunmaktadır. Bu sebepler daha çok reaksiyondaki zorluklara bağlıdır. Bu yüzden bu yöntemin zorluklarının giderilmesi için geliştirilen birçok çeşitte alt yöntemleri de bulunmaktadır. Bunlardan birisi; "Foto-polimerizasyon" olarak da adlandırılan Foto-Başlatıcı Aracılı Tersinir Katılma Ayrılma Zincir Transfer Polimerizasyon yöntemidir. Foto-polimerizasyonda monomerler hızlı ve kontrollü bir şekilde polimerleşir. Reaksiyon sırasında ekzotermik reaksiyon, zaman ve mekân gibi parametreler üzerinde kontrol oluşturarak bir kompozitin oluşturulmasında avantaj sağlar (Batibay vd., 2018). UV ışık ile etkileşen sodyum fenil-2,4,6-trimetilbenzoilfosfinat, benzofenon ve tioksanon gibi foto-başlatıcı, fotoredoks katalizörleri veya verimi arttırmak amacıyla ditiokarbamatlar ve ksantatlar gibi polimerizasyon ajanı varlığında polimerize olurlar. Bununla beraber, çeşitli UV başlatıcı veya farklı dalga boylarındaki UV ile etkileşen monomerler sayesinde çeşitli polimer kombinasyonları sunar (Aydogan vd., 2022).

Şekil 3.3'te görülebileceği gibi polimerizasyon başlama, büyüme ve sonlanma olarak 3 aşamadan meydana gelir. Başlangıç aşamasında, ışığa duyarlı başlatıcılar görünür veya UV ile etkileştirilerek radikal oluştururlar. Bu aşamada sıklıkla azobis(izobütironitril), metakrilat ve akrilamid gibi foto-başlatıcılar kullanılmaktadır (Aydogan vd., 2022; Du & Chen, 2004). Büyüme aşamasında ise, öncelikle radikaller monomerin çift bağına art arda katılma reaksiyonu gerçekleştirirler. Daha sonra, radikal merkeze monomerlerin katılması ile monomer

polimerize olur. Başlatıcılar burada polimerizasyonun substrat yüzeyinde daha spesifik noktalardan ve daha hızlı bağlanmasını sağlar. Böylelikle, daha fazla aşılama miktarı elde edilebilmektedir (Li vd., 2016). Sonlanma aşaması ise monomer bitmesi ve/veya radikalın sönmülmesi ile gerçekleşir. Hızlı polimerize olabilen akrilik asit, düşük polimerizasyona sahip sterin veya vinil asetat gibi monomer çeşitleri örnek verilebilir (Boyer vd., 2009).



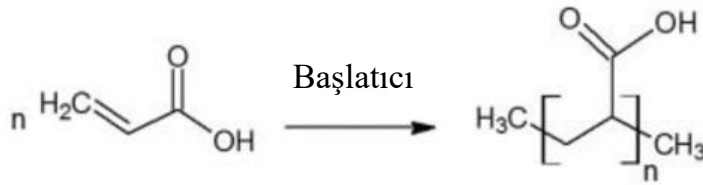
Şekil 3.3 Foto-başlatıcı aracılı polimerizasyon mekanizması (Batibay vd., 2018)

Hung ve arkadaşları, vücut/doku ile yapay biyomalzemeler arasındaki gereksiz biyolojik etkileşimleri azaltmak veya kaçınmak için spesifik olmayan protein adsorpsiyonunun miktarının azaltılması gerekliliğini düşünerek, bakteriyel ortam oluşumu ve trombosit yapışması ve aktivasyonu engelleyebilecek ve kirlilik oluşma ihtimali olan yüzeylerde kirlenme önleyici veya azaltılmış kirlenme özelliklerine sahip bir polimerik fırça malzemesi geliştirmişlerdir. Hidrofobikliği ve protein adsorpsiyon özellikleri bulunan polipropilen üzerine kirlenme karşıtı malzeme temelini oluşturacak betatiopropiyonat bazlı zwitteriyonik polimer yüzey tarafından başlatılan atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi ile aşılanmıştır. Trombosit yapışması ve aktivasyonu analizleri, malzemelerin kan uyumluluğunu ölçen bir testtir. Bu analiz sonucunda, arzu edildiği gibi azalma gösteren yapışma göstermiştir. Bu testlerden aynı zamanda, farklı bakterilere karşı yapılan çalışmalarda bakterilerin membran yapısındaki farklılıklarından dolayı farklı bağlanma sayıları da elde edilmiştir. Aşılanmış zwitteriyonik, polimer üzerine bağlı su hidrasyon katmanı sayesinde protein adsorpsiyon da azalmıştır. Elde edilen

malzeme ile modifiye edilmiş polipropilen polimerik fırça yapısının yüzeyindeki kirlenme özelliklerinin azalttığı ve çok daha iyi hemouyumluluk sağladığı bildirilmiştir (Hung vd., 2020).

3.2 Akrilik Asit

Poli (akrilik asit) (PAA), $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ monomer kimyasal yapısına sahip ve bir ucundan doymamış karboksilik asit fonksiyonel grubu ($-\text{COOH}$) olan sentetik akrilik asit monomerinin polimerleşmiş n tane halidir (Kobayashi & Müllen, 2015). Literatürde çeşitli isimlerde görülebileceği gibi IUPAC tarafından propenoik asit olarak adlandırılmaktadır. Çabuk polimerleşen bir monomer olan akrilik asitin raf ömrünü uzatmak için ticari halleri genellikle Metil Eter Hidrokinon (MEHQ) inhibitörü içermektedir (Buchholz, 2015).



Şekil 3.4 Akrilik asit polimerleşmesi (Khanlari & Dubé, 2015)

Kolay sentezlenebilirliği, anyonik özellikleri ile suda çözünürlüğü hem kendisinin hem de türevlerinin birçok madde ile kompozit yeteneği, polimerizasyona bağlı olarak değişken moleküler ağırlığı skalası gibi özellikleri ile endüstriyel alanda çeşitli polimerizasyon teknikleriyle de üretimini ve kullanımı ön plandadır (Arkaban vd., 2022; Kobayashi & Müllen, 2015). Ticari formlarına bakıldığında, uygulama alanına göre farklı moleküler ağırlıklarda ürünler bulmak mümkündür. Ticari PAA'lar petrol türevlerinden gaz fazlı katalitik oksidasyon veya radikal polimerizasyonlar ile üretilebilir. Genellikle dağıtma maddesi, süper emiciliğe sahip polimer olarak bezler de ve su arıtımında, iyon değiştirici reçine olarak kozmetikte, tekstilde, boya ve deterjan sektörlerinde çeşitli endüstriyel malzeme hammaddesi veya katkı maddesi olarak karşımıza çıkmaktadır (Bhagwat vd., 2021; Khanlari & Dubé, 2015).

PAA kompozit çalışmalarında çeşitli yöntemlerle sentezlenebilir. Atom Transferi Radikal Polimerizasyonu, plazma polimerizasyonu (Bitar vd., 2018), ters emülsiyon radikal polimerizasyonu (Khanlari & Dubé, 2015) ve solüsyon

polimerizasyonu gibi radikal polimerizasyon yöntemleri sıklıkla yaygındır (Buchholz, 2015). Ayrıca, günümüzde sürdürülebilirliğin, bitki esaslı üretimlerin ve özellikle atıkların değerlendirilmesi amacıyla petrol bazlı kaynaklar yerine geri-dönüştürülebilir daha yeşil yöntemlere yönelim artmıştır. Diğer kaynak türleri olarak gliserolden (D. Sun vd., 2017), laktik asit (Xu vd., 2006), 3-hidroksipropiyonik asit ve *Escherichia coli* suşu fermentasyonlarıyla (Chu vd., 2015) elde edilebilir. Yin ve arkadaşları, laboratuvarında hidrotermal koşullar altında fermentasyon yöntemleri ile sürdürülebilirlik anlayışı altında bitki ekstraktı olan Fumarik asitten yaklaşık olarak %80 oranında direkt olarak akrilik asidi elde etmişlerdir (Yin vd., 2021).

İstanbul Kimyevi Maddeler ve Mamulleri İhracatçıları Birliği (İKMİB) tarafından hazırlanan Temel Kimyasallar Sektörü Ocak-Kasım 2021 İhracatı raporu incelendiğinde, 312 milyon Amerikan doları toplam kimyasal ihracatının yaklaşık 7 bin Amerikan doları akrilik asit'in ve 47 bin Amerikan doları Akrilik Asit 'in diğer esterlerine ait olduğu görülmüştür (İnam, 2021). İKMİB tarafından 2022 hazırlanan raporda tekstil kıvam verici hammadde olarak Akrilik Asit türevli maddelerin 6 milyon Amerikan doları ve 242 bin Amerikan doları olmak üzere 2 ayrı kategoride ihracatı yapıldığı görülmüştür (Oruç, 2022). Buradan da anlaşılabileceği gibi akrilik asit ülkemizde katkı değeri yüksek bir materyaldir.

Biyomedikal alanlarda endüstriyel alanlardaki gibi yüksek emicilik özelliği ile absorban madde olarak, emicilik özelliğine bağlı olarak aynı zamanda hemostatik ajan olarak, düşük toksisitesi ile özellikle gıda takviyelerinde, polielektrolit özelliği ve suda çözünür bir polimer olması nedeniyle ilaç taşıyıcı sistemi olarak kullanımları mevcuttur. PAA'nın -COOH fonksiyonel grupları ile pH duyarlılığı sağlar. Böylelikle, bazik ortamlarda asidik ortamlara göre COOH fonksiyonel grubunun ayrışmasına bağlı olarak daha fazla şişme özelliği gösterir. Sonuç olarak, ağız ve bağırsak gibi bazik ortamlara şişme yeteneği sayesinde hedef bölgelerde daha fazla ilaç salımı gösterir. (Hocine vd., 2023; Kobayashi & Müllen, 2015). Ayrıca, PAA toksik olmayan, biyouyumlu, biyoparçalanabilir bir materyaldir ve hayvan hücresi dokularıyla iyi bir adezyon gösterir (Khanlari & Dubé, 2015). PAA'nın sahip olduğu bu özellikler sayesinde de kompozit türünde çeşitli aşılamlar, hidrofilik matriks oluşumları, hidrojeller, film tabakalar, nanokapsülleri

ve nanokonjugatları son yıllarda sıklıkla çalışılan konular arasındadır (Arkaban vd., 2022).

Polimerle modifiye edilmiş yüzeylerin, zincir yoğunluğu, zincir uzunluğu, hidrasyon derecesi, değiştirilmiş yüzeyle etkileşim potansiyeli, son grup kimyası, vb. gibi polimer özellikleri, su adsorpsiyonunu, proteinin spesifik olmayan adsorpsiyonunu ve hemostatik etkiyi kontrol etmek için önemli parametreler olarak kabul edilir (Abraham vd., 2011; Latour, 2006; Unsworth vd., 2005a, 2005b, 2008). Hemostatik potansiyele sahip bir polimer sınıfı ise manipülasyon ve işlevselleştirme kolaylığı nedeniyle poliakrilat bazlı polimerlerdir. Polimerler protein içeren ürünlerle ilişkili düşük enfeksiyon riski oluşturur veya alerjik reaksiyona neden olur. Bu polimerlerin hemostatik aktiviteye sahip olması hidrofiliklik ve katyonik yükten kaynaklanmaktadır (Behrens vd., 2014; Hansen vd., 2011). Polielektrolit kompleksi kaplı polilaktik asit ve 2-(dimetilamino)-etilmetakrilat bazlı amin içeren malzemelerin kırmızı kan hücresi içeriğini ve pıhtılaşmayı arttırdığı gözlemlenmiştir (Spasova vd., 2010; Yancheva vd., 2010). PAA kan plazma proteinleri ile çözünmeyerek polimerin karboksi gruplarıyla interpolimerik partiküller oluşturarak hemostatik bir etki göstermektedir. Genellikle PAA antibakteriyel ve antifungal etki göstermediği için türevleri hemostatik etki için geliştirilmektedir (Abzaeva vd., 2009; Di Lena, 2014). PAA, plazmada faktör XII otoaktivasyonunu ve trombin oluşumunu destekleyen, toksik olmayan, dayanıklı, negatif yüklü bir malzemedir. Forbes ve arkadaşları, çalışmasında PAA emdirilmiş filtre kağıdının kan kaybını yüzde yirmi iki ile kırk oranında azalttığı bildirilmiştir (Forbes vd., 2020).

Shi ve arkadaşları, kitosanın hemostatik etkilerini geliştirmek için yüksek su emme davranışı ve iyi mekanik özelliklere sahip poliakrilik asit ile kriyojelleri hazırlamışlardır. Elde edilen kriyojellerin enstrümental analizleri ile yüksek gözenekliliğe, hızlı su emme oranına, yüksek kan emme kapasitesine, olağanüstü mekanik mukavemete ve yorulma direncine sahip materyaller olduğu bildirilmiştir. Diğer bir yandan, sitotoksikite ve hemoliz analizlerinin sonuçları, yapının yüksek biyoyumluğunu, yüksek üstün tam kan pıhtılaşma, kırmızı kan hücresi ve trombosit yapışma kabiliyetlerini doğrulamıştır (Shi vd., 2022).

Li ve arkadaşları, nadir toprak elementlerinden biri olan seryum iyonunun topraktan yeşil kimya mantığı ile tekrar geri kazanımı için absorban özellikleri geliştirilmiş

nanokompozitler üzerine çalışmışlardır. Attapulgit doğal kili yüzeyleri 3-metakriloksi propiltrimetoksi silan ajanı ile modifiye edilmiş ve silan ajanlarının uç kısımlarına da akrilik asitin yarım saatlik foto-polimerizasyonu ile fırça tipli PAA polimer zincirlere sahip bir nanokompozit elde edilmiştir. Enstrümental analizler sonucunda kompozit başarılı bir şekilde elde edildiği gösterilmiştir. Daha sonra gerçekleştirilen testlerde saf kil ve modifiye kile göre adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu; düşük konsantrasyonlarda dahi daha efektif bir absorplama gerçekleştiği ve adsorpsiyon süresinin kısaldığı görülmüştür. Bu çalışma sonucunda, yüksek adsorpsiyon özelliklere sahip killer yapısındaki bol karboksil grubu olan hidrofilik PAA'lar ile aşılandığının da nadir olarak görülen seryum toprak iyonuna karşı yüksek adsorpsiyon özellikler gösterdiği görülmüştür (Li vd., 2016). Benzer bir çalışma Zhou ve arkadaşları tarafından seryum iyonunun atık sulardan ayrıştırılması ve desorpsiyon ile tekrar kullanılabilir materyal üretimi için kaolin üzerine PAA foto-polimerizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, kil olarak kaolin ve yüzey aktivasyon yöntemi olarak esterifikasyon yöntemi kullanılmıştır. Çalışma sonunda, başarılı bir şekilde kaolin yüzeyine aşıl原因an fırçaların saf kaolinin adsorpsiyon kapasitesi 14,67 mg/g iken; PAA fırçalarına sahip kaolin 191,33 mg/g adsorpsiyon kapasitesi olduğu görülmüştür. Çalışma aynı zamanda, yüksek pH değerlerinde daha iyi adsorpsiyon gösteren fırçalar kontrol numunesi olan K^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarına karşı da yüksek adsorpsiyon göstermiştir (Q. Zhou vd., 2018).

4

YÖNTEM

Önerilen tez çalışmasında, kil üzerinde çeşitli modifikasyonlar gerçekleştirilecek ve üzerinde gerçekleştirilecek polimerizasyon ile de polimerik fırçalar sentezlenmiştir. Oluşturulan inorganik-organik kompozitlerin karakteristik özellikleri araştırılmıştır.

Tez çalışmasında aşağıdaki işlemler sırasıyla uygulanmıştır:

1. Kil modifikasyonlarının gerçekleştirilmesi
2. Modifiye edilmiş kil yüzeylerine foto-başlatıcının immobilizasyonu
3. Kil yüzeylerinde polimerik fırçalar oluşturulmak üzere akrilik asidin kil yüzeyine foto-polimerizasyon yöntemi ile aşılması
4. Üretilen polimerik fırçaların enstrümantal analizlerinin gerçekleştirilmesi
5. Polimerik fırçaların fizikokimyasal özelliklerinin analiz edilmesi

4.1 Materyal

Kil modelleri olarak kaolin ve halosit nano tüp (HNT); interkalasyon ajanı olarak dimetil sülfoksit (DMSO) ve üre; silanlama ajanı olarak 3-(trimetoksisilil) propil metakrilat (MAPTES); foto-başlatıcı olarak benzofenon (BP) ve model monomer olarak akrilik asit (AA) kullanılacaktır. Ortam çözücüleri ve yıkama malzemeleri olarak etanol, metanol, saf su ve toluendir. Tablo 4.1’de tez içerisinde kullanılan kimyasalların marka özellikleri listesi verilmiştir.

Tablo 4.1 Tezde kullanılan materyallerin marka özellikleri

Materyal	Marka	CAS Numarası	Moleküler formülü
Susuz Etanol	ISOLAB chemicals	64-17-5	C ₂ H ₆ O
Akrilik Asit	Sigma Aldrich	79-10-7	C ₃ H ₄ O ₂
Asetik Asit	Merck EMSURE	64-19-7	C ₂ H ₄ O ₂
Aseton	Sigma Aldrich Supelco	67-64-1	C ₃ H ₇ O
BP	Sigma Aldrich	119-61-9	C ₁₃ H ₁₀ O
DMSO	Sigma Aldrich Supelco	67-68-5	C ₂ H ₆ SO
Diethyl-Eter	MERCK	60-29-7	C ₄ H ₁₀ O
Halosit Nano Tüp kili	Aldrich	1332-58-7	Al ₂ H ₈ O ₈ Si ₂
Kaolin kili	Sigma Aldrich Supelco	1332-58-7	Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ ·2H ₂ O
MAPTES	ABCR	2530-85-C	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si
Üre	ISOLAB chemicals	57-13-6	CH ₄ N ₂ O
Toluen	ISOLAB chemicals	108-88-3	C ₇ H ₈

4.2 Metot

Öncelikle, kaolinin yüzey modifikasyonlarındaki zorluklar sebebiyle kaolin kil katmanları ön modifikasyon olan interkalasyona tabii tutulmuştur. İnterkalasyon ile katmanların aralığı açılarak katmanlar arası doldurulmuştur. Böylelikle, tez

alışmasının amacına uygun olarak devamındaki reaksiyonların yüzeyde olması sağlanmıştır.

HNT'lerin nano boyutta olması ve lamelleri arasının zor aşılama göstermesi sebebiyle interkalasyon yapılmamıştır. Daha sonra, kil yüzeylerinin silanlama modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Silanlama ile yüzeylerin reaktivitesi artırılmıştır.

Modifiye edilmiş killerin modifikasyonlarının karşılaştırılması için referans olarak modifiye edilememiş kaolin kil üzerinde de analizler gerçekleştirilmiştir. Kaolinin tiplerinden olan HNT ile de karşılaştırma yapılmıştır.

Son olarak, kil yüzeylerinde polimerik fırçalar oluşturulmak üzere akrilik asit foto-polimerizasyon yöntemi ile kil yüzeyine aşılanmıştır. Bu aşamada, öncelikle inhibitör içeren akrilik asit saflaştırılacak ve sonrasında kil üzerinde radikal merkezi oluşturması amacıyla foto-duyarlı BP başlatıcısı kil üzerine immobilize edilmiştir. Oluşan merkez üzerinden polimerizasyon büyümesi ve polimerik fırçaların oluşması sağlanmıştır. Polimerik fırçaların fiziksel ve kimyasal özellikleri enstrümental analizler ile incelenmiştir.

Enstrümental Analizler FT-IR, TGA ve XRD analizleri ile fizikokimyasal ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.2 Deneysel numunelerin kodlamaları

KOD	AÇILIMI
KD	Kaolin-DMSO
KÜ	Kaolin-Üre
KM	Kaolin-MAPTES
KDM	Kaolin-DMSO-MAPTES
KDM x:y	Kaolin-DMSO-MAPTES kil oranı:MAPTES oranı
KÜM	Kaolin-Üre-MAPTES
KÜM x:y	Kaolin-Üre-MAPTES kil oranı:MAPTES oranı
BK	Polimerik Fırça-modifiye Kaolin
BK-M	Polimerik Fırça-modifiye Kaolin- immobilize edilmemiş
BK-MI	Polimerik Fırça-immobilize edilmiş modifiye Kaolin
BK-MI x:y	Polimerik Fırça-immobilize edilmiş modifiye Kaolin x:y → hangi MAPTES oranına sahip olduğunu açıklar
BK-MI x:y z h	Fırça -immobilize edilmiş modifiye Kaolin x:y → kilin hangi MAPTES oranına sahip olduğunu açıklar z h → polimerizasyon saati
HNTM	HNT-MAPTES
BH	Polimerik Fırça-modifiye HNT
BH-M	Polimerik Fırça-immobilize edilmemiş modifiye HNT
BH-MI	Polimerik Fırça-immobilize edilmiş modifiye HNT
BH-MI x:y	Polimerik Fırça-immobilize edilmiş modifiye HNT x:y → kilin hangi MAPTES oranına sahip olduğunu açıklar
BH-MI x:y (z ml)	Polimerik Fırça-immobilize edilmiş modifiye HNT x:y → kilin hangi MAPTES oranına sahip olduğunu açıklar z ml → polimer miktarı
BH-MI x:y a h	Polimerik Fırça-immobilize edilmiş modifiye HNT x:y → hangi MAPTES oranına sahip olduğunu açıklar a h → polimerizasyon saati

(**BH-MI x:y z ml kodu sadece 2 materyal için kullanılmıştır.)

4.2.1 Kil katmanlarının interkalasyon ile modifikasyonu

4.2.1.1 DMSO ile interkalasyon

Kaolin 1 gram tartılarak nem tayin cihazında 105 °C’de kurutulmuştur. Daha sonra, beher içerisinde alınmıştır. 1:9 g/ml oranında DMSO interkalasyon ajanı ilavesi yapılarak karıştırıcı veya ultrasonik su banyosunda 15 dakika kaolinlerin interkalasyon ajanları içerisinde dağıtılması sağlanmıştır. Daha sonra çözelti 10 gün boyunca 60 °C’de muamele edilmiştir. 10 günlük reaksiyonun sonunda, çözelti oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. 9000 rpm’de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Toluen ile 3 kez yıkaması ve santrifüjü gerçekleştirilmiştir. Son olarak, vakumlu etüvde 55 °C’de kurutulmuştur (Castrillo vd., 2015). Numuneler desikatörde saklanmıştır.

Tablo 4.3 KD interkalasyonu modifikasyonu özeti

Özellik	Miktar
Kaolin	1 g
DMSO	9 ml
Ortam	Toluen
Ortam miktarı	1 ml
Reaksiyon süresi	10 gün
Reaksiyon sıcaklığı	60 °C

4.2.1.2 Üre ile interkalasyon

1 gram kaolin, nem tayin cihazında 105°C’de kurutulmuştur. 10 g üre tartılarak inkübatör şişesi içerisine alınmıştır. İnkübatör şişesi içerisine 10 ml su konulmuştur. Üre çözünene kadar 10 dk karıştırılmıştır. Daha sonra, şişenin içerisine 1 g kurutulmuş kaolin eklenmiştir. Reaksiyon 60 °C’de 2 gün boyunca karıştırılmıştır (S. Zhang vd., 2017). Reaksiyon şişesinin her noktasına aynı ve dengeli sıcaklık ulaşması için silikon yağı içerisinde deney gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda, çözelti oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. Metanol ile 3 kez yıkaması santrifüjü

gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, vakumlu etüvde 60 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Referans çalışmada, 3 saatlik bir kurutulma süresinden bahsedilmiştir. Kurutma incelendiğinde, 3 saatin yetersiz geldiği ve numunenin hala nemli olduğu görülmüştür. Bu yüzden kuruması için 24 saat beklenmiştir. Numune, killerin nem çekme özelliğinden dolayı desikatörde saklanmıştır.

Tablo 4.4 KÜ interkalasyonu modifikasyonu özeti

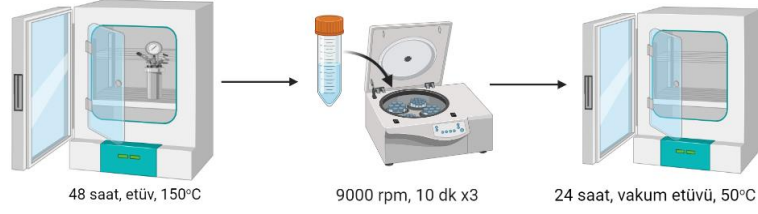
Özellik	Miktar
Kaolin	1 g
Üre	10 g
Ortam	Distile su
Ortam miktarı	10 ml
Reaksiyon süresi	2 gün
Reaksiyon sıcaklığı	60 °C

4.2.2 Kil yüzeylerinin silanlama modifikasyonu

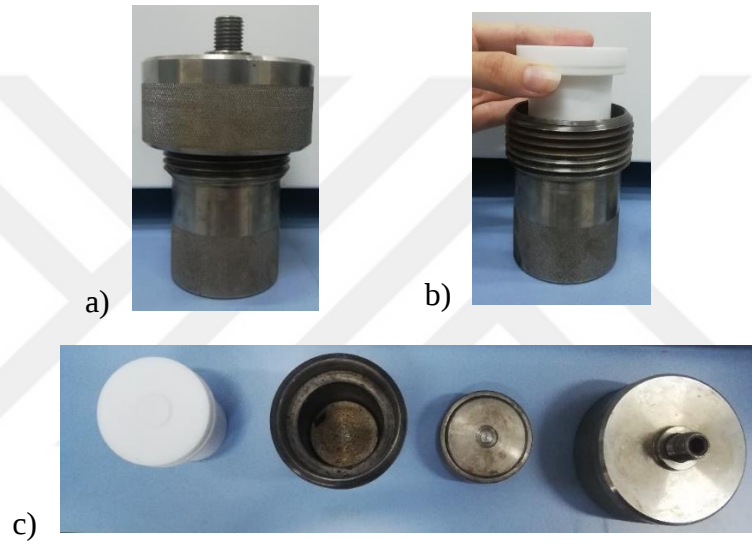
4.2.2.1 Kaolin yüzeylerin silanlama modifikasyonu

Kaolin kili MAPTES silan ajanı ile modifiye edilmiştir. Çeşitli kombinasyonlarda ve oranlarda modifikasyon denemeleri yapılmıştır. Kaolin iç katmanları öncelikle DMSO modifikasyonu ile bazal aralığı genişletilmeye çalışılmış ve böylece fonksiyonelliği arttırmak amaçlanmıştır. Burada DMSO kaolinin tabakaları arasını açmakta ve -OH grupları yerine daha aktif olan -SH gruplarını aktive etmektedir. Ara katmanlar arasında bulunan hidrojen bağlarının kırılmasıyla, kilin bazal aralığı artırılmakta ve organik molekülün katmanlar arası boşluktaki kil uçlarıyla etkileşmesi sağlanmaktadır. Silanlama çalışmaları ise kil yüzeyinde bulunan -OH grupları ile silan ajanındaki alkosilan grupları arasında meydana gelen reaksiyon sonucunda meydana gelir. Kilin hem yüzey alanı ve bazal açıklığı genişletilerek reaktivitesi artırılır hem de kation değişim kapasitesi artırılır. Bu yöntemin bir diğer önemli özelliği: killerin kristalografik yapısı ciddi oranda değiştirmeyerek sadece bazal açıklığında genişlemeler sağladığı şeklinde bildirilmiştir (Avila vd., 2010; Cheng vd., 2012; Kotal & Bhowmick, 2015; Yang vd., 2012). Çalışma çeşitli sentez koşullarında gerçekleştirerek optimum sentezin elde edilmesi sağlanmıştır:

- Hidro-termal reaktör altında belirli basınç ve 150 °C sıcaklıkta 48 saat karıştırma olmadan (KDM-HR 1:5) 1:5 MAPTES oranında silanlama gerçekleştirilmiştir (Ferreira vd., 2017).



Şekil 4.1 Hidro-termal Reaktör içerisinde silanlamanın şematik gösterimi



Şekil 4.2 Hidro-termal Reaktör içerisinde silanlamanın deney düzeneği: A) Düzeneğin kapalı hali; B) düzeneğin seramik kap yerleşme hali; C) düzeneğin tamamen ayrılmış hali

- Ultrasonik su banyosu altında, oda koşullarında ve ses dalgalarının yarattığı titreşim (KDM-U 1:5) ile 1:5 MAPTES oranında silanlama gerçekleştirilmiştir.
- Problu homojenizatör ile oda koşullarında belirli düzeyde ses dalgalarının yarattığı titreşim (KDM-P 1:5) ile 1:5 MAPTES oranında silanlama gerçekleştirilmiştir.
- Geri soğutmalı sistem ile 110 °C sıcaklıkta ve oda koşullarında, manyetik karıştırıcı ile kontrol edilebilir (KDM-S 1:5) 1:5 MAPTES oranında silanlama gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.5 Kaolin yüzeylerinin silanlama miktar optimizasyon tablosu

Özellik	KDM-S 1:5	KDM-P 1:5	KDM-U 1:25	KDM-HR 1:25
MAPTES	5 ml	0,5 ml	0,25 ml	0,5 ml
KD	1 g	1 g	0,1 g	0,1 g
Ortam koşulu	Geri Soğutmalı Sistem	Problu Homojenizatör	Ultrasonik Su Banyosu	Hidrotermal Reaktör
Ortam	Abs. EtOH	Abs. EtOH	Abs. EtOH	Toluen
Ortam miktar	100 ml	5 ml	5 ml	5 ml
Reaksiyon Süresi (saat)	24	≈ 2	≈ 2	48
kil:silan (g/ml)	1:5	2:1	1:25	1:5

Daha sonra, interkalasyonu gerçekleştirilmiş kil numuneleri 1:5, 1:10 ve 1:20 oranlarda MAPTES ile geri soğutmalı sistem altında modifiye edilmiştir. Sadece saf kil ve silanlama ajanının modifikasyonu da gerçekleştirilerek interkalasyon modifikasyonunun etkisini görmek için kontrol numunesi olarak kullanılmıştır (Ferreira vd., 2017; Malayoglu & Akar, 1995).

Tablo 4.6 Geri soğutmalı sistem altında kaolin yüzeylerinin silanlama optimizasyon tablosu

Özellik	KM 1:5	KÜM 1:5	KDM 1:5	KDM 1:10	KDM 1:20
MAPTES	5 ml	5 ml	5 ml	10 ml	20 ml
Kaolin	1 g	-	-	-	-
Özellik	KM 1:5	KÜM 1:5	KDM 1:5	KDM 1:10	KDM 1:20
KD	-	-	1 g	1 g	1 g
KÜ	-	1 g	-	-	-
Ortam	Abs. EtOH	Abs. EtOH	Abs. EtOH	Abs. EtOH	Abs. EtOH
Ortam miktar	100 ml	100 ml	100 ml	100 ml	100 ml
Reaksiyon Süresi	24 saat	24 saat	24 saat	24 saat	24 saat
Ortam Koşulu	Geri Soğutmalı Sistem	Geri Soğutmalı Sistem	Geri Soğutmalı Sistem	Geri Soğutmalı Sistem	Geri Soğutmalı Sistem
kıl:silan (g/ml)	1:5	1:5	1:5	1:10	01:20

4.2.2.2 HNT yüzeylerinin silanlama modifikasyonu

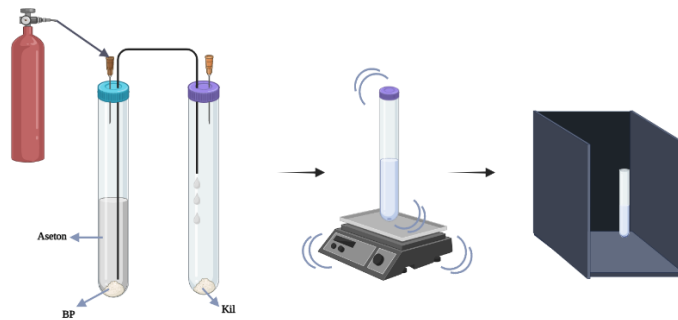
HNT yüzeyi, tablo 4.7’de ki değerlerde görebileceği gibi farklı oranlarda MAPTES silan ajanı ile etanol çözücü içerisinde muamele edilmiştir (Pاسبakhsh vd., 2010). HNT tartılmış ve nem tayin cihazında 105 °C’ de kurutulmuştur. Etanol beher içerisine alınarak etanolün pH değeri asetik asit ile 4,5 ile 5 arasında ayarlanmıştır. Üzerine MAPTES eklenip 5 dk karıştırılmıştır. Üzerine kurutulmuş HNT eklenerek 15 dk süre ile karıştırılmıştır. Çözelti, 9000 rpm’de 5 dakika santrifüj edilmiştir. 2 saat etanolün uçması için bekletilmiş ve devamında vakumlu etüvde 24 saat boyunca 55 °C’de kurutulmuştur.

Tablo 4.7 HNT yüzeylerinin silanlama optimizasyon tablosu

Özellik	HNTM 1:5	HNTM 1:10	HNTM 1:20
MAPTES	5 ml	10 ml	20 ml
HNT	1 g	1 g	1 g
Ortam	Abs. EtOH	Abs. EtOH	Abs. EtOH
Ortam miktarı	100 ml	100 ml	100 ml
Reaksiyon süresi (dk)	≈ 30	≈ 30	≈ 30
kil:silan (g/ml)	1:5	1:10	01:20

4.2.3 Foto-başlatıcının modifiye kiler üzerine immobilizasyonu

Modifiye kilerin, polimerizasyon öncesi BP ile immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifiye kil nem tayin cihazında nemi alınmıştır. Bir küçük balon içerisine konulmuştur. Tüpün etrafı alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Diğer balona 10 g/L BP içeren bir aseton çözeltisine (5 ml aseton, 50 mg BP) konulmuştur. İnert gaz eşliğinde BP'nin diğer balona immobilize olması için beklenilmiştir. Kilin hemen çökmesi nedeniyle, BP'nin her kil parçasına eşit ve doğru immobilize olabilmesi için tüp kuru çalkalayıcı 1 saate yakın çalkalanmıştır. Tüp içerisinden asetonu uzaklaştırmak için karanlık bir ortamda ağzı açık bir şekilde kuruyana kadar (yaklaşık 1,5-2 hafta) bekletilmiştir.



Şekil 4.3 Modifiye kilerin BP ile immobilizasyonu şematik gösterimi

4.2.4 Akrilik Asidin Saflaştırılması

AA'ın raf ömrünün uzatılması amacıyla ticari formları MEHQ inhibitörü içermektedir. Çalışmalar incelendiğinde MEHQ inhibitörü polimerizasyon verimini düşürebildiği için AA inhibitörden saflaştırılarak kullanılmıştır. Bu tezde, distilasyon tekniklerinden biri olan vakum distilasyonu kullanılmıştır.

Şekil 4.4'te görülebileceği gibi distilasyon karıştırıcı, yağ banyosu, 2 boyunlu ana numune balonu, distilasyon geri soğutmalı cam sistemi, distile edilmiş 3 çıkış ucuna sahip çoklayıcı balon, 3 adet balon, tuzak alanı ve motordan oluşmaktadır. Geri soğutmalı sistem kondenzasyon için +13 °C'ye ayarlanmıştır. Sistemin her yeri, içerisinde daha iyi sıcaklık tutması için alüminyum folyo ile sarılmıştır.



Şekil 4.4 Saflaştırma Düzenekinin görüntüsü

Şekil 4.5 ve 4.6'da görülebileceği gibi 3 çıkış ucuna sahip çoklayıcı balon ucuna yerleştirilen balonlardan en küçük olanı distilasyon başlangıcında set içerisinde önceki çalışmadan kalabilecek safsızlıklarında numune karışmaması için kayıp toplama balonu olarak kullanılmıştır. Bu yüzden başlangıçta bu küçük balon aşağıda kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Ortadaki havada asılı kalabilecek numunenin kolaylıkla geçiş yapması için toplama balonu olarak kullanılmıştır. Son büyük balon ise numune toplamak için kullanılmıştır. Şekil 4.7'de görülebileceği gibi tuzak şişesi, distilasyonun vakumlu olması sebebiyle motora herhangi bir numune kaçmaması için kullanılmıştır. Şişenin etrafı buz ile doldurulmuştur. Vakum ile havada kalan asit burada kondense olarak yoğunlaşmış ve tuzak içerisinde

birikmiştir. Bazı polimerlerin distilasyonları sırasında bu tuzakların sayısı artırılabilenekte ve de her birine asit/baz sıvıları eklenerek herhangi bir kaçak numuneye karşı nötralleştirme işlemi de gerçekleştirilebilmektedir. Çalışmamızda AA distilasyonunda buna gerek duyulmamıştır. Distilasyon tuzağına herhangi bir madde geçişi olmadan başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.5 Distilasyon mekanizması



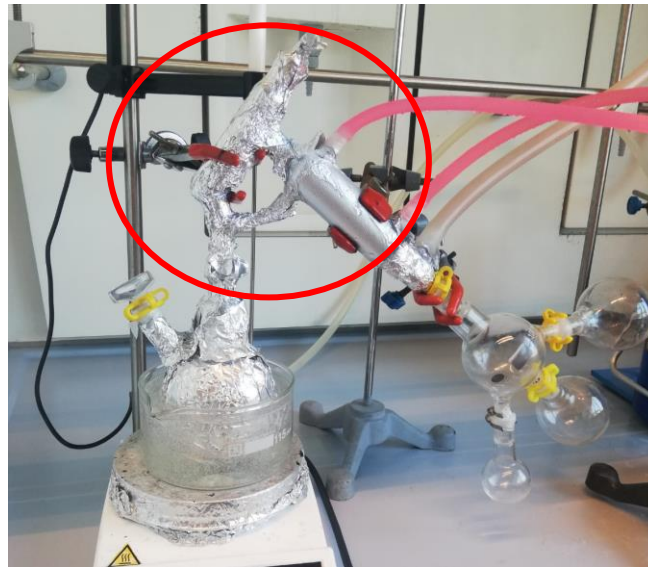
Şekil 4.6 Distilasyon seti temizlik tüpü



Şekil 4.7 Distilasyon tuzak alanı

Distilasyon metodu aşağıdaki gibi sırasıyla uygulanmıştır:

Set kurulduktan sonra polimerleşmenin önüne geçilebilmesi için büyük balona 1-2 kaşık kadar az miktarda 2,6-Di-tert-bütil-4-metilfenol eklenmiştir. Numune büyük balona eklenerek balonun ucu kapatılmıştır. Motor çalışarak hava çıkışı kilidi yavaşça kapatılmıştır. AA'in polimerleşmeden hızlı bir şekilde distile olması için sıcaklık 75 °C'den başlanarak 113 °C'ye kadar hızlı bir şekilde artırılmıştır. Sıcaklık ile inhibitörden ayrılan ve buharlaşan saf AA geri soğutmalı cam sistemden geçerken +8 °C'de kondense olarak yoğunlaşmış ve üçlü balona sıvı olarak ulaşmıştır.



Şekil 4.8 Distilasyonun gerçekleştiği alan

Sistem çalışmaya ve ilk saf olan ürünler gelmeye başladıktan bir süre sonra, küçük balonda bir miktar numune toplanmıştır. Daha sonra, bu 3 çıkışlı balon seti 180° döndürülerek büyük balon aşağıya gelecek şekilde çevrilmiştir. Geri kalan bütün saf AA bu balonda toplanmıştır. Distilasyon sonunda vakum motoru kapatılmıştır. Düzenek hava çıkışı kilidi açılarak vakumu yavaşça azaltılmıştır. Distile edilen saf AA şişesi bu aşamadan sonra sistemden ayrılmıştır. Distile edilen saf AA ışıktan ve oksijenden etkilenebileceği için amberli bir şişeye alınmıştır. Ayrıca, oksijenden korunması için içerisinden bir süre inert gaz geçirilerek ağzı sıkıca kapatılmış ve korunaklı bir alanda oda sıcaklığında kullanımına kadar saklanmıştır.

