

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİ(BÜTİL AKRİLAT-METİL METAKRİLAT) NANOKOMPOZİTLERİN
FİLM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE BOYA BAĞLAYICISI
OLARAK KULLANIMI**

DOKTORA TEZİ

Alican VATANSEVER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİ(BÜTİL AKRİLAT-METİL METAKRİLAT) NANOKOMPOZİTLERİN
FİLM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE BOYA BAĞLAYICISI
OLARAK KULLANIMI**

DOKTORA TEZİ

**Alican VATANSEVER
(506092004)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU

TEMMUZ 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506092004 numaralı Doktora Öğrencisi **Alican VATANSEVER**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**POLİ(BÜTİL AKRİLAT-METİL METAKRİLAT) NANOKOMPOZİTLERİN FİLM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE BOYA BAĞLAYICISI OLARAK KULLANIMI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. A. Nusret BULUTÇU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Hacer DOĞAN
TÜBİTAK MAM

Prof. Dr. F. Seniha GÜNER
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ülker BEKER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **20 Mayıs 2015**
Savunma Tarihi : **02 Temmuz 2015**

Seni her türlü noksandan yüce tutarız. Senin bize öğrettiklerinden başka bilgimiz yoktur. Gerçekten sen, her şeyi bilen, hüküm ve hikmet sahibi olansın. (2/32)

ÖNSÖZ

Öncelikle lisans eğitimimden bu yana danışman hocam olan değerli Prof. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU'na tüm akademik hayatım boyunca yanımda olduğu için, her türlü desteği ve kolaylığı sağlayıp katkılarını esirgemediği için teşekkürü bir borç bilirim. Bu çalışmayı TÜBİTAK MAM Kimya Enstitüsü'nün laboratuvarlarında gerçekleştirmeme olanak sağladığı için TÜBİTAK MAM yönetimine teşekkür ederim.

KAMAG 1007 projesi kapsamında yapılan bu çalışmada projeyi desteklediği için başta Sayın Nuran KÖKER ve çalışma arkadaşları olmak üzere tüm Karayolları Genel Müdürlüğü çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu çalışma kapsamında elde edilen boyaların testlerinin gerçekleştirilmesindeki katkılarından dolayı Betek Boya AR-GE Müdürü Nilgün TÜZÜNOĞLU ve çalışma arkadaşlarına teşekkür ederim.

Proje yürütücüm değerli Doç. Dr. Tülay İNAN'a projesinde bana yer verdiği, kilometrelerce uzakta bile olduğunda her daim yanımda olduğu, bilimsel katkı ve yardımlarını tüm içtenliği ile sunduğu için teşekkürü bir borç bilirim.

Teknisyen arkadaşlarım Nevin BEKİR ve Zekayi KORLU'ya, Malzeme Enstitüsü'nde SEM analizlerimi gerçekleştirmemde yardımcı olan Cem BERK'e ve TEM analizlerimi gerçekleştiren Özgür DUYGULU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi inceleme nezaketinde bulunup çok değerli katkılarını ve tecrübelerini benimle paylaşan saygıdeğer Dr. Hayrettin YÜZER'e teşekkür ederim.

Ve bu çalışmanın gerçekleşmesinde şüphesiz en büyük paya sahip olan, yıllar boyu bıkmıp usanmadan bana her türlü yardımı sağlayan, beni yönlendiren, cesaretlendiren, çalışmalarımın her aşamasında yönlendirmelerinin etkisi olan çok değerli büyüğüm Doç. Dr. Hacer DOĞAN'a özel olarak teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatımın destekçisi ANNEM'e, varlığı ve sevgisi ile yanımda duran EŞİM'e teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2015

Alican VATANSEVER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Kaplama	3
2.1.1 Bağlayıcılar	4
2.1.2 Polimerler.....	7
2.1.2.1 Polimerizasyon reaksiyonları	8
2.1.2.2 Kopolimerler	11
2.1.2.3 Polimerizasyon Sistemleri.....	12
2.2 Polimer-Nanokompozitler	15
2.2.1 Montmorillonit	16
2.2.2 Organo-montmorillonit (O-Mt).....	22
2.2.3 Montmorillonit-polimer nanokompozit	25
2.2.4 Nanoselüloz.....	37
2.3 Poli(BA-ko-MMA) Nanokompozit Çalışmaları	42
2.3.1 Montmorillonit-poli(BA-ko-MMA) nanokompozit çalışmaları	43
2.3.2 Farklı tip O-Mt’lerin nanokompozite etkileri	47
2.3.3 Nanokristalin selüloz bazlı nanokompozit çalışmaları	49
2.4 Çalışmanın Amacı	50
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	53
3.1 Malzemeler.....	53
3.2 Karakterizasyon.....	54
3.2.1 Fourier transform infrared (FTIR) spektrometresi	54
3.2.2 X ışınları kırınımı (XRD) ve X ışını Floresans (XRF)	55
3.2.3 Şişme testi	55
3.2.4 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	55
3.2.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	55
3.2.6 Jel fraksiyonunun ve koagülum oranının belirlenmesi	55
3.2.7 ¹ H Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (¹ H-NMR)	56
3.2.8 Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)	56
3.2.9 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	56
3.2.10 Termogravimetrik analiz (TGA).....	56
3.2.11 Mekanik Testler	57
3.2.12 Bariyer özellikler.....	57
3.2.13 Parlaklık testi.....	57

3.2.14 Renk ölçümü	57
3.2.15 Boya testleri.....	57
3.3 Yöntem	59
3.3.1 Na-Montmorillonitin (Na-Mt) zenginleştirilmesi	59
3.3.2 Organo-Montmorillonitin (O-Mt) hazırlanması.....	60
3.3.3 Nanokristalin selülozun (NKS) hazırlanması.....	61
3.3.4 Poli(BA-ko-MMA) ve Poli(BA-ko-MMA)/montmorillonit nanokompozitlerin sentezi	61
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	65
4.1 Na-Montmorillonitin (Na-Mt) Zenginleştirilmesi	68
4.2 Na-Mt/nanokompozit Çalışmaları	71
4.3 O-Mt/nanokompozit Çalışmaları	87
4.4 NKS katkılı Nanokompozit Çalışmaları.....	112
4.5 Boya Testlerinin Sonuçları	119
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	123
KAYNAKLAR.....	129
EKLER.....	151
ÖZGEÇMİŞ.....	155

KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials
BA	: Bütil Akrilat
BNS	: Bakteriyel Nanoselüloz
DMBODAK	: Dimetil Benzil Oktadesil Amonyum Klorür
DMDOAK	: Dimetil Dioktadesil Amonyum Klorür
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTG	: Diferansiyel Termal Gravimetri
FTIR	: Fourier Transform Infrared
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
ISO	: International Organization for Standardization
KAT	: Kuaterner Amonyum Tuzu
KDK	: Katyon Değiştirme Kapasitesi
KPS	: Potasyum Persülfat
MAA	: Metakrilik Asit
MFS	: Mikrofibril Selüloz
MKS	: Mikrokristalin Selüloz
MMA	: Metil Metakrilat
Na-Mt	: Sodyum Montmorillonit
NKS	: Nanokristalin Selüloz
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
O-Mt	: Organo-Montmorillonit
PMMA	: Poli Metil Metakrilat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SLS	: Sodyum Lauril Sülfat
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TEMAK	: Tetrametil Amonyum Klorür
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
TMODAK	: Trimetil Oktadesil Amonyum Klorür
TMTDAK	: Trimetil Tetradecil Amonyum Klorür
XRD	: X Işınları Kırınımı
XRF	: X Işını Floresans