4.2.5 Polimerik Fırçaların Sentezi

Herhangi bir numune kaybı olmaması için BP ile immobilize edilen modifiye kil tüpü aynı şekilde kullanılmıştır. Öncelikle, tüp içerisinde ürün kuruma sonrası cam baget yardımıyla toz haline getirilmiştir. Tüp üzerine absulüt (Abs.) EtOH ortamı eklenmiştir. Bir süre karıştırıcı üzerinde balık sayesinde karıştırılarak kilin ortamda dağılması sağlanmıştır. Daha sonra, saflaştırılmış AA monomeri cam tüp içerisine eklenmiştir. İnert gaz cam tüp içerisinden geçirilerek kapağı kapatılmıştır ve parafilm ile çevresi sarılmıştır (Li vd., 2016).

A)



Şekil 4.9 Polimerizasyon deney düzeneği görüntüleri: A) inert gaz aşaması; B) tüp ağzının parafilmlelenmesi; C) tüpün foto-reaktöre yerleştirilmeden önceki görüntüsü

B)

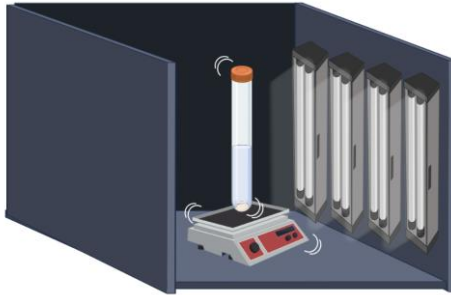


C)



Şekil 4.9 Polimerizasyon deney düzeneği görüntüleri: Polimerizasyon deney düzeneği görüntüleri: A) inert gaz aşaması; B) tüp ağzının parafilmelenmesi; C) tüpün foto-reaktöre yerleştirilmeden önceki görüntüsü (devamı)

Tüp foto-reaktör içerisine konularak reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon süresince kilin çökmemesi ve homojen bir reaksiyonun gerçekleşmesi için karıştırıcı 1400 rpm’de hep açık tutulmuştur. Reaksiyon bittikten sonra, birçok kez etanol ile yıkamalar gerçekleştirilmiştir. Son olarak, vakumlu etüvde 24 saat boyunca 55 °C’de kurutulmuştur.



Şekil 4.10 Polimerik fırça oluşumu için foto-polimerizasyonunun foto-reaktör içerisinde şematik gösterimi

A)



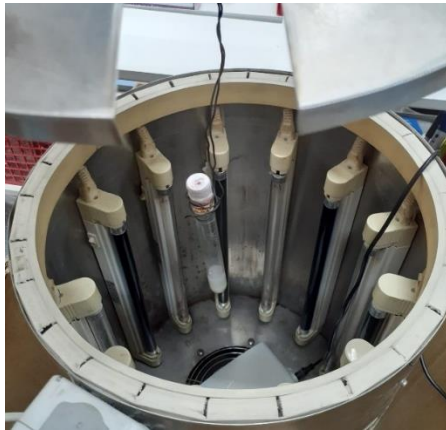
B)



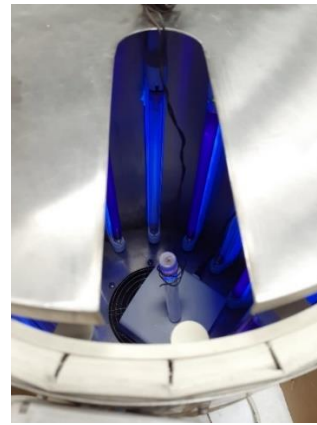
C)



D)



E)



Şekil 4.11 Foto-polimerizasyonu sırasında kullanılan foto-reaktör deney düzeneği:

A) Foto-reaktörün boş hali; B) Foto-reaktörün karıştırıcılı hali; C) Foto-reaktörün UV lambalarının açık hali; D) Polimerizasyon tüpü reaktör içerisinde asılı konumu; E) Numune tüpünün foto-reaktör içerisindeki deney görüntüsü

Tablo 4.8 Modifiye HNT üzerine gerçekleştirilen AA foto-polimerizasyonu optimizasyon tablosu

	BH-M	BH-MI	BH-MI	BH-MI	BH-MI	BH-MI	BH-MI
Özellik	1:5	1:5	1:5	1:10	1:20	1:5	1:5
	3 ml	3 ml	24 h	24 h	24 h	1 h	2 h
AA	3 ml	3 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml
BP	50 mg	-	-	-	-	-	-
kil-silan	HNT-M (1:5)	HNT- MI 1:5	HNT- MI 1:5	HNT- MI 1:10	HNT- MI 1:20	HNT- MI 1:5	HNT- MI 1:5
kil-silan miktarı	250 mg	300 mg	300 mg	300 mg	300 mg	300 mg	300 mg
Ortam	Abs. EtOH	Abs. EtOH	Abs. EtOH	Abs. EtOH	Abs. EtOH	Abs. EtOH	Abs. EtOH
Ortam miktarı	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
Reaksiyon süresi (saat)	24	24	24	24	24	1	2

Tablo 4.9 Modifiye Kaolin üzerine gerçekleştirilen AA foto-polimerizasyonu optimizasyon tablosu

	BK-MI	BK-MI	BK-MI	BK-MI	BK-MI
Özellik	1:5	1:10	1:20	1:5	1:5
	24 h	24 h	24 h	1 h	2 h
AA	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml
Kil-silan	KDMI	KDMI	KDMI	KDMI	KDMI
	1:5	1:10	1:20	1:5	1:5
Kil-silan miktarı	300 mg	300 mg	300 mg	300 mg	300 mg
Ortam çözücüsü	Abs. EtOH	Abs. EtOH	Abs. EtOH	Abs. EtOH	Abs. EtOH
Ortam miktarı	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
Reaksiyon süresi (saat)	24	24	24	1	2

4.2.6 Polimerik fırçaların enstrümantal analizleri

Sentezlenen polimerik fırçaların yapısal ve kimyasal analizleri Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Termogravimetrik Analiz (TGA) ve X-Işını Difraktometresi (XRD) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kompozitlerdeki fonksiyonel grupların analizi FT-IR yöntemi ile incelenmiştir. Polimerin ne kadar kil yüzeyine aşılandığı TGA analizleri ile incelenmiştir. Yüzey modifikasyonundan önce ve sonra meydana gelen faz kompozisyonları ve yapısal değişiklikler XRD analizi ile incelenmiştir.

4.2.6.1 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Killerin, sentezlenen modifiye ve polimerik malzemelerin fonksiyonel gruplarının analizi için SHIMADZU CORP, IRPrestige21 marka cihaz kullanılmıştır. ATR ile 650 ve 4000 cm^{-1} dalga boyları arasında ölçüm yapılmıştır (Ferreira vd., 2017).

4.2.6.2 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analizi (TGA)

Sentezlenen polimerik fırçaların kütlece ağırlık kayıpları PerkinElmer marka Diamond TG/DTA – Seiko Instruments SII, Exstar 6300 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Analiz 30-1000 °C arasında kuru hava altında, seramik kroze içerisinde gerçekleştirilmiştir (Ferreira vd., 2017; Gonzaga vd., 2018).

4.2.6.3 X-Işını Difraktometresi (XRD)

Analiz Rigaku D/Max-2200 CuK marka ve modelinde XRD cihazı ile 2° ile 65° Θ açısı arasında, 2°·dakika-1 tarama hızında ve 2° açıda filtrelenmiş Cu α Ka radyasyonu kullanılarak 40 kV ve 30 mA'da (1200 W) yapılmıştır (Ferreira vd., 2017).

Killer insanlığın ilk tarihinden beri kullanılan ve gün geçtikçe de daha fazla kullanım alanı yaratılan özel bir malzemedir. Dünyadaki rezervlerinin çokluğu ile kolay ulaşılabilen bir malzemesi olması dışında, kendi içerisinde de çok farklı tipte ve kombinasyonlarda farklı kil ve kil minerali tiplerinin olması çeşitli alanlarda faaliyet göstermesini sağlamıştır. Gerek endüstriyel gerekse medikal alanda farklı amaçlarla tek başına veya çoklu kompozit içerisinde yer alarak günümüzde yüksek ithalat ve ihracatından da anlaşılacağı gibi araştırılması ve geliştirilmesi önem arz etmektedir. Biyomedikal alanlarda biyouyumluluğu, non-toksitesitesi, çeşitli materyallerle reaksiyona açık olabilmesi, yüksek yüzey alanları ve özellikle ilaç endüstrisi için yüksek ilaç yükleme kapasitesine sahip olması sebebiyle tercih sebebidir.

Tezde kaolin kilinin modifikasyonu ve yüzey polimerizasyonu sonucunda yüzeyde polimerik fırça yapılarının elde edilmesi sağlanmıştır. Kaolinin kilinin zorlu modifikasyonları sebebiyle ön modifikasyon işlemlerine tutulmuştur. Ayrıca, silanlama modifikasyonları farklı teknikler ile de denenmiştir. Böylelikle hangi modifikasyon yönteminin daha uygun olduğu tartışılarak optimum sentezin elde edilmesi sağlanmıştır. Aşağıdaki sentez yöntemleri kullanılmıştır:

- Hidro-termal reaktör altında belirli basınç ve sıcaklıkta karıştırmadan bir sentez gerçekleştirildi.
- Ultrasonik su banyosu altında belirli sıcaklıkta, oda koşullarında ve de ses dalgalarının yarattığı titreşim ile bir sentez gerçekleştirildi.
- Problu homojenizatör ile oda koşullarında belirli düzeyde ses dalgalarının yarattığı titreşim ile bir sentez gerçekleştirildi.
- Geri soğutmalı sistem ile belirli sıcaklıkta oda koşullarında, manyetik karıştırıcı ile kontrol edilebilir bir sentez gerçekleştirildi.

Alt türlerinden olan HNT kili ile karşılaştırılması yapıldı ve aynı çalışma HNT kili üzerinde de uygun prosedürleri ile gerçekleştirildi. HNT kili için ön bir modifikasyona gerek duyulmamıştır.

Literatüre uygun deneyler ve farklı optimizasyonlar sonucunda elde edilen kompozitin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

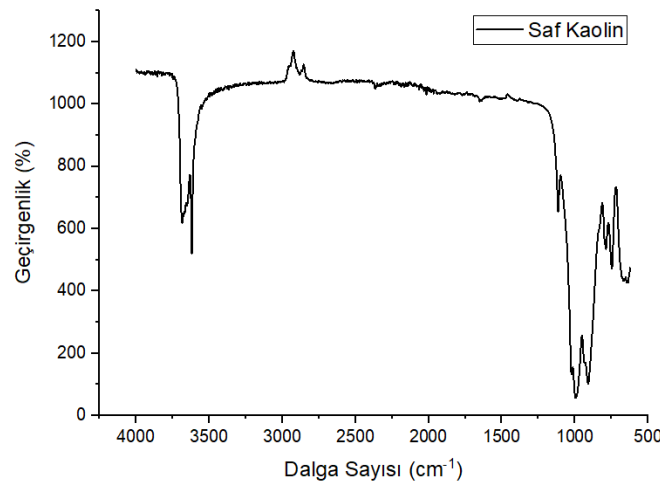
5.1 Kaolin

5.1.1 Fourier Transform Infrared Spektrofotometre Analizi (FT-IR)

FT-IR analizi ile tezde gerçekleştirilen reaksiyonların fonksiyonel grup analizleri yapılmıştır. Katı numuneler gereği ATR kristali kullanılarak $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığı dalga sayısında çekimleri gerçekleştirildi. FT-IR analizi sonrası karşılaştırma çizimleri Origin Pro Version 9.5.1 programı kullanılarak çizilmiştir. Aşağıdaki çizimler ile hem ham veri çizimleri hem de karşılaştırma çizimleri ile görülmektedir.

5.1.1.1 Kaolin FT-IR Analizi

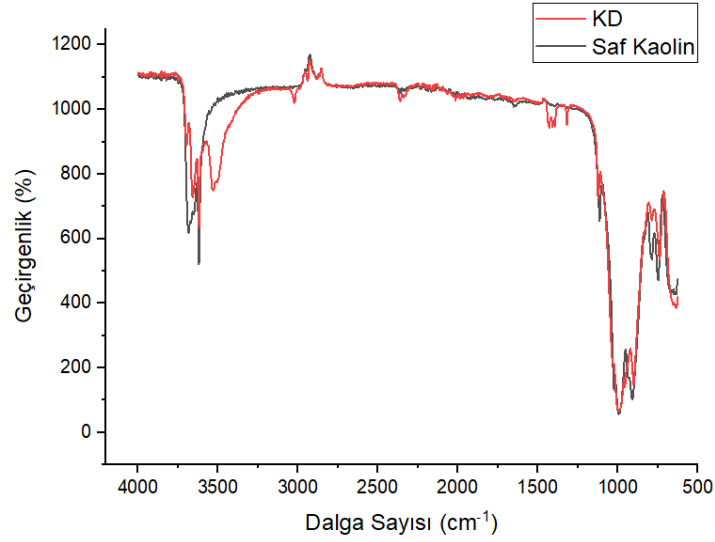
Şekil 5.1’de saf kaoline ait FT-IR analizi çizimini ve pik değerlerini göstermektedir. Çizimde de görülen 3683 ve 3616 cm^{-1} ’de gözlemlenen pik değerleri kaolin iç yüzeyinde bulunan -OH gruplarını; 1117 , 1023 ve 992 cm^{-1} ’de gözlemlenen pik değerleri Si-O gruplarını; 912 cm^{-1} ’de gözlemlenen pik değeri Al-OH gruplarını; 791 , 746 , 666 ve 643 cm^{-1} ’lerde gözlemlenen pik değerleri Si-O-Al gruplarını göstermektedir (Ferreira vd., 2017; Kumar & Lingfa, 2020; Ning vd., 2021).



Şekil 5.1 Kaolin FT-IR Spektrumu

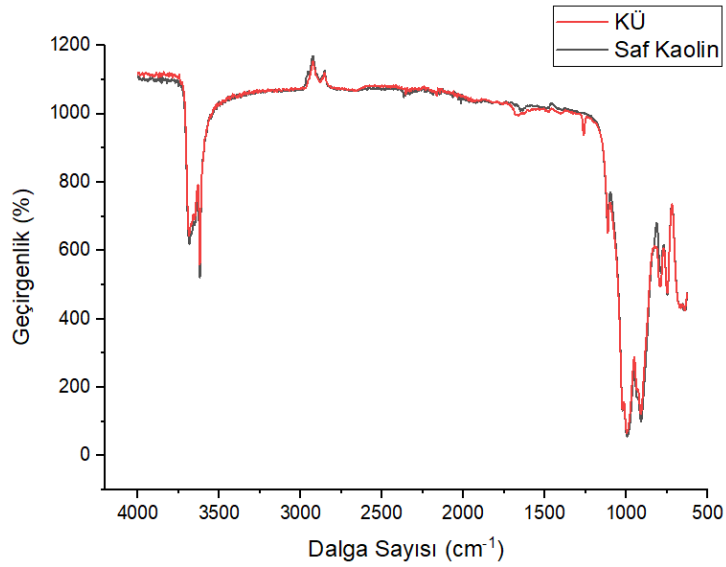
5.1.1.2 Kaolin İnterkalasyon FT-IR Analizi

Şekil 5.2’de DMSO ile interkalasyon modifikasyonu gerçekleştirilmiş kaolinin FT-IR spektrumu görülmektedir. Kaoline ait 3683 cm^{-1} ’de bulunan pik değerleri interkalasyon sonrası pik yoğunluğu azalmış ve 3616 cm^{-1} ’de bulunan pik değeri değişikliğe uğramamıştır (Cağlar vd., 2010). 3527 ve 3499 cm^{-1} ’de gözlemlenen yoğunlaşmış pik değerleri kaolin ve DMSO arasında bulunan Si=O-OH titreşimlerini göstermektedir. Bu bağ DMSO yapısından kaynaklanan Si=O bağının bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda, kaolinin kendine ait 3683 ve 3616 cm^{-1} ’de ki iç hidroksil bağları azalmış ve neredeyse DMSO’ya özgü olan 3527 ve 3499 cm^{-1} ’ye kaymışlardır. 3021 cm^{-1} ’de gözlemlenen yeni pik değeri DMSO’nun yapısında bulunan metil gruplarının çevresindeki dipollerle etkileşiminden kaynaklı C-H bağlarının gerilmesine aittir (Zogo Mfegue vd., 2021). Zhang ve arkadaşları bu bağı, kaolin interkalasyonunu yönlendiren hidroksilindeki hidrojen atomunun DMSO’nun O atomu ile olan bağı şeklinde açıklar (S. Zhang vd., 2015). 2360 cm^{-1} ’de bulunan pik kaolinin interkalasyonu sonrası ortaya çıkan kaolin-DMSO arasındaki -OH titreşimini gösterir (Mao vd., 2023). Özellikle yeni piklerin görülmesi ve yoğunluklardaki azalış DMSO’nun başarılı bir şekilde kaolin katmanları arasına interkalasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. 2938 cm^{-1} ’de gözlemlenen yeni pik değeri DMSO’ya ait -CH grubunu temsil eder (M. Hussein vd., 2014). 1430 ve 1317 cm^{-1} ’de gözlemlenen pik değerleri DMSO yapısından kaynaklanan S=O bağının bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Mbey vd., 2020; Qu vd., 2019). Aynı zamanda, $1430\text{-}1404\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlenen pikler CH_3 deformasyonuna da atfedilmektedir (Yang vd., 2012). 1026 cm^{-1} ’de ki bant Si-O gerilme titreşim atfedilir (Y. Zhang vd., 2011). Son olarak, spektrumun son piklerinin interkalasyon sonrası düşük spektrum değerlerine kayması interkalasyon nedenli kaolinin hidroksil titreşimlerindeki azalması nedeniyle olduğu görülmüştür (S. Zhang vd., 2015). Kaolinden farklı görülen bu pik değerleri ile başarılı bir modifikasyonunu gerçekleştirdiği görülmektedir.



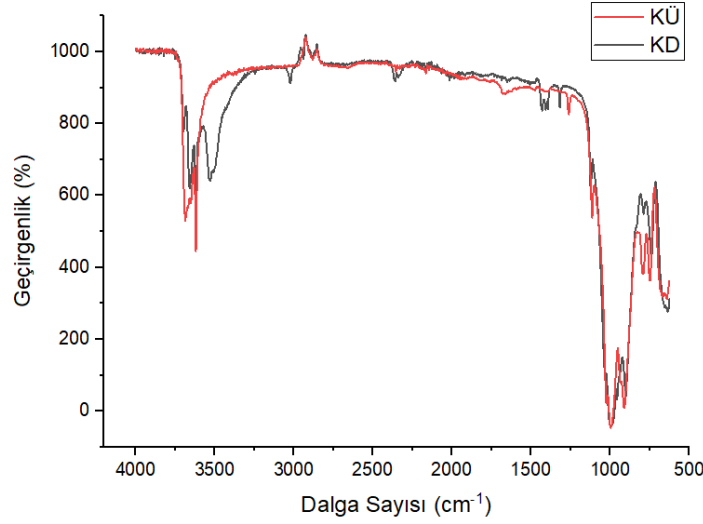
Şekil 5.2 Kaolinin DMSO ile interkalasyonu FT-IR spektrumu

Şekil 5.3'te üre ile interkalasyon modifikasyonu gerçekleştirilmiş kaoline ait FT-IR spektrumu göstermektedir. Şekilde 1655 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik ürenin C=O grubunu temsil etmektedir. **Tezde üre ile yapılan interkalasyonda ürenin beklenen ana pikleri derinlemesine göstermemiştir.** Şekilde ürenin derin, yoğun, temiz ve anlaşılır diğer pikleri: 3546 cm^{-1} 'de N-H grubu, 1400 cm^{-1} 'de C–N grubu ve 3500 cm^{-1} 'de NH_2 grupları ile bazal tetrahedral tabakanın oksijenleri arasında hidrojen bağı gibi pikleridir (Valášková vd., 2007). **Tezde kaolin ile karşılaştırıldığında diğer anlamlı piklere rastlanmamıştır.**



Şekil 5.3 Saf Kaolin Üre ile FT-IR spektrumu

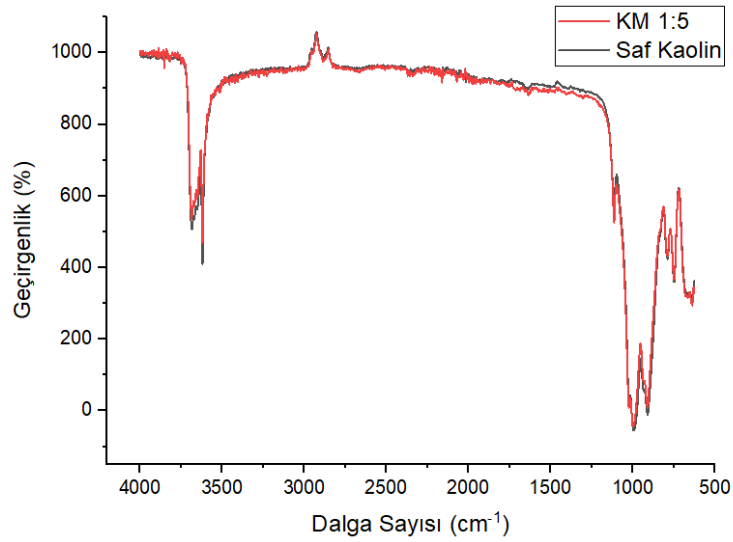
Şekil 5.4'te Kaolin üzerine gerçekleştirilmiş interkalasyon reaksiyonlarının karşılaştırma spektrumları görülmektedir. DMSO ile gerçekleştirilen interkalasyon modifikasyonunun daha net ve belirgin spesifik piklere sahip olduğu anlaşılmaktadır. Üre ile yapılan interkalasyonda ürenin beklenen pikleri görülmemiştir.



Şekil 5.4 Kaolin interkalasyonlarının FT-IR spektrumu

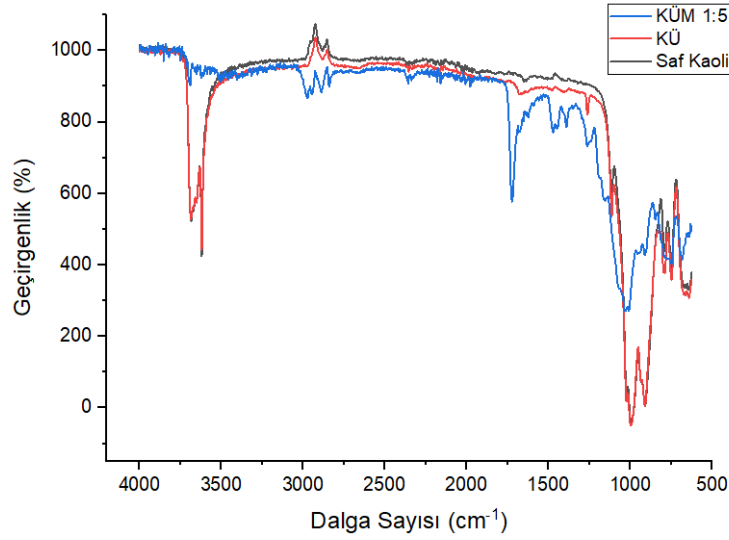
5.1.1.3 Kaolin Silanlama FT-IR Analizi

Kaolin silanlaması çeşitli koşullar altında ve ortamlarda tamamlanmıştır. Ayrıca modifikasyonlar geri soğutmalı sistem, hidro-termal reaktör, problu homojenizatör ve ultrasonik su banyosu kullanılarak silanlama karşılaştırması gerçekleştirilmiştir. Kontrol numunesi olarak, kaolinin interkalasyon modifikasyonu olmadan sadece direkt MAPTES silan ajanı ile silanlamasının (KM) ait FT-IR spektrum görüntüsü şekil 5.5'te görülmektedir. Görüntüden de anlaşılaacağı gibi küçük gürültüler halinde farklılıklar mevcuttur. Spektrumda görülen pikler neredeyse gürültü niteliğinde sık sık, küçük ve temiz olmayan bir haldedir. 3000 civarında görülen büyük ters pik CO₂ piki olup ihmal edilmiştir. Saf kaolin ile karşılaştırıldığında, kontrol numunesi KM üzerinde herhangi farklı veya derinleşmiş temiz bir pik görülmemiştir. **Buradan MAPTES ile silanlamanın başarılı bir şekilde gerçekleşmediği anlaşılmıştır.**



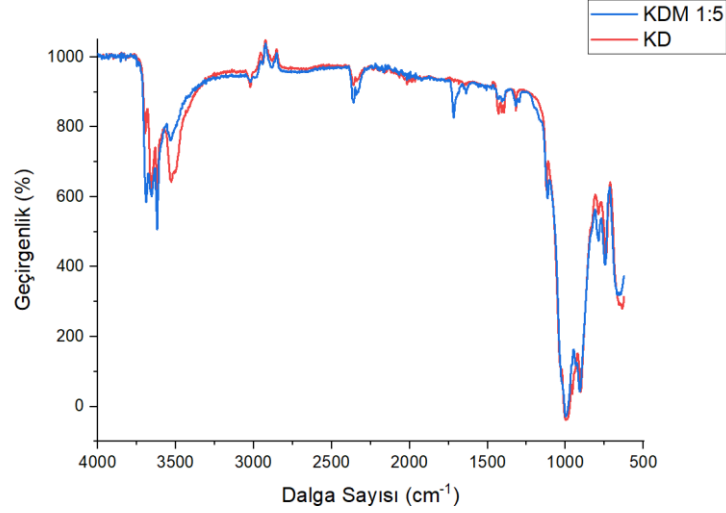
Şekil 5.5 Saf kaolin ve KM 1:5 FT-IR spektrumu

Şekil 5.6’da kaolinin üre ile interkalasyonu (KÜ) sonrası gerçekleştirilen silanlama çalışmasına (KÜM 1:5) ait FT-IR spektrumu görülmektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi çalışmamızda sadece 1655 cm^{-1} ’de ürenin C=O grubunu ait pik gözlemlenmiştir (Valášková vd., 2011). Fakat silanlama çalışması incelendiğinde KÜ’den farklı ve anlamlı pikler görülmektedir. 3500 ve 3750 cm^{-1} arasında kil ana iskeletine ait iç yüzeyinde bulunan -OH gruplarının pikleri ve aynı zamanda MAPTES karakteristik -Si-OH gruplarının neredeyse kaybolup küçük bir derinliğine dönüştüğü 3690 cm^{-1} ’de sadece tek bir küçük pik görülmüştür. 3026 - 2981 cm^{-1} ’de görülen MAPTES’e ait -CH₃ bağı karakteristik pikidir. 2978 ve 2829 cm^{-1} ’de arasında gözlemlenen pik değerleri MAPTES -C-H pikidir. 1722 ve 1629 cm^{-1} ’de gözlemlenen derin pik değerleri MAPTES karakteristik C=O ve C=C bağlarını temsil etmektedir. 1263 , 1189 , 1156 cm^{-1} dalga sayılarında görülen MAPTES sonrası derinleşen ve genişleyen spektrumlu pik değerleri sırasıyla Si-CH₂ bağının deformasyonuna ve MAPTES’in C-O-C ester ve -Si-O-Si- grubuna aittir. 1000 ve 500 arasında saf kaolin ve KÜ’de herhangi bir değişim gözlemlenmeyip; MAPTES silanlaması sonrası değişimler mevcuttur. 909 cm^{-1} ’de görülen MAPTES vinil grubu pik değeri azalmıştır. 844 ve 681 cm^{-1} arasında görülen simetrik ve asimetrik Si-O-CH₃ pik değerleri saf kaolin ve KÜ’ye göre derinleşmiştir (Lopes vd., 2018; S. Ma vd., 2008; Ning vd., 2021; Pasbakhsh vd., 2010; Shirosaki vd., 2005).



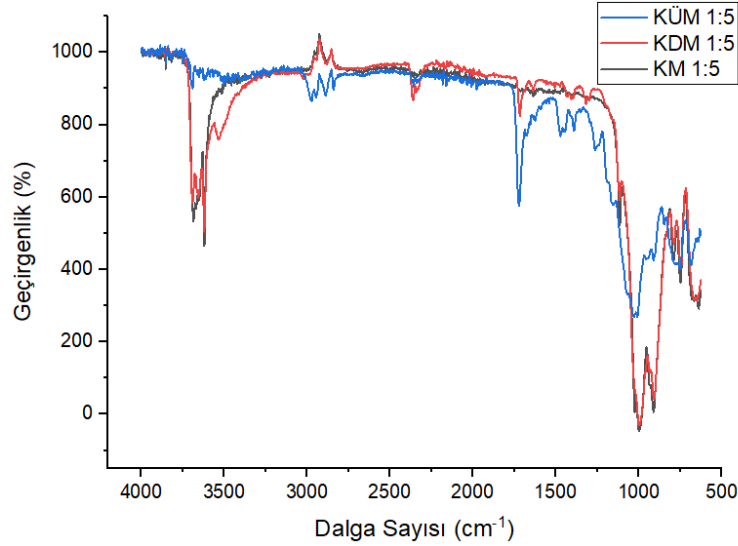
Şekil 5.6 KÜ FT-IR spektrumu

Şekil 5.7’de kaolinin DMSO ile interkalasyonu (KD) sonrası gerçekleştirilen silanlama çalışmasına (KDM 1:5) ait FT-IR spektrumu görülmektedir. Kaoline ait -OH gruplarının 3683 ve 3616 cm^{-1} ’de bulunan pik değerleri interkalasyon sonrası pik yoğunluğu azalırken MAPTES ile silanlaması sonrası karakteristik -Si-OH grupları ile pik yoğunluğu artmıştır (Cağlar vd., 2010). Silanlama dan sonra kaolinin kendisine ait 3683 ve 3616 cm^{-1} ’de ki iç hidroksil bağları artmıştır. Azalan 3528 ve 3021 cm^{-1} ’de pik değerleri kaolin ve DMSO arasında bulunan Si=O-OH titreşimlerini ve DMSO’nun C-H bağlarının gerilmesi göstermektedir. Ayrıca, 3021 cm^{-1} ’de görülen MAPTES’e ait -CH₃ bağını da temsil eder. 1722 ve 1629 cm^{-1} ’de gözlemlenen yeni derin pik değerleri MAPTES karakteristik C=O ve C=C bağlarını temsil etmektedir (Mao vd., 2023). 1430 ve 1317 cm^{-1} ’de gözlemlenen pik değerleri DMSO yapısından kaynaklanan S=O bağının bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Mbey vd., 2020; Qu vd., 2019). 1318-1305 cm^{-1} arasında gözlemlenen MAPTES’e ait Si-CH₂ bağının deformasyonunu göstermektedir. 1166 cm^{-1} ’de gözlemlenen pik değeri -Si-O-Si- gruplarını göstermektedir (Liu vd., 2011; Lopes vd., 2018; S. Ma vd., 2008; Ning vd., 2021; Pasbakhsh vd., 2010; Shirotsaki vd., 2005; Yılmaz vd., 2017). Tüm bu sonuçlar DMSO modifikasyonu yardımı ile MAPTES molekülünün kaoline başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir.



Şekil 5.7 KD FT-IR spektrumu

İki farklı interkalasyona sahip kaolin yüzeylerinin MAPTES ile silanlaması sonrası FT-IR karşılaştırma spektrumları şekil 5.8’de verilmiştir. Tüm bu sonuçlar interkalasyon modifikasyonu yardımı ile MAPTES silan ajanının kaoline başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir. Ayrıca, buradan da görülebileceği gibi KÜM 1:5 çalışması FT-IR spektrum görüntüsü ve aşağıda bahsedilecek diğer analizler açısından da yüksek düzeyde olumlu bir sonuç vermektedir. Fakat şekil 5.9’da görülebileceği gibi deney sonunda numune sert katı hal almış olan KÜ numunesinin görüntüsü verilmiştir. Deney sırasında ve tekrarlarında da KÜM 1:5 materyali her defasında katı sert bir hal almıştır. Buna bağlı olarak yıkamalarında da zorluklar yaşanmış, sert yapı dağıtılamamış ve **homojen bir yıkama gerçekleştirilememiştir**. Bu yüzden, deney sırasında bütün materyalin yüzeyi ile MAPTES kimyasal bağlantı kurmasa dahi katı numune içerisinde yüksek miktarda yapışmış olarak yüzeyde kaldığı tahmin edilmektedir. Bunun sonucu en net özellikle TGA analizinde aşağıda görülmüştür. Tekrarlamalar sonucunda dahi diğer numunelere kıyasla temiz, toz bir maddenin ortaya konamaması sebebiyle **çalışmaya DMSO ile reaksiyona girmiş kaolinler üzerinden devam edilmiştir**.



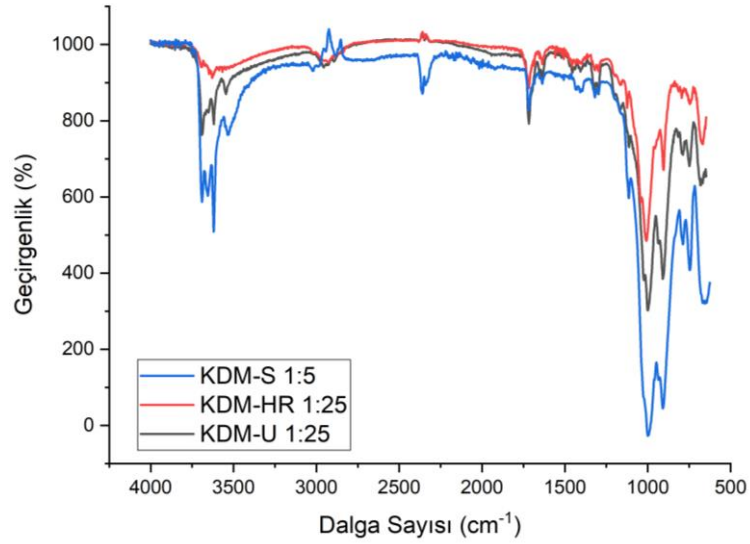
Şekil 5.8 Farklı interkalasyon ajanlarıyla modifiye edilmiş Kaolin yüzeyinin silanlama FT-IR spektrumu



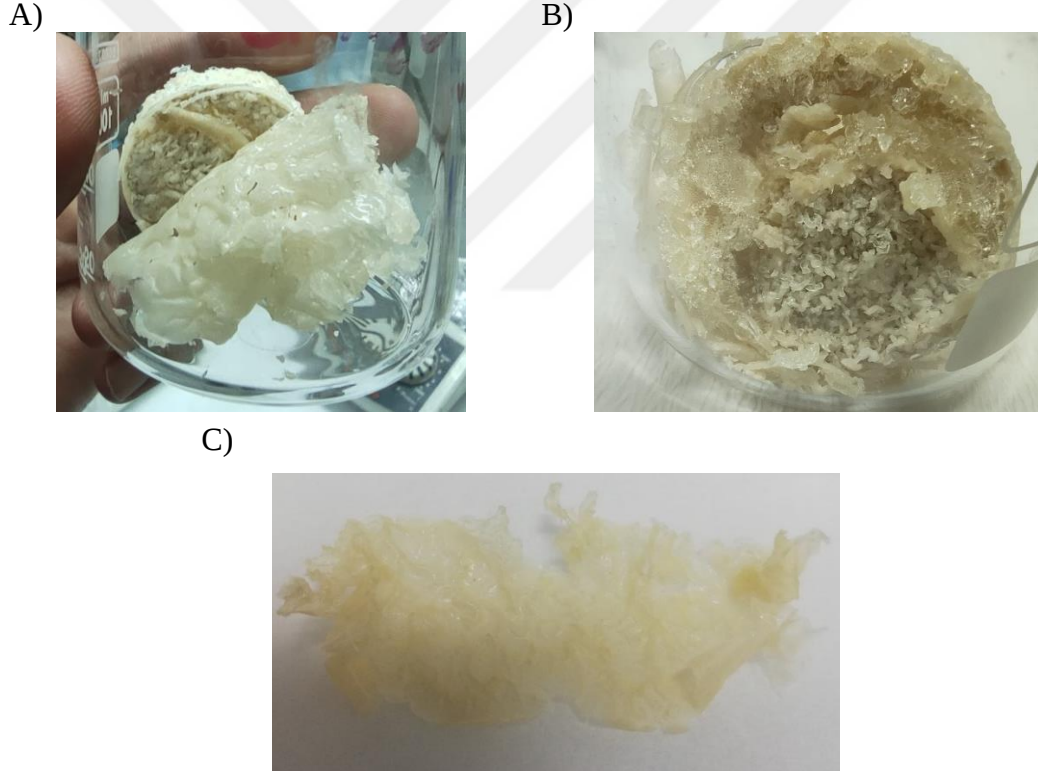
Şekil 5.9 KÜM 1:5 numunesi görüntüsü

KDM ile devam edilmesinin ardından farklı üretim koşulları incelenmiştir. Deneyler çeşitli oranlarda ve farklı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Oranlar 4.1.4.1’de tablo 4.5’te görülebileceği gibi farklı reaksiyon koşullarına sahiptir. Tezde geri soğutmalı sistem, hidro-termal reaktör, problu homojenizatör ve ultrasonik su banyosu kullanılarak modifikasyon gerçekleştirilmesi ve karşılaştırılması yapılmıştır. Şekil 5.10’da görülebileceği gibi MAPTES ana piki her grafikte görülebilmektedir. Burada da görülebileceği gibi her üretim yöntemi uygunluk içermekle beraber en yoğun ve iyi pikleri KDM-S 1:5 vermiştir. Ayrıca, deneyler sırasında yaşanan beklenmeyen aksilikler sebebiyle analiz sonrası gözlemlerimiz sonucunda, çalışmanın geri soğutmalı sistem ile devam edilmesinin projeyi daha rasyonel sonuçlara yönlendirileceğine karar verilmiştir. Sebepleri:

- Probu homojenizatör ile gerçekleştirilen deneylerde çok fazla numune kayıpları gerçekleşmiştir. Ayrıca, cihazdaki metal parçalarının numunede kontamine/kirlilik yaratması sebebiyle bu modifikasyon yönteminden vazgeçilmiştir.
- Ultrasonik su banyosunda çok çabuk çökebilen kil karışımlarının literatürün aksine çok iyi karışmadığı gözlemlenerek homojen bir reaksiyon gerçekleşmediği görülmüştür.
- Hidro-termal reaktör ile gerçekleştirilen sentezler, geri soğutmalı sistem altında gerçekleştirilenlerden daha düşük verimlilikte olduğu düşünülmektedir. Bunun sebebi, hidro-termal reaktör sistemi Şekilde de görüldüğü üzere kapalı bir sistemdir. Bu sistemde iç basınç-karıştırıcı gibi faktörlerin olmayışı reaksiyonun homojen ve doğru olup olmadığı yönünde ihtimalleri ortaya koymaktadır. Şekil 5.21’de görülebileceği Hidro-termal reaktör ile gerçekleştirilen modifikasyon sonucunda numunenin her bölgesi farklı bir görüntü vermektedir. Şekil 5.11A’da ön tarafta seramik kaptan çıkarılan numunenin görüntüsü görülmektedir. Şekil 5.11B’de seramik kabın zeminde gerçekleşen modifikasyon reaksiyonu sonucunda her bölümü farklı doku görüntülerine sahip ve aynı zamanda farklı kalınlık ve yapıda oluşmuş bir numune görülmektedir. Şekil 5.11C’de ise seramik kabın duvarında gerçekleşen modifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen ince ve yumuşak bir plastik zar yapısında oluşmuş bir numune görülmektedir. Görüntülerden de anlaşılacağı gibi reaksiyon homojen bir şekilde gerçekleşmemiş ve aynı ortam olmasına rağmen farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bu görüntü farklılıkları çalışmanın tekrarlarında da devam etmiş ve aynı sonuç hiçbir zaman elde edilememiştir. Bu yüzden hidro-termal reaktör sisteminin aksine geri soğutmalı sistem altında belirli bir sıcaklık ve kontrol altında gerçekleştirilen denemeler daha avantajlıdır. Aynı zamanda 1-2 dakika içerisinde dahi çökebilen kil maddelerinin homojen bir reaksiyon verebilmesi iyi bir karıştırma işlemi ile gerçekleştirmesi zorunlu olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 5.10 Farklı üretim koşullarının FT-IR spektrumu

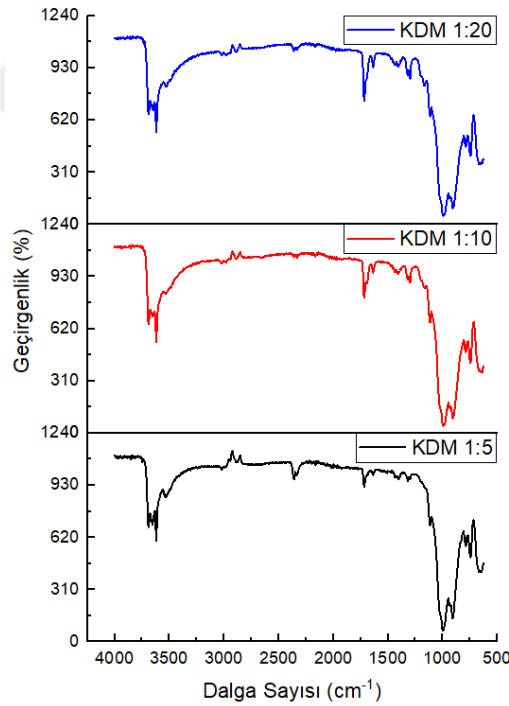


Şekil 5.11 Hidrotermal-reaktör sonucunda oluşan numune görüntüleri: A ve C) seramik kabın duvar hizasında gerçekleşen reaksiyon numunesi; B) seramik kabın zemininde gerçekleşen reaksiyon numunesi

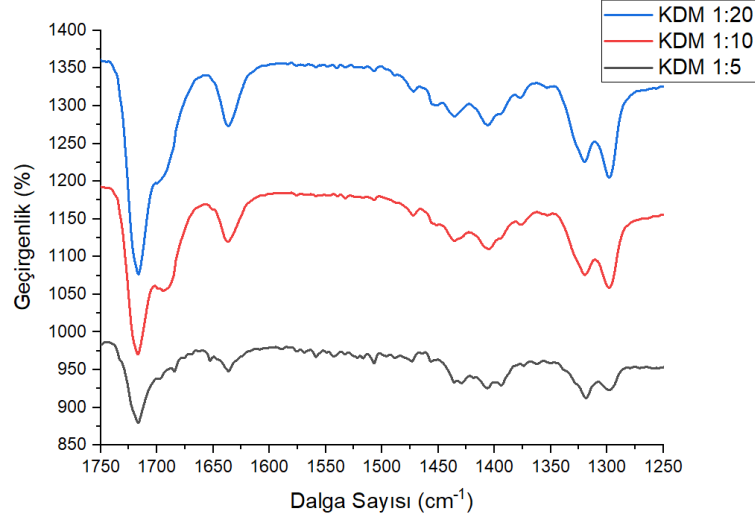
Ayrıca, herhangi bir şekilde çözücünün uzaklaşmaması, geri soğutmalı sistemi sayesinde kondanse olarak balona geri düşmemesi ve ortamda herhangi bir kayıp olmadan reaksiyonun gerçekleşebilmesi, reaksiyonun homojen bir ısı dağılımı için

yağ banyosu ile sıcaklığının stabil tutulabilirliği kaolin gibi zorlu bir kil numunesi için daha optimum ve stabil koşullarda modifikasyonunun gerçekleştirilebileceği düşünülmektedir. **Çalışmamız uygulamalar sonucunda gözlemlenen bu nedenlere dayanarak, diğer yöntemlerden avantajlı olan geri soğutmalı sistem altında gerçekleştirilen sentezler ile devam etmesi gerekmektedir.**

Geri soğutmalı sistem sonucundan elde edilen silanlama çalışmalarının bulguları aşağıda tartışılmıştır. KDM numuneleri çeşitli MAPTES oranları ile denenerek karşılaştırması yapıldı. Şekil 5.12’de saf kaolinin üzerinde gerçekleştirilen modifikasyonların FT-IR spektrumları görülmektedir. Belirgin bir şekilde yaklaşık 1700 cm^{-1} ’de MAPTES sonrası yeni bir pik görülmektedir. Şekil 5.13’te daha detaylı verilen görüntülerde yaklaşık 1700 cm^{-1} ’de MAPTES’e ait bu pik silan oranı arttıkça derinleştiği net bir şekilde görülmektedir. Tüm bu spektrum çizimlerinden de anlaşılacağı gibi MAPTES silan ajanının kaoline başarılı bir şekilde bağlandığını ve en yüksek pik değerlerini KDM 1:20 silanlama modifikasyonu ile elde edildiği görülmüştür.