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Çözelti-kolloid-süspansiyon farkı.	20
Çizelge 2.2 : Kolloidal karışım tipleri	20
Çizelge 2.3 : Nanoselüloz ailesi.....	40
Çizelge 2.4 : Hammadde cinsine göre nanoselüloz boyutları.....	41
Çizelge 3.1 : Na-Mt'nin organik modifikasyonu için kullanılan KAT listesi.	54
Çizelge 3.2 : Beyaz renk için parlaklık faktörü sınıfları.....	59
Çizelge 3.3 : Beyaz yol işaretleme ürünleri için kromatiklik koordinatları.	59
Çizelge 3.4 : Yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilen deneylerin formülasyonları.	62
Çizelge 3.5 : Na-Mt esaslı nanokompozit deneylerinin özeti.....	63
Çizelge 3.6 : O-Mt esaslı nanokompozit deneylerinin özeti.....	63
Çizelge 3.7 : NKS esaslı nanokompozit deneylerinin özeti.	64
Çizelge 3.8 : Boya Formülasyonu.	64
Çizelge 4.1 : Zenginleştirme prosesindeki çıktıların kimyasal içerikleri.	69
Çizelge 4.2 : Ham ve zenginleştirilmiş numunelerin XRF analizi.	70
Çizelge 4.3 : Ham ve zenginleştirilmiş numunelerin tane boyut dağılımları.	71
Çizelge 4.4 : Nanokompozitlerin özellikleri.....	76
Çizelge 4.5 : Nanokompozitlerin ısıl bozunma sıcaklıkları.....	81
Çizelge 4.6 : Parlaklık test sonuçları.	85
Çizelge 4.7 : Şişme test sonuçları.	89
Çizelge 4.8 : O-Mt/Nanokompozitlerin özellikleri.....	98
Çizelge 4.9 : O-Mt/Nanokompozitlerin molekül ağırlıkları ve Tg değerleri.....	99
Çizelge 4.10 : O-Mt/nanokompozitlerin ısıl bozunma sıcaklıkları.	101
Çizelge 4.11 : O-Mt/nanokompozitlerin parlaklıkları.	108
Çizelge 4.12 : NKS/nanokompozitlerin ısıl özellikleri.....	114
Çizelge 4.13 : NKS/nanokompozitlerin parlaklıkları.	117
Çizelge 4.14 : Boya testleri.....	120
Çizelge 4.15 : Taber test sonuçları.	121
Çizelge 4.16 : NKS/nanokompozitlerin parlaklıkları.	121

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Boya ana bileşenleri.	4
Şekil 2.2 : Koalesans ile film oluşumu	7
Şekil 2.3 : Polimerleşme yöntemleri	9
Şekil 2.4 : Poliamidin basamaklı polimerizasyonu.	9
Şekil 2.5 : Katılma polimerizasyonları şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.6 : Kütle polimerizasyonu.	12
Şekil 2.7 : Çözelti polimerizasyonu.	13
Şekil 2.8 : Süspansiyon polimerizasyonu.	13
Şekil 2.9 : Emülsiyon polimerizasyonu.	14
Şekil 2.10 : Emülsiyon-Miniemülsiyon polimerizasyon farkı.....	15
Şekil 2.11 : Nanokompozit çeşitleri.....	16
Şekil 2.12 : Alüminyum-silikat ailesi.	17
Şekil 2.13 : Montmorillonitin yapısı.....	18
Şekil 2.14 : Montmorillonitin mikro yapısı.	18
Şekil 2.15 : Montmorillonitin şişmesi ve suda dispers olması.	19
Şekil 2.16 : Zeta potansiyeli.	21
Şekil 2.17 : Kuaterner amonyum tuzu.	23
Şekil 2.18 : İyon değiştirmenin şematik gösterimi.	23
Şekil 2.19 : KAT'ın montmorillonit tabakası arasına 5 farklı diziliminin şematik gösterimi, a) Na-Mt, b) tekkatman, c) ikikatman, d) sanal-üçkatman e) parafin-tek katman, f) parafin ikikatman.	24
Şekil 2.20 : Polimer-nanokompozitlerde kullanılan katkıların boyutları.	25
Şekil 2.21 : Faz ayrımlı yapının farklı morfolojileri.....	27
Şekil 2.22 : Polimer/montmorillonit nanokompozit yapısı.	29
Şekil 2.23 : X-ışını difraksiyonu prensibi.....	30
Şekil 2.24 : X-ışını difraksiyonu ile nanokompozit yapısının anlaşılması.	30
Şekil 2.25 : Yerinde polimerizasyon oluşumunun şematik gösterimi.....	31
Şekil 2.26 : Çözelti yöntemi ile nanokompozit oluşumu.....	32
Şekil 2.27 : Eriyik harmanlama yöntemi ile nanokompozit oluşumu.	33
Şekil 2.28 : Dolambaçlı yol oluşumu.	36
Şekil 2.29 : Selüloz monomeri (Selobiyoz motifi).	37
Şekil 2.30 : Selüloz yapısı.	38
Şekil 2.31 : Selüloz çeşitleri.	39
Şekil 2.32 : Amorf ve kristalin selüloz.	39
Şekil 2.33 : MFS-NKS farkı.	40
Şekil 2.34 : Metil metakrilatın ve bütillakrilatın kimyasal yapısı.....	42
Şekil 2.35 : Poli(BA-ko-MMA) birimi.....	43
Şekil 2.36 : Farklı polimerizasyon tiplerinin akım şeması.	46
Şekil 2.37 : Bu çalışmada kullanılan emülsiyon polimerizasyon akım şeması.	52

Şekil 4.1 : C ₁₂ SH'ya bağlı molekül ağırlığı (Mw) değerleri.....	65
Şekil 4.2 : F _{MMA} 'ya bağlı Tg değerleri.	66
Şekil 4.3 : H-NMR spektroskopisi.....	67
Şekil 4.4 : Bentonitin XRD deseni, a) ham, b) zenginleştirme sonrası.	71
Şekil 4.5 : Na-Mt ve temsili Na-Mt/nanokompozitlerin FT-IR spektrumu.	72
Şekil 4.6 : XRD desenleri.	74
Şekil 4.7 : Na-L20 (a, b), Na-L30c (c, d) ve Na-L30a'nın (e) TEM resimleri.	75
Şekil 4.8 : L0 (a), Na-L20 (b) ve Na-L30a'nın (c) molekül ağırlığı dağılımı.	78
Şekil 4.9 : Na-L15 (a), Na-L20 (b) ¹ H-NMR'ları.....	79
Şekil 4.10 : Temsili TGA (solda) ve DTG (sağda) grafikleri.	81
Şekil 4.11 : Kopolimer örneklerinin çekme gerilimi (a), kopma uzaması (b), elastisite modülü (c).	832
Şekil 4.12 : Kopolimer örneklerinin su buharı geçirgenliği test sonuçları.	84
Şekil 4.13 : Na-L20'nin SEM görüntüleri, x10000 (solda), x5000 (sağda).	85
Şekil 4.14 : F _{MMA} = 0.72 ve F _{BA} = 0.28,katkısız kopolimer (a) ve % 2 Na-Mt içeren nanokompozit (b).	86
Şekil 4.15 : Tg = 48.1 °C nanokompozitin TEM resimleri, 200 nm (solda), 100 nm (sağda).	87
Şekil 4.16 : Na-Mt, O-Mt ve temsili O-Mt/nanokompozitlerin FT-IR spektrumu....	88
Şekil 4.17 : O-Mt (a) ve O-Mt/nanokompozitlerin (b) XRD desenleri.	91
Şekil 4.18 : TMDOD-L15 (a), TEM-L15 (b), DMDOD(1.8)-L15 (c), DMDOD(1.8)-L25 (d) ve DMDOD(1.8)-L30c (e, f) nanokompozitlerin TEM resimleri.	94
Şekil 4.19 : TMDOD-L15 (a), DMDOD(1.8)-L15 (b), ve DMDOD(1.8)-L30c (c) nanokompozitlerin SEM resimleri.	96
Şekil 4.20 : TMDOD-L15 (a), DMBOD-L15 (b) ve DMDOD(1.8)-L20'nin (c) ¹ H-NMR'ları.....	99
Şekil 4.21 : Na-Mt, DMDOD(1)-Mt ve DMDOD(1.8)-Mt'nin TGA ile DTG eğrileri.	102
Şekil 4.22 : O-Mt/nanokompozitlerin çekme gerilimi (a), kopma uzaması (b), elastisite modülü (c).	104
Şekil 4.23 : O-Mt/nanokompozitlerin su buharı geçirgenliği test sonuçları.	107
Şekil 4.24 : Saf kopolimerin (sol üst köşe) ve O-Mt/nanokompozitlerin (sağ üst köşe .ve alt) kurutmaya başlamadan önceki görüntüleri.	109
Şekil 4.25 : Katkısız, Na-Mt ve O-Mt katkılı kopolimer dispersiyonların farklı dalga boylarındaki reflektivite oranları.....	110
Şekil 4.26 : F _{MMA} = 0.72 ve F _{BA} = 0.28 olan % 2 DMDOD(1.8)-Mt içeren nanokompozitin ¹ H-NMR grafiği.....	111
Şekil 4.27 : Tg = 47.1°C olan % 2 DMDOD(1.8)-Mt katkılı nanokompozitin TEM görüntüsü.	111
Şekil 4.28 : NKS ve NKS/nanokompozitlerin XRD desenleri	113
Şekil 4.29 : NKS (solda) ve NKS-L30'un (sağda) TEM görüntüleri.	114
Şekil 4.30 : NKS/nanokompozitlerin çekme gerilimi (a), kopma uzaması (b), elastisite modülü (c).	115
Şekil 4.31 : NKS/nanokompozitlerin su buharı geçirgenliği test sonuçları.....	117
Şekil 4.32 : NKS-L20 (solda) ve NKS-L30'un (sağda) SEM görüntüleri.....	118
Şekil 4.33 : NKS katkılı kopolimer dispersiyonların farklı dalga boylarındaki reflektivite yüzdeleri.	118
Şekil 4.34 : Yol çizgi boyalarının kromatiklik özellikleri.	120
Şekil A.1 : L0'ın DSC grafiği.....	152