Şekil 5.12 Kaolin silanlama modifikasyonlarının FT-IR spektrumu



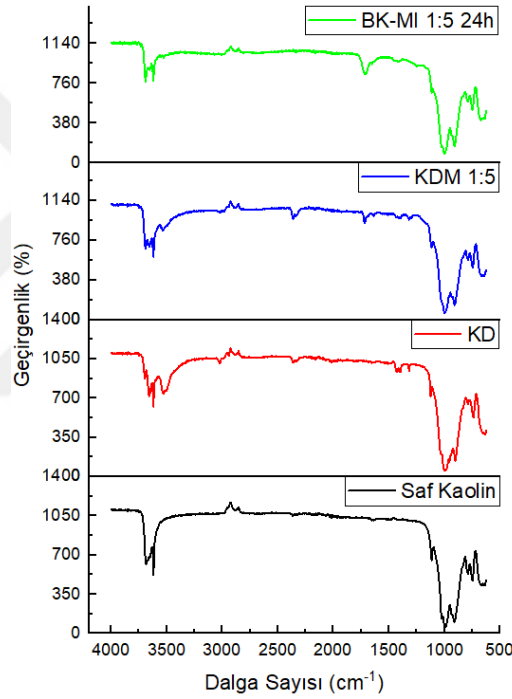
Şekil 5.13 Kaolin silanlama modifikasyonlarının 1750-1250 cm^{-1} aralığı FT-IR spektrumu

5.1.1.4 Kaolin yüzeyinde Polimerik Fırça FT-IR Analizi

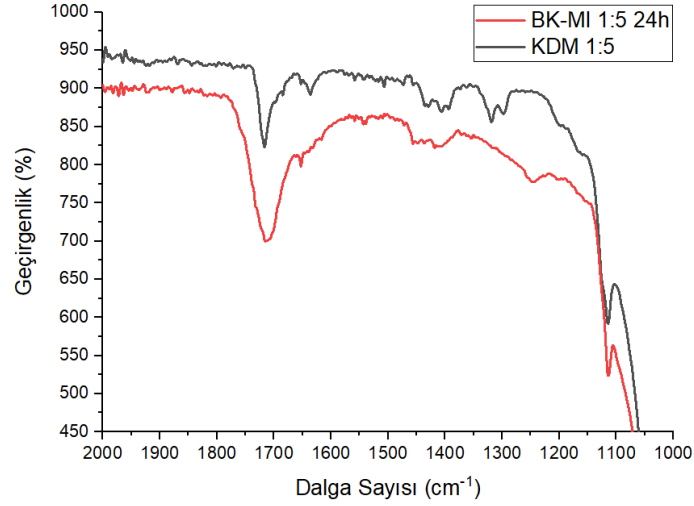
Silanlama sonrası numuneler BP ile immobilize edilmiştir. İmmobilizasyon yıkamassız gerçekleştirilmiş ve bütün numunenin kilin üzerine yapıştığı varsayılmıştır. Devamında, AA ile foto-polimerizasyona sokulmuştur. AA polimerizasyon öncesi vakumlu distilasyon yöntemi ile MEHQ inhibitöründen saflaştırılmıştır. Foto-polimerizasyon aşaması farklı silan ajanı oranlarına sahip numunelerde 24 saatlik ve KDM 1:5 oranına sahip numunelerde 1, 2 ve 24 saat olmak üzere hem oran hem de saat farkı incelenmiştir.

KDM 1:5 oranına sahip kil öncelikle 24 saatlik bir foto-polimerizasyona gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.14'te BK-MI 1:5 24h numunesine ait karşılaştırma FT-IR spektrumu verilmiştir. Kaoline ait ana iskelet -OH gruplarının 3692 ve 3620 cm^{-1} 'de pik değerleri net bir şekilde görülmektedir. Azalan 3528 ve 3021 cm^{-1} 'de pik değerleri kaolin ve DMSO arasında bulunan Si=O-OH titreşimlerini ve DMSO'nun C-H bağlarının gerilmesi göstermektedir. Bu pikin yoğunluğu silanlama ve özellikle polimerizasyon aşamalarında gittikçe azalmıştır. Bu azalmanın nedeni PAA'nın yapısından kaynaklı olarak -OH gerilme titreşimine karşı soğurma gerçekleşir (Gonzaga vd., 2018). 1716 ve 1636 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik değerleri MAPTES karakteristik C=O ve C=C bağlarını temsil etmektedir (Liu vd., 2011; Lopes vd., 2018; S. Ma vd., 2008; Mao vd., 2023; Ning vd., 2021; Pasbakhsh vd., 2010; Shirosaki vd., 2005). Şekil 5.15'te KDM 1:5 ve BK-MI 1:5 24h 2000 ve 1000

cm^{-1} arası üst üste çakıştırmalı karşılaştırma grafiği gösterilmiştir. Çakıştırma 4000 cm^{-1} 'de ki pik değerlerinde gerçekleştirilmiştir. 1716 cm^{-1} dalga boyu polimerizasyon sonrası derinliği ve yoğunluğu artmıştır. 1636 cm^{-1} dalga boyunda bulunan pik ise yoğunluğu azalarak 1652 cm^{-1} dalga boyuna kaymıştır. Bu artış, azalış ve kaymalarının nedeni PAA'tir. 1716 cm^{-1} dalga sayısı gözlemlenen pik aynı zamanda PAA'ın karboksilik asit grubunda bulunan $\text{C}=\text{O}$ karakteristik bağına da aittir. PAA'ın soğurma yeteneğine bağlı olarak azalmış $1417\text{-}1454 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen pikler ise $\text{C}-\text{O}$ bağlarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerini gösterir (Gonzaga vd., 2018; Li vd., 2016). Ayrıca 1455 cm^{-1} dalga boyunda bulunan PAA'ın COO^- karakteristik bağı görülmüştür (Bitar vd., 2018).

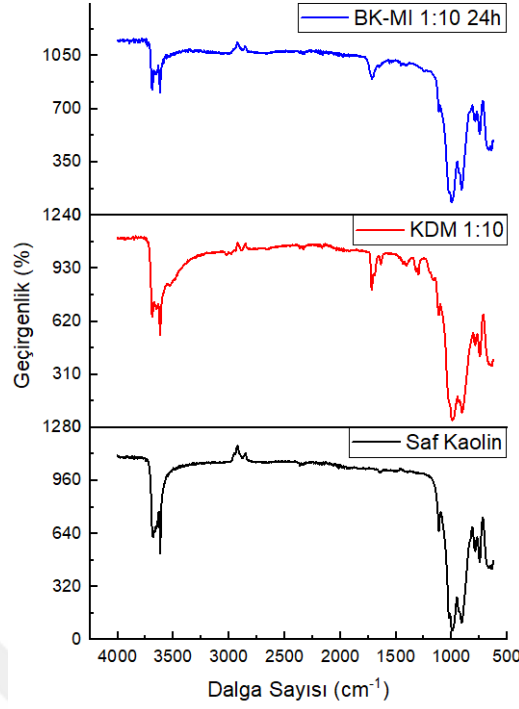


Şekil 5.14 Saf Kaolin, KD, KDM 1:5 ve BK-MI 1:5 24h 'lik numunelerin FT-IR spektrumu



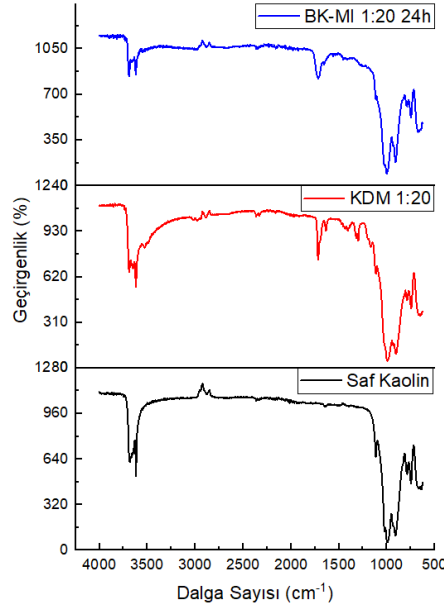
Şekil 5.15 KDM 1:5 ve BK-MI 1:5 24h FT-IR 2000 ve 1100 cm^{-1} aralığı spektrumu

Şekil 5.16’da BK-MI 1:10 24h numunesinin önceki reaksiyonlarına ait karşılaştırma grafiği verilmiştir. BK-MI 1:5 24h numunesinde olduğu gibi burada da saf kaoline, DMSO ve MAPTES’e ait pikler net bir şekilde görülmektedir. DMSO’un 3535’te bulunan C-H bağına ait pik derinliği azalmış ve polimerizasyon sonrası neredeyse hiç pik vermemiştir. 1717 ve 1634 cm^{-1} ’de gözlemlenen pik değerleri MAPTES karakteristik C=O ve C=C bağlarını temsil etmektedir (Liu vd., 2011; Lopes vd., 2018; S. Ma vd., 2008; Mao vd., 2023; Ning vd., 2021; Pasbakhsh vd., 2010; Shirosaki vd., 2005). 1716 cm^{-1} dalga boyunda bulunan PAA’in C=O karakteristik bağı polimerizasyon sonrası derinliği ve yoğunluğu BK-MI 1:5 24h numunesinin tersine azalmıştır (Li vd., 2016). 1655 ve 1151 cm^{-1} aralığındaki pikler neredeyse yok olmuştur. Bunun nedeni PAA’in soğurma yeteneğidir. Bu aralıkta sadece 1455 cm^{-1} dalga boyunda PAA’in COO^- karakteristik bağı küçük bir pik olarak görülebilmektedir (Bitar vd., 2018).



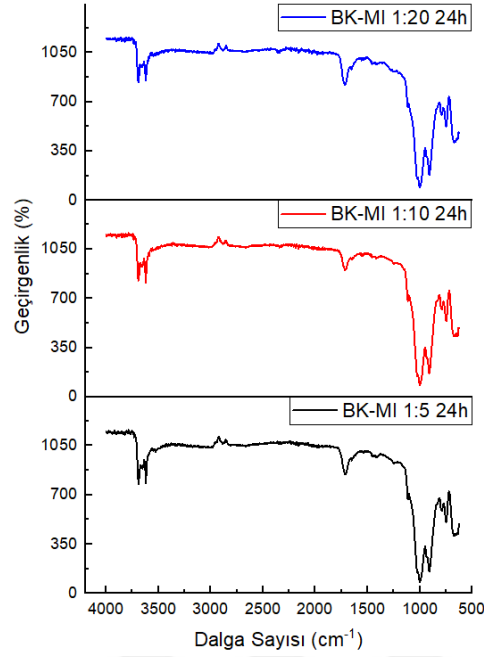
Şekil 5.16 Saf Kaolin, KDM 1:10 ve BK-MI 1:10 24h’lik numunelerin FT-IR spektrumu

Oran denemelerinden son numune olan BK-MI 1:20 24h numunesinin şekil 5.17’de önceki reaksiyonlarıyla olan karşılaştırma grafiği verilmiştir. Diğer oran numunelerinde olduğu gibi burada da DMSO’un 3535 cm^{-1} ’de bulunan pik derinliği azalmış ve polimerizasyon sonrası neredeyse hiç pik göstermemiştir. 1700 ’lerde görülen MAPTES karakteristik $\text{C}=\text{O}$ ve $\text{C}=\text{C}$ bağları polimerizasyon sonrası PAA’nın soğurma yeteneğinden dolayı azalmıştır. Sadece 1716 cm^{-1} dalga boyunda derin bir pik görülmektedir. Bu pik PAA’nın kendine ait $\text{C}=\text{O}$ karakteristik bağı’dır (Li vd., 2016). Ayrıca küçükte olsa 1455 cm^{-1} dalga boyunda PAA’nın COO^- bağı küçük bulunmaktadır (Bitar vd., 2018).

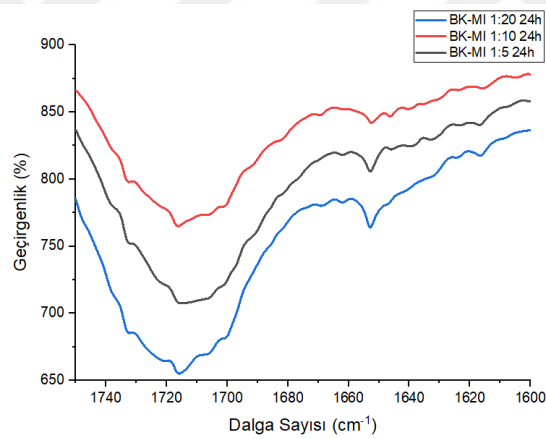


Şekil 5.17 Saf Kaolin, KDM 1:20 ve BK-MI 1:20 24h’lik numunelerin FT-IR spektrumu

Şekil 5.18’de çeşitli KDM oranlarıyla gerçekleştirilmiş 24 saatlik fotopolimerizasyonlarına ait FT-IR görüntüsü görülmektedir. Saf kaolinin kendisine ait 3500-3600 civarlarındaki ve 1000-500 arasındaki derin pikleri genel FT-IR spektrumunda net bir şekilde anlaşılmaktadır. Bunun dışında en net pik hem MAPTES hem de PAA’yı temsil eden 1700 cm^{-1} başlarında (şekil 5.19’da detaylıca görülebileceği gibi) bulunan pik grafik karşılaştırmasında da net bir şekilde görülmektedir. Bu sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında benzerlik göstermiş ve çalışmamızın doğruluğunu kanıtlar niteliktedir.



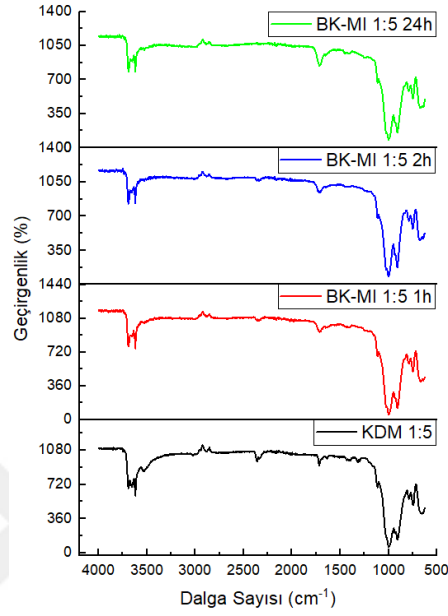
Şekil 5.18 BK-MI farklı silan oranlarına sahip fırçaların FT-IR spektrumu



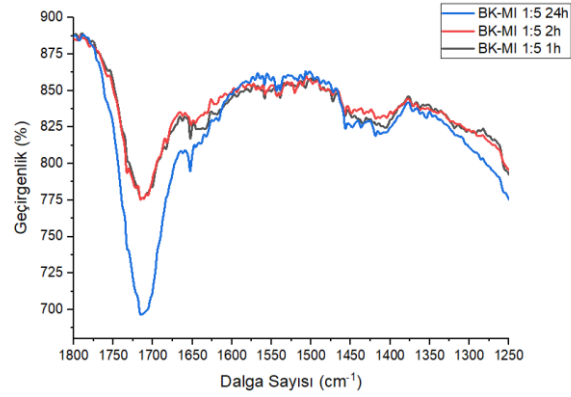
Şekil 5.19 BK-MI farklı silan oranlarına sahip fırçaların 1750-1600 cm^{-1} aralığı FT-IR spektrumu

Son olarak, foto-polimerizasyonlar KDM 1:5 oranı ile farklı saatlerde de gerçekleştirilerek polimerizasyon miktarı incelendi. Şekil 5.20’de KDM 1:5 üzerine uygulanan 1, 2 ve 24 saatlik foto-polimerizasyonun karşılaştırma grafiği verilmiştir. Saatlere ait olan FT-IR spektrumlarına dikkat edildiğinde birbirleriyle benzerlik göstermektedir. Farklılık sadece yukarıda da bahsedildiği gibi özellikle 1700 ve 1400 cm^{-1} civarlarında pik veren PAA’nın C=O ve COO^- karakteristik bağıdır. Şekil 5.21’de daha net görülebileceği gibi 1 ve 2 saatlik numuneler neredeyse fark oluşturmada birbirini ile aynı görüntüyü vermiştir (Şekil 5.33 spektrumların 4000

cm^{-1} noktasından çakıştırılarak oluşturulmuştur). 1 ve 2 saatlik numuneleri 24 saat ile karşılaştırıldığında 24 saatlik numunenin daha derin pik verdiği görülmektedir. Foto-polimerizasyon süresi uzatıldıķa daha fazla polimerik malzemenin elde edildiği bu görüntüden anlaşılmaktadır.



şekil 5.20 BK-MI farklı polimerizasyon saatlerine sahip fırçaların FT-IR spektrumu



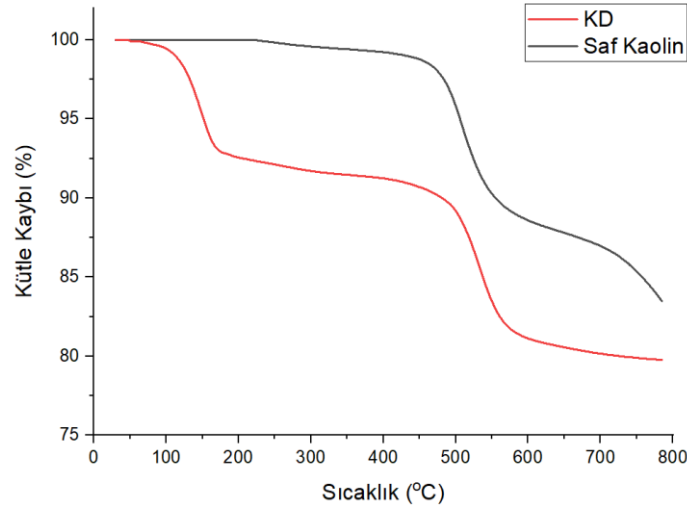
şekil 5.21 BK-MI farklı polimerizasyon saatlerine sahip fırçaların 1800-1250 cm^{-1} aralığı FT-IR spektrumu

5.1.2 Termogravimetrik Analizleri (TGA)

Tezde killeri üzerinde gerçekleştirilen çeşitli modifikasyonlar ve polimerizasyon sonucunda birçok malzemeden oluşan bir kompozit yapı oluşturulmuştur. Bunun sonucunda, kilin içerisinde ve dışarısında gerçekleşen reaksiyonlar ile ne kadar bağlanma gerçekleştiği TGA ile kütle kaybı/sıcaklık farkları ile gözlemlenebilmektedir. TGA analizi sonrası her numunenin çalışma sonucunda elde edilen kütle kaybı/sıcaklık verilerinden yararlanılarak Origin Pro Version 9.5.1 programı ile çizilmiş kütle kaybı/sıcaklık karşılaştırma grafikleri görülmektedir.

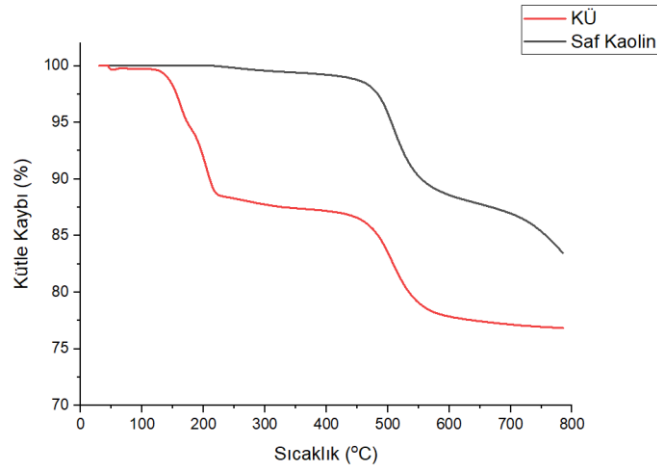
5.1.2.1 Kaolin İnterkalasyon TGA Analizi

Kaolin katmanları arasına interkalasyon ajanlarından biri olan DMSO interkale edilmiştir. Bu ajan katmanlar arasına bağlanarak diğer moleküllerin bu alana girmesini engelleyecek ve kilin açıkta kalan yüzey veya kenar bölgeleriyle etkileşime girmelerini sağlayacaktır (Ngnie & Dedzo, 2020). Şekil 5.22 TGA analizi sonrası saf kaolin ve KD numunelerinin karşılaştırma grafiğini göstermektedir. Kütle kaybı/sıcaklık grafiğinde açık ve net görüldüğü gibi farklılaşma mevcuttur. Sonuçlar literatürde bildirilen çalışmalar ile benzerlikler göstermektedir. Kütle kayıplarından çıkarılacak ilk sonuç DMSO ile gerçekleştirilen interkalasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğidir. Sıcaklık noktalarını inceleyecek olursak; ilk nokta 93.7 °C ve 173.3 °C arasında gerçekleşen sadece DMSO'ya sahip KD numunesinde olan derin kütle kaybıdır. Bu kütle kaybı %6.97'lik bir farkla neredeyse toplam %30 kütle kaybına uğrayan KD numunesinin yarısını oluşturmaktadır (Siegnin vd., 2022). Aynı zamanda, 100 °C'ye kadar gerçekleşen kütle kayıpları yüksek su emme kapasitesine sahip killerden ayrılan nemi temsil etmektedir. Daha sonra saf kaolin yaklaşık 450 °C'ye kadar neredeyse hiç kütle kaybı yaşamamıştır. Fakat, 441.29 °C ve 572.96 °C arasında gerçekleşen diğer bir derin kütle kaybı görülmüştür. Saf kaolin için %9.62 ve KD için %8.99'dur. Bu aralıkta iki eğrinin de birbirine yakın benzer bir kıvrım ile başlayıp bitişi ve kütle kayıp değerlerinin de birbirlerine yakınlık göstermesi, kütle kaybının çoğunluğunun saf kaolin kili içerisindeki killerin kristal koordineli suyun ayrışmasından kaynaklıdır (Mbey vd., 2020; Ngnie & Dedzo, 2020; Siegnin vd., 2022; Yuan vd., 2008). Genel olarak şekli özetleyecek olursak, bir başlangıç noktası olarak 93.7 °C ve bitiş noktası olarak 644.27 °C seçilirse saf kaolin için net kütle kaybı %12.10 iken; KD için %19.39'dur.



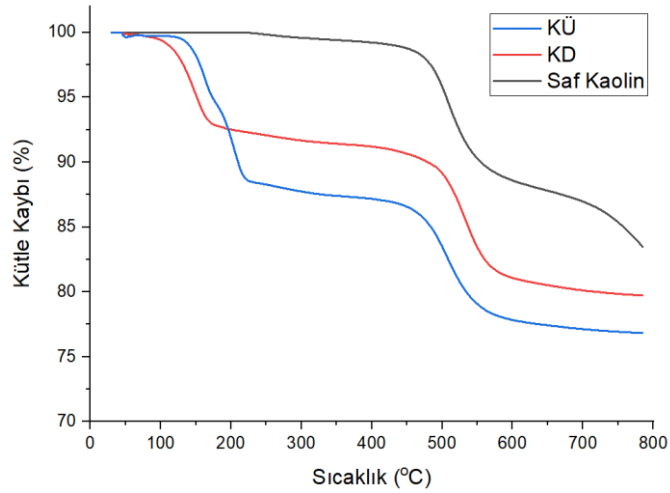
Şekil 5.22 Saf kaolin ve KD TGA termogramı

Kaolin katmanları arasına bir diğer interkalasyon ajanlarını olan Üre interkale edilmiştir. Şekil 5.23 TGA analizi sonrası saf kaolin ve KÜ numunelerinin karşılaştırma grafiğini göstermektedir. KD numunesindeki gibi TGA analizi sonucunda KÜ numunesinde de kütle kaybı/sıcaklık grafiğinde açık ve net bir farklılaşma mevcuttur. Sonuçlar literatürde bildirilen çalışmalar ile benzerlikler göstermektedir. Burada da Üre ile gerçekleştirilen interkalasyonun başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir. Sıcaklık noktalarından ilk nokta 111.44 °C ve 220.72 °C arasında gerçekleşen sadece üre'ye sahip KÜ numunesinde olan derin kütle kaybıdır. Bu kütle kaybı KD numunesinde de olduğu gibi %11'lik bir farkla neredeyse toplam %25 kütle kaybına uğrayan KÜ numunesinin yarısını oluşturmaktadır (S. Zhang vd., 2017). Burada üre kilden ayrılmış ve devamında siyanürik asit ve ammelid gibi farklı bileşiklere dönüşerek ayrılmaya devam etmiştir (Elhadj & Perrin, 2021; S. Zhang vd., 2017). Sonunda ise tükenmiştir. Daha sonra 442.95 °C ve 605.8 °C arasında gerçekleşen diğer bir kütle kaybı saf kaolin için %10.41 ve KÜ için %8.93'dir. Bu aralıkta daha önce de bahsedildiği gibi killer içerisindeki kristal koordineli suyun ayrışmasından kaynaklıdır. Sonuç olarak, 11.44 °C başlangıç noktası ve 784.41 °C bitiş noktası seçilirse saf kaolin için net kütle kaybı %16.45 ve KÜ için % 22.91'dir.



Şekil 5.23 Saf kaolin ve KÜ TGA termogramı

Şekil 5.24'te interkale edilmiş kaolin numuneleri ve saf kaolinin karşılaştırması görülmektedir. İnterkale numunelerin yukarıda da tartışıldığı üzere saf kaoline göre daha yüksek kütle kayıpları verdiği görülmektedir. İnterkale ürünler birbirleriyle karşılaştırıldığında numunesi KÜ kodlu Üre ile interkale edilmiş kaolin, KD kodlu DMSO ile interkale edilmiş kaolinden daha iyi interkale olmuştur. İlk ve bitiş noktaları arasında bulunan kütle kayıpları yukarıda bahsedildiği üzere KD için %19,39 ve KÜ için %22,91'dir. Buradan da anlaşılabileceği üzere KÜ daha başarılı bir şekilde interkale edilmiştir.



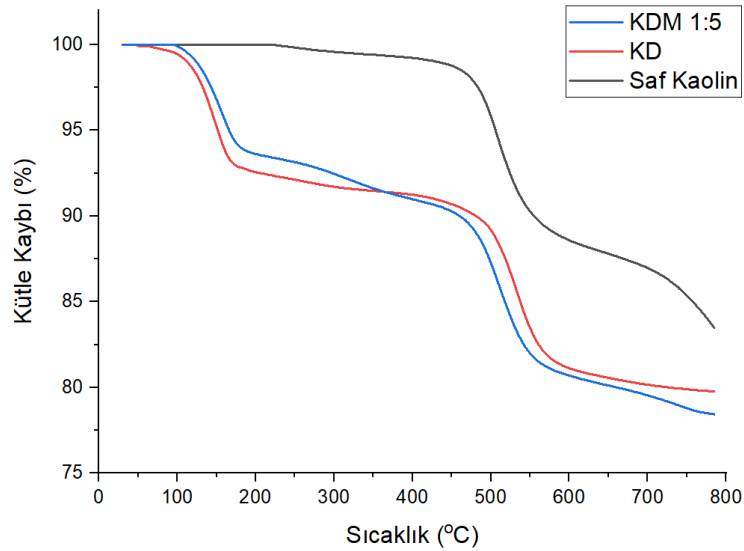
Şekil 5.24 Saf kaolin, KD ve KÜ TGA termogramı

5.1.2.2 Kaolin Silanlama TGA Analizi

Kaolin kili, son aşama olan polimerizasyon öncesi MAPTES ile silanlama modifikasyonuna tabii tutuldu. Buradaki amaç yüzey fonksiyonel gruplarının artışı

sağlanarak daha fazla yüzey alanı ve bağlanma noktası elde etmektir (Murugesan & Scheibel, 2020). Önceki aşamada saf kaolin kilinin ara katmanlarının doldurulmuştur. Böylelikle silanlama aşamasında, MAPTES kil katmanları arasına değil; yüzey veya kenar bölgelere bağlanabilecektir. Bunun için silanlama öncesinde interkalasyon edilmiş saf kaolin killeri aynı ortam ve koşullarda modifiye edilmiştir.

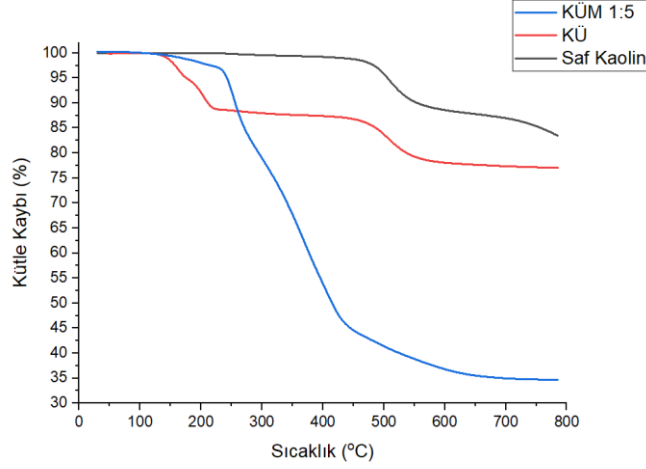
Öncelikle, DMSO ile interkalasyonu gerçekleştirilmiş kaolin yüzeyi MAPTES ile modifiye edilmiştir. Şekil 5.25’de karşılaştırma grafiği görülmektedir. 1:5 g/ml MAPTES oranında yüzeyi modifiye edilen KD, grafikten de anlaşılaçağı üzere başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir. Grafik çizimi açık ve net ayrıışmış düşüşlere sahiptir. Sonuçlar literatürde bildirilen çalışmalar ile benzerlikler göstermektedir. Yukarıda bahsedildiğı gibi ilk nokta 92.70 °C ve 173.46 °C arasında gerçekleşen kütle kaybı DMSO varlığına atfedilir. Fakat, MAPTES’li numune olan KDM 1:5 numunesi incelendiğinde grafikte, KD numunesinden benzer kütle kaybı yaşamıştır. 200 °C’den sonra meydana gelen ve daha eğimli bir şekilde kütle kaybı KDM 1:5’te MAPTES’in ayrıışmasıdır (Negrete vd., 2004). Bunun dışında, MAPTES sonrası kilde artan hidrofobisiteye bağılı olarak kütle kaybında azalma görülmüş olabilir. Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada MAPTES ile yüzeyin kaplanması sayesinde yanmada gecikmelere neden olduğı ve bu da daha iyi termal kararlılıklar yarattığını bildirmişlerdir (M. Zhang vd., 2022). 150 ve 450 °C arasında meydana gelen küçük dalgalanmaların (yaklaşık olarak %3.37’lük kütle kaybının) MAPTES’in Al-OH/Si-OH gruplarının bozunmasını göstermektedir (P. Sun vd., 2015). Bu aralıkta DMSO incelendiğinde dalgalanmalar görülmemektedir. Son olarak, 440.46 °C ve 580.09 °C arasında gerçekleşen yukarıda da birçok kez bahsedildiğı gibi derin kütle kaybı saf kaolin kili içerisindeki killerin kristal koordineli suyun ayrıışmasından kaynaklıdır (Mbey vd., 2020; Ngnie & Dedzo, 2020; Siegnin vd., 2022; Yuan vd., 2008). Buradaki paralel eğri değerleri Saf kaolin için %9.73, KD için %9,3 ve KDM 1:5 için %9.49’dur. Genel olarak şekli özetleyecek olursak, bir başlangıç noktası olarak 92.70 °C ve bitiş noktası olarak 580.09 °C seçilirse saf kaolin için net kütle kaybı %10.94, KD için % 18.45 ve KDM 1:5 için %19.02’dir. Tezde gerçekleştirilen asıl interkale etme yüzdesi kütle kaybı olarak bakıldığında saf kaolin üzerine son MAPTES modifikasyonu için %8.08 ve KD üzerine son modifikasyon için %0.57’dir.



Şekil 5.25 Saf kaolin, KD ve KDM 1:5 TGA termogramı

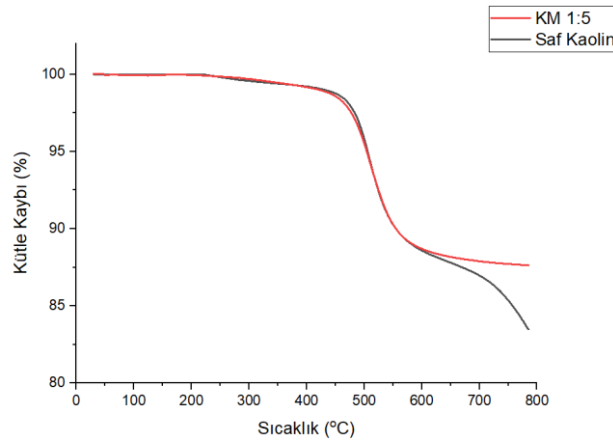
İkinci olarak, diğer bir interkalasyon ajanı olan üre ile interkalasyonu gerçekleştirilmiş kaolin yüzeyi 1:5 g/ml MAPTES ile başarılı bir şekilde modifiye edilmiştir. Şekil 5.26'da karşılaştırma grafiği görülmektedir. Grafik çizimi açık ve net ayrılmış kütle kayıplarına sahiptir. Sonuçlar literatürde bildirilen çalışmalar ile benzerlikler göstermektedir. 11.44 °C ve 220.72 °C arasında üre, siyanürik asit ve ammeliid gibi farklı bileşiklere dönüşerek tükendiği bildirilmiştir (Elhadj & Perrin, 2021; S. Zhang vd., 2017). Bu kayıp ile KÜ %11 ve KÜM 1:5 %2.63 kütle kaybı yaşamıştır. Burada da MAPTES'in sadece yüzeye değil, kenarlara da bağlanabileceği öngörülmektedir. Böylelikle üre kolaylıkla kaolin katmanları arasından ayrılarak çıkamamıştır. Silanlama sonucunda killere ait kristal su eğrisi ön sıcaklıklara kaymış ve eğimi artmıştır. 442.95 °C ve 784.41 °C arasında killerin kristal koordineli suyun ayrışmasından kaynaklıdır. En önemli kısım, KÜM 1:5 çalışmasının 174.12 °C'den sonra yüksek oranda kütle kaybı yaşamasıdır. Bu düşüş MAPTES'in Al-OH/Si-OH gruplarının bozunmasını göstermektedir (P. Sun vd., 2015). KÜ %1.99 ile neredeyse kayıp vermemiştir. Fakat, KÜM 1:5 numunesi 220.72 °C ve 442.95 °C arasında %52.07 ile büyük bir kayıp yaşamıştır. Burada KDM 1:5 ile orantılı bir kayıp beklenmesi muhtemeldir. Ancak yukarıda da bahsedildiği gibi, KÜM 1:5 numunesinde katılaşma ve yüzeyde yapışma görülmüştür. Bu yüzden özellikle TGA sonuçlarında yüksek değerler görülmesi muhtemeldir. Sonuç olarak başlangıç noktası olarak 111.44 °C ve bitiş noktası

olarak 784.41 °C seçilirse saf kaolin için net kütle kaybı %16.45, KÜ için % 22.91 ve KÜM 1:5 için %65.3'tür.



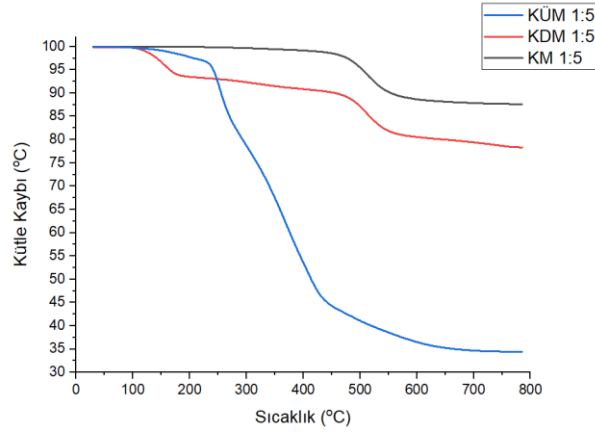
Şekil 5.26 Saf kaolin, KÜ ve KÜM 1:5 TGA termogramı

Son olarak, interkalasyon etkisinin incelenebilmesi için kil üzerinde interkalasyon modifikasyonu gerçekleşmemiş bir saf kil kontrol numunesi olarak sadece MAPTES ile aynı ortam ve şartlarda modifiye edilmiştir. Şekil 5.27'de kaolin ile karşılaştırması görülmektedir. Grafikten de anlaşılacağı üzere reaksiyon yüksek bir verimlilikle gerçekleşmemiştir. 270 °C ve 450 °C sıcaklıklarında çok küçük, belli belirsiz farklılıklar gözlemlenmiştir. Bu farklılıklar anlam ifade edecek kadar değer görülmemiştir.



Şekil 5.27 Kontrol numunesi KM 1:5 ve Saf Kaolin TGA termogramı

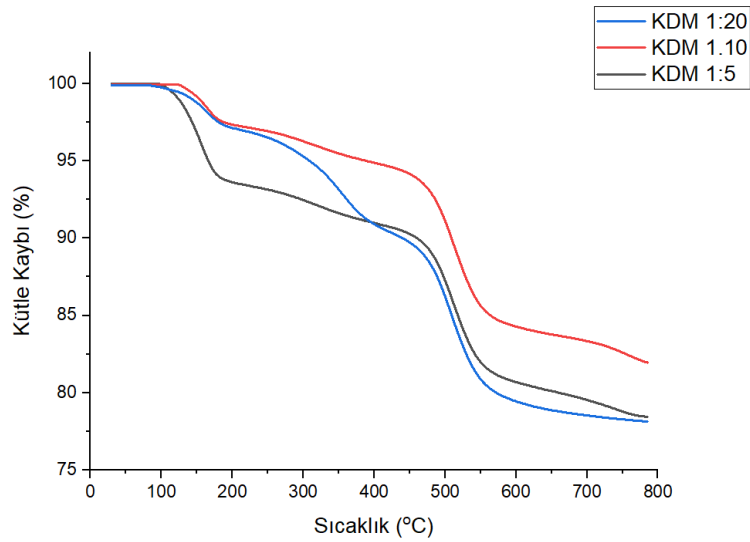
Şekil 5.28'de interkalasyon ajanlarının ve ajana sahip olamayan kil yüzeylerinin TGA karşılaştırması verilmiştir. Buradan da İnterkalasyon ile gerçekleştirilen çalışmanın daha etkin sonuçlara sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.28 KM, KDM 1:5 ve KÜM 1:5 TGA termogramı

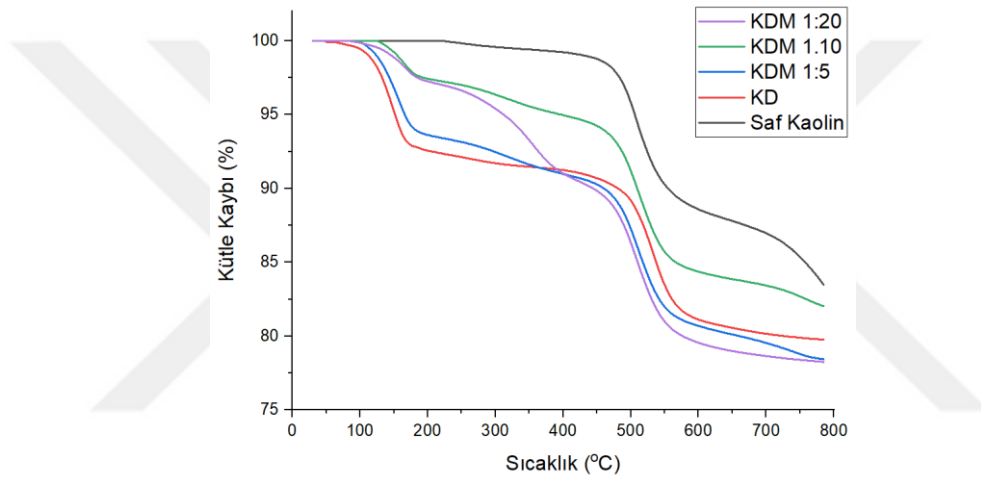
Üre ile gerçekleştirilen modifikasyonlar sonucunda homojenize ve optimum değerlerin görülememesi sebebiyle DMSO ile interkalasyonu gerçekleştirilmiş kaolin yüzeyleriyle (KD) çalışmaya devam edilmiştir.

KD yüzeylerine aynı şartlar altında 1:5, 1:10 ve 1:20 g/ml MAPTES oranlarına sahip silanlamalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.29'de sırasıyla gerçekleştirilen bütün karşılaştırmalar ve şekil 5.30'de sadece MAPTES oranlarına dair görsel sunan karşılaştırma verilmiştir. Şekil 5.29'de KD numunesinin bütün materyallerden daha yüksek sonuç verdiği görülmektedir. Burada MAPTES etkisinin kaolini daha zor ayrışmaya zorladığı literatürde var olan çalışma ile desteklenmiştir (M. Zhang vd., 2022).



Şekil 5.29 1:5, 1:10 ve 1:20 MAPTES oranlarına sahip KD yüzeylerinin TGA termogramı

Şekil 5.30’de detaylı inceleyecek olursak MAPTES oranı arttıkça grafikte farklılaşmalar mevcuttur. Birbirine paralel eğim görselleri gözükmemektedir. Genel olarak KDM 1:20 en zor ayrışma gösteren materyaldir. KDM 1:10 ile karşılaştırıldığında 100 °C ve 150 °C arasında benzer bir davranış göstermiştir. Fakat bu derece aralığında 1:5 oranı daha yüksek kütle kaybı vermiştir. 150 °C ve 500 °C arasında KDM 1:5 ve KDM 1:20 benzer eğimlere sahip düşüler yaşarken KDM 1:10 daha dalgalı ve daha keskin bir düşüş yaşamaktadır. 450 °C’de kil kristal suyunun çıkışı bütün oranlarda benzer eğimlere sahiptir. Fakat MAPTES oranı arttıkça, kütle kaybındaki beklediğimiz artış görülememiştir. En iyi sonucu KDM 1:5 oranına sahip kil yüzeyi vermiştir.



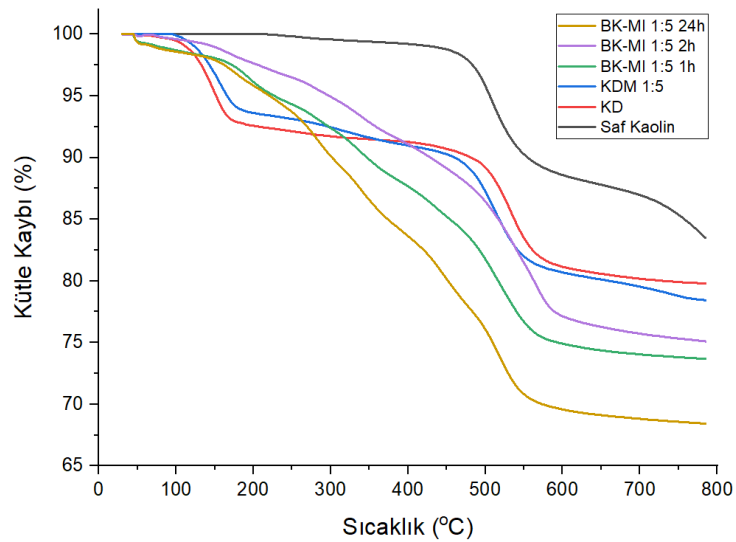
Şekil 5.30 KD üzerine gerçekleştirilen MAPTES modifikasyonlarının TGA termogramı

5.1.2.3 Kaolin yüzeyinde Polimerik Fırça TGA Analizi

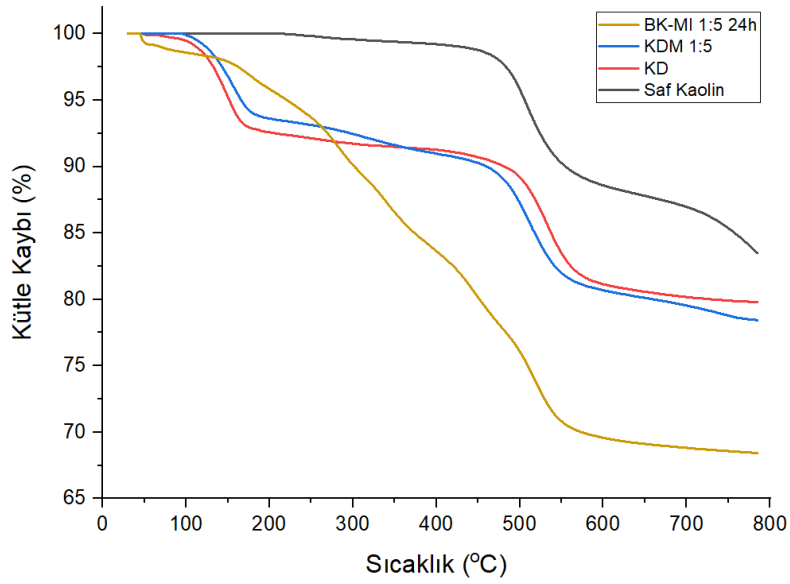
Modifikasyonları gerçekleştirilen kaolin yüzeylerinde foto-polimerizasyon yöntemi ile akrilik asit yüzeyden aşılması gerçekleştirilmiştir. Saat haricinde bütün koşulların aynı olduğu çalışmanın sonuçları aşağıda verilmiştir.

Saat farkı ile farklı polimerik uzamalara sahip polimerler elde edilmiştir. Burada kompozitin davranışını değiştireceğini ön görmekteyiz. Şekil 5.31’de kaolin yüzeyinde sırasıyla gerçekleştirilen modifikasyon ve polimerizasyonların karşılaştırılması gözükmemektedir. Grafik çizgileri incelendiğinde her biri ayrı ve net görülmektedir. Şekil 5.32’de modifiye kaolin üzerinde gerçekleştirilen 24 saatlik polimerizasyonun (BK-MI 1:5 24h) TGA analizi karşılaştırma grafiği verilmiştir. 5.1.2.1 ve 5.1.2.2 başlıklarında KD numunesinin bütün materyallerden daha yüksek

sonuç verdiği tartışılmıştı. Burada bu sonuçlar devamında AA foto-polimerizasyonu sonucunda yüzeyden aşılana ve büyüyen PAA lineer fırçalarına ait analiz sonucu tartışılacaktır. 100 °C'den sonra genellikle kompozitlerde nem kaybı yaşanmaktadır. Fakat şekilde de görülebileceği gibi 100 °C'den önce 38.14 °C'de PAA polimerik fırça numunesi kayıp yaşamaya başlamıştır. 38,14 °C'de ve 175,02 °C arasında yaklaşık olarak %2.67 kütle kaybı ile PAA karboksil yan grupları ayrışma yaşamıştır (Gonzaga vd., 2018). Daha sonra, MAPTES'in Al-OH/Si-OH gruplarının degrade olduğu (P. Sun vd., 2015) sıcaklık aralıklarında (441.45 °C'ye kadar) 258.54 °C ve 319.73 °C'lerde polimerik fırça küçük küçük farklı ve keskin dalgalanmalar yaşamıştır. Toplamda 175.02 °C'den 441.45 °C'ye kadar olan kütle kaybı %11.74'tür. Bu kütle kaybı grafikten de görülebileceği gibi genel modifiye kil kütle kaybı tipini değiştirmiş ve PAA'e özel bir görüntü sunmuştur (Gonzaga vd., 2018). Sonda görünümün derin kütle kaybı ise kristal koordineli suyun ayrışmasını göstermektedir. Son olarak, saf kaolin ve modifiye kaolin ile karşılaştırıldığında BK-MI 1:5 24h polimerik fırça numunesinde 500 °C'den sonra PAA zincir omurgasının termal ayrışması ve zincirlerinin karboksil gruplarının ayrışmasıyla PAA geniş bir pik vererek literatürle benzer sonuçlar gösterdi (J. Zhang vd., 2007). Bu piklerin modifikasyonlar sonucu uzaması ile daha fazla ve geniş piklerin varlığı da MAPTES ve PAA varlığını kanıtlamaktadır (Li vd., 2016).

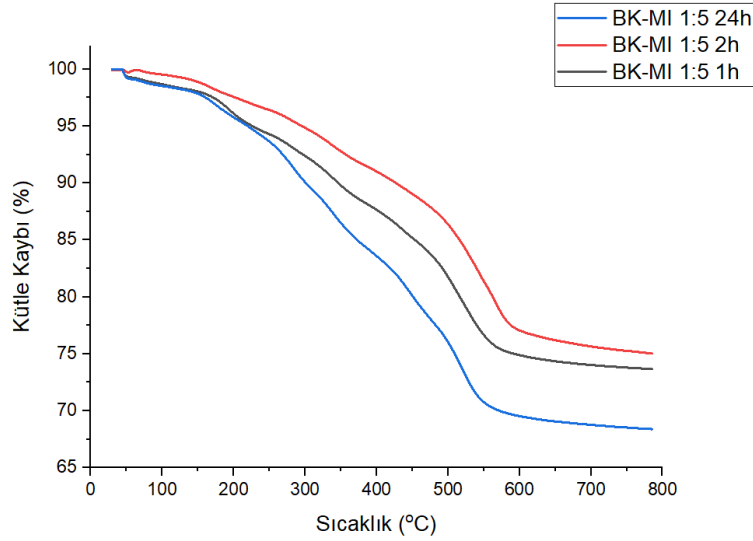


Şekil 5.31 Kaolin yüzeyinde sırasıyla gerçekleştirilen modifikasyon ve polimerizasyonların TGA termogramı



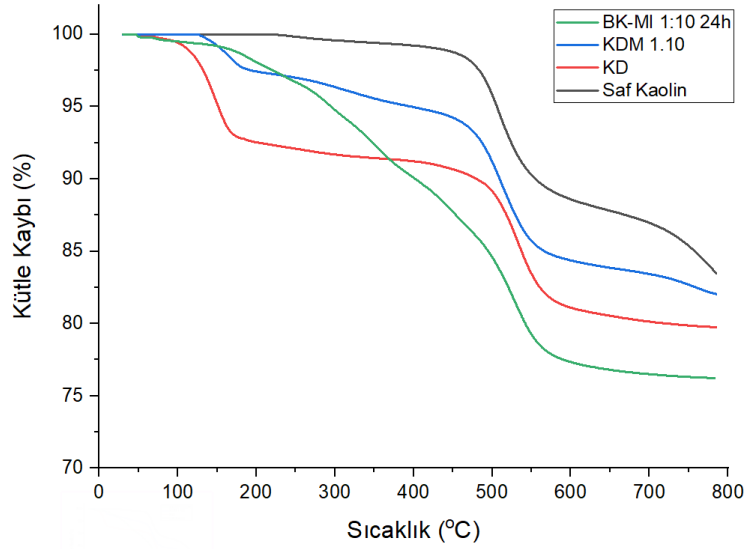
Şekil 5.32 1:5 oranına sahip kaolin yüzeyinde sırasıyla gerçekleştirilen modifikasyon ve polimerizasyonların TGA termogramı

Şekil 5.33'te modifiye killere üzerine gerçekleştirilen farklı polimerizasyon zamanlarına sahip polimerik fırçaların karşılaştırma grafiği verilmiştir. Hepsinin aynı modifiye temellerine sahip saf kaolin üzerine gerçekleştirilmiş DMSO interkalasyonu sonrası 1:5 oranlı MAPTES silanlama modifikasyonları sonucunda polimerize edilmişlerdir. Saatlik farka sahip polimerik fırçaların kütle kaybı grafiğindeki omurgası genel olarak benzer paralellikte bir dalgalanma ayrışması göstermiştir. İlk ve son sıcaklık arasındaki farka bakıldığında en yüksek kütle kaybı beklenildiği üzere en uzun polimerizasyon süresine sahip olan BKM-MI 1:5 24h'lik polimerik fırça numunesi ile %30.16'dır. Fakat, en az kütle kaybı beklenen BKM-MI 1:5 1h'lik polimerik fırça numunesinden (%24.8) değil, BKM-MI 1:5 2h'lik numunesinden (%21.91) oldu. Aradaki fark %2.89'dur.



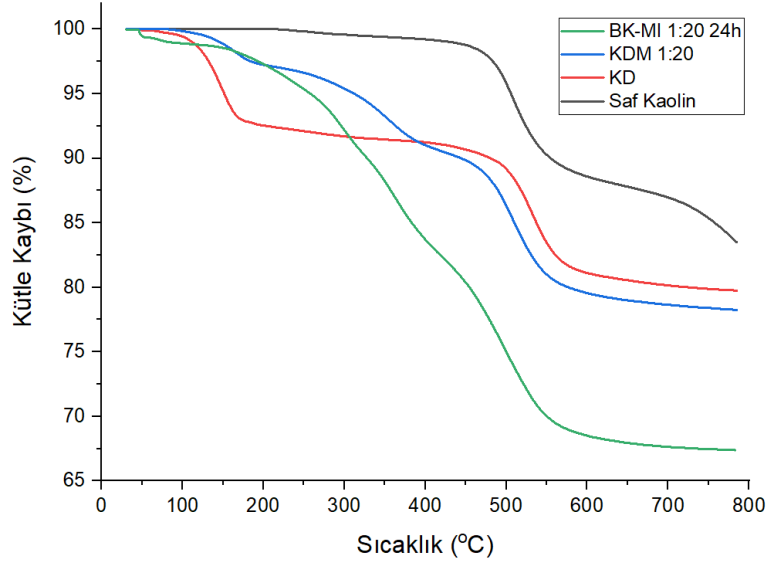
Şekil 5.33 Saatlik farka sahip 1:5 oranlı modifiye kilin polimerik fırça TGA termogramı

Şekil 5.34'te 1:10 MAPTES oranına sahip kilin 24h polimerizasyonu sonucu elde edilen BK-MI 1:10 24h'e ait karşılaştırma grafiği görülmektedir. BK-MI 1:10 24h polimerik fırça numunesinin Grafik çizgileri incelendiğinde her biri ayrı ve net görülmektedir. Şekilde de görülebileceği gibi, 100 °C'den önce 43.78 °C'de PAA polimerik fırça numunesi ilk kaybını yaşamaya başlamıştır. PAA'nın karboksilik ayrışmaları ile 43.78 °C'de ve 146.26 °C arasında yaklaşık olarak %0.77 kütle kaybı oluşmuştur (Gonzaga vd., 2018). Daha sonra, MAPTES'in Al-OH/Si-OH gruplarının degrades olduğu (P. Sun vd., 2015) sıcaklık aralıklarında (409.78 °C'ye kadar) 255.55 °C ve 326.53 °C'lerde polimerik fırça küçük küçük farklı ve geniş dalgalanmalar yaşamıştır. Toplamda 146.26 °C'den 409.784 °C'ye kadarki kütle kaybı %9.52'dir. Genel olarak, toplam kütle kayıplarından bahsedecek olursak saf kaolin %12.38, KD %19.59, KDM 1:10 %16.26 ve BK-MI 1:10 24h %23.3 kütle kaybı yaşamıştır.



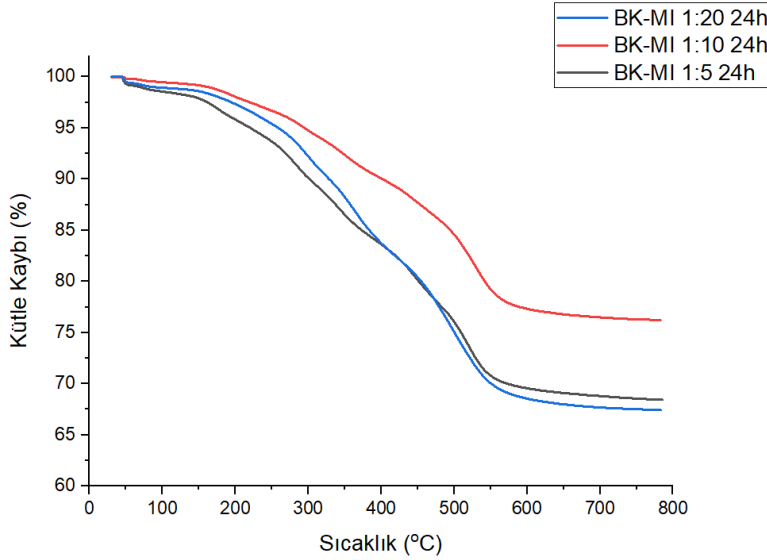
Şekil 5.34 1:10 oranlı modifiye kilin polimerik fırça TGA termogramı

Şekil 5.35'te 1:20 MAPTES oranına sahip kilin 24h polimerizasyonu sonucu elde edilen BK-MI 1:20 24h'e ait her biri ayrı ve net ayrımlara sahip karşılaştırma grafiği görülmektedir. Şekilde de görülebileceği gibi, 100 °C'den önce 40.46 °C'de başlayarak PAA polimerik fırça numunesi ilk kaybını (40.46 °C ve 129.67 °C arasında) yaklaşık olarak %3.16 kütle kaybı ile yan grupları ayırmıştır (Gonzaga vd., 2018). Daha sonra, MAPTES'in Al-OH/Si-OH gruplarının degrade olduğu sıcaklık aralıklarında (413.26 °C'ye kadar) 234.99 °C ve 309.28 °C'lerde polimerik fırça küçük küçük farklı ve derin dalgalanmalar yaşamıştır. Toplamda 129.67 °C'den 413.26 °C'ye kadarki kütle kaybı %15.9'dur. Genel olarak toplam saf kaolin %12.75, KD %19.74, KDM 1:20 %21.24 ve BK-MI 1:20 24h %32.31 kütle kaybı yaşamıştır.



Şekil 5.35 1:20 oranlı modifiye kilin polimerik fırça TGA termogramı

Şekil 5.36’da farklı MAPTES oranlarına sahip killerin 24 saat polimerizasyonları sonucu oluşan polimerik fırçaların TGA karşılaştırma grafiği verilmiştir. Yukarıda detaylıca bahsedilen açıklamalarda da görülebileceği gibi 1:10 MAPTES oranına sahip BK-MI 1:10 24h polimerik fırça numunesinin en az fırça oluşumu gösterdiği görülmektedir. BK-MI 1:5 24h ve BK-MI 1:20 24h polimerik fırça numuneleri ise birbirine benzer sonuçlar göstermiştir.



Şekil 5.36 Çeşitli oranlarda modifiye killerin 24 saatlik polimerik fırça TGA termogramı

5.1.3 X-Işını Difraktometresi (XRD)

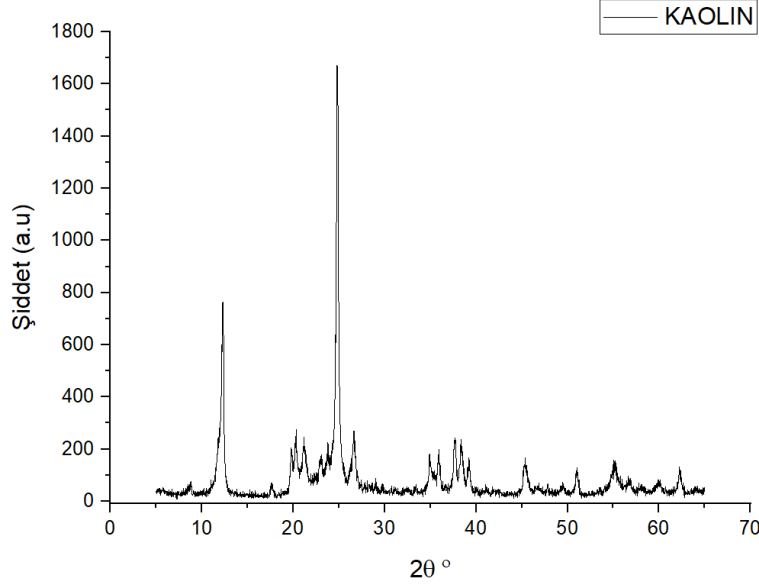
Killerde katmanlar arasındaki hidrojene bağlı etkileşimlerde güçlü katman içi kovalent bağlar sebebiyle zorluklar yaşanmaktadır. Bunun aşılabilmesi için, killerin çeşitli organik moleküller ile modifiye edilmesi gerekmektedir. Bazal aralığın artmasıyla birlikte, polimer/monomer/fonksiyonel ajanların kil katmanlarının kenarlarına veya bazal aralıklara girer. Bu bağlanmayla birlikte daha güçlü bir yapı oluşabilir (Kotal & Bhowmick, 2015). Bazal aralığın kil/polimer kompozitinin kristalinetesi değişimleri XRD analizi ile ölçülmüş ve sonuçlar Bragg yasası (Denklem 5.1) ile incelenmiştir. Bu yasa ile sadece polimerler ile olan aşılamlar değil interkalasyon ve silanlama değişimleri de incelenmiştir. Bragg yasası ile kristalinite ve amorf yapısal özellikler dışında killerdeki bazal aralığın artışı ve azalışı da incelenebilir. Böylelikle, reaksiyon giren maddenin kil katmanları arasına, kil kenarlarına veya kil yüzeyine gibi hangi bölgelere bağlandığına yönelik bir öngörü sunar. Bazal aralığın artması ile killerin katmanlarının arasına bir molekül bağlanabilir. Bazal aralığın kısmen azalması ile killerin kenarlarına bağlanan moleküller katmanlarda bir kasılma yaratarak bazal aralığın azalmasına neden olabilir. Son olarak killerin katmanlar arasında herhangi bir değişim gözlenmeyebilir. Diğer analizler sonucunda reaksiyona giren moleküllerin etkileri başarılı bir şekilde kanıtlanması ile killerin yüzeyinde bağlanmaların gerçekleştiği söylenebilir (Cağlar vd., 2010; Castrillo vd., 2015).

$$n \lambda = 2d \sin \Theta \quad (5.1)$$

5.1.3.1 Kaolin XRD Analizi

Kaolinin XRD analizine ait pik çizimleri Şekil 5.37’de verilmiştir. Modifiye edilmemiş Kaolinin üst üste dizilmiş katmanlarını ifade eden d001 kristal pikleri literatür ile uyumlu bir şekilde 12.29 2 Θ açısı göstererek kaolin kilinin 7,196 Å bazal aralığa sahip olduğunu göstermiştir. Literatürde Kaolinin d001 kristal yapısına atfedilen bazal aralığı 7.1 Å (Castrillo vd., 2015), 7.14 Å (Ferreira vd., 2017; Kumar & Lingfa, 2020; Zogo Mfegue vd., 2021), 7.18 Å (Cağlar vd., 2010) ve 7.2 Å (S. Zhang vd., 2015) görülmüştür. Ayrıca, literatür ile karşılaştırıldığında kaolinin diğer bazal ve plazma kristal yapılarındaki pikleri de benzer sonuçlar göstermiştir (Cağlar vd., 2010; Kumar & Lingfa, 2020; Sachan & Penumadu, 2007). Sırasıyla kaolinin d002 24.79 2 Θ , d003 37.68 2 Θ ve d004 51 2 Θ açılara karşılık 3.58, 2.38

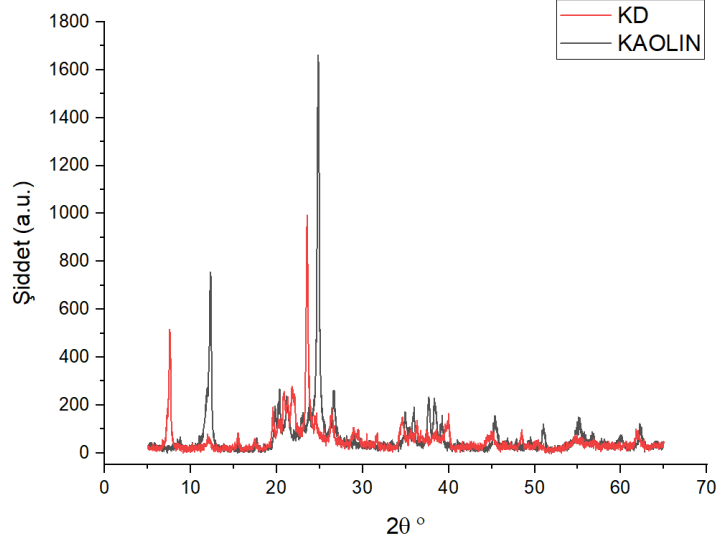
ve 1.78 Å bazal aralığı görülmüştür. Plazma kristal piklerine bakacak olursak d020 yapısında 19.77 2 Θ açısına karşılık 4.48 Å bazal aralığı; d110⁻ yapısında 20.34 2 Θ 4.36 Å ve son olarak d111⁻ yapısında 21.17 2 Θ 4.19 Å hesaplanmıştır.



Şekil 5.37 Kaolin XRD difaktogramı

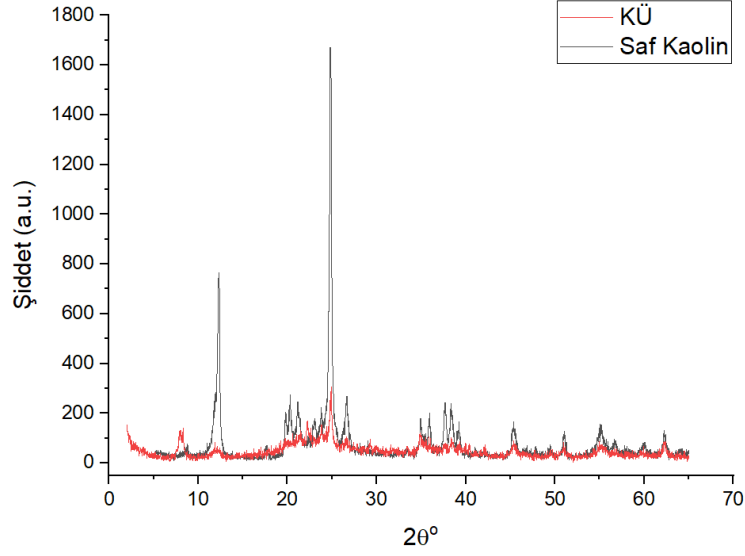
5.1.3.2 Kaolinin İnterkalasyonu XRD Analizi karşılaştırması

Kaolin katmanları arasında DMSO ile gerçekleştirilen interkalasyon modifikasyonu sonucunda katmanlar arası bazal aralık ölçümü XRD analizi ile karakterize edilmiştir. XRD sonuçlarında elde edilen grafik şekil 5.38’de verilmiştir. 001 kristal yapıdaki piklerin teta noktaları alınarak Bragg yasasında yerine yazılmıştır. İnterkalasyon sonucunda Katmanlar arasındaki d001 kristal yapısındaki bazal aralığın 12.29 2 Θ açısının azalarak neredeyse kaybolduğu ve DMSO kaynaklı olarak 7.56 2 Θ açısının arttığı görülmüştür. Bu açılar karşılık gelen bazal aralıklar 7.19 Å’dan 11.68 Å’a artarak DMSO interkalasyon ajanının kaolin katmanları arasında girdiği anlaşılmıştır. Piklerdeki değişimler. Literatür incelendiğinde bulguların 10.90 Å (Zogo Mfegue vd., 2021) ve 11.2 Å (Yang vd., 2012) ve 11.3 Å (Qu vd., 2019) ile benzerlik gösterdiği görülmüştür. d002 yapısında görülen pik değeri 23.52 2 Θ açısı göstermiş ve 3.78 Å bazal aralığında hesaplanmıştır. Kaolin ile karşılaştırıldığında, 3.58 Å d002 bazal aralığının 3.78 Å’a yükselmiştir.



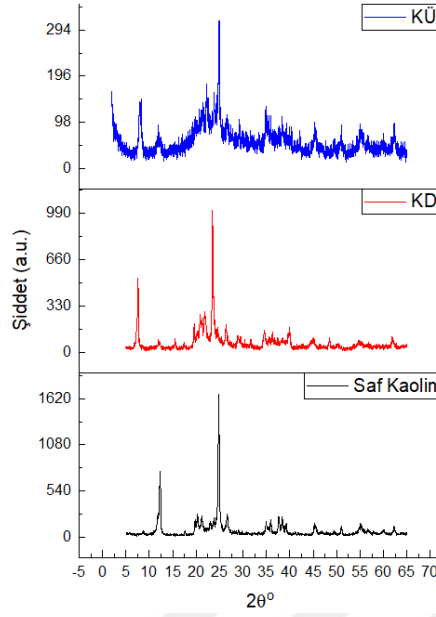
Şekil 5.38 Saf Kaolin ve KD XRD difaktogramı

Saf kaolinin üre interkalasyonu sonrası katmanlar arası bazal aralık ölçümü XRD analizi sonuçları grafik şekil 5.39’da verilmiştir. İnterkalasyon sonucunda Katmanlar arasındaki d001 kristal yapısındaki bazal aralığın 12.29 2θ açısının azaldığı ve üre kaynaklı olarak 8.3 2θ açısının arttığı görülmüştür. Bu açılarak karşılık gelen bazal aralıklar 7.19 Å’dan 10.64 Å’a artarak üre interkalasyon ajanının istenilen şekilde kaolinin katmanları arasına girdiği anlaşılmıştır. Saf kaolin piklerine kıyasla bütün piklerin küçüldüğü görülmektedir. Literatür incelendiğinde d001 yapısının bazal aralık ölçümleri 10.7 Å (Makó vd., 2013, 2016; Seifi vd., 2016); 10.8 Å (Pi vd., 2007; S. Zhang vd., 2017) ve 11 Å (Liu vd., 2011) değerleri ile benzerlik gösterdiği görülmüştür. Diğer pikler kaoline kıyasla neredeyse yok olmuşlardır.



Şekil 5.39 Saf Kaolin ve KÜ XRD difaktogramı

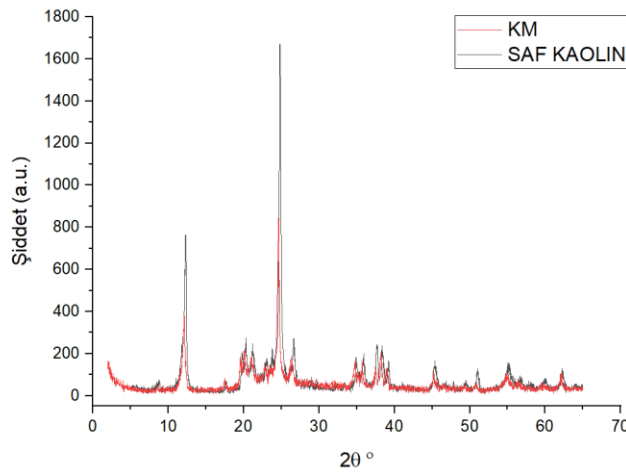
Kaolin kili katmanlar arası doldurularak bir sonraki aşama olan silanlama da silan ajanının katmanlar arasına girmesi engellenmek için interkalasyon modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. İnterkalasyon ajanı olarak üre ve DMSO kullanılmıştır. Sonuçlar karşılaştırıldığında saf kaolin kilinin 7.19 Å bazal aralığı DMSO ile interkalasyonu sonrası 11.68 Å ve üre ile interkalasyonu sonrası 10.64 Å'a yükselmiştir. Şekil 5.40 incelendiğinde KÜ'nin daha amorf bir yapıda olması ürenin sadece bazal aralığa değil aynı zamanda yüzeye de bağlanmış olabileceği düşünülmüştür. Literatürdeki ve DMSO içeren kaolin numunelerinin XRD grafikleri incelendiğinde ikisinin de grafikleri kristal yapıda olan pik görünümüne sahiptir. KÜ çalışmamızda literatürden farklı derecede amorf bir görüntü vermiştir (Elhadj & Perrin, 2021; Holešová vd., 2014; Letaief vd., 2006; Morsy vd., 2014; Seifi vd., 2016; Valášková vd., 2011; Wongso vd., 2019).



Şekil 5.40 Kaolinin interkalasyon sonrası XRD difaktogramı

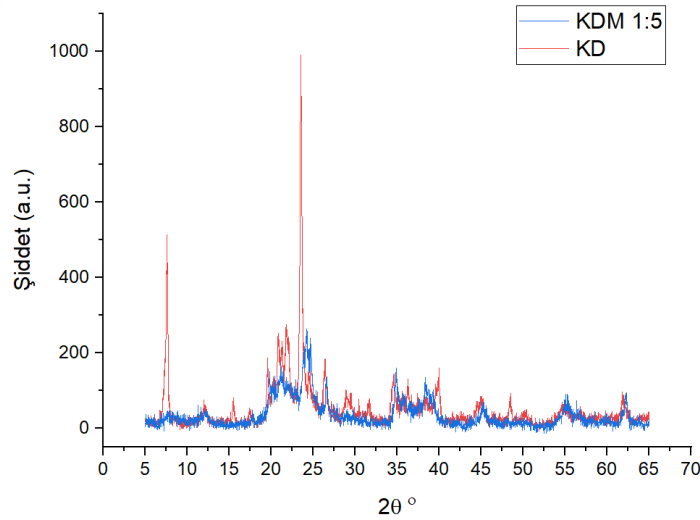
5.1.3.3 Kaolin Silanlama XRD Analizi karşılaştırması

Saf kaolin kontrol numunesi olarak öncelikle interkalasyon edilmeden direkt MAPTES ile silanlaması gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.41’de KM XRD analizi grafiği görülmektedir. d001 yapısına ait 12.11 2 θ açısı piki 7.3 Å bazal aralık değeri göstermiştir. Kaolinde 7.19 Å olan d001 yapısı bazal aralık açısında neredeyse hiç değişime uğramamıştır. Silanlama sonrası piklerde düşüş görülmektedir. Pik değerlerinde herhangi bir değişim gözlemlenmemesi ile MAPTES silanının bazal aralığa girmedeği yüzeyde tutunduğu görülmektedir.



Şekil 5.41 KM XRD difaktogramı

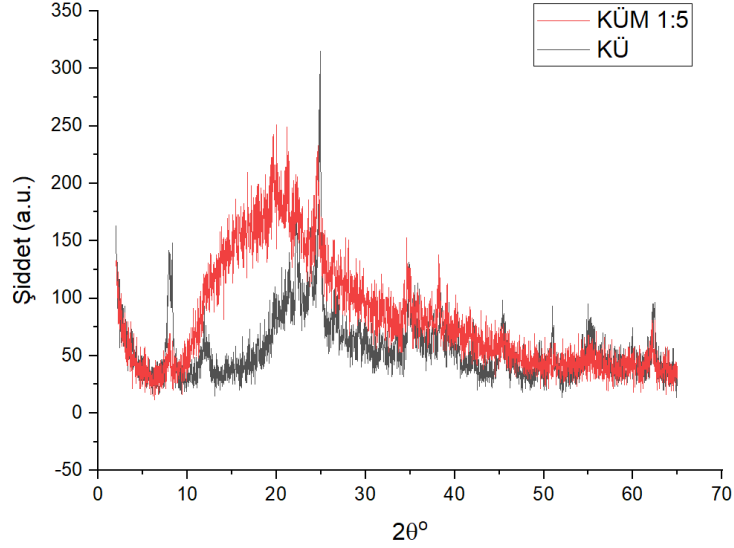
KD 1:5 oranlı MAPTES ile silanlama sonucu şekil 5.42’de yüksek ve net kristal görüntüye sahip olan KD modifiye kilinin silanlama sonrası XRD analizi piklerinde amorflaşma görülmüştür. Neredeyse yok olan d001 yapısına ait 12.18 2 θ piki silanlama sonrası 7.26 Å bazal aralık değeri göstermiştir. d001 yapısı kaolinde 7.19 Å; KD modifiye kilinde 11.68 Å’dur. d002 yapısına ait pik ise 24.23 2 θ ve 3.67 Å bazal aralık değeri göstermiştir. Ferreira ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada d001 yapısı saf kaolin 7.14 Å, DMSO ile interkalasyon sonrası 11.20 Å ve devamında MAPTES ile silanlama sonrası 11.55 Å göstermiştir (Ferreira vd., 2017). Giderek artan bazal aralık ile MAPTES’in DMSO gibi katmanlar arasına istiflendiği bildirilmiştir. Çalışmamızda tam tersi yönde azalma görülmüştür. Literatürde bu azalmanın nedenini kil yüzeyinin işlevselleştirilmesi sonrası yüzey enerjisindeki artıştan kaynaklanabileceği bildirilmiştir (Albach vd., 2018). Silanların killerin kenarlarına veya yüzeylerine bağlanabilmesinden kaynaklı yüzeyde/kenarda yoğunluğun artması yüzeyinin işlevselleştirilmesini desteklemektedir (Albach vd., 2019; Jia & Fan, 2019; Johansson vd., 1999). MAPTES bağları ile bazal aralıkta kasılma gerçekleşmiş olabileceği ve kilin yüzeyi dışında kenarlarının da silanlandığı öngörülmektedir.