Şekil A.2 : Na-L20'nin DSC grafiği.....	152
Şekil A.3 : Na-L15'in DSC grafiği.....	153
Şekil A.4 : DMDOD(1.8)-L15'in DSC grafiği.....	153
Şekil A.5 : DMDOD(1.8)-L30b'nin DSC grafiği.....	154
Şekil A.6 : NKS-L10'un DSC grafiği	154

POLİ(BÜTİL AKRİLAT-METİL METAKRİLAT) NANOKOMPOZİTLERİN FİLM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE BOYA BAĞLAYICISI OLARAK KULLANIMI

ÖZET

Poli(bütıl akrilat-ko-metil metakrilat)(poli(BA-ko-MMA) iyi film oluşturabilme özelliği sayesinde kaplama malzemelerinde, verniklerde, yapıştırıcı ve benzeri malzemelerde bağlayıcı olarak kullanılan bir kopolimerdir. Genel olarak polimer filmlerin özelliklerini geliştirmek için nano boyutta katkılar ile gerçekleştirilen nanokompozit sentezi son 20 yılın en önemli çalışma alanlarından biri olmuştur.

Bu çalışmanın ilk aşamasında su bazlı yol çizgi boyalarında bağlayıcı olarak kullanılabilcek poli(BA-ko-MMA) sentezi gerçekleştirilmiştir. Kopolimerin sentezi yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. İstenilen camsı geçiş sıcaklığı ve molekül ağırlıklarında kopolimer sentezlenebilmesi için gerekli koşullar belirlenmiştir.

Çalışmanın daha sonraki aşamalarında sentezlenen su bazlı bağlayıcıya çeşitli nano katkılar ilave edilmiştir.

- Reşadiye bölgesinden temin edilen sodyum bentonitin saflaştırılması ile Na-montmorillonit (Na-Mt) elde edilmiş olup % 1-3 arasında değişen oranlarda Na-Mt katkısı ile poli(BA-ko-MMA) nanokompozit sentezi gerçekleştirilmiştir. Yarı kesikli yerinde emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile % 47 katı madde içeriğine sahip nanokompozitler elde edilmiştir. Karşılaştırma amaçlı % 35 katı madde içerikli nanokompozit ile poli(BA-ko-MMA) kopolimerinin Na-Mt süspansiyonu ile doğrudan karıştırıldığı (harmanlama yöntemi) nanokompozitler de hazırlanmiştir.
- Farklı yapılarıdaki 5 kuaterner amonyum tuzu kullanılarak Na-Mt'nin modifikasyonu sonucu Organo-montmorillonit (O-Mt) üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu O-Mt'ler kullanılarak yarı kesikli yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile poli(BA-ko-MMA) nanokompozitleri sentezlenmiştir. Diğer çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada O-Mt'ler, Na-Mt'nin modifikasyonundan hemen sonra süspansiyon halinde nanokompozit sentezinde kullanılmıştır. Bu sayede emülsiyon polimerizasyonu ile O-Mt temelli su bazlı nanokompozit sentezinin yanısıra % 47 gibi yüksek katı madde oranı da elde edilmiştir. O-Mt nanokompozit çalışmalarında da karşılaştırma amaçlı % 35 katı madde içerikli nanokompozitler ve harmanlanmış nanokompozitler hazırlanmiştir.
- Mikrokristalin selülozun (MKK) asit hidrolizi sonucu elde edilen nanokristalin selüloz da poli(BA-ko-MMA) kopolimerinde katkı olarak kullanılmıştır. Harmanlama yöntemi ile hazırlanan NKS temelli poli(BA-ko-MMA) nanokompozitlerin NKS içerikleri % 1-3 arasında değişip katı madde oranı % 35'tir.