Şekil 5.42 KD ve KDM 1:5 XRD difraktogramı

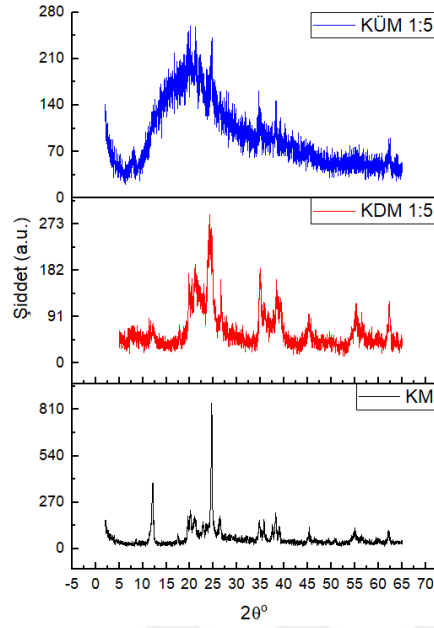
KÜ 1:5 oranlı MAPTES ile silanlama sonrası şekil 5.43’te KÜ modifiye kilinin silanlama sonrası da XRD analizi piklerinde amorflaşma devam ettiği görülmüştür. KÜM 1:5, saf kaolinin kristalin yapısından tamamen uzaklaştığı görülmektedir. Grafikten çekilen veriler ile 8.08 2 θ piki 10.93 Å bazal aralık değeri göstermiştir. KD numunesinde olduğu gibi kaolinin d001 yapısına ait pik değeri kaymaya

uğrayarak 5-10 2θ arasında bir bölgede görülmektedir. Bu pik kaolinde 7.19 Å; KÜ modifiye kilinde 10.64 Å'dur. Bazal aralıktaki değişimin çok küçük olması sebebiyle MAPTES'in araya girmiş olabileceği fakat deneyin problemli bitişi ile MAPTES'in çoğunluğunun yüzeye bağlandığı düşünülmektedir.



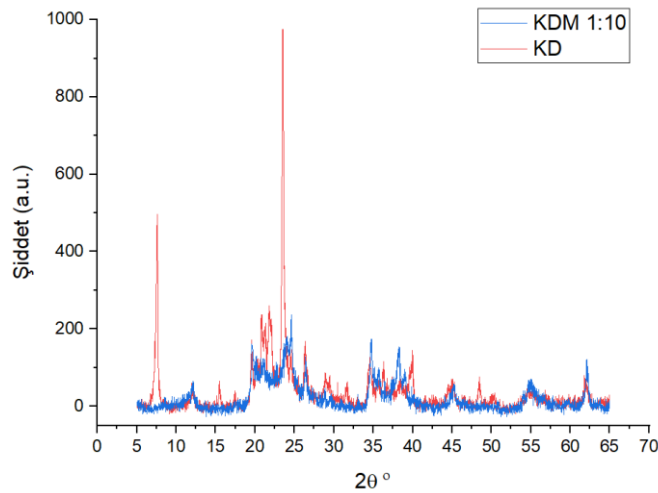
Şekil 5.43 Saf Kaolin, KÜ ve KÜM 1:5 XRD difraktogramı

Kaolin kili katmanlar arası interkalasyon ile doldurulduktan sonra yüzeylerinde silanlama gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında KM modifiye kilinin d001 yapısı 7.3 Å bazal aralığı kayarak KDM 1:5'te 7.26 Å ve KÜM 1:5 10.93 Å'tur. Yukarıda tartışıldığı gibi KDM 1:5'te işlevselleştirme ve kenarlara bağlanma gibi nedenlerden dolayı bazal aralık düşük çıkmıştır. Ayrıca, şekil 5.44'te görülebileceği gibi iki numunenin de pik şiddetleri küçük olsa da KÜM 1:5, KDM 1:5'e göre daha amorf bir görüntüye sahiptir. Bunun sebebi, şekil 5.18'de verilen KÜM 1:5 görüntüsü olabileceğidir. Deney sonunda katı bir numune oluşmuş ve yıkaması dahi yapılamamıştır. Sert yapı dağıtılamamış ve içerisinde kalan bağlanmamış MAPTES numuneleri modifiye kilden arındırılamamıştır. Bundan dolayı, XRD analizi yüzeyde ve ortamda bulunan serbest MAPTES içeriğinden dolayı yüksek oranda amorf çıkabileceği düşünülmektedir.



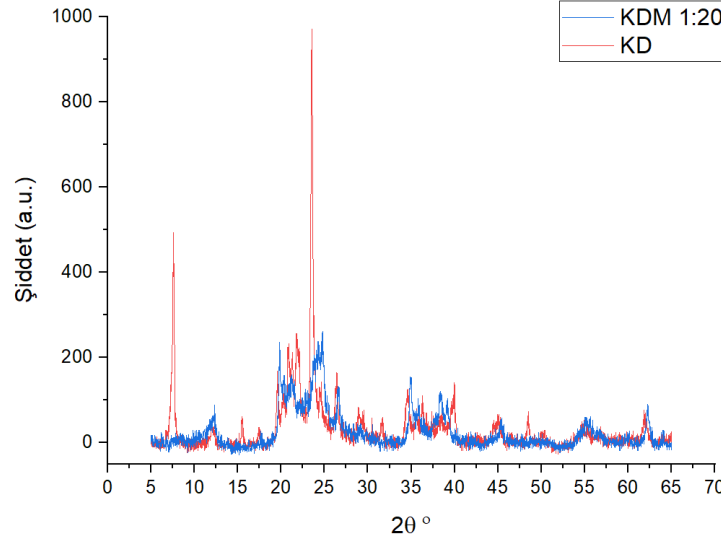
Şekil 5.44 KM, KÜM 1:5 ve KDM 1.5 XRD difaktogramı

1:10 MAPTES oranına sahip modifiye kil (şekil 5.45), KDM 1:5'e benzer sonuç vermiştir. Silanlama sonucunda, XRD analizi piklerinde amorflaşma görülmüştür. Kaolin üzerine gerçekleştirilen her reaksiyon adımı kristallik dereceleri azalmıştır. d001 yapısına ait pik KDM 1:5'e göre daha şiddetli olup, 12.17 2 θ ile 7.26 Å bazal aralık göstermiştir. d001 yapısı kaolinde 7.19 Å; KD modifiye kilinde 11.68 Å'dur. d002 yapısına ait pik ise 24.63 2 θ ve 3.61 Å bazal aralık değeri göstermiştir. d002 yapısı kaolinde 3.58 Å; KD modifiye kilinde 3.78 Å'dur. Silanlama sonrasında d001 ve d002 yapılarında düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 5.45 KD ve KDM 1:10 XRD difaktogramı

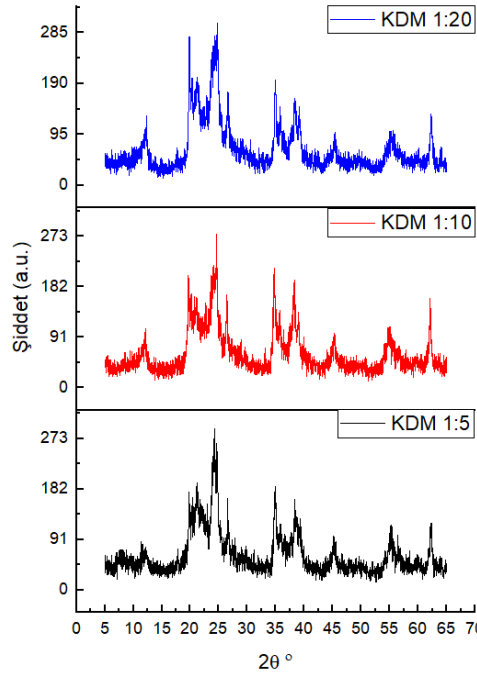
1:20 MAPTES oranına sahip kil, diğer silanlanmış killer gibi benzer sonuç vermiştir. Şekil 5.46'da XRD analizi piklerinde düzensiz bir yapı görülmüştür. d001 yapısına ait pik 12.17 2 θ ile 7.26 Å bazal aralık göstermiştir. d001 yapısı kaolinde 7.19 Å; KD modifiye kilinde 11.68 Å'dur. d002 yapısına ait pik ise 24.63 2 θ ve 3.61 Å bazal aralık değeri göstermiştir. d002 yapısı kaolinde 3.58 Å; KD modifiye kilinde 3.78 Å'dur. Silanlama sonrasında d001 ve d002 yapılarında düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 5.46 KD ve KDM 1:20 XRD difraktogramı

Yukarı da bahsedildiği gibi, normal şartlarda Kaolinin d002 yapısındaki 25 2 θ değerinde bulunan maksimum piki yaklaşık 1800 şiddetlerine ulaşırken; interkalasyon sonrası yaklaşık 1000 şiddetine ve silanlama sonrası yaklaşık 300 şiddetine ulaşmıştır. Buradan da anlaşılabileceği üzere yapı düzensizleşmiştir. Şekil 5.47'de görülebileceği gibi 1:5, 1:10 ve 1:20 oranlarına sahip KDM numuneleri silanlama sonrası yaklaşık 300 şiddetine ulaşarak kristal olmayan düzensiz bir yapı oluşturmuştur. 1:5 oranında 1:20 oranına gidildikçe yani MAPTES oranı artırıldıkça XRD piklerinde artış gözlemlenmiştir. Ayrıca, d001 KDM 1:5'te 7.26 Å; KDM 1:10'da 7.26 Å ve KDM 1:20'de 7.18 Å bazal aralığa; d002 yapısında da KDM 1:5'te 3.67 Å; KDM 1:10'da 3.61 Å ve KDM 1:20'de 3.58 Å sahiptir. Genel olarak MAPTES oranı arttıkça d001, d002 ve d020 pik şiddetlerinin artış gösterdiği; kasılmaların daha fazla olduğu ve bazal aralıklarda düşüş olduğu anlaşılmaktadır. Fakat, KDM 1:5 ve 1:10'da d001 yapısında açısız olarak farklılık olsa da bazal

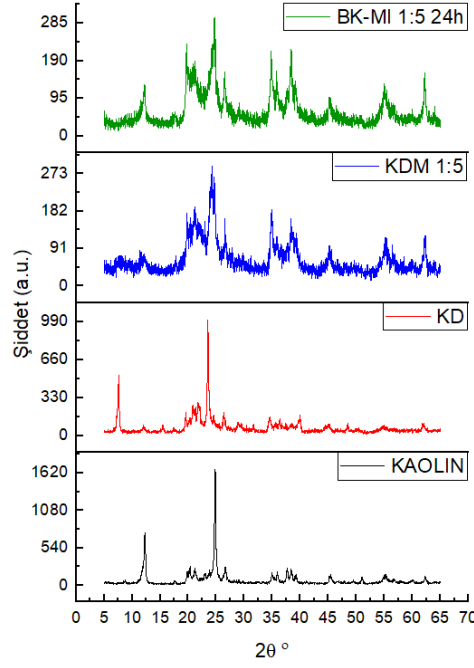
aralık neredeyse aynıdır. Ayrıca, 15-20 2θ arasındaki piklerin 1:20’de hepsinin kaybolduğu görülmüştür.



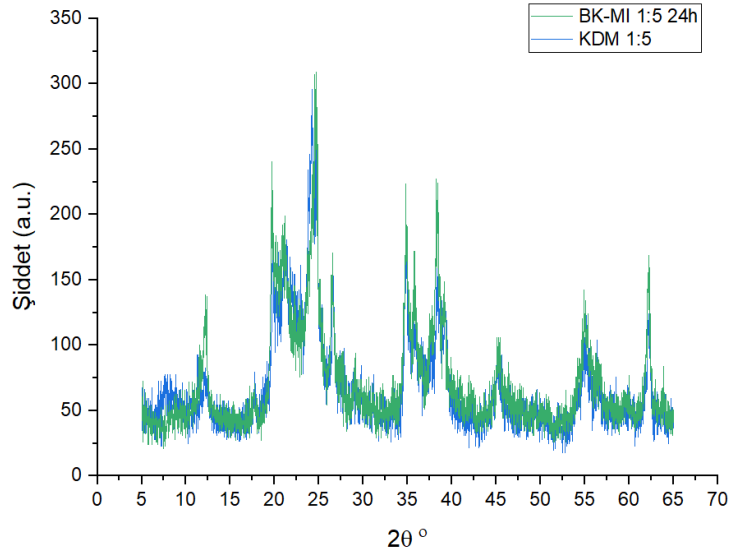
Şekil 5.47 KDM 1:5, KDM 1:10 ve KDM 1:20 XRD difaktogramı

5.1.3.4 Kaolin yüzeyinde Polimerik Fırça XRD Analizi karşılaştırması

KDM 1:5 üzerine gerçekleştirilen AA 24 saatlik foto-polimerizasyonu sonucunda oluşan polimerik fırçaların şekil 5.48 ve 5.49’da yüksek ve net kristal görüntüye sahip olan saf kaolinin modifikasyon, silanlama ve foto-polimerizasyon sonrası XRD analizi kristallik şiddetinin piklerde değişimler görülmüştür. Genel olarak değerlendirildiğinde polimerizasyon sonrası yapının modifiye yapının orijinal halini koruduğu ve değişimler göstermediği görülmüştür. MAPTES modifikasyonu ile azalan ama daha sonra foto-polimerizasyon ile 12.08 2θ açısı piki 7.3 Å bazal aralık değeri göstermiştir. Literatürde kaolin yapısının PAA aşılansmış kaolin ile kıyaslandığında XRD analizi sonucunda değişim göstermemesi ile kaolinin yapısının iç kısımlarında farklı kırınımlar yaratmadığı ve polimerin kil yüzeyinde aşılandığı bildirilmiştir (Q. Zhou vd., 2018). Ayrıca, kristalinitede değişimin olmaması fakat piklerin seçilir ve net olmaması (amorflaşma gözlemlenmesi) literatürde güçsüz PAA aşılama oranına atıflıdır (Zhao vd., 2017). Tezde piklerin foto-polimerizasyon sonrası dahil net ve seçilir pikler göstermesi PAA oranının düşük olmadığını göstermektedir.



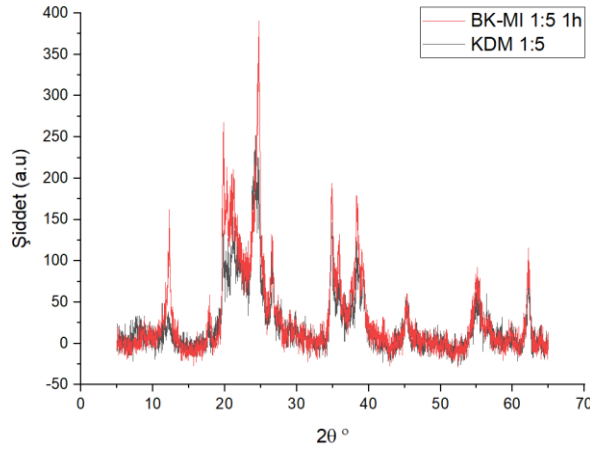
Şekil 5.48 Kaolin, KD, KDM 1:5 ve BK-MI 1:5 24h XRD difaktogramı



Şekil 5.49 KDM 1:5 ve BK-MI 1:5 24h XRD difaktogramı

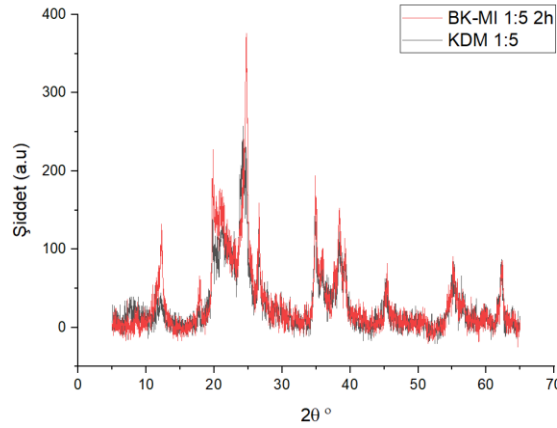
KDM 1:5 üzerine gerçekleştirilen AA foto-polimerizasyonu 1 saat reaksiyon süresi incelenmiştir. Oluşan polimerik fırçaların şekil 5.50’de 1 saatlik reaksiyonun XRD analizi sonucu görülmektedir. Silanlama ve foto-polimerizasyon sonrası XRD analizi kristallik şiddetinin azalışlar görülmüştür. Genel olarak değerlendirildiğinde 24 saatlik polimerizasyonda olduğu gibi 1 saatlik polimerik yapının orijinal modifiye yapısını koruduğu ve büyük değişimler göstermediği görülmüştür.

MAPTES modifikasyonu ile azalan ama daha sonra foto-polimerizasyon ile 12.33 2θ piki 7.17 Å bazal aralık değeri göstermiştir.



Şekil 5.50 KDM 1:5 ve BK-MI 1:5 1h XRD difaktogramı

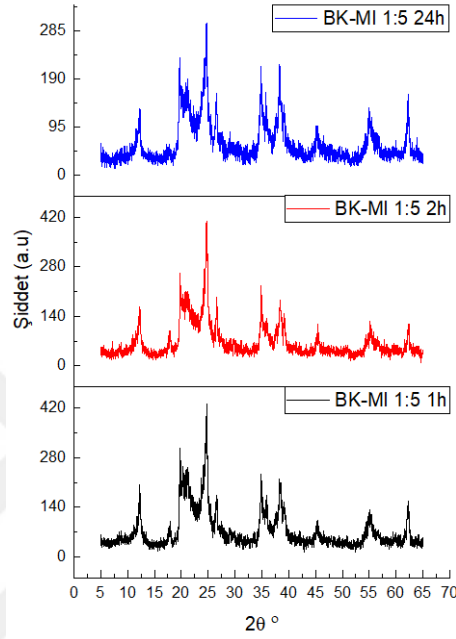
KDM 1:5 modifiye kil üzerine gerçekleştirilen 2 saatlik AA foto-polimerizasyonu sonucu oluşan polimerik fırçaların XRD analizi sonucu şekil 5.51’de görülmektedir. XRD analizi kristallik şiddetinin azalışlar görülmektedir. Sonuç olarak, 24 ve 1 saatlik polimerizasyonda olduğu gibi 2 saatlik polimerik fırça yapısı büyük değişimler göstermemektedir. MAPTES modifikasyonu ile azalan ama daha sonra foto-polimerizasyon ile 12.24 2θ piki 7.22 Å bazal aralık değeri göstermiştir.



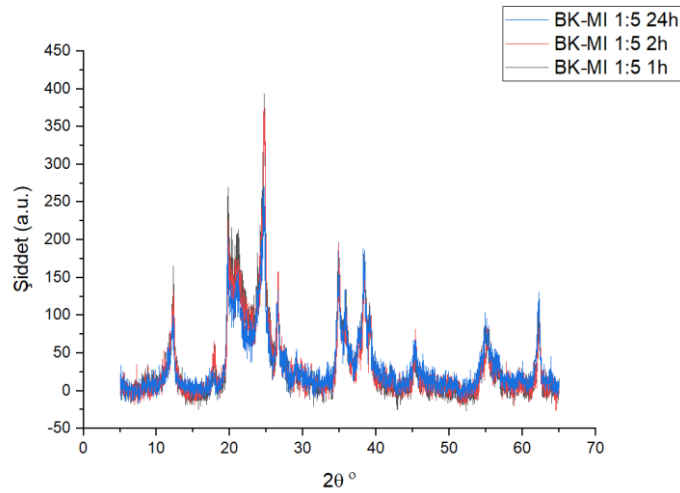
Şekil 5.51 KDM 1:5 ve BK-MI 1:5 2h XRD difaktogramı

Yukarı da bahsedildiği gibi, literatürde PAA aşılama çalışmalarının XRD analizi sonucunda değişim göstermedikleri ve kil yapısının iç kısımlarında farklı kırınımlar yaratmayarak polimerin kil yüzeyinde aşılandığı bildirilmiştir (Q. Zhou vd., 2018). Tezde KDM 1:5 üzerine gerçekleştirilen 3 farklı zaman (1, 2 ve 24 saat) incelemesi

sonucunda BK-MI 1:5 24h 12.08 2 θ piki ile 7.3 Å bazal aralık; BK-MI 1:5 1h 12.33 2 θ piki ile 7.17 Å ve BK-MI 1:5 2h 12.24 2 θ piki ile 7.22 Å bazal aralık göstermiştir. Şekil 5.52 ve 5.53'te görülebileceği gibi, kristalinite gözlemlenmeyen değişimler, piklerin yüksek netlikte olması PAA aşılama oranının düşük olmadığını göstererek literatür ile benzerlik göstermektedir (Zhao vd., 2017).



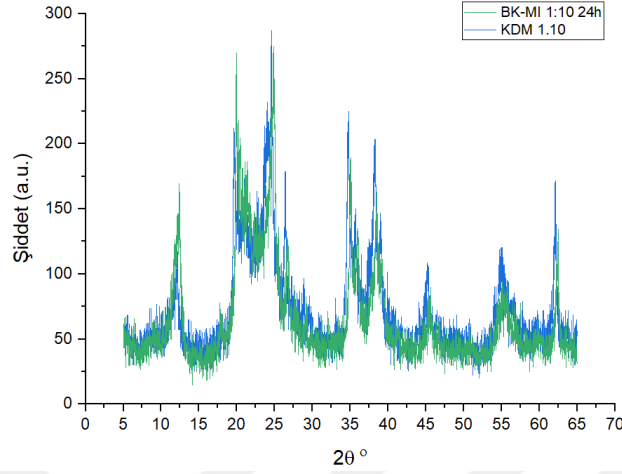
Şekil 5.52 BK-MI 1:5 1h, BK-MI 1:5 2h ve BK-MI 1:5 24h XRD difaktogramı



Şekil 5.53 BK-MI 1:5 1h, BK-MI 1:5 2h ve BK-MI 1:5 24h XRD difaktogramı

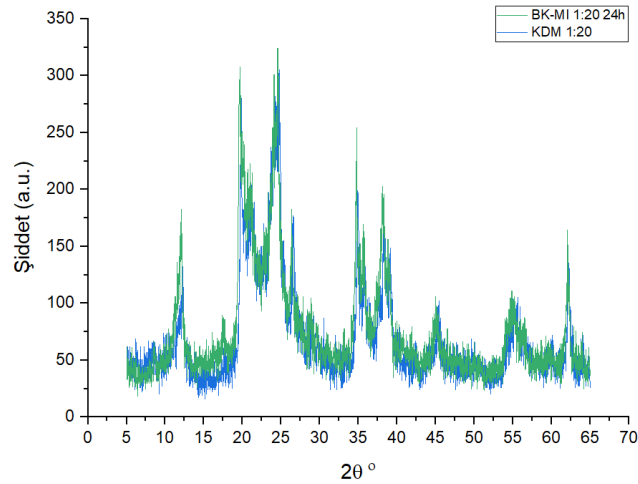
KDM 1:10 üzerine gerçekleştirilen AA 24 saatlik foto-polimerizasyonu sonucunda oluşan polimerik fırçaların XRD analizi sonucu şekil 5.54'te görülmektedir.

Yüksek ve net kristal görüntüye sahip olan saf kaolinin modifikasyon, silanlama ve foto-polimerizasyon sonrası yapının modifiye yapının orijinal halini koruduğu görülmüştür. 12.37 2θ piki 7.14 Å bazal aralık değeri göstermiştir.



Şekil 5.54 KDM 1:10 ve BK-MI 1:10 24h XRD difaktogramı

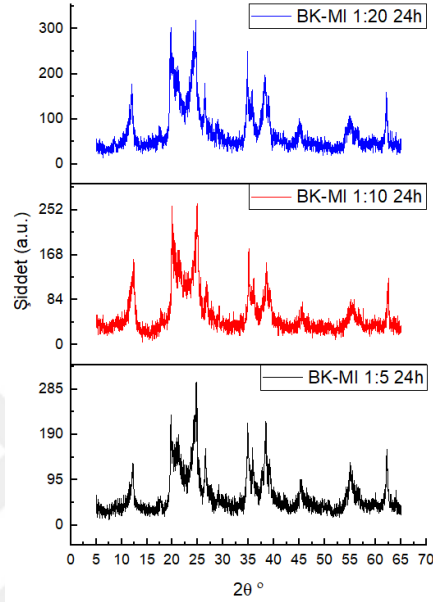
KDM 1:20 üzerine gerçekleştirilen AA 24 saatlik foto-polimerizasyonu sonucunda oluşan polimerik fırçaların XRD analizi sonucu şekil 5.55'te görülmektedir. Yüksek ve net kristal görüntüye sahip olan saf kaolinin modifikasyon, silanlama ve foto-polimerizasyon sonrası yapının modifiye yapının orijinal halini koruduğu görülmüştür. 12.07 2θ piki 7.32 Å bazal aralık değeri göstermiştir.



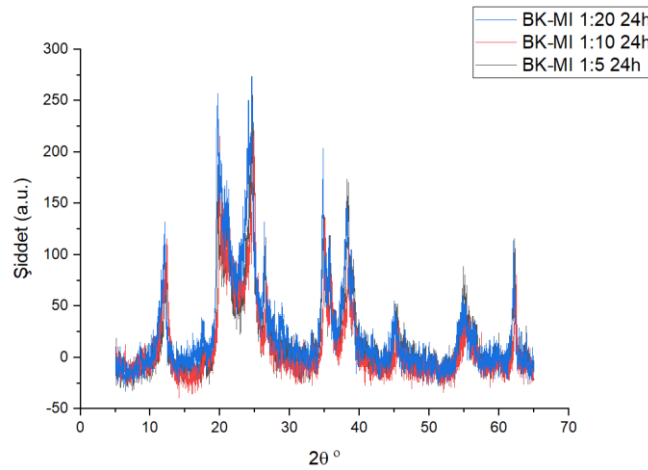
Şekil 5.55 KDM 1:10 ve BK-MI 1:10 24h XRD difaktogramı

Yukarı da bahsedildiği gibi, literatürde PAA aşlamaları sonrası XRD analizi sonucunda değişim göstermezler ve özellikle yüzeye aşıl原因an polimerin kil

yapısının iç kısımlarında herhangi bir kırınım yaratmaz. Tezde 1:5, 1:10 ve 1:20 MAPTES oranına sahip kaolin killерinin üzerine 24 saatlik foto-polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. şekil 5.56 ve 5.57’de görülebileceği gibi BK-MI 1:5 24h 12.08 2 θ piki ile 7.3 Å; BK-MI 1:10 24h 12.37 2 θ piki ile 7.14 Å ve BK-MI 1:20 24h 12.07 2 θ piki ile 7.32 Å bazal aralık göstermiştir.



şekil 5.56 BK-MI 1:5 24h, BK-MI 1:10 24h ve BK-MI 1:20 24h polimerik fırça XRD analizi difaktogramı



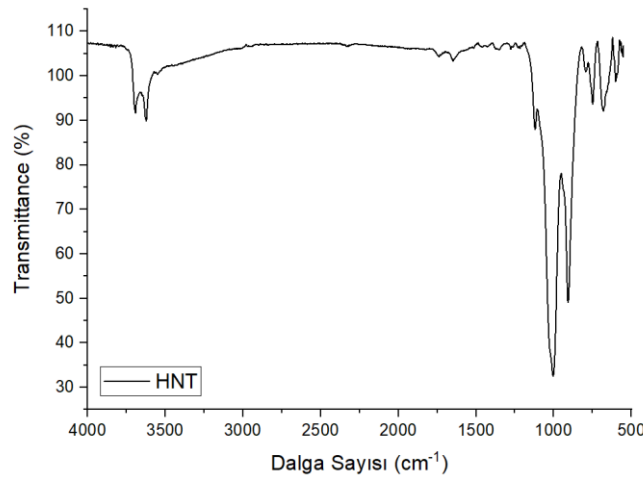
şekil 5.57 BK-MI 1:5 24h, BK-MI 1:10 24h ve BK-MI 1:20 24h polimerik fırça XRD difaktogramı

5.2 HNT

5.2.1 Fourier Transform Infrared Spektrofotometre Analizi (FT-IR)

5.2.1.1 HNT FT-IR Analizi

Şekil 5.58’de Halosit Nano Tüp (HNT) killinin FT-IR analizi spektrum görüntüsü görülmektedir. 596, 663, 751, 788, 901, 1005 ve 1122 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenen pikler HNT ana omurga yapısındaki Si-O ve Al-O bağlarını ifade etmektedir. 3621 ve 3695 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler ise HNT kil yapısında bulunan -OH bağlarını göstermektedir (Pasbakhsh vd., 2010; Zeng vd., 2016).

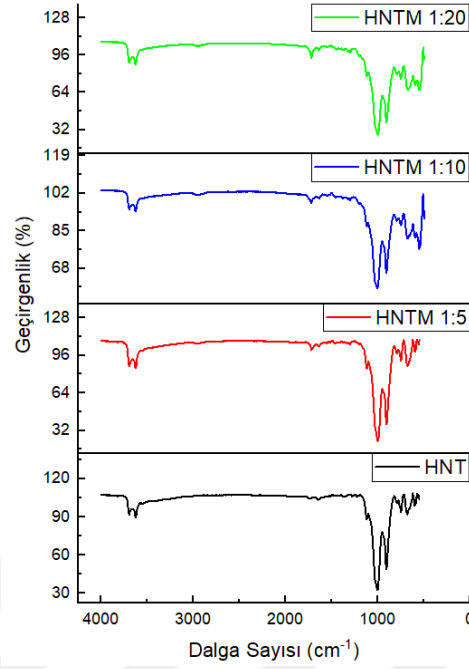


Şekil 5.58 HNT FT-IR spektrumu

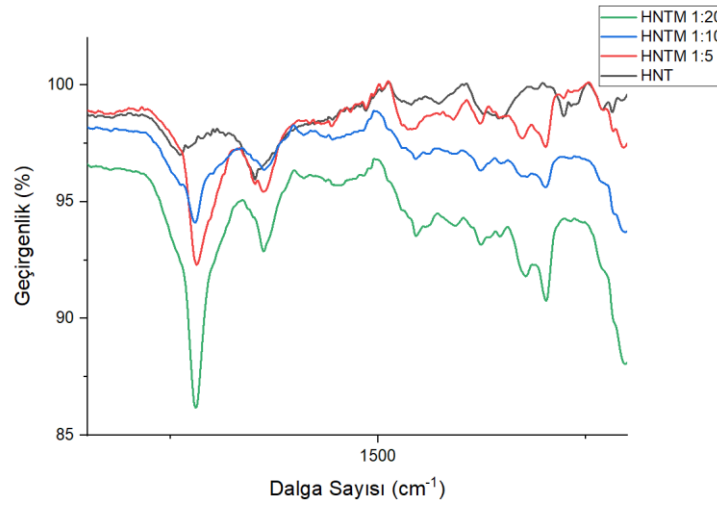
5.2.1.2 HNT Silanlama FT-IR Analizi

HNT kili MAPTES silan ajanı ile 1:5, 1:10 ve 1:20 oranlarında yüzeyi aşılantılmıştır. Aşağıda şekil 5.59’da HNT silanlama FT-IR analizine ait grafik incelendiğinde ana omurgada gözlemlenen pikler HNT yapısındaki killere ait -OH, Si-O ve Al-O bağlarından kaynaklanmaktadır. Silanlama sonrası, yeni pik 2970 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen MAPTES karakteristik piki olan -CH₃ bağına aittir (S. Ma vd., 2008). Şekil 5.60’da 1850-1500 cm^{-1} arasındaki MAPTES bağlarına yakınlantırılmış FT-IR analizi karşılaştırması görülmektedir. 1718 ve 1638 cm^{-1} dalga sayılarında görülen derin yeni pikler sırasıyla MAPTES karakteristik C=O ve C=C bağlarına ait piklerdir. 1276 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik ise Si-CH₂ bağının deformasyonuna aittir (Lopes vd., 2018; Pasbakhsh vd., 2010). Grafik deneylerin başarılı bir şekilde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Piklerin silan oranı arttıkça derinleştiği net bir şekilde görülmektedir. Fakat 1:10 oranlı MAPTES

silanlaması 1:5 oranından daha düşük pik göstermiştir. En yüksek pik değerlerini KDM 1:20 silanlama modifikasyonu ile elde edildiği görülmüştür.



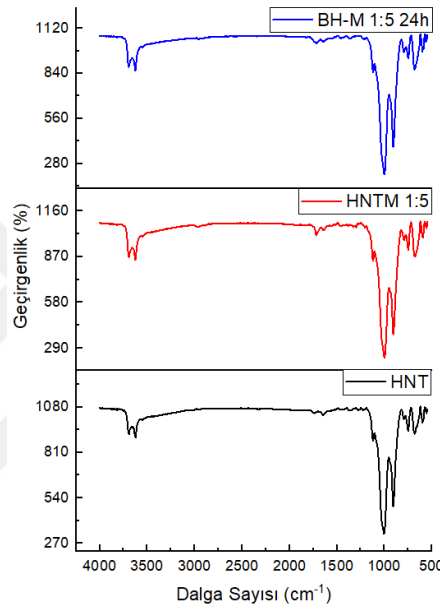
Şekil 5.59 Farklı oranlarda MAPTES ile gerçekleştirilen HNT yüzeyi silanlama modifikasyonlarının FT-IR spektrumu



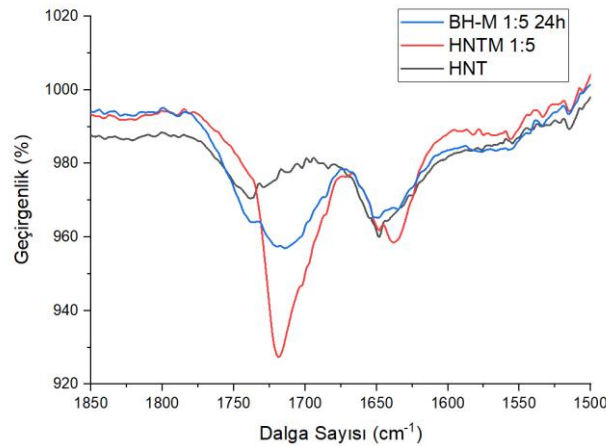
Şekil 5.60 Farklı oranlarda MAPTES ile gerçekleştirilen HNT yüzeyi silanlama modifikasyonlarının 1850-1500 cm⁻¹ FT-IR spektrumu

5.2.1.3 HNT yüzeyinde Polimerik Fırça FT-IR Analizi

Şekil 5.61 ve 5.62 incelendiğinde; HNT üzerine başarılı bir şekilde MAPTES silanlaması sonra gerçekleştirilen foto-polimerizasyon ile PAA'nın kil yüzeyine aşılmasına ait FT-IR analizi spektrum görüntüsü görülmektedir. Tez sırasında kaynak ile birebir bir yöntem denenmiştir. Bunun sonucunda foto-polimerizasyonda foto-başlatıcı BP direkt polimerizasyon sırasında tüpe eklenmiştir. BH-M 1:5 24h polimerizasyonu sonrası FT-IR analizi incelendiğinde pik değerleri düşük bulunmuştur.

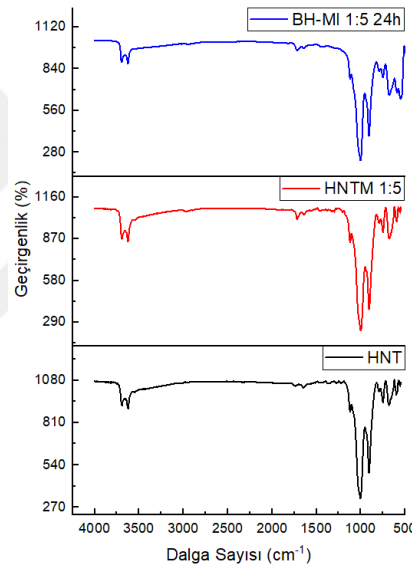


Şekil 5.61 İmmobilize edilmemiş BH-M 1:5 24h polimerik fırça FT-IR spektrumu

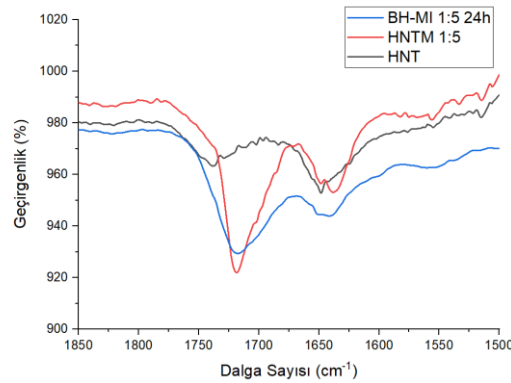


Şekil 5.62 İmmobilize edilmemiş BH-M 1:5 24h polimerik fırça FT-IR analizi
1850-1500 cm⁻¹ arası spektrumu

Buna dayanarak, BP gerekli prosedür uygulanarak kil yüzeyine (BH-MI 1:5 24h) immobilize edilmiştir. Kısacası BH-MI 1:5 24h çalışması, BH-M 1:5 24h çalışmasının tekrarıdır. Tek farkı BH-MI 1:5 24h çalışması çalışmasında BP immobilize edilmeden direkt foto-polimerizasyon aşamasında eklenmiş ve miktar ve şartlar olarak tamamen aynı reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.63 ve 5.64 bu iki çalışmanın karşılaştırmasını göstermektedir. 2970 cm^{-1} dalga sayısında MAPTES karakteristik $-\text{CH}_3$ bağına (S. Ma vd., 2008); 1718 ve 1638 cm^{-1} dalga sayılarında görülen pikler $\text{C}=\text{O}$ ve $\text{C}=\text{C}$ bağlarına ve 1276 cm^{-1} dalga sayısında $\text{Si}-\text{CH}_2$ bağına aittir (Lopes vd., 2018; Pasbakhsh vd., 2010). Aynı zamana, 1718 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen pik MAPTES ile aynı noktada pik veren PAA'nın $\text{C}=\text{O}$ karakteristik bağlarına aittir.

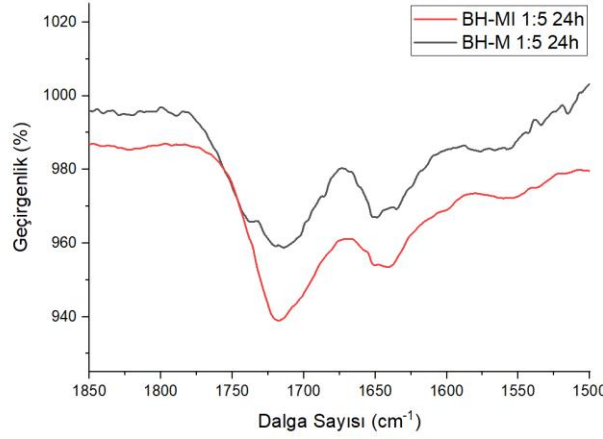


Şekil 5.63 İmmobilize edilmiş BH-MI 1:5 24h polimerik fırça FT-IR spektrumu



Şekil 5.64 İmmobilize edilmiş BH-MI 1:5 24h FT-IR polimerik fırça 1850-1500 cm^{-1} arası spektrumu

Şekil 5.65'te görülebileceği gibi BH-MI 1:5 24h çalışmasında daha fazla derin ve net piklerin oluşu immobilizasyonun fark yaratan etkin bir deney olduğunu göstermektedir (Li vd., 2016). **Bu tezde, bu aşamadan sonraki polimerik fırça reaksiyonları BP immobilizasyonları gerçekleştirilerek devam edilmiştir.**



Şekil 5.65 BH-MI 1:5 24h ve BH-MI 1:5 24h FT-IR polimerik fırça 1850-1500 cm^{-1} arası spektrumu

BH-MI 1:5 24h numuneleri atıflanan makaleye dayanarak 3 ml AA monomer miktarı ile çalışılmıştır (Bu kısımda numuneler ml cinsinden karşılaştırmaları yapılmıştır.). Şekil 5.66'da karıştırıcının 500 rpm'de çalışması sonucunda elde edilen polimerizasyon ürünü görülmektedir. rpm'in düşük olması killerin çökmesine ve polimerin yoğun ışık ile hızlı bir şekilde polimerleşmesine neden olmuştur. Bu yüzden rpm seviyesi 1200-1400 rpm aralığında tutulmuştur. Şekil 5.67 BH-MI 1:5 24h (3 ml) çalışmasına ait foto-polimerizasyon sonrası görüntüdür. Görüntüde görüldüğü gibi çalışma sonunda yapışkan çapraz bağlı ve viskoz bir yapı oluşmuştur. AA monomer miktarı 1 ml'ye azaltılarak (BH-MI 1:5 24h (1 ml)) polimerizasyon tekrarlanmıştır. Şekil 5.68 ve 5.69'da monomer miktarına göre polimerik fırça numunelerinin karşılaştırmasına ait FT-IR analizinin çizimleri görülmektedir. Grafiklerden de anlaşılabileceği üzere 1 ml ile gerçekleştirilen reaksiyonun daha çok pik verdiği ve AA'nın daha çok modifiye inorganik substrat üzerinde polimerize olduğu gözlemlenmiştir. **Bu tezde, bu aşamadan sonraki polimerik fırça reaksiyonları 1 ml AA monomeri ile gerçekleştirilerek devam edilmiştir.**

A)

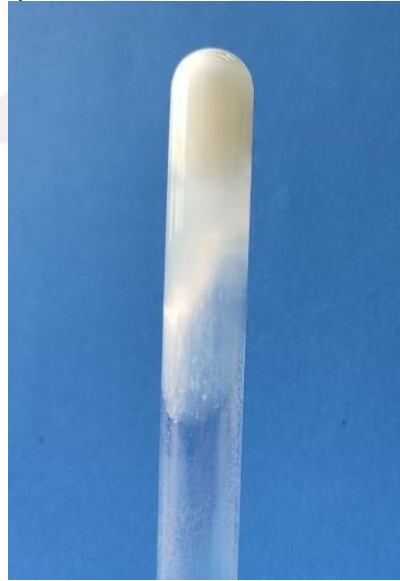


B)



Şekil 5. 66 Yavaş karıştırma koşullarında polimerizasyon sonucu: A) polimerizasyon tüpünün görüntüsü; B) jelleşmiş polimer

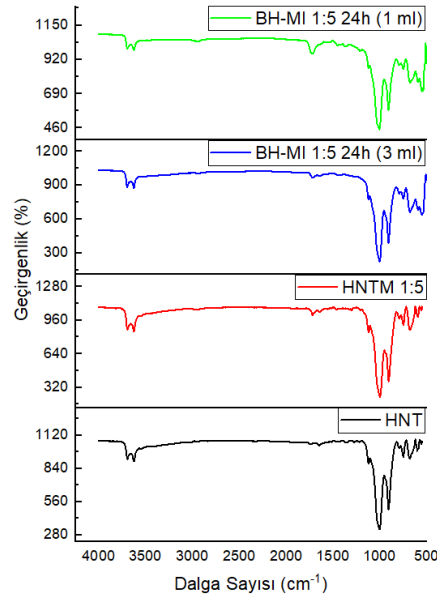
A)



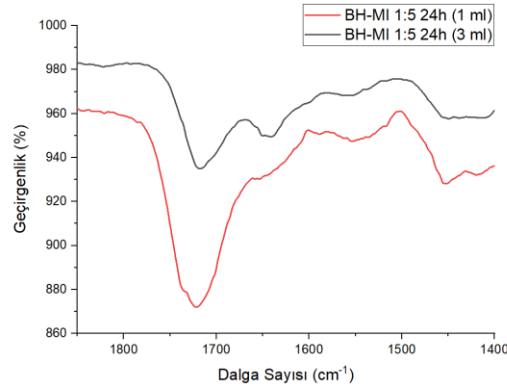
B)



Şekil 5.67 BH-MI 1:5 24h (3 ml) polimerizasyon sonrası görüntüleri: A) polimerizasyon tüpünün son hali; B) polimerizasyon sonrası çapraz bağlı polimerik fırça

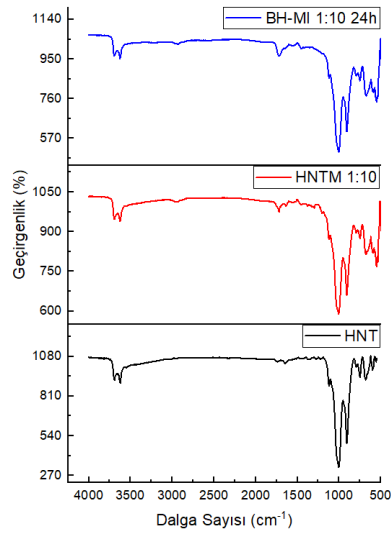


Şekil 5.68 HNT, HNTM 1:5, BH-MI 1:5 24h (3 ml) ve BH-MI 1:5 24h (1 ml) polimerik fırça FT-IR spektrumu



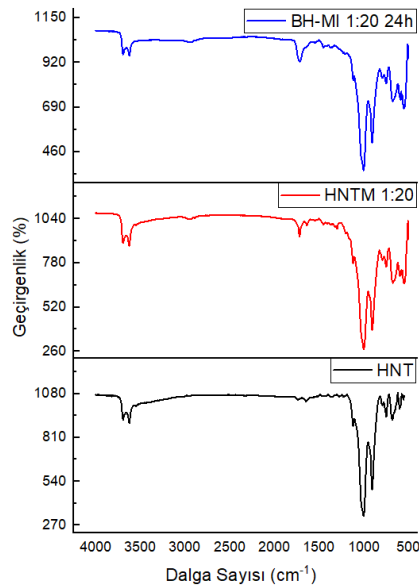
Şekil 5.69 BH-MI 1:5 24h (3 ml) ve BH-MI 1:5 24h (1 ml) polimerik fırça FT-IR spektrumu

Şekil 5.70’te BH-MI 1:10 24h numunesinin önceki reaksiyonlarına ait karşılaştırma grafiği verilmiştir. BH-MI 1:5 24h numunesinde olduğu gibi burada da HNT ve MAPTES’e ait pikler net bir şekilde görülmektedir. 1720 cm⁻¹’de gözlemlenen pik değerleri MAPTES karakteristik C=O bağıını temsil etmektedir (Liu vd., 2011; Lopes vd., 2018; S. Ma vd., 2008; Mao vd., 2023; Ning vd., 2021; Pasbakhsh vd., 2010; Shirotsaki vd., 2005). Aynı zamanda 1716 cm⁻¹ dalga boyunda bulunan PAA’nın C=O karakteristik bağıdır (Li vd., 2016). Bu aralıkta sadece 1452 cm⁻¹ dalga boyunda PAA’nın COO⁻ karakteristik bağı küçük bir pik görülebilmektedir (Bitar vd., 2018).



Şekil 5.70 HNT, HNTM 1:10 ve BH-MI 1:5 24h polimerik fırça FT-IR spektrumu

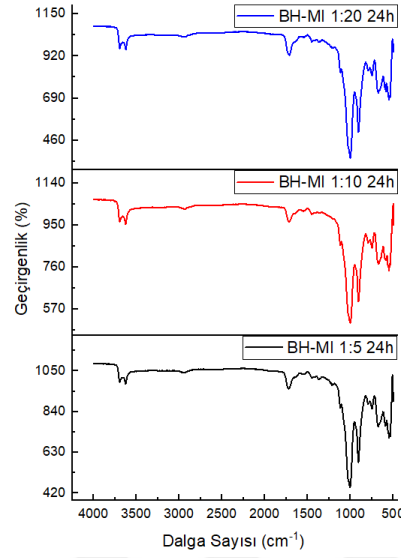
Şekil 5.71’de BH-MI 1:20 24h numunesine ait karşılaştırma grafiği verilmiştir. MAPTES’e özel karakteristik pikler 1720 cm^{-1} ’de C=O bağı gözlemlenmektedir. Bununla beraber polimerizasyon sonrası burada yoğunluk artış görülmektedir. Bunun sebebi daha önce de açıkladığı gibi PAA’nın da MAPTES ile aynı noktada C=O piki vermesidir. PAA’nın bir diğer piki 1451 cm^{-1} dalga boyunda PAA’nın COO^- karakteristik bağı küçük bir pik görülebilmektedir.



Şekil 5.71 HNT, HNTM 1:20 ve B10-MI polimerik fırça FT-IR spektrumu

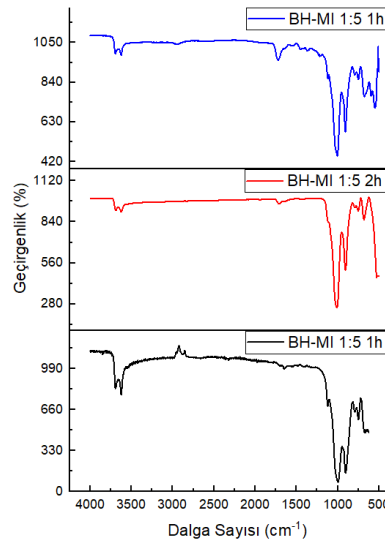
Şekil 5.72’de çeşitli MAPTES oranlarında 24 saat polimerizasyon ile gerçekleştirilen polimerik fırçaların FT-IR analizleri karşılaştırma grafiği

görülmektedir. Polimerik fırçaların içeriğindeki MAPTES oranı arttıkça polimerizasyon sonucu PAA pikinin 3 oranda da giderek artış göstermiştir.



Şekil 5.72 BH-MI 1:5 24h, BH-MI 1:10 24h ve BH-MI 1:20 24h polimerik fırça FT-IR spektrumu

Şekil 5.73'te 1:5 MAPTES'li HNT kilinin 1, 2 ve 24 saat polimerizasyon sonucu oluşan polimerik fırçaların FT-IR analizleri karşılaştırma grafiği görülmektedir. Polimerik fırçalar polimerizasyon süresi arttıkça PAA pikinde yoğunlaşmış ve PAA polimeri saatlik artışa bağlı olarak daha uzun polimer zincirleri oluşturmaktadır.

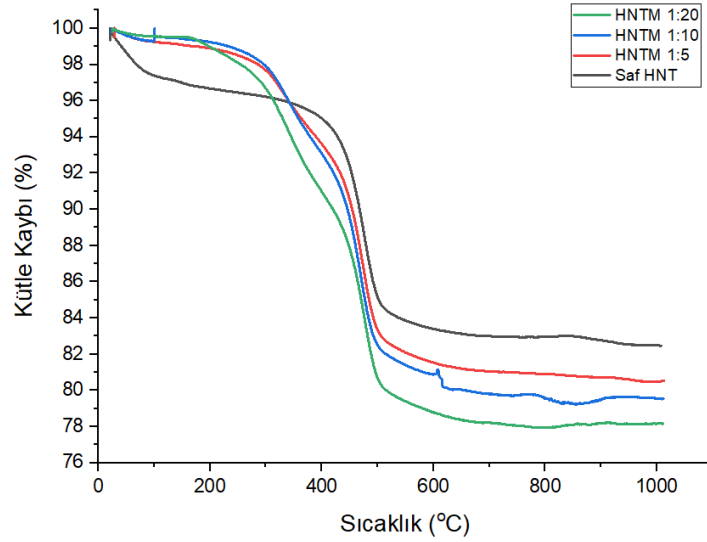


Şekil 5.73 BH-MI 1:5 1h, BH-MI 1:5 2h ve BH-MI 1:5 24h polimerik fırça FT-IR spektrumu

5.2.2 Termogravimetrik Analizleri (TGA)

5.2.2.1 HNT Silanlama TGA Analizi

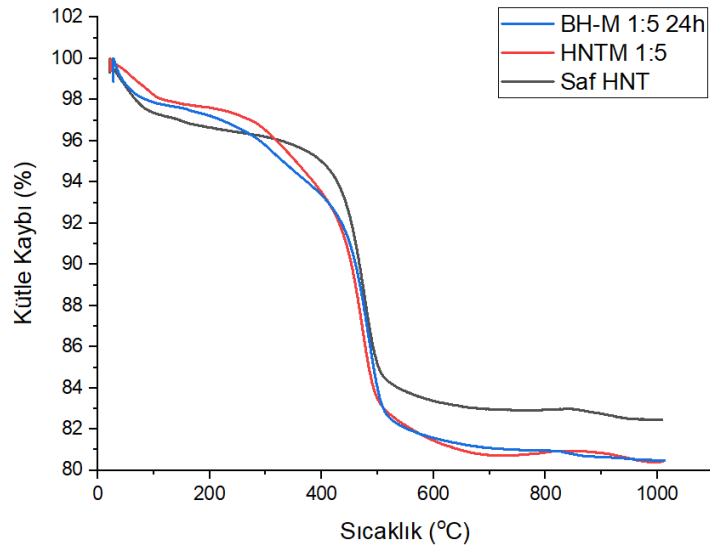
Bir diğer kil olan HNT yüzeyine aynı oranlarda 1:5, 1:10 ve 1:20 g/ml MAPTES oranlarına sahip silanlama modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.74'te sırasıyla gerçekleştirilen MAPTES oranlarına dair karşılaştırma sunan grafik verilmiştir. Grafikte görülebileceği gibi MAPTES oranı arttıkça kütle kaybında artışın olduğu görülmektedir. Böylelikle, kütle kaybında beklenen artış gözlemlenmiştir. Sonuçlar literatürde bildirilen çalışmalar ile benzerlikler göstermektedir. Saf HNT için 100 °C'ye kadar gerçekleşen kütle kayıpları yüksek su emme kapasitesine sahip killerden ayrılan suyu temsil etmektedir. Fakat HNTM oranlarının hepsi HNT'ye göre daha yavaş bir ayrışma göstermiştir. Ayrıca, kendi aralarında da HNTM 1:5 daha hızlı ayrışmıştır. HNTM 1:10 ve HNTM 1:20 için yaklaşık olarak 119.71 °C'ye kadar herhangi bir bozulma yaşamamıştır. Bu daha önce kaolin silanlaması TGA karşılaştırmalarında değinildiği gibi killerin MAPTES ile yüzeyin kaplanması sayesinde daha iyi termal kararlılıklar yaratmasındandır (M. Zhang vd., 2022). Daha sonra, 150 °C ve 500 °C arasında MAPTES'e sahip HNTM numuneleri benzer dalgalı eğimlere sahip düşüşler yaşarken saf HNT keskin bir düşüş göstermektedir. Bu düşüşler MAPTES'in Al-OH/Si-OH gruplarının bozunmasını itaf edilir (P. Sun vd., 2015). Buradaki paralel eğri kütle kayıpları saf HNT için %17.04, HNTM 1:5 için %18.2, HNTM 1:10 için %19.83 ve HNTM 1:20 için %21.45'tir. HNTM 1:20 en çok kütle kaybına uğrayan materyaldir. Son olarak, 450 °C'de kil kristal suyunun çıkışı bütün oranlarda benzer eğimlere sahip ve saf HNT numunesine göre daha geniş ve yavaş bir kütle kaybı göstermiştir (Mbey vd., 2020; Ngnie & Dedzo, 2020; Siegnin vd., 2022; Yuan vd., 2008). Toplam kütle kayıplarında numunelerin farkları incelendiğinde HNTM 1:5 HNT üzerine %3.93; HNTM 1:10 için %5.56 ve HNTM 1:20 için %7.18 modifikasyon gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.74 Çeşitli MAPTES oranlarının TGA termogramı

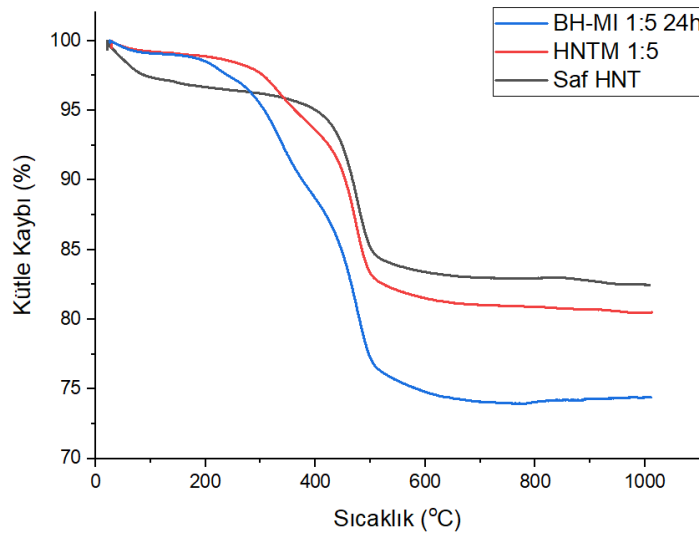
5.2.2.2 HNT yüzeyinde Polimerik Fırça TGA Analizi

BH-M 1:5 24h, HNTM 1:5 üzerine polimerizasyon sırasında hem AA hem de BP ile karıştırılarak elde edilen polimerik fırçadır. Şekil 5.75'te HNTM 1:5 ile karşılaştırıldığında ise büyük bir farklılık gözükmemektedir. Çok küçük kütle kaybı AA farkını göstermektedir. BH-M 1:5 24h çalışması BP immobilize edilmeden gerçekleştiği için düşük bir verim elde edildiği görülmüştür.



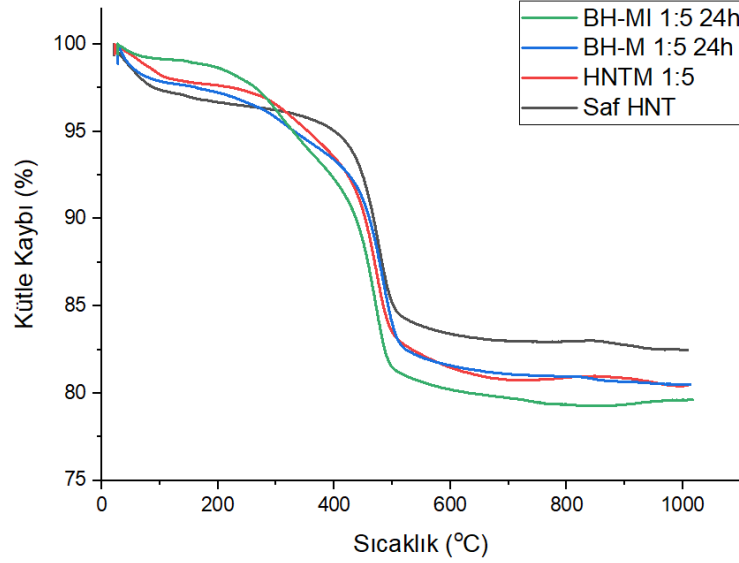
Şekil 5.75 BH-M 1:5 24h TGA termogramı

BH-MI 1:5 24h numunesi, BH-M 1:5 24h çalışmasının tekrarıdır. BH-MI 1:5 24h, BH-M 1:5 24h ile miktar ve şartlar olarak tamamen aynı reaksiyona sahiptir. Tek farkı BH-M 1:5 24h çalışmasında BP başlatıcısı kil üzerine immobilize edilmeden, direkt foto-polimerizasyon aşamasında eklenmişken; BH-MI 1:5 24h numunesinde polimerizasyon öncesi BP, HNTM 1:5 kili üzerine immobilize edilmiştir. Şekil 5.76'da saf HNT için 100 °C'ye kadar gerçekleşen kütle kayıpları nemi temsil etmektedir. Fakat hem BH-MI 1:5 24h polimerik fırçasında hem de HNTM 1:5 oranında saf HNT'ye göre daha yavaş bir ayrışma göstermiştir. 121.99 °C'ye kadar saf HNT %2.7 kütle kaybı yaşarken modifiye kil ve polimerik fırça %0.95 kütle kaybı yaşamıştır. Daha sonra 121.99 °C'den başlayarak 900 °C'lere kadar hem BH-MI 1:5 24h polimerik fırçasında hem de HNTM 1:5 modifiye kilinde büyük kütle kayıpları mevcuttur. Saf kil daha net bir düşüşe sahipken, BH-MI 1:5 24h ve HNTM 1:5 dalgalı düşüşlere sahiptir. 450-500 °C arasında gerçekleşen kilin kristal koordineli suyun ayrışmasını dışında BH-MI 1:5 24h'de gözlemlenen piklerin dalgalanması, uzaması ve geniş piklerin varlığı da PAA varlığını kanıtlamaktadır (Li vd., 2016). Son olarak, HNT ve modifiye HNT ile karşılaştırıldığında polimerik fırça numunelerinde 500 °C'den sonra PAA zincir omurgasının termal ayrışması ve zincirlerinin karboksil gruplarının ayrışmasıyla PAA geniş bir pik vererek literatürle benzer sonuçlar gösterdi (J. Zhang vd., 2007).



Şekil 5.76 BH-MI 1:5 24h TGA termogramı

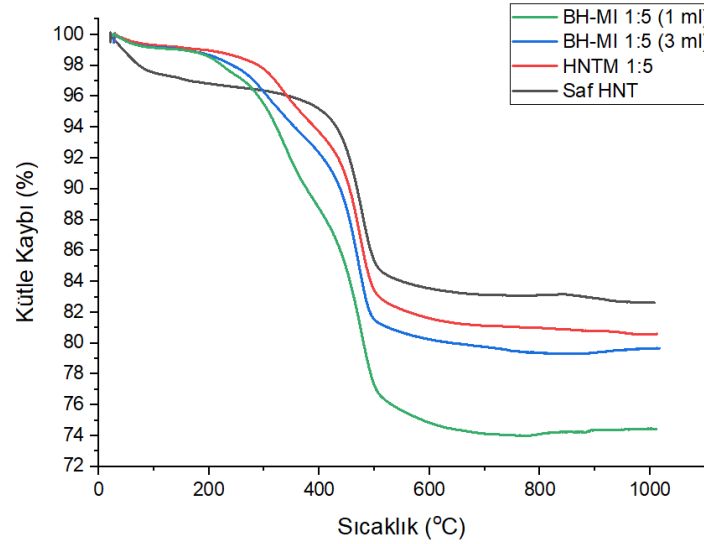
İmmobilizasyonun karşılaştırma grafiği şekil 5.77’de verilmiştir. Buradan hesaplanan yüzdelere HNT üzerine gerçekleştirilen polimerizasyonlar sonucunda immobilize olmayan BH-M 1:5 24h %1.92 kütle kaybı yaşarken; BH-MI 1:5 24h %8.29 kütle kaybı yaşamaktadır. **Buna bağlı, hesaplamalardan da anlaşılacağı gibi BP immobilizasyonun polimerizasyonda önemli bir rol oynadığı görülmüş ve FT-IR analizlerine de paralellik göstermiştir. BH-MI 1:5 24h’ten sonra gerçekleştirilen her çalışmada immobilizasyon gerçekleştirilmiştir.**



Şekil 5.77 İmmobilizasyon farkı TGA termogramı

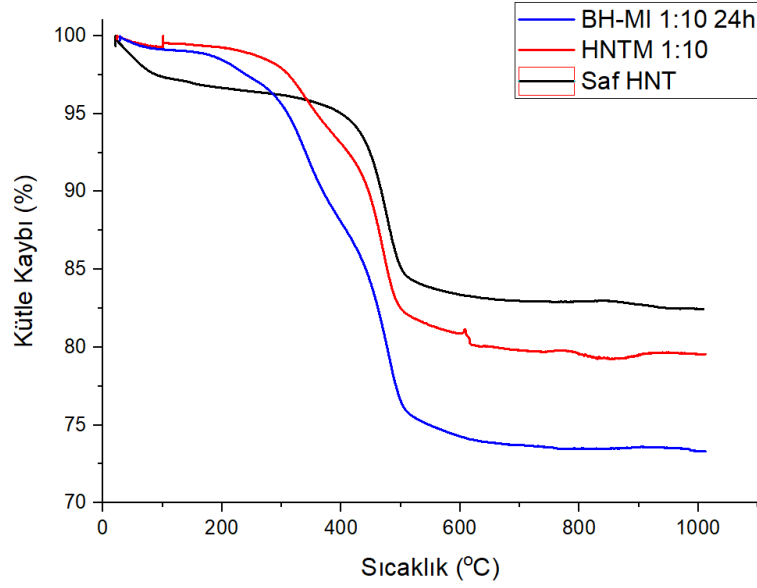
İmmobilizasyon sonrası, çalışmada AA monomerinin optimizasyonu denenmiştir. BH-MI 1:5 24h (1 ml) ve BH-MI 1:5 24h (3 ml) çalışmalarını tamamen aynı reaksiyona tabii tutulmuşlardır. Tek fark B5-MI çalışması 3 ml monomer içerirken BH-MI 1:5 24h (1 ml) çalışması 1 ml monomer içermektedir. Şekil 5.78’de monomer miktarına farkına sahip olan iki çalışmanın karşılaştırma grafiğini göstermektedir. Grafikten de anlaşılacağı üzere 1 ml ile gerçekleştirilen reaksiyonun daha verimli olduğu ve daha çok modifiye inorganik substrat üzerine bağlandığı gözlemlenmiştir. BH-MI 1:5 24h (3 ml %19.78 kütle kaybı; BH-MI 1:5 24h (1 ml) %24.84 kütle kaybı yaşamıştır. Bu durumun sebebi, HNT’lerin homojen bir şekilde karışmadığından dolayı reaksiyon sırasında yeteri kadar AA ile reaksiyona girememesi ve reaksiyona girmeyen numunelerin UV ile daha fazla polimerizasyon göstermesiyle sonuçlandığı düşünülmektedir. HNT üzerine gerçekleştirilen polimerizasyonlar sonucunda BH-M 1:5 24h (3 ml) %5.50 kütle kaybı yaşarken; BH-MI 1:5 24h (1 ml %10.56 kütle kaybı yaşamaktadır. Sonuç

olarak, fazla olan 2 ml'lik AA farkı olan BH-M 1:5 24h (3 ml)'de AA HNT'den bağımsız olarak kendi aralarında polimerleşme eğilimi göstermiş ve çapraz bağlı çok viskoz bir numune olarak sonuç vermiştir. **Buna bağlı, AA miktarının polimerizasyonda önemli bir rol oynadığı görülmüş ve BH-MI 1:5 24h (1 ml)'den sonra gerçekleştirilen her çalışmada AA miktarı 1 ml olarak gerçekleştirilmiştir.**



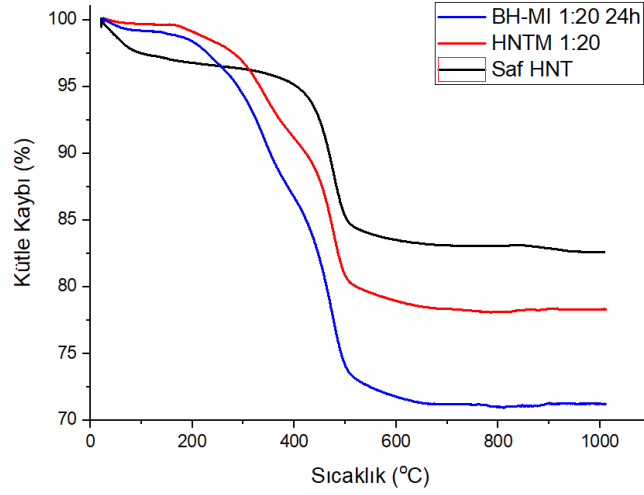
Şekil 5.78 B12-MI (1 ml) ve BH-MI 1:5 24h (3 ml) TGA termogramı

Şekil 5.79'da HNT üzerine gerçekleştirilen HNTM 1:10 silanlama modifikasyonuna ve bu modifiye kil üzerine gerçekleştirilmiş BH-MI 1:10 24h Polimerik Fırçanın polimerizasyonuna ait TGA analizi sonucunda çizilmiş karşılaştırma kütle kaybı grafiği görülmektedir. Şekil incelendiğinde; birbirinden ayrı net çizgiler gözükmemektedir. 100 °C'de nemi pikinden sonra gözlemlenen 121.99 °C'den başlayarak 900 °C'lere kadar hem BH-MI 1:10 24h polimerik fırçasında hem de HNTM 1:10 modifiye kilindeki dalgalı düşüşler ile büyük kütle kayıpları mevcuttur. Piklerin dalgalanması, uzaması ve 500 °C'den sonra PAA zincir omurgasının termal ayrışması ve zincirlerinin karboksil gruplarının ayrışmasıyla geniş piklerin varlığı da PAA varlığını kanıtlamaktadır (Li vd., 2016; J. Zhang vd., 2007). HNT üzerine gerçekleştirilen polimerizasyonlar sonucunda toplamda HNTM 1:10 %20.24 kütle kaybı yaşarken; BH-MI 1:10 24h % 26.44 kütle kaybı yaşamaktadır. HNT'ye göre, polimerizasyon sonrası modifiye kil yüzeyinde %9.38 ile başarılı bir şekilde polimerik fırça elde edilmiştir.



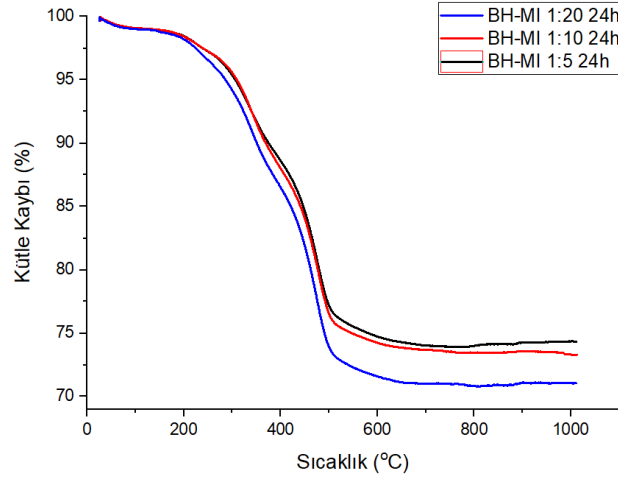
Şekil 5.79 HNT, HNTM 1:10 ve B8-MI TGA termogramı

Şekil 5.80’de HNTM 1:20 silanlaması sonrası gerçekleştirilen polimerizasyon sonucunda oluşturulan BH-MI 1:20 24h Polimerik Fırçasının TGA analizi karşılaştırma kütle kaybı grafiği görülmektedir. BH-MI 1:10 24h polimerik fırça numunesinde olduğu gibi BH-MI 1:20 24h numunesinin karşılaştırmaları da birbirinden ayrı ve net çizgiler halinde gözükmemektedir. 128.83 °C’den sonrasında BH-MI 1:20 24h’te %27.97’lik ve HNTM 1:20’de %19.12’lik dalgalı uzun düşüşler mevcuttur. Aynı şekilde, yukarıda da çok kez tekrar edildiği gibi piklerin dalgalanması, uzaması ve PAA zincirlerinin karboksil gruplarının ayrışmasıyla geniş piklerin varlığı da PAA göstergesidir. HNT üzerine gerçekleştirilen polimerizasyonlar sonucunda toplamda HNTM 1:20 %21.84 kütle kaybı yaşarken; BH-MI 1:20 24h %28.84 kütle kaybı yaşamaktadır. HNT’ye göre, polimerizasyon sonrası modifiye kil yüzeyinde %11.88 ile başarılı bir şekilde polimerik fırça elde edilmiştir.



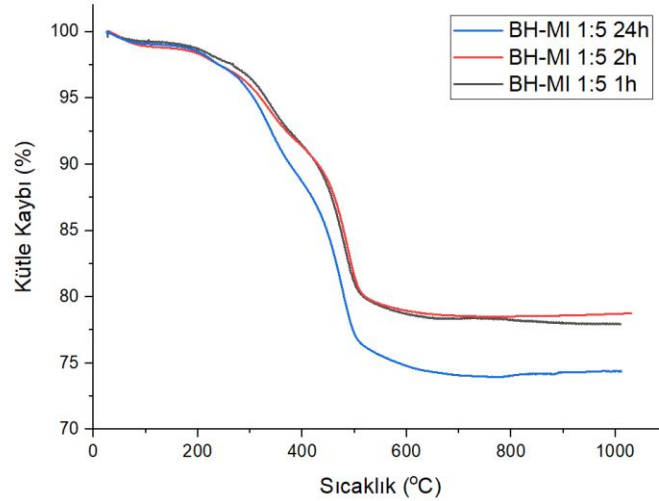
Şekil 5.80 HNT, HNTM 1:20 ve BH-MI 1:20 24h TGA termogramı

Şekil 5.81’de gerçekleştirilen çeşitli MAPTES oranlarına sahip polimerik fırçaların TGA analizleri sonucunda çizilmiş karşılaştırma kütle kaybı grafiği görülmektedir. Görülebileceği gibide bazı polimerik fırçaların kütle kayıpları birbiriyle çok yakın sonuçlar vermiştir. BH-MI 1:5 24h ile BH-MI 1:10 24h birbirine çok yakın değerler göstermiştir. Bu değerler arasındaki fark hesaplamalar ile %0.25 bulunmuştur. Şekil 5.81, MAPTES modifikasyonlarını gösteren şekil 5.74 ile karşılaştırıldığında; MAPTES modifikasyonu sonrası HNTM 1:5 oranına sahip modifikasyon ile HNTM 1:10 oranına sahip modifikasyon arasında fark %1.39 olduğu görülmektedir. MAPTES modifikasyonundaki bu düşük değer farkı, polimerizasyonda da devam etmiştir. Diğer polimerik fırça denemesine bakacak olursak; BH-MI 1:20 24h ile BH-MI 1:5 24h adlı polimerik fırçalar arasındaki fark hesaplamaları %2.67 bulunmuştur. En yüksek kütle kaybı 1:20 MAPTES oranı ile en yüksek silana sahip olan HNTM 1:20’de gerçekleşmiştir. Yüzeyde bağlanan MAPTES sayısı arttıkça uçlarına bağlanan AA sayısı da artmış ve buna bağlı olarak PAA artışı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.81 BH-MI 1:5 24h, BH-MI 1:10 24h ve BH-MI 1:20 24h TGA termogramı

Şekil 5.82 saatlik farka sahip polimerik fırçaların TGA analizleri sonucunda çizilmiş karşılaştırma kütle kaybı grafiği görülmektedir. BH-MI 1:5 1h, BH-MI 1:5 2h ve BH-MI 1:5 24h çalışmaları tamamen aynı içeriğe ve koşullara sahiptir. Tek farkları polimerizasyon süreleridir. Maptes ile modifiye edilen HNT kili üzerinden kütle kaybı bakıldığında BH-MI 1:5 24h %10.67 kütle kaybı yaşarken; BH-MI 1:5 2h %2.13 ve BH-MI 1:5 1h %6.54 kütle kaybı yaşamıştır. Bu fark polimerizasyon süreleri göz önüne alındığında 24 saat gerçekleştirilen polimerizasyonun amaçlanan doğrultuda daha yüksek olduğu görülmüştür. Kil yüzeyinde saat artışına bağlı olarak daha fazla polimerik fırçanın polimerize olduğu anlaşılmaktadır.



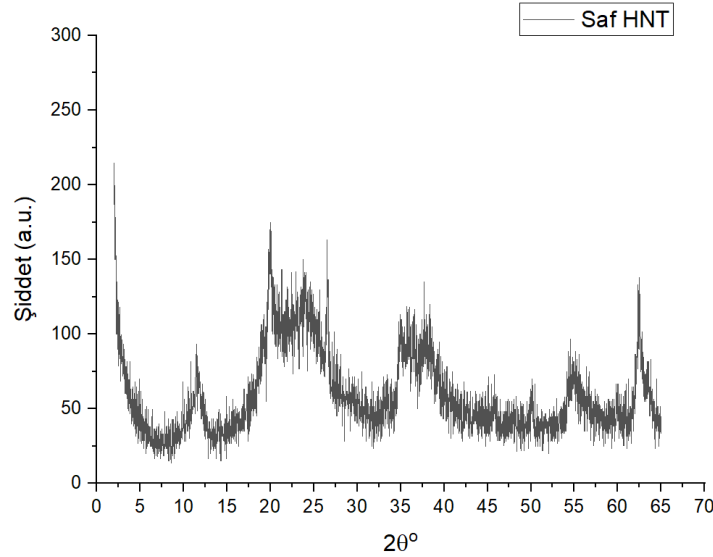
Şekil 5.82 Saatlik farka sahip BH-MI 1:5 1h, BH-MI 1:5 2h ve BH-MI 1:5 24h polimerik fırçaların TGA termogramı

5.2.3 X-Işını Difraktometresi (XRD)

Bazal aralığın kil/polimer kompozitinin kristalinetesi değişimler XRD analizi ile ölçülmüş ve sonuçlar Bragg yasası (Denklem 5.1) ile incelenmiştir.

5.2.3.1 HNT XRD Analizi

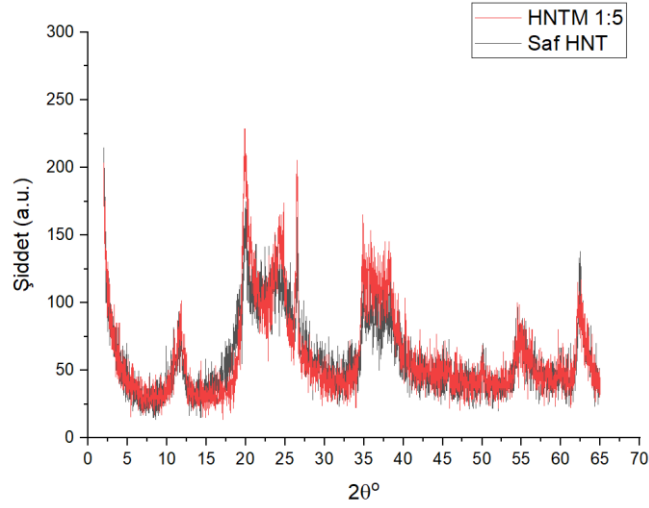
HNT XRD analizine ait pik şekil 5.83'te verilmiştir. Saf HNT d001 kırınım kristal pikleri $11.53\ 2\theta$ açısı göstererek HNT kilinin tübüler yapısında $7.66\ \text{\AA}$ bazal aralığa sahip olduğunu göstermiştir. d020 kristal pikleri ise $20.01\ 2\theta$ açısı göstererek $4.43\ \text{\AA}$ bazal aralığı göstermiştir. Literatür incelendiğinde, d001 kırınımında $7,21\ \text{\AA}$ (Rooj vd., 2010) ve $7,4\ \text{\AA}$ (P. Sun vd., 2015) bildirilmiştir. d020 kristal kırınımında $4.45\ \text{\AA}$ bildirilmiştir (Abdullayev & Lvov, 2011).



Şekil 5.83 Saf HNT XRD difaktogramı

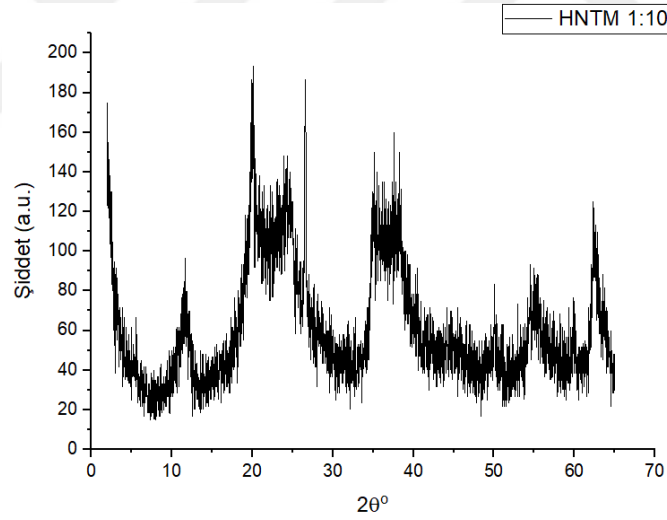
5.2.3.2 HNT Silanlama XRD Analizi

1:5 oranında MAPTES ile gerçekleştirilen silanlamalar sonucunda kristal pikleri şekil 5.84'te karşılaştırıldığında HNTM 1:5 d001 kırınımında $11.79\ 2\theta$ açısı göstererek $7,75\ \text{\AA}$ bazal aralığa ve d020 kırınımında ise $19.88\ 2\theta$ açısı $4.46\ \text{\AA}$ bazal aralığa sahip olduğunu görülmüştür. Saf HNT ile arasında küçük değişimler haricinde radikal bir değişim görülmemiştir. Bu küçük değişim, suyun sürekli olarak ara katmanlardan dışarı atılmasıyla açıklanmıştır (P. Sun vd., 2015).



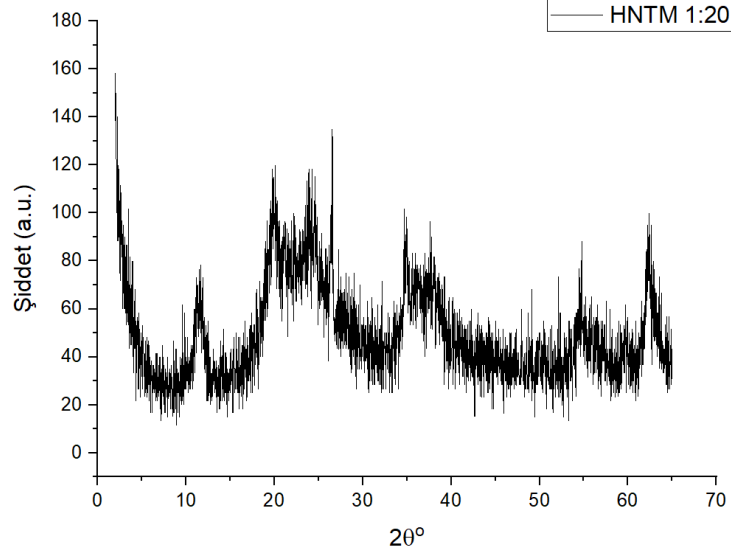
Şekil 5.84 Saf HNT ve HNTM 1:5 XRD difaktogramı

1:10 MAPTES oranına sahip modifiye HNT kili (şekil 5.85), HNTM 1:5'e benzer sonuç vermiştir. HNTM 1:10 d001 kristal pikiinde 11.71 2θ açısı 7.55 Å ve d020 kristal pikiinde 20.07 2θ açısı 4.42 Å bazal aralık göstermiştir.



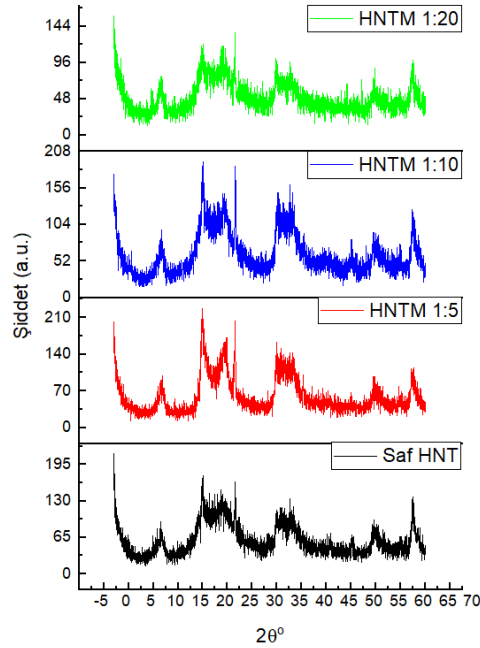
Şekil 5.85 Saf HNT ve HNTM 1:10 XRD difaktogramı

1:20 MAPTES oranına sahip modifiye HNT kili (şekil 5.86), HNTM 1:5'e benzer sonuç vermiştir. HNTM 1:20 d001 kristal pikiinde 11.68 2θ açısı 7.57 Å ve d020 kristal pikiinde 19.7 2θ açısı 4.45 Å bazal aralık göstermiştir.



Şekil 5.86 Saf HNT ve HNTM 1:20 XRD difaktogramı

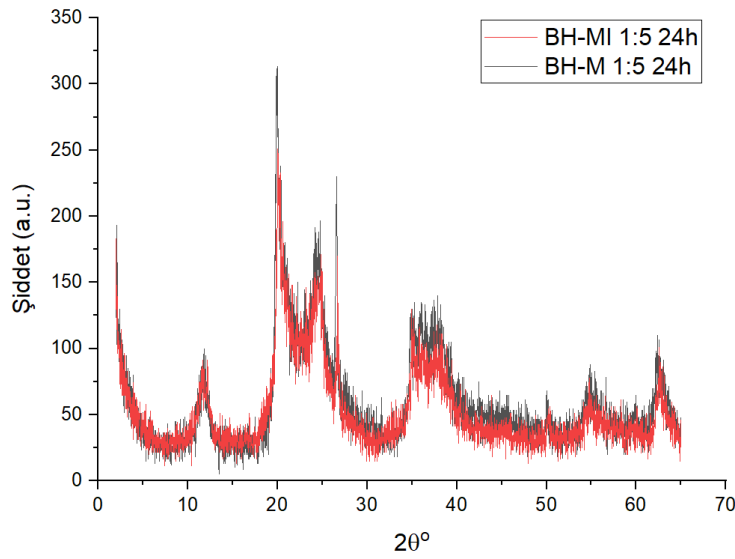
Literatür incelendiğinde, modifikasyonlar sonrası bazal aralıklarda değişimin gözlemlenmemesi (şekil 5.87’de görülebileceği gibi) HNT kilinin içerisinde herhangi bir modifikasyonun gerçekleşmediği (Hashemifard vd., 2011; Rooj vd., 2010), kristalliğin korunduğu (Raman vd., 2013) ve diğer analizler ile tespit edilen sonuçlar sonucunda HNT kilinin yüzeyinde modifikasyonların gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 5.87 Saf HNT, HNTM 1:5, HNTM 1:10 ve HNTM 1:20 XRD difaktogramı

5.2.3.3 HNT yüzeyinde Polimerik Fırça XRD Analizi karşılaştırması

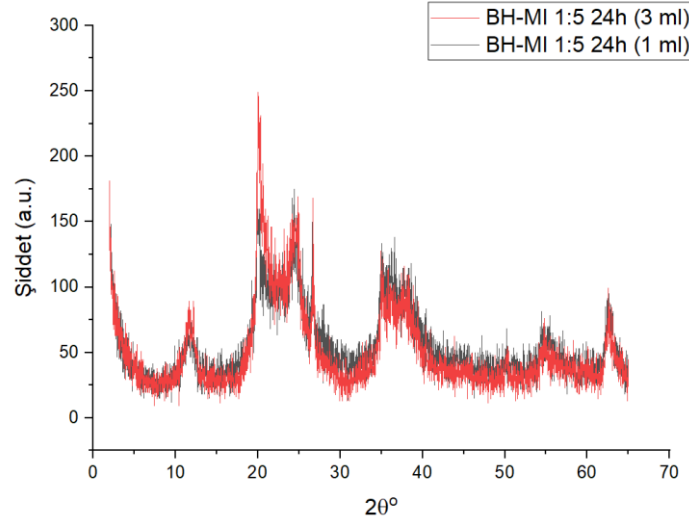
BH-M 1:5 24h, HNTM 1:5 üzerine polimerizasyon sırasında hem AA hem de BP ile karıştırılarak elde edilen polimerik fırçadır. BH-MI 1:5 24h numunesi, BH-M 1:5 24h çalışmasının tekrarıdır. Tek farkı BH-M 1:5 24h çalışmasında BP başlatıcısı kil üzerine immobilize edilmeden, direkt foto-polimerizasyon aşamasında eklenmişken; BH-MI 1:5 24h numunesinde polimerizasyon öncesi BP, HNTM 1:5 kili üzerine immobilize edilmiştir. Şekil 5.88’de immobilizasyon durumlarına bağlı olarak gerçekleştirilen polimerik fırçaların XRD analizi görülmektedir. Analiz sonucunda BH-M 1:5 24h polimerik fırçasının d001 kırınımı 11.79 2 Θ açısı BH-MI 1:5 24h polimerik fırçasının d001 kırınımı 11,68 2 Θ açısına azalmıştır. d020 kırınımı 19.9 2 Θ açısı 20.03 2 Θ açısına yükselmiştir. Bazal aralıkları sırasıyla d001 kırınımı 7.50 Å’tan 7.57 Å’a yükselmiş ve d020 kırınımı 4.45 Å’dan 4.42 Å’a düşmüştür.



Şekil 5.88 BH-M 1:5 24h ve BH-MI 1:5 24h XRD difraktogramı

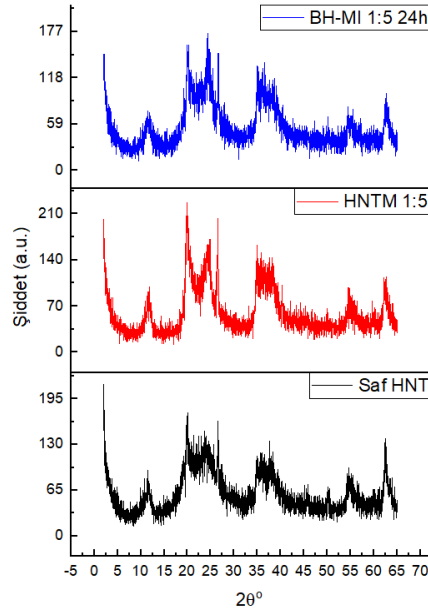
Şekil 5.89’da farklı monomer miktarlarına sahip aynı koşullar altında foto-polimerizasyona tabii tutulan BH-MI 1:5 24h (3 ml) ve BH-MI 1:5 24h (1 ml) HNT 1:5 üzerine gerçekleştirilen AA 24 saatlik foto-polimerizasyonu sonucunda oluşan polimerik fırçaların XRD analizi görülmektedir. Analiz sonucunda monomer miktarına bağlı olarak sadece BH-MI 1:5 24h (3 ml) polimerik fırçasının d001 kırınımı 11.68 2 Θ açısı BH-MI 1:5 24h (1 ml) polimerik fırçasının d001 kırınımı 11,56 2 Θ açısına azalmıştır. d020 kırınımı 20.03 2 Θ açıları 20.21 2 Θ açısına

yükselmiştir. Bazal aralıkları sırasıyla d001 kırınımı 7.57 Å'tan 7.64 Å'a yükselmiş ve d020 kırınımı 4.42 Å'den 4.39 Å'a düşmüştür.

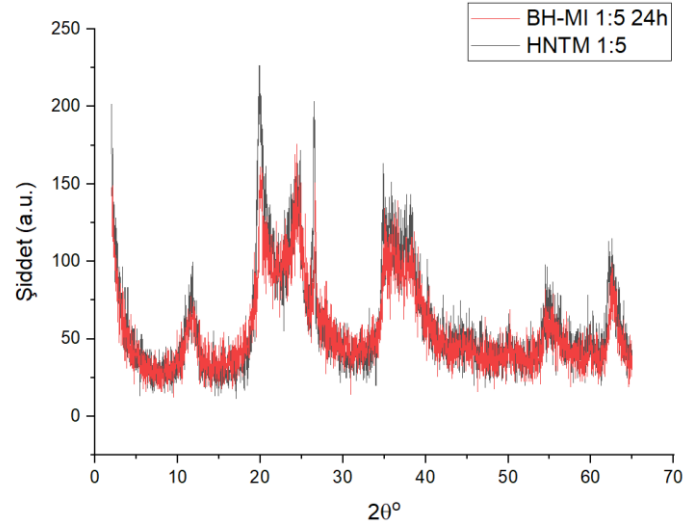


Şekil 5.89 BH-MI 1:5 24h (3 ml) ve BH-MI 1:5 24h (1 ml) XRD difaktogramı

Şekil 5.90 ve 5.91’de saf HNT, silanlama ve foto-polimerizasyon sonrası yapının orijinal halini koruduğu ve değişimler göstermediği görülmüştür. Literatürde kaolin yapısının PAA aşılansmış kaolin ile kıyaslandığında XRD analizi sonucunda değişim göstermemesi ile kil yapısının iç kısımlarında farklı kırınımlar yaratmadığı ve polimerin kil yüzeyinde aşılandığı bildirilmiştir (Li vd., 2016; Q. Zhou vd., 2018).

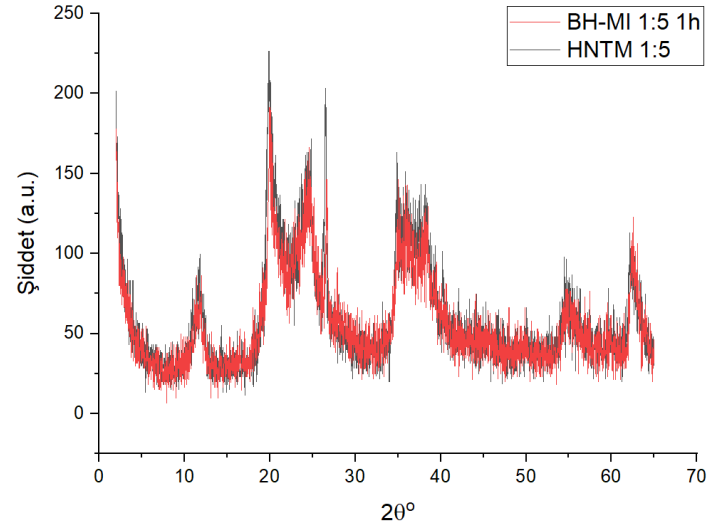


Şekil 5.90 Saf HNT, HNTM 1:5 ve BH-MI 1:5 24h XRD difaktogramı



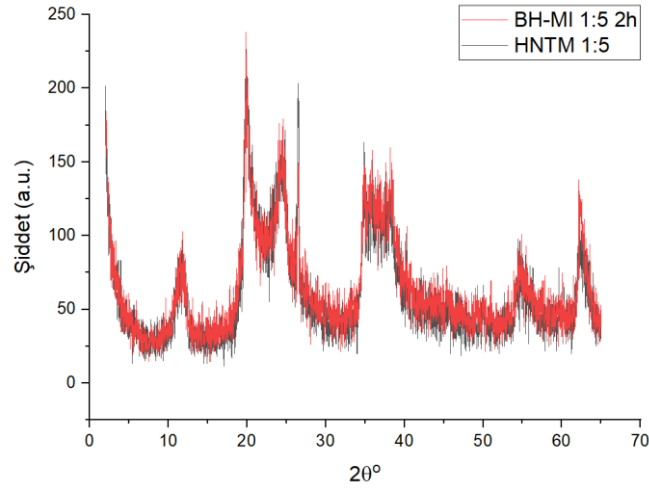
Şekil 5.91 HNTM 1:5 ve BH-MI 1:5 24h XRD difaktogramı

HNTM 1:5 üzerine gerçekleştirilen AA foto-polimerizasyonunda 1 saat reaksiyon süresi incelenmiştir. Oluşan polimerik fırçaların şekil 5.92’de 1 saatlik reaksiyonun XRD analizi sonucu görülmektedir. MAPTES modifikasyonu sonrası foto-polimerizasyon ile BH-MI 1:5 1h d020 kırınımı $19.92^\circ 2\theta$ açısı $4.45 \text{ \AA}$ bazal aralık göstermiştir.



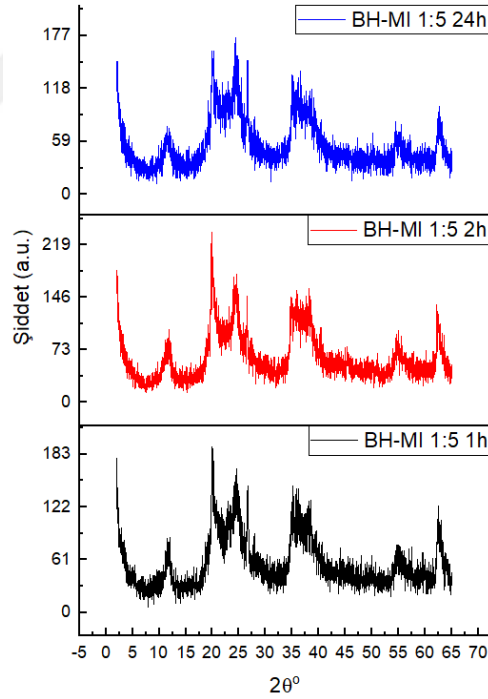
Şekil 5.92 HNTM 1:5 ve BH-MI 1:5 1h XRD difaktogramı

HNTM 1:5 üzerine gerçekleştirilen 2 saatlik reaksiyon sonucu elde edilen polimerik fırçaların XRD analizi şekil 5.93’te görülmektedir. Foto-polimerizasyon ile BH-MI 1:5 2h d020 kırınımı $19.90^\circ 2\theta$ açısı $4.45 \text{ \AA}$ bazal aralık ile BH-MI 1:5 1h polimerik fırçasına benzer sonuç göstermiştir.

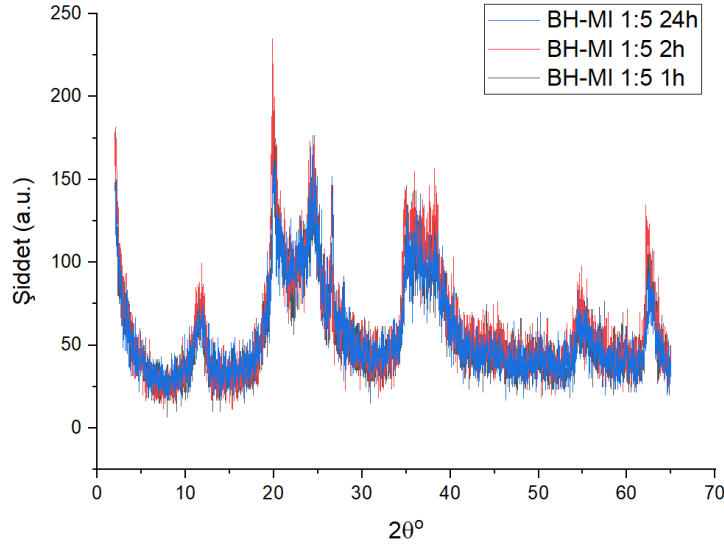


Şekil 5.93 HNTM 1:5 ve BH-MI 1:5 2h XRD difaktogramı

Yukarı da bahsedildiği gibi, literatürde PAA aşılama çalışmalarının XRD analizi sonucunda değişim göstermedikleri (şekil 5.94 ve 5.95) ve kil yapısının iç kısımlarında farklı kırınımlar yaratmayarak polimerin kil yüzeyinde aşılandığı bildirilmiştir (Q. Zhou vd., 2018).

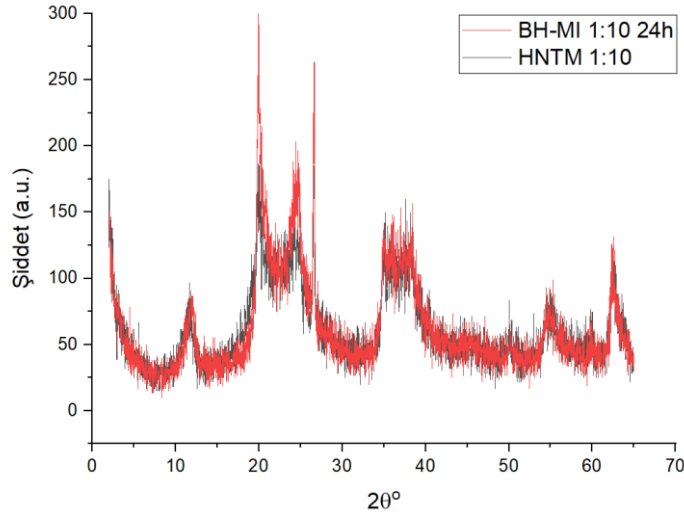


Şekil 5.94 BH-MI 1:5 1h, BH-MI 1:5 2h ve BH-MI 1:5 24h XRD difaktogramı



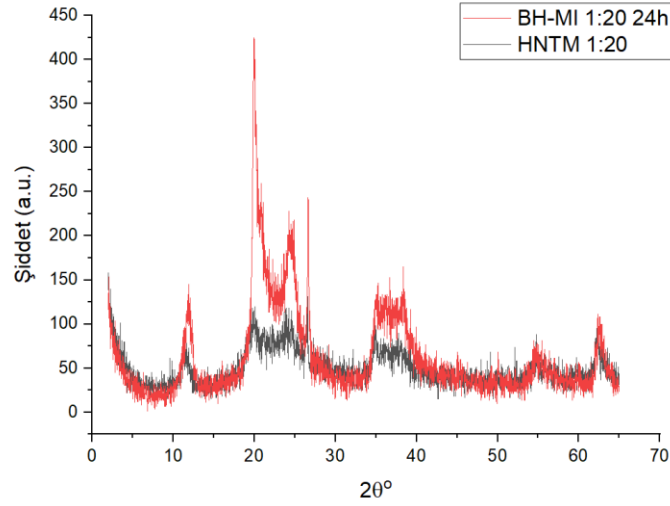
Şekil 5.95 BH-MI 1:5 1h, BH-MI 1:5 2h ve BH-MI 1:5 24h XRD difaktogramı

HNTM 1:10 üzerine gerçekleştirilen AA 24 saatlik foto-polimerizasyonu sonucunda oluşan polimerik fırçaların XRD analizi sonucu şekil 5.96’da görülmektedir. d_{020} kırınımında 19.92° 2θ açısı $4.45 \text{ \AA}$ bazal aralık değeri göstermiştir. d_{020} kırınımının piki foto-polimerizasyon sonucunda artış göstermiştir.



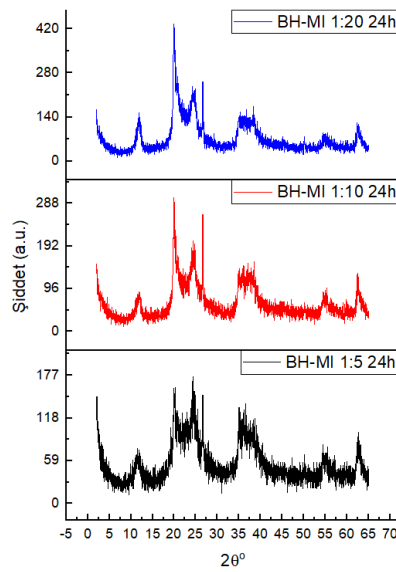
Şekil 5.96 HNTM 1:10 ve BH-MI 1:10 24h XRD difaktogramı

BH-MI 1:20 24h foto-polimerizasyonu sonucunda oluşan polimerik fırçaların XRD analizi sonucu şekil 5.97’de görülmektedir. Diğer polimerik fırçalara kıyasla derinleşen pikler görülmektedir. d_{020} kırınımında 19.87° 2θ açısı $4.46 \text{ \AA}$ bazal aralık değeri göstermiştir.

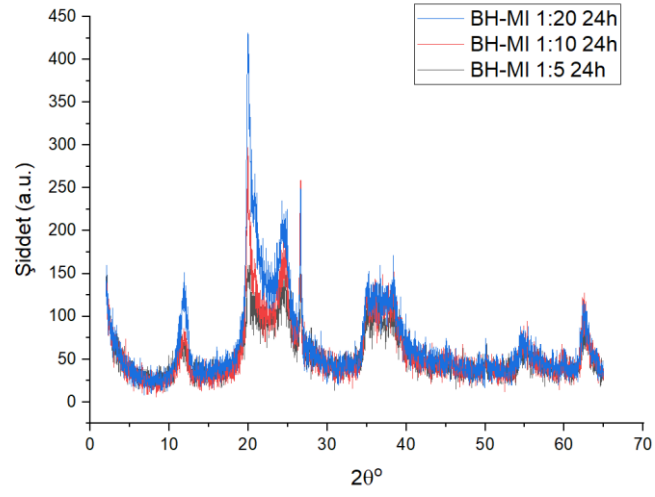


Şekil 5.97 HNTM 1:20 ve BH-MI 1:20 24h XRD difaktogramı

Yukarı da bahsedildiği gibi, literatürde PAA aşılama sonrası killerin XRD açıları herhangi bir kayma veya değişim göstermezler ve özellikle yüzeye aşılama polimerin kil yapısının iç kısımlarında herhangi bir kırınım yaratmaz. Tezde 1:5, 1:10 ve 1:20 MAPTES oranına sahip kaolin killerin üzerine 24 saatlik fotopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.98 ve 5.99'da görülebileceği gibi açılarının pik değerlerinde bir değişim gözlemlenmemiştir. Fakat piklerin derinliklerinde değişimler söz konusudur. Bu değişim FT-IR ve TGA analizlerinde görüldüğü gibi MAPTES oranına bağlı olarak anlamlı artışlar söz konusudur. Burada ki artış MAPTES oranı arttıkça HNT yüzeyinde oluşan lineer polimerik fırçaların daha fazla oluştuğu ve kristal özelliği arttırdığı yönündedir.



Şekil 5.98 BH-MI 1:5 24h, BH-MI 1:10 24h ve BH-MI 1:20 24h XRD difaktogramı



Şekil 5.99 BH-MI 1:5 24h, BH-MI 1:10 24h ve BH-MI 1:20 24h XRD difaktogramı

Bu tez çalışmasında 2 farklı yapıda olan kil yüzeyinde uygulanan modifikasyon ve polimerizasyonlar sonucunda çeşitli uzunluklarda ve miktarlarda polimerik fırça yapıları elde edilmiş ve optimizasyonları incelenmiştir. Yapılan çalışmaların sonuçları aşağıda verilmiştir:

Kaolinin zorlu yüzey modifikasyonları ve yüksek aktiviteye sahip katmanlar arası boşlukları sebebiyle üre ve DMSO ile interkalasyonu gerçekleştirilmiştir. DMSO ile daha yüksek ve optimum değerler elde edilmiştir. İnterkalasyonun XRD sonuçları karşılaştırıldığında DMSO'nun katmanlar arasına girmesiyle 1.5 kat daha fazla bazal aralık göstermiştir. TGA sonuçları incelendiğinde; kaolinin interkalasyon kütle kaybı %19.39 olarak bulunmuştur. Kaolinin katmanlar arasının doldurulması yüzeysel modifikasyon ve polimerizasyonlarını da desteklemiştir.

Kaolin yüzeylerinin hidro-termal reaktör, ultrasonik su banyosu, ultrasonik homojenizatör ve geri soğutmalı sistem ile farklı koşullar altında silanlaması incelenmiştir. Bu sistemler ile gerçekleştirilen çalışmalar killerin yoğunluğa bağlı olarak çökmelerinden dolayı ve zor koşullar yaratılmasına rağmen killer için en optimum sonuç ve koşulları geri soğutmalı sistemde homojen, ayarlanabilir ve inert ortamlar yaratılarak sağlanmıştır.

DMSO ile interkale edilmiş kaolinin yüzeylerinin 1:5, 1:10 ve 1:20 oranlarında MAPTES silanlaması sonrası TGA sonuçlarına göre sırasıyla %19.02; %15.33, %20.06'lık kütle kayıpları vermişlerdir. 1:10 MAPTES kullanıldığında modifiye kaolinin 1:5 orana sahip kil ile düşük sonuçlar gösterdiği görülmüştür. 1:20 MAPTES oranına sahip modifiye kaolinde daha yüksek oranda silanlamanın gerçekleştiği görülmüştür.

Halosit nano tüpler boyutları sebebiyle interkalasyona uğramadan direkt silan ajanı ile muamele edilmiştir. HNT kilinin oda koşullarında gerçekleştirilen MAPTES ile silanlanması sonucunda TGA analizleri ile kaoline benzer sonuçlar görülmüştür. TGA analizi sonucunda 1:5, 1:10 ve 1:20 silanlama oranlarına göre sırasıyla %18.2, %19.83 ve %21.45 kütle kaybına sahip modifikasyonları gerçekleştirilmiştir.

1:5, 1:10 ve 1:20 MAPTES oranlarına sahip kaolin killeri tamamen aynı koşullar altında AA monomeri ile foto-polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Foto-polimerizasyon sonucunda 1:5, 1:10 ve 1:20 MAPTES oranlarına sahip kaolin killerin sırasıyla TGA kütle kayıpları %21.91, %23.3 ve %32.31'dir. Ortamda bulunan MAPTES oranının artmasıyla yüzeye bağlanan silan ajanı miktarının arttığı görülmüştür. Buna bağlı olarak MAPTES uçlarına bağlanan ve polimerize olan AA monomerlerinde artışa neden olduğu görülmüştür.

Farklı MAPTES oranlarına sahip HNT killeri AA monomeri ile foto-polimerizasyonu sonucunda 1:5, 1:10 ve 1:20 MAPTES oranları sırasıyla %10.56, %26.44 ve %28.84 TGA kütle kayıpları yaşamıştır.

1:5 MAPTES oranı sabit tutularak kaolin kili yüzeyinde 1, 2 ve 24 saat süre ile foto-polimerizasyona tabii tutularak farklı uzunluklarda polimerik fırçalar elde edilmiştir. TGA sonuçları incelendiğinde 1, 2 ve 24 saat süre ile gerçekleştirilen foto-polimerizasyonlarda sırasıyla kütle kayıpları %24.8, %21.9 ve %30.16'dır. 24 saatlik polimerik fırçalar incelendiğinde diğer numunelerden daha fazla FT-IR pik yoğunluğu, kütle kaybı ve daha az kristalinite göstermiştir. Bunun sonucunda, farklı zaman aralıklarının polimerizasyonu direkt etkilediği ve zamanda artışa bağlı olarak daha uzun polimerik fırçalar yarattığı görülmüştür.

Aynı MAPTES oranı sahip HNT kili yüzeyinde 1 ve 24 saatlik farklı sürelerle sahip foto-polimerizasyon TGA sonuçları incelendiğinde 1, 2 ve 24 saat süreler sırasıyla %20.88 ve %25.04 kütle kaybı göstermiştir.

Polimerizasyon çalışmaları sırasında benzofenon foto-başlatıcısı HNT kil yüzeyine immobilizasyonu olmadan gerçekleştirildiğinde %1.92 ile polimerizasyon verimliliği düşük bulunmuştur. Bu yüzden immobilize edilerek reaksiyon tekrarlandığında verimin %8.29'a yükselerek arttığı görülmüştür. Tezin devamındaki bütün polimerik fırçaları immobilize edilerek gerçekleştirilmiştir.

3 ml ile gerçekleştirilen polimerizasyonun monomer miktarının sebebiyle polimerizasyon sırasında kendi kendine polimerleştiği ve çapraz bağlı numuneler yarattığı görülmüştür. Monomer miktarı 1 ml'ye düşürüldüğünde homojen ve hafif viskoz bir karışım ortaya çıkmıştır. 3 ml ile gerçekleştirilen polimerizasyonun HNT yüzeyinde TGA verimi %5.5 kütle kaybı ile sonuçlanırken; 1 ml ile gerçekleştirilende %10.56 kütle kaybı ile sonuçlanmıştır.

Kil yüzeyinde başarılı bir şekilde modifikasyon ve polimerizasyonun gerçekleştiği görülmüştür. Çeşitli endüstriyel ve biyomedikal alanda kullanılan polimerik fırçalara sahip kiler çeşitli optimizasyonlar yapılmıştır. Sonuç olarak, bu tez fırçaların optimizasyonlarının geliştirilmesi ve kullanım alanlarının çoğaltılması için literatüre örnek bir çalışma sunmaktadır. Bu tez çalışmasında elde edilen polimerik fırçaların hemostatik ajan olarak kullanımı önerilebilir.



- Abdullayev, E., & Lvov, Y. (2011). Halloysite Clay Nanotubes for Controlled Release of Protective Agents. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(11), 10007-10026. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.5724>
- Abraham, S., So, A., & Unsworth, L. D. (2011). Poly(carboxybetaine methacrylamide)-Modified Nanoparticles: A Model System for Studying the Effect of Chain Chemistry on Film Properties, Adsorbed Protein Conformation, and Clot Formation Kinetics. *Biomacromolecules*, 12(10), 3567-3580. <https://doi.org/10.1021/bm200778u>
- Abzaeva, K. A., Voronkov, M. G., Zhilitskaya, L. V., Burovik, D. A., Makarov, V. A., & Belozerskaya, G. G. (2009). Pharmacological activity of ziacryl, a zinc salt of polyacrylic acid. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 43(12), 661-664. <https://doi.org/10.1007/s11094-010-0376-y>
- Ahlfeld, T., Cidonio, G., Kilian, D., Duin, S., Akkineni, A. R., Dawson, J. I., Yang, S., Lode, A., Oreffo, R. O. C., & Gelinsky, M. (2017). Development of a clay based bioink for 3D cell printing for skeletal application. *Biofabrication*, 9(3), 034103. <https://doi.org/10.1088/1758-5090/aa7e96>
- Ahmad, N. N. R., Mukhtar, H., Mohshim, D. F., Nasir, R., & Man, Z. (2016). Surface modification in inorganic filler of mixed matrix membrane for enhancing the gas separation performance. *Reviews in Chemical Engineering*, 32(2). <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0031>
- Albach, B., Munaro, M., Santos, P. H., Zawadzki, S. F., Schreiner, W. H., Rampon, D. S., & Barbosa, R. V. (2018). Thermal, mechanical, and water vapor barrier behavior of polypropylene composite containing modified kaolinite: ARTICLE. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(5), 45785. <https://doi.org/10.1002/app.45785>
- Albach, B., Vianna dos Santos, P. H., da Silveira Rampon, D., & Barbosa, R. V. (2019). An evaluation of modified Kaolinite surface on the crystalline and

mechanical behavior of polypropylene. *Polymer Testing*, 75, 237-245.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.12.012>

Arkaban, H., Barani, M., Akbarizadeh, M. R., Pal Singh Chauhan, N., Jadoun, S., Dehghani Soltani, M., & Zarrintaj, P. (2022). Polyacrylic Acid Nanoplatfoms: Antimicrobial, Tissue Engineering, and Cancer Theranostic Applications. *Polymers*, 14(6), 1259. <https://doi.org/10.3390/polym14061259>

Avila, L. R., De Faria, E. H., Ciuffi, K. J., Nassar, E. J., Calefi, P. S., Vicente, M. A., & Trujillano, R. (2010). New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341(1), 186-193. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.08.041>

Awad, M. E., López-Galindo, A., Setti, M., El-Rahmany, M. M., & Iborra, C. V. (2017). Kaolinite in pharmaceutics and biomedicine. *International Journal of Pharmaceutics*, 533(1), 34-48. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.09.056>

Aydemir, E. H. (2012). Yerel Tedavi (Bölüm I): Temel İlkeler ve Emilim. *Turkderm*, 46(3), 117-120. <https://doi.org/10.4274/Turkderm.000159>

Aydogan, C., Yilmaz, G., Shegiwal, A., Haddleton, D. M., & Yagci, Y. (2022). Photoinduced Controlled/Living Polymerizations. *Angewandte Chemie*, 134(23), e202117377. <https://doi.org/10.1002/ange.202117377>

Batibay, G., Gunkara, O., Ocal, N., & Arsu, N. (2018). *Tiyol-Norbornen Hidrojellerin Fotokimyasal Sentezi*.

Bedirhanoğlu Aşkın, R. (2006). *ORGANO-BENTONİT BİLEŞİKLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE p-KLORO-FENOL'UN ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI* [YÜKSEK LİSANS TEZİ, DİCLE ÜNİVERSİTESİ]. <https://acikerisim.dicle.edu.tr/xmlui/bitstream/handle/11468/3370/Organo-bentonit%20bile%C5%9Fiklerinin%20haz%C4%B1rlanmas%C4%B1%2C%20karakterizasyonu%20ve%20p-kloro-fenol%E2%80%99un%20%C3%A7%C3%B6zeltiden%20adsorpsiyonunda%20kullan%C4%B1lmas%C4%B1.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

- Behrens, A. M., Sikorski, M. J., & Kofinas, P. (2014). Hemostatic strategies for traumatic and surgical bleeding: Hemostatic Strategies for Traumatic and Surgical Bleeding. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 102(11), 4182-4194. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35052>
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). Chapter 1 - General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. İçinde F. Bergaya & G. Lagaly (Ed.), *Developments in Clay Science* (C. 5, ss. 1-19). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8>
- Bhagwat, S. S., Li, Y., Cortés-Peña, Y. R., Brace, E. C., Martin, T. A., Zhao, H., & Guest, J. S. (2021). Sustainable Production of Acrylic Acid via 3-Hydroxypropionic Acid from Lignocellulosic Biomass. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(49), 16659-16669. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c05441>
- Bhat, R. R., Tomlinson, M. R., Wu, T., & Genzer, J. (2006). Surface-Grafted Polymer Gradients: Formation, Characterization, and Applications. İçinde R. Jordan (Ed.), *Surface-Initiated Polymerization II* (C. 198, ss. 51-124). Springer-Verlag. https://doi.org/10.1007/12_060
- Bitar, R., Cools, P., De Geyter, N., & Morent, R. (2018). Acrylic acid plasma polymerization for biomedical use. *Applied Surface Science*, 448, 168-185. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.129>
- Boyer, C., Bulmus, V., Davis, T. P., Ladmiral, V., Liu, J., & Perrier, S. (2009). Bioapplications of RAFT Polymerization. *Chemical Reviews*, 109(11), 5402-5436. <https://doi.org/10.1021/cr9001403>
- Brigatti, M. F., Galán, E., & Theng, B. K. G. (2013). Structure and Mineralogy of Clay Minerals. İçinde *Developments in Clay Science* (C. 5, ss. 21-81). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>
- Buchholz, F. L. (2015). Polyacrylamides and Poly(Acrylic Acids). İçinde Wiley-VCH (Ed.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (1. bs). Wiley. https://doi.org/10.1002/14356007.a21_143

- Cabane, E., Zhang, X., Langowska, K., Palivan, C. G., & Meier, W. (2012). Stimuli-Responsive Polymers and Their Applications in Nanomedicine. *Biointerphases*, 7(1), 9. <https://doi.org/10.1007/s13758-011-0009-3>
- Cağlar, B., Afsin, B., Eren, E., Tabak, A., Cirak, C., & Cubuk, O. (2010). The spectral, structural and thermal characterizations of dimethyl sulphoxide, pyridine, ethanolamine and N-methyl formamide intercalated kaolinites. *Zeitschrift Für Naturforschung A*, 65(11), 1009-1019. <https://doi.org/10.1515/zna-2010-1111>
- Cao, Z., Wang, Q., & Cheng, H. (2021). Recent advances in kaolinite-based material for photocatalysts. *Chinese Chemical Letters*, 32(9), 2617-2628. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.01.009>
- Castrillo, P. D., Olmos, D., & González-Benito, J. (2015). Kinetic study of the intercalation process of dimethylsulfoxide in kaolinite. *International Journal of Mineral Processing*, 144, 70-74. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.10.001>
- Chávez-Delgado, M. E., Kishi-Sutto, C. V., Albores De la-Riva, X. N., Rosales-Cortes, M., & Gamboa-Sánchez, P. (2014). Topic usage of kaolin-impregnated gauze as a hemostatic in tonsillectomy. *Journal of Surgical Research*, 192(2), 678-685. <https://doi.org/10.1016/j.jss.2014.05.040>
- Chen, L., Dai, X., Feng, W., & Chen, Y. (2022). Biomedical Applications of MXenes: From Nanomedicine to Biomaterials. *Accounts of Materials Research*, 3(8), 785-798. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.2c00025>
- Cheng, H., Liu, Q., Yang, J., Ma, S., & Frost, R. L. (2012). The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. *Thermochimica Acta*, 545, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.005>
- Chu, H. S., Ahn, J.-H., Yun, J., Choi, I. S., Nam, T.-W., & Cho, K. M. (2015). Direct fermentation route for the production of acrylic acid. *Metabolic Engineering*, 32, 23-29. <https://doi.org/10.1016/j.ymben.2015.08.005>
- Dalgıç, A., & Kavak, O. (2004). Kil Mineralleri ve Sağlık. *Dicle Tıp Dergisi*, 31(2), 73-78.

- Damasceno Junior, E., Barbosa, R. D. M., Da Silva, R. D. C. D., Costa, F. D. S., Da Silva, D. R., Viseras, C., Perioli, L., & Fernandes, N. S. (2023). Montmorillonite–Rifampicin Nanohybrid for pH-Responsive Release of the Tuberculostatic. *Pharmaceutics*, 15(2), 512. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15020512>
- Daniel, L. M., Frost, R. L., & Zhu, H. Y. (2008). Edge-modification of laponite with dimethyl-octylmethoxysilane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 321(2), 302-309. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.01.032>
- Danyliuk, N., Tomaszewska, J., & Tatarchuk, T. (2020). Halloysite nanotubes and halloysite-based composites for environmental and biomedical applications. *Journal of Molecular Liquids*, 309, 113077. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113077>
- Demiral, A. (2013). *Killerin Elektrokinetik Özellikleri Ve Flokülasyonu* [YÜKSEK LİSANS TEZİ, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi]. <http://openaccess.ogu.edu.tr:8080/xmlui/bitstream/handle/11684/938/10008643.pdf?sequence=1>
- Demirci, S. (2011). *Tersinir katılma-ayrılma zincir transfer polimerizasyonu ile silikon disk yüzeyine kovalent bağlı poli[(ar-vinilbenzil)trimetilamonyum klorür] fırça sentezi ve dna immobilizasyonunda kullanımı* [doctoralThesis, Gazi Üniversitesi]. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=etSBuTVwGzYvyAu27Ei8nQ&no=AcUHfTbCH9rJhyrq1qY1lw>
- Di Lena, F. (2014). Hemostatic polymers: The concept, state of the art and perspectives. *J. Mater. Chem. B*, 2(23), 3567-3577. <https://doi.org/10.1039/C3TB21739F>
- Domčeková, S., Ondrušová, D., Mičicová, Z., Pajtašová, M., Moravčík, R., & Buňová, L. (2016). Effect of Modified Alternative Filler on the Properties of Rubber Compounds. *Procedia Engineering*, 136, 245-250. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.01.205>

- Domka, L., Foltynowicz, Z., Jurga, S., & Kozak, M. (2003). Influence of Silane Modification of Kaolins on Physico-Mechanical and Structural Properties of Filled PVC Composites. *Polymers and Polymer Composites*, 11(5), 397-406. <https://doi.org/10.1177/096739110301100505>
- Domka, L., Malicka, A., & Stachowiak, N. (2008). The effect of kaolin modification of silane coupling agents on the properties of the polyethylene composites. *Polish Journal of Chemical Technology*, Vol. 10(nr 2), 5-10.
- Domka, L., Stachowiak, N., & Malicka, A. (2007). Production and structural investigation of polyethylene composites with modified kaolin. *Synchrotron Radiation in Natural Science*, 72.
- Du, J., & Chen, Y. (2004). Atom-Transfer Radical Polymerization of a Reactive Monomer: 3-(Trimethoxysilyl)propyl Methacrylate. *Macromolecules*, 37(17), 6322-6328. <https://doi.org/10.1021/ma0359382>
- El Mouzahim, M., Eddarai, E. M., Eladaoui, S., Guenbour, A., Bellaouchou, A., Zarrouk, A., & Boussen, R. (2023). Food packaging composite film based on chitosan, natural kaolinite clay, and Ficus. Carica leaves extract for fresh-cut apple slices preservation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 233, 123430. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123430>
- Elhadj, M.-S. Y., & Perrin, F. X. (2021). Influencing parameters of mechanochemical intercalation of kaolinite with urea. *Applied Clay Science*, 213, 106250. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106250>
- Feng, Y., Luo, X., Wu, F., Liu, H., Liang, E., He, R.-R., & Liu, M. (2022). Systematic studies on blood coagulation mechanisms of halloysite nanotubes-coated PET dressing as superior topical hemostatic agent. *Chemical Engineering Journal*, 428, 132049. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132049>
- Fernández-Menéndez, T., García-López, D., Argüelles, A., Fernández, A., & Viña, J. (2022). Sepiolite organic modifiers effect on pet/sepiolite nanocomposites degradation. *Polymer Testing*, 115, 107725. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107725>

- Ferreira, B. F., Ciuffi, K. J., Nassar, E. J., Vicente, M. A., Trujillano, R., Rives, V., & De Faria, E. H. (2017). Kaolinite-polymer compounds by grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate and 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate. *Applied Clay Science*, 146, 526-534. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.009>
- Forbes, G. L., Merkulova, A., Pinheiro, A., Lee, J., Zeng, P., Abdalian, S., Walker, A. Y., Wnek, G. E., & Schmaier, A. H. (2020). Poly (acrylic acid) (PAA) is a contact system activator with properties to stop hemorrhage. *Thrombosis Research*, 193, 142-145. <https://doi.org/10.1016/j.thromres.2020.06.011>
- Gan, C., Hu, H., Meng, Z., Zhu, X., Gu, R., Wu, Z., Wang, H., Wang, D., Gan, H., Wang, J., & Dou, G. (2019). Characterization and Hemostatic Potential of Two Kaolins from Southern China. *Molecules*, 24(17), 3160. <https://doi.org/10.3390/molecules24173160>
- Ghodke, S., Bhanvase, B., Sonawane, S., Mishra, S., & Joshi, K. (2016). Nanoencapsulation and nanocontainer based delivery systems for drugs, flavors, and aromas. İçinde *Encapsulations* (ss. 673-715). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804307-3.00016-8>
- Gonzaga, V. D. A. M., Chrisostomo, B. A., Poli, A. L., & Schmitt, C. C. (2018). Preparation, Characterization and Photostability of Nanocomposite Films Based on Poly(acrylic acid) and Montmorillonite. *Materials Research*, 21(4). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-1024>
- Hansen, A., McMillan, L., Morrison, A., Petrik, J., & Bradley, M. (2011). Polymers for the rapid and effective activation and aggregation of platelets. *Biomaterials*, 32(29), 7034-7041. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.06.001>
- Hashemifard, S. A., Ismail, A. F., & Matsuura, T. (2011). Mixed matrix membrane incorporated with large pore size halloysite nanotubes (HNT) as filler for gas separation: Experimental. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359(2), 359-370. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.03.077>

- He, H., Tao, Q., Zhu, J., Yuan, P., Shen, W., & Yang, S. (2013). Silylation of clay mineral surfaces. *Applied Clay Science*, 71, 15-20. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.028>
- Herrera, N. N., Letoffe, J.-M., Reymond, J.-P., & Bourgeat-Lami, E. (2005). Silylation of laponite clay particles with monofunctional and trifunctional vinyl alkoxysilanes. *Journal of Materials Chemistry*, 15(8), 863. <https://doi.org/10.1039/b415618h>
- Hocine, S., Ghemati, D., & Aliouche, D. (2023). Synthesis, characterization and swelling behavior of pH-sensitive polyvinylalcohol grafted poly(acrylic acid-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) hydrogels for protein delivery. *Polymer Bulletin*. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04664-7>
- Holešová, S., Valášková, M., Hlaváč, D., Madejová, J., Samlíková, M., Tokarský, J., & Pazdziora, E. (2014). Antibacterial kaolinite/urea/chlorhexidine nanocomposites: Experiment and molecular modelling. *Applied Surface Science*, 305, 783-791. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.008>
- Hung, C.-S., Hsieh, K.-T., Cheng, C.-H., & Lin, J.-C. (2020). Studies of polypropylene surface modified with novel beta-thiopropionate-based zwitterionic polymeric brush: Synthesis, surface characterization, and significantly reduced fouling characteristics evaluation. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 31(3), 310-323. <https://doi.org/10.1080/09205063.2019.1692632>
- İnam, Ş. (2021). *TEMEL KİMYASALLAR SEKTÖR RAPORU Ocak—Kasım 2021*. İstanbul Kimyevi Maddeler ve Mamulleri İhracatçıları Birliği. <https://www.ikmib.org.tr/files/images/SEKT%C3%96R%20RAPORLARI/Te%20mel%20Kimyasallar%20Raporu%20Kas%C4%B1m%202021.pdf>
- Jia, S., & Fan, M. (2019). Silanization of heat-treated halloysite nanotubes using γ -aminopropyltriethoxysilane. *Applied Clay Science*, 180, 105204. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105204>

- Johansson, U., Holmgren, A., Forsling, W., & Frost, R. L. (1999). Adsorption of silane coupling agents onto kaolinite surfaces. *Clay Minerals*, 34(2), 239-246. <https://doi.org/10.1180/000985599546208>
- Joshi, A., Abdullayev, E., Vasiliev, A., Volkova, O., & Lvov, Y. (2013). *Halloysite clay nanotubes for anticorrosion metal coatings*.
- Kalpakkı, Y., Topal, A., & Balkan, A. (2022). *KİLLER, MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ VE ASİT AKTİVASYONU – iksad yayınevi. İKSAD*. <https://iksadyayinevi.com/home/killer-modifikasyon-yontemleri-ve-asit-aktivasyonu/>
- Khanlari, S., & Dubé, M. A. (2015). Effect of pH on Poly(acrylic acid) Solution Polymerization. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 52(8), 587-592. <https://doi.org/10.1080/10601325.2015.1050628>
- Kobayashi, S., & Müllen, K. (2015). *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*.
- Kotal, M., & Bhowmick, A. K. (2015). Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*, 51, 127-187. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.10.001>
- Kumar, A., & Lingfa, P. (2020). Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD. *Materials Today: Proceedings*, 22, 737-742. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.037>
- Lan, Y., Liu, Y., Li, J., Chen, D., He, G., & Parkin, I. P. (2021). Natural Clay-Based Materials for Energy Storage and Conversion Applications. *Advanced Science*, 8(11), 2004036. <https://doi.org/10.1002/advs.202004036>
- Latour, R. A. (2006). Thermodynamic perspectives on the molecular mechanisms providing protein adsorption resistance that include protein-surface interactions. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 78A(4), 843-854. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.30818>

- Lázaro, B. B. (2015). Halloysite and kaolinite: Two clay minerals with geological and technological importance. *Revista de La Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza*, 70 (), 7-38.
- Letaief, S., Elbokl, T. A., & Detellier, C. (2006). Reactivity of ionic liquids with kaolinite: Melt intersalation of ethyl pyridinium chloride in an urea-kaolinite pre-intercalate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302(1), 254-258. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.06.008>
- Li, X.-J., Yan, C.-J., Luo, W.-J., Gao, Q., Zhou, Q., Liu, C., & Zhou, S. (2016). Exceptional cerium(III) adsorption performance of poly(acrylic acid) brushes-decorated attapulgite with abundant and highly accessible binding sites. *Chemical Engineering Journal*, 284, 333-342. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.003>
- Liu, C., Luo, Y. F., Jia, Z. X., Zhong, B. C., Li, S. Q., Guo, B. C., & Jia, D. M. (2011). Enhancement of mechanical properties of poly(vinyl chloride) with polymethyl methacrylate-grafted halloysite nanotube. *Express Polymer Letters*, 5(7), 591-603. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.58>
- Lopes, I. M. F., Abersfelder, K., Oliveira, P. W., Mousavi, S. H., & Junqueira, R. M. R. (2018). Flower-like silicon dioxide/polymer composite particles synthesized by dispersion polymerization route. *Journal of Materials Science*, 53(16), 11367-11377. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2378-1>
- M. Hussein, S., H. Shihab, O., & S. Ibrahim, S. (2014). Interaction between Kaolin and DMSO: FTIR, XRD , thermodynamic and Nano studies. *Journal of University of Anbar for Pure Science*, 8(1), 32-40. <https://doi.org/10.37652/juaps.2014.121534>
- Ma, J., Fan, B., Liang, B., & Xu, J. (2010). Synthesis and characterization of Poly(N-isopropylacrylamide)/Poly(acrylic acid) semi-IPN nanocomposite microgels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341(1), 88-93. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.024>

- Ma, S., Shi, L., Feng, X., Yu, W., & Lu, B. (2008). Graft modification of ZnO nanoparticles with silane coupling agent KH570 in mixed solvent. *Journal of Shanghai University (English Edition)*, 12(3), 278-282. <https://doi.org/10.1007/s11741-008-0316-1>
- Ma, S., Zhang, X., Yu, B., & Zhou, F. (2019). Brushing up functional materials. *NPG Asia Materials*, 11(1), 24. <https://doi.org/10.1038/s41427-019-0121-2>
- Makó, É., Kovács, A., Katona, R., & Kristóf, T. (2016). Characterization of kaolinite-cetyltrimethylammonium chloride intercalation complex synthesized through eco-friendly kaolinite-urea pre-intercalation complex. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 508, 265-273. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.035>
- Makó, É., Kristóf, J., Horváth, E., & Vágvölgyi, V. (2009). Kaolinite–urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspension techniques—A comparative study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 330(2), 367-373. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.054>
- Makó, É., Kristóf, J., Horváth, E., & Vágvölgyi, V. (2013). Mechanochemical intercalation of low reactivity kaolinite. *Applied Clay Science*, 83-84, 24-31. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.002>
- Malayoglu, U., & Akar, A. (1995). *Killerin sınıflandırmasında ve kullanım alanlarının saptanmasında aranan kriterlerin irdelenmesi*. 125-133.
- Maleki, S., & Karimi-Jashni, A. (2017). Effect of ball milling process on the structure of local clay and its adsorption performance for Ni(II) removal. *Applied Clay Science*, 137, 213-224. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.008>
- Mao, Y., Lanzon, A. L., Zheng, B., Xu, Z., Jiang, J., Harbottle, D., Yu, K., Chen, M., Sheng, Y., & Zhang, H. (2023). Nanofluids of Amphiphilic Kaolinite-Based Janus Nanosheets for Enhanced Oil Recovery: The Importance of Stable Emulsion. *Polymers*, 15(11), 2515. <https://doi.org/10.3390/polym15112515>

- Massaro, M., Colletti, C., Lazzara, G., & Riela, S. (2018). The Use of Some Clay Minerals as Natural Resources for Drug Carrier Applications. *Journal of Functional Biomaterials*, 9(4), 58. <https://doi.org/10.3390/jfb9040058>
- Matinlinna, J. P., Lung, C. Y. K., & Tsoi, J. K. H. (2018). Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: A review. *Dental Materials*, 34(1), 13-28. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.09.002>
- Mbey, J.-A., Siéwé, J. M., Ngally Sabouang, C. J., Razafitianamaharavo, A., Kong, S., & Thomas, F. (2020). DMSO Intercalation in Selected Kaolinites: Influence of the Crystallinity. *ChemEngineering*, 4(4), 66. <https://doi.org/10.3390/chemengineering4040066>
- Miranda-Trevino, J. C., & Coles, C. A. (2003). Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. *Applied Clay Science*, 23(1-4), 133-139. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00095-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00095-4)
- Morsy, F. A., El-Sherbiny, S., Hassan, M. S., & Mohammed, H. F. (2014). Modification and evaluation of Egyptian kaolinite as pigment for paper coating. *Powder Technology*, 264, 430-438. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.05.040>
- Murugesan, S., & Scheibel, T. (2020). Copolymer/Clay Nanocomposites for Biomedical Applications. *Advanced Functional Materials*, 30(17), 1908101. <https://doi.org/10.1002/adfm.201908101>
- Müftüoğlu, A. E., & Yağci, Y. (2011). Fotopolimerizasyon yöntemiyle çaprazbağlı ve aşırı kopolimerler hazırlanması. *İTÜDERGİSİ/c*, 3(1), Article 1. http://itudergi.itu.edu.tr/index.php/itudergisi_c/article/view/1114
- Negrete, Letoffe, J.-M., Putaux, J.-L., David, L., & Bourgeat-Lami, E. (2004). Aqueous Dispersions of Silane-Functionalized Laponite Clay Platelets. A First Step toward the Elaboration of Water-Based Polymer/Clay Nanocomposites. *Langmuir*, 20(5), 1564-1571. <https://doi.org/10.1021/la0349267>

- Ngnie, G., & Dedzo, G. K. (2020). A template approach for the multifunctionalization of the interlayer space of kaolinite. *Applied Clay Science*, 198, 105858. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105858>
- Nie, Y., Huang, J., Ma, S., Li, Z., Shi, Y., Yang, X., Fang, X., Zeng, J., Bi, P., Qi, J., Wang, S., Xia, Y., Jiao, T., Li, D., & Cao, M. (2020). MXene-hybridized silane films for metal anticorrosion and antibacterial applications. *Applied Surface Science*, 527, 146915. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146915>
- Nihei, T. (2016). Dental applications for silane coupling agents. *Journal of Oral Science*, 58(2), 151-155. <https://doi.org/10.2334/josnusd.16-0035>
- Ning, L., Chen, J., Sun, J., Liu, Y., Yi, D., & Cao, J. (2021). Preparation and Properties of 3D Printing Light-Curable Resin Modified with Hyperbranched Polysiloxane. *ACS Omega*, 6(37), 23683-23690. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01232>
- Nomicisio, C., Ruggeri, M., Bianchi, E., Vigani, B., Valentino, C., Aguzzi, C., Viseras, C., Rossi, S., & Sandri, G. (2023). Natural and Synthetic Clay Minerals in the Pharmaceutical and Biomedical Fields. *Pharmaceutics*, 15(5), 1368. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15051368>
- Nuruzzaman, M., Liu, Y., Rahman, M. M., Dharmarajan, R., Duan, L., Uddin, A. F. M. J., & Naidu, R. (2019). Nanobiopesticides: Composition and preparation methods. İçinde *Nano-Biopesticides Today and Future Perspectives* (ss. 69-131). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815829-6.00004-8>
- Ondrušová, D., Domčeková, S., Pajtášová, M., Dubec, A., Mičicová, Z., & Pecušová, B. (2017). Alternative Filler Based on the Waste from Glass Production and Its Effect on the Rubber Properties. *Procedia Engineering*, 177, 462-469. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.246>
- Oruç, M. A. (2022). *PLASTİK HAMMADDE SEKTÖR RAPORU 2022*. İstanbul Kimyevi Maddeler ve Mamulleri İhracatçıları Birliği. https://www.ikmib.org.tr/files/images/SEKT%C3%96R%20RAPORLARI/Plastik%20Hammadde_2022%20Rapor.pdf

- Ostomel, T. A., Shi, Q., Stoimenov, P. K., & Stucky, G. D. (2007). Metal Oxide Surface Charge Mediated Hemostasis. *Langmuir*, 23(22), 11233-11238. <https://doi.org/10.1021/la701281t>
- Otunola, B. O., & Ololade, O. O. (2020). A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes. *Environmental Technology & Innovation*, 18, 100692. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100692>
- Özkan, K. H., Mutlutürk, E., DemiR Çalışkan, T., & Çaykara, T. (2020). Synthesis of Polymer Brushes by Surface-Initiated Controlled/Living Free Radical Polymerization Techniques. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 48(5), 395-405. <https://doi.org/10.15671/hjbc.813565>
- Pape, P. G. (2011). 29 - Adhesion Promoters: Silane Coupling Agents. İçinde M. Kutz (Ed.), *Applied Plastics Engineering Handbook* (ss. 503-517). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3514-7.10029-7>
- Park, M., Kim, C. Y., Lee, D. H., Choi, C. L., Choi, J., Lee, S.-R., & Choy, J.-H. (2004). Intercalation of magnesium-urea complex into swelling clay. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2-3), 409-412. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.09.011>
- Parlayıcı, Ş., & Altun, T. (2018). KİTOSAN KAPLI KAOLİN BONCUKLARIN SULU ÇÖZELTİLERDEN KROM(VI) UZAKLAŞTIRILMASINDA ADSORBAN OLARAK KULLANIMI. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim Ve Teknoloji Dergisi*, 6(1), Article 1. <https://doi.org/10.15317/Scitech.2018.121>
- Pasbakhsh, P., Ismail, H., Fauzi, M. N. A., & Bakar, A. A. (2010). EPDM/modified halloysite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 48(3), 405-413. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.01.015>
- Peña-Parás, L., Sánchez, J., & Vidaltamayo, R. (2017). *Nanoclays for Biomedical Applications* (s. 19). https://doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1_50-1

- Persano, F., & Leporatti, S. (2022). Nano-Clays for Cancer Therapy: State-of-the Art and Future Perspectives. *Journal of Personalized Medicine*, 12(10), Article 10. <https://doi.org/10.3390/jpm12101736>
- Pi, Z., Liu, Z., Yang, C., Tian, X., Fei, J., & Zheng, J. (2007). Exfoliation of kaolinite by urea-intercalation precursor and microwave irradiation assistance process. *Frontiers of Earth Science in China*, 1(1), 26-29. <https://doi.org/10.1007/s11707-007-0004-7>
- Pino-Ramos, V. H., Ramos-Ballesteros, A., López-Saucedo, F., López-Barrigüete, J. E., Varca, G. H. C., & Bucio, E. (2017). Radiation Grafting for the Functionalization and Development of Smart Polymeric Materials. İçinde M. Venturi & M. D'Angelantonio (Ed.), *Applications of Radiation Chemistry in the Fields of Industry, Biotechnology and Environment* (ss. 67-94). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-54145-7_3
- Pourshahrestani, S., Adib Kadri, N., Zeimaran, E., & R. Towler, M. (2019). Well-ordered mesoporous silica and bioactive glasses: Promise for improved hemostasis. *Biomaterials Science*, 7(1), 31-50. <https://doi.org/10.1039/C8BM01041B>
- Psarra, E., König, U., Ueda, Y., Bellmann, C., Janke, A., Bittrich, E., Eichhorn, K.-J., & Uhlmann, P. (2015). Nanostructured Biointerfaces: Nanoarchitectonics of Thermoresponsive Polymer Brushes Impact Protein Adsorption and Cell Adhesion. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(23), 12516-12529. <https://doi.org/10.1021/am508161q>
- Qu, H., He, S., & Su, H. (2019). Efficient preparation of kaolinite/methanol intercalation composite by using a Soxhlet extractor. *Scientific Reports*, 9(1), 8351. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44806-y>
- Raman, V. S., Rooj, S., Das, A., Stöckelhuber, K. W., Simon, F., Nando, G. B., & Heinrich, G. (2013). Reinforcement of Solution Styrene Butadiene Rubber by Silane Functionalized Halloysite Nanotubes. *Journal of Macromolecular*

Science, *Part A*, *50*(11), 1091-1106.
<https://doi.org/10.1080/10601325.2013.829349>

Reddy, K. R., El-Zein, A., Airey, D. W., Alonso-Marroquin, F., Schubel, P., & Manalo, A. (2020). Self-healing polymers: Synthesis methods and applications. *Nano-Structures & Nano-Objects*, *23*, 100500.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100500>

Rooj, S., Das, A., Thakur, V., Mahaling, R. N., Bhowmick, A. K., & Heinrich, G. (2010). Preparation and properties of natural nanocomposites based on natural rubber and naturally occurring halloysite nanotubes. *Materials & Design*, *31*(4), 2151-2156. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.11.009>

Sachan, A., & Penumadu, D. (2007). Identification of Microfabric of Kaolinite Clay Mineral Using X-ray Diffraction Technique. *Geotechnical and Geological Engineering*, *25*(6), 603-616. <https://doi.org/10.1007/s10706-007-9133-8>

Saleh, M. Y., Prajapati, N., DeCoster, M. A., & Lvov, Y. (2020). Tagged Halloysite Nanotubes as a Carrier for Intercellular Delivery in Brain Microvascular Endothelium. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, *8*.
<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fbioe.2020.00451>

Sambasivan, C. N., Cho, S. D., Zink, K. A., Differding, J. A., & Schreiber, M. A. (2009). A highly porous silica and chitosan-based hemostatic dressing is superior in controlling hemorrhage in a severe groin injury model in swine. *The American Journal of Surgery*, *197*(5), 576-580.
<https://doi.org/10.1016/j.amjsurg.2008.12.011>

Schulze, D. G. (2005). *Clay Minerals*, Purdue University, West Lafayette, IN. USA, Elsevier Ltd.

Seçkin, T., Gültek, A., Önal, Y., Yakinci, E., & Aksoy, İ. (1997). Synthesis, characterization and thermal properties of bentonite-polyacrylate sol-gel materials. *Journal of Materials Chemistry*, *7*(2), 265-269.
<https://doi.org/10.1039/A603883B>

- Seifi, S., Diatta-Dieme, M. T., Blanchart, P., Lecomte-Nana, G. L., Kobor, D., & Petit, S. (2016). Kaolin intercalated by urea. Ceramic applications. *Construction and Building Materials*, 113, 579-585.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.095>
- Selvasudha, N., Dhanalekshmi, U.-M., Krishnaraj, S., Sundar, Y. H., Devi, N. S. D., & Sarathchandiran, I. (2020). Multifunctional clay in pharmaceuticals. İçinde *In Clay Science and Technology*.
[https://books.google.com.tr/books?hl=en&lr=&id=hJUtEAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA99&dq=Selvasudha,+N.,+Dhanalekshmi,+U.+M.,+Krishnaraj,+S.,+Sundar,+Y.+H.,+Devi,+N.+S.+D.,+%26+Sarathchandiran,+I.+\(2020\).+Multifunctional+clay+in+pharmaceuticals.+In+Clay+Science+and+Technology.+London,+UK:+IntechOpen.&ots=OZYSq3HbJK&sig=iB-WEtcirCvT7qYDPbikgieC9h4&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.tr/books?hl=en&lr=&id=hJUtEAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA99&dq=Selvasudha,+N.,+Dhanalekshmi,+U.+M.,+Krishnaraj,+S.,+Sundar,+Y.+H.,+Devi,+N.+S.+D.,+%26+Sarathchandiran,+I.+(2020).+Multifunctional+clay+in+pharmaceuticals.+In+Clay+Science+and+Technology.+London,+UK:+IntechOpen.&ots=OZYSq3HbJK&sig=iB-WEtcirCvT7qYDPbikgieC9h4&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)
- Sena, M. J., Douglas, G., Gerlach, T., Grayson, J. K., Pichakron, K. O., & Zierold, D. (2013). A pilot study of the use of kaolin-impregnated gauze (Combat Gauze) for packing high-grade hepatic injuries in a hypothermic coagulopathic swine model. *Journal of Surgical Research*, 183(2), 704-709.
<https://doi.org/10.1016/j.jss.2013.02.039>
- Seramik-killer. (2022, Nisan 1). T.C. Maden Teknik Arama Genel Müdürlüğü.
<https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/seramik-killer>
- Shi, M., Jiang, L., Yu, C., Dong, X., Yu, Q., Yao, M., He, S., Yue, Z., Yao, F., Zhang, H., Sun, H., & Li, J. (2022). A robust polyacrylic acid/chitosan cryogel for rapid hemostasis. *Science China Technological Sciences*, 65(5), 1029-1042.
<https://doi.org/10.1007/s11431-021-1986-9>
- Shirosaki, Y., Kubo, M., Takashima, S., Tsuru, K., Hayakawa, S., & Osaka, A. (2005). In vitro apatite formation on organic polymers modified with a silane coupling reagent. *Journal of The Royal Society Interface*, 2(4), 335-340.
<https://doi.org/10.1098/rsif.2005.0048>

- Siegnin, R., Dedzo, G. K., & Ngameni, E. (2022). Sulfonation of the interlayer surface of kaolinite. *Applied Clay Science*, 226, 106570. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106570>
- Spasova, M., Manolova, N., Paneva, D., Mincheva, R., Dubois, P., Rashkov, I., Maximova, V., & Danchev, D. (2010). Polylactide Stereocomplex-Based Electrospun Materials Possessing Surface with Antibacterial and Hemostatic Properties. *Biomacromolecules*, 11(1), 151-159. <https://doi.org/10.1021/bm901016y>
- Stavitskaya, A., Batasheva, S., Vinokurov, V., Fakhrullina, G., Sangarov, V., Lvov, Y., & Fakhrullin, R. (2019). Antimicrobial Applications of Clay Nanotube-Based Composites. *Nanomaterials*, 9(5), Article 5. <https://doi.org/10.3390/nano9050708>
- Sun, D., Yamada, Y., Sato, S., & Ueda, W. (2017). Glycerol as a potential renewable raw material for acrylic acid production. *Green Chemistry*, 19(14), 3186-3213. <https://doi.org/10.1039/C7GC00358G>
- Sun, P., Liu, G., Lv, D., Dong, X., Wu, J., & Wang, D. (2015). Effective activation of halloysite nanotubes by piranha solution for amine modification via silane coupling chemistry. *RSC Advances*, 5(65), 52916-52925. <https://doi.org/10.1039/C5RA04444H>
- Şahne, B. S., Arslan, M., & Şar, S. (2013). Geçmişten Günümüze: Sağlık Alanında Kil Minerallerinin Kullanımı. *Mersin Üniversitesi Tıp Fakültesi Lokman Hekim Tıp Tarihi ve Folklorik Tıp Dergisi*, 3(3), Article 3.
- Şen, F., Palancıoğlu, H., & Aldaş, K. (2010). *Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları*. <http://acikerisim.aksaray.edu.tr/xmlui/handle/20.500.12451/6814>
- Şengöz, T. (2006). *Killerin Kullanım Alanları, Killerin Mühendislik Özellikleri ve İmara Esas Jeolojik-Jeoteknik Etüt Çalışmalarında Killerin Önemi* (© Copyright by Türkay Ercan Şengöz).

- Udangawa, R. N., Mikael, P. E., Mancinelli, C., Chapman, C., Willard, C. F., Simmons, T. J., & Linhardt, R. J. (2019). Novel Cellulose–Halloysite Hemostatic Nanocomposite Fibers with a Dramatic Reduction in Human Plasma Coagulation Time. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(17), 15447-15456. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b04615>
- Unsworth, L. D., Sheardown, H., & Brash, J. L. (2005a). Polyethylene oxide surfaces of variable chain density by chemisorption of PEO-thiol on gold: Adsorption of proteins from plasma studied by radiolabelling and immunoblotting. *Biomaterials*, 26(30), 5927-5933. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.03.010>
- Unsworth, L. D., Sheardown, H., & Brash, J. L. (2005b). Protein Resistance of Surfaces Prepared by Sorption of End-Thiolated Poly(ethylene glycol) to Gold: Effect of Surface Chain Density. *Langmuir*, 21(3), 1036-1041. <https://doi.org/10.1021/la047672d>
- Unsworth, L. D., Sheardown, H., & Brash, J. L. (2008). Protein-Resistant Poly(ethylene oxide)-Grafted Surfaces: Chain Density-Dependent Multiple Mechanisms of Action. *Langmuir*, 24(5), 1924-1929. <https://doi.org/10.1021/la702310t>
- Valášková, M., Barabaszová, K., Hundáková, M., Ritz, M., & Plevová, E. (2011). Effects of brief milling and acid treatment on two ordered and disordered kaolinite structures. *Applied Clay Science*, 54(1), 70-76. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.07.014>
- Valášková, M., Rieder, M., Matějka, V., Čapková, P., & Slíva, A. (2007). Exfoliation/delamination of kaolinite by low-temperature washing of kaolinite–urea intercalates. *Applied Clay Science*, 35(1), 108-118. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.07.001>
- Varga, G. (2007). The structure of kaolinite and metakaolinite. *Epitoanyag*, 59(1), 6-9.

- Viseras, C., Carazo, E., Borrego-Sánchez, A., García-Villén, F., Sánchez-Espejo, R., Cerezo, P., & Aguzzi, C. (2019). Clay Minerals in Skin Drug Delivery. *Clays and Clay Minerals*, 67(1), 59-71. <https://doi.org/10.1007/s42860-018-0003-7>
- Wang, H., Li, C., Peng, Z., & Zhang, S. (2011). Characterization and thermal behavior of kaolin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105(1), 157-160. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1385-0>
- Wang, X., Zhu, Y., Mu, B., & Wang, A. (2023). Incorporation of clay minerals into magnesium phosphate bone cement for enhancing mechanical strength and bioactivity. *Biomedical Materials*, 18(2), 025002. <https://doi.org/10.1088/1748-605X/acb4cd>
- Williams, L. B. (2019). NATURAL ANTIBACTERIAL CLAYS: HISTORICAL USES AND MODERN ADVANCES. *Clays and Clay Minerals*, 67(1), 7-24. <https://doi.org/10.1007/s42860-018-0002-8>
- Wongso, V., Chen, C. J., Razzaq, A., Kamal, N. A., & Sambudi, N. S. (2019). Hybrid kaolin/TiO₂ composite: Effect of urea addition towards an efficient photocatalyst for dye abatement under visible light irradiation. *Applied Clay Science*, 180, 105158. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105158>
- Wu, L., Mu, B., Yang, H., Wang, X., & Wang, A. (2022). Mechanochemical synthesis of multifunctional kaolin@BiVO₄ hybrid pigments for coloring and reinforcing of acrylonitrile-butadiene-styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(22), 52266. <https://doi.org/10.1002/app.52266>
- Xia, Y., Rubino, M., & Auras, R. (2019). Chapter Seven—Interaction of nanoclay-reinforced packaging nanocomposites with food simulants and compost environments. İçinde L.-T. Lim & M. Rogers (Ed.), *Advances in Food and Nutrition Research* (C. 88, ss. 275-298). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/bs.afnr.2019.02.001>
- Xie, Y., Hill, C. A. S., Xiao, Z., Militz, H., & Mai, C. (2010). Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A*:

Applied Science and Manufacturing, 41(7), 806-819.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.005>

- Xu, X., Lin, J., & Cen, P. (2006). Advances in the Research and Development of Acrylic Acid Production from Biomass¹ Supported by the Special Funds for Major State Basic Research Program of China (973 Program, No.2004CCA05500). *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14(4), 419-427. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(06\)60094-3](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(06)60094-3)
- Yalçinkaya, S., Yıldız, N., Saçak, M., & Çalimli, A. (2010). Preparation of polystyrene/montmorillonite nanocomposites: Optimization by response surface methodology (RSM). *Turkish Journal of Chemistry*, 34(4), 581-592. <https://doi.org/10.3906/kim-0908-235>
- Yancheva, E., Paneva, D., Manolova, N., Mincheva, R., Danchev, D., Dubois, P., & Rashkov, I. (2010). Tuning of the Surface Biological Behavior of Poly(l-lactide)-Based Electrospun Materials by Polyelectrolyte Complex Formation. *Biomacromolecules*, 11(2), 521-532. <https://doi.org/10.1021/bm901307x>
- Yang, S., Yuan, P., He, H., Qin, Z., Zhou, Q., Zhu, J., & Liu, D. (2012). Effect of reaction temperature on grafting of γ -aminopropyl triethoxysilane (APTES) onto kaolinite. *Applied Clay Science*, 62-63, 8-14. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.04.006>
- Yılmaz, Ş., Şahan, T., & Karabakan, A. (2017). Response surface approach for optimization of Hg(II) adsorption by 3-mercaptopropyl trimethoxysilane-modified kaolin minerals from aqueous solution. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(8), 2225-2235. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0116-z>
- Yin, G., Zhong, H., Yao, G., Jin, F., & Zhao, J. (2021). Production of Acrylic Acid from Biomass-Derived Fumaric Acid under Hydrothermal Conditions. *Energies*, 14(17), Article 17. <https://doi.org/10.3390/en14175456>
- Yuan, P., Southon, P. D., Liu, Z., Green, M. E. R., Hook, J. M., Antill, S. J., & Kepert, C. J. (2008). Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with

γ -Aminopropyltriethoxysilane. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(40), 15742-15751. <https://doi.org/10.1021/jp805657t>

Zdyrko, B., & Luzinov, I. (2011). Polymer Brushes by the “Grafting to” Method. *Macromolecular Rapid Communications*, 32(12), 859-869. <https://doi.org/10.1002/marc.201100162>

Zeng, G., He, Y., Zhan, Y., Zhang, L., Shi, H., & Yu, Z. (2016). Preparation of a Novel Poly(vinylidene fluoride) Ultrafiltration Membrane by Incorporation of 3-Aminopropyltriethoxysilane-Grafted Halloysite Nanotubes for Oil/Water Separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(6), 1760-1767. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04797>

Zengin, A. (2018). *Polimer fırça-nanoparçacık hibrit sistemlerin hazırlanması ve biyosensör uygulamaları* [doctoralThesis, Fen Bilimleri Enstitüsü]. <https://acikbilim.yok.gov.tr/handle/20.500.12812/299037>

Zhang, J., Wang, Q., & Wang, A. (2007). Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composites. *Carbohydrate Polymers*, 68(2), 367-374. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.11.018>

Zhang, M., Zhu, H., Xi, B., Tian, Y., Sun, X., Zhang, H., & Wu, B. (2022). Surface Hydrophobic Modification of Biochar by Silane Coupling Agent KH-570. *Processes*, 10(2), Article 2. <https://doi.org/10.3390/pr10020301>

Zhang, S., Liu, Q., Cheng, H., & Zeng, F. (2015). Combined experimental and theoretical investigation of interactions between kaolinite inner surface and intercalated dimethyl sulfoxide. *Applied Surface Science*, 331, 234-240. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.019>

Zhang, S., Liu, Q., Gao, F., Li, X., Liu, C., Li, H., Boyd, S. A., Johnston, C. T., & Teppen, B. J. (2017). Mechanism Associated with Kaolinite Intercalation with Urea: Combination of Infrared Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulation Studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(1), 402-409. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10533>

- Zhang, Y., Liu, Q., Wu, Z., Zheng, Q., & Cheng, H. (2011). Thermal behavior analysis of kaolinite–dimethylsulfoxide intercalation complex. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110(3), 1167-1172. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2038-z>
- Zhao, P., Zhou, Q., Yan, C., & Luo, W. (2017). Polyacrylic acid grafted kaolinite via a facile ‘grafting to’ approach based on heterogeneous esterification and its adsorption for Cu²⁺. *Materials Research Express*, 4(3), 035502. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa6020>
- Zhou, Q., Fu, Y., Zhang, X., Luo, T., & Luo, W. (2018). Light induced growth of polyelectrolyte brushes on kaolinite surface with superior performance for capturing valuable rare-earth Ce³⁺ from wastewater. *Materials Science and Engineering: B*, 227, 89-99. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.10.013>
- Zhou, X., Feng, W., Qiu, K., Chen, L., Wang, W., Nie, W., Mo, X., & He, C. (2015). BMP-2 Derived Peptide and Dexamethasone Incorporated Mesoporous Silica Nanoparticles for Enhanced Osteogenic Differentiation of Bone Mesenchymal Stem Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(29), 15777-15789. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02636>
- Zogo Mfegue, B., Mbey, J. A., Coulibaly, S. L., Onana, V. L., & Ndjigui, P.-D. (2021). DMSO Deintercalation in Kaolinite–DMSO Intercalate: Influence of Solution Polarity on Removal. *Journal of Composites Science*, 5(4), Article 4. <https://doi.org/10.3390/jcs5040097>

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

Deren, K., Emir, C., Özel, C., & Yücel, S., (2023). ALÜMİNA-SİLİKAT KİL YÜZEYİNİN ORGANOFONKSİYONELLEŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU . International Conference on Frontiers in Academic Research (pp.218). Konya, Turkey