Na-Mt, O-Mt ve NKS katkılı poli(BA-ko-MMA) kopolimerlerin tane boyut dağılımları, molekül ağırlıkları, camsı geçiş sıcaklıkları belirlenmiş, X-işınları

difraktometrisi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), infrared spektrofotometresi (FT-IR), Termogravimetrik analizi (TGA) ile karakterizasyon testleri yapılmış ve mekanik testler ile mukavemetleri ölçülmüştür. Gerçekleştirilen karakterizasyon ve testler sonucunda montmorillonit katkılarının polimer performansını olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. Ancak O-Mt'lerin poli(BA-ko-MMA) daha iyi uyum sağladığı anlaşılmıştır. NKS esaslı poli(BA-ko-MMA) nanokompozitlerin mekanik mukavemeti daha yüksek bulunmuştur. Montmorillonit katkıları kopolimerin çekme gerilimini % 187,5 arttırırken NKS % 262,5 arttırmıştır. Daha sonra optimum özelliklerde nanokompozit elde etmek için % 1,5 NKS ve % 1,5 Na-Mt katkılı kopolimer de sentezlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında katkısız ve montmorillonit katkılı poli(BA-ko-MMA) kopolimerin bağlayıcı olarak kullanıldığı su bazlı yol çizgi boyaları hazırlanmıştır. Üretilen yol çizgi boyalarının Karayolları Genel Müdürlüğü'nün istediği standartlarda olduğu örtme, yüzey kuruma, dip kuruma, aşınma direnci ve kromatiklik koordinatları gibi boya testleri ile belirlenmiştir. Montmorillonit, kopolimerin film özelliklerini geliştirmiştir. Ancak katkısız kopolimerli bağlayıcı ile montmorillonit bazlı nanokompozit bağlayıcının kullanıldığı boyaların özellikleri arasında önemli bir fark görülmemiştir.

INVESTIGATION OF POLY(BUTYL ACRYLATE-CO-METHYL METHACRYLATE) NANOCOMPOSITE FILM PROPERTIES AND ITS USES AS PAINT BINDER

SUMMARY

Poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) (poly(BA-co-MMA)) is a copolymer used as a binder in coating materials, lacquers and glue-like materials by means of its good film forming properties. Generally, for two decades, many studies have been devoted to nano-reinforcement addition into polymers for improving features of polymer films.

In this study first of all poly(BA-co-MMA) was synthesized in order to be used as binder in water based road marking paint. The synthesis of the copolymer was conducted by semi batch emulsion polymerization. Necessary conditions were determined in order to synthesize copolymer with intended glass transition temperature and molecular weight.

In the later stage of the study, different nano additives were added to the water based binder. Natural sodium montmorillonite, Na-Mt, is the most used smectite clay for polymer-clay nanocomposite (PCN) synthesis. The thickness and width of Na-Mt crystals are 1 nm and 200-600 nm, respectively. A PCN can be obtained by dispersing Na-Mt in a polymer matrix. PCNs are mainly synthesized by four processes; exfoliation-adsorption, template synthesis, melt intercalation and in situ intercalative polymerization. In order to synthesize waterborne PCNs, in situ intercalative polymerization is considered to be most suitable method. For a waterborne PCN with improved properties, Na-Mt should sufficiently disperse in the polymer matrix. Na-Mt is fully hydrated in water. Therefore, in-situ emulsion polymerization is commonly preferred for waterborne PCN synthesis. Since most of the monomers/polymers are hydrophobic, hydrophilic feature of Na-Mt can be altered to form organo modified montmorillonite (O-Mt) by exchange of Na^+ with organic cations as quaternary ammonium cations. Those exchanged organic cations can increase interlayer spacing of Na-Mt, leading to enhance polymer intercalation or even form highly exfoliated nanocomposites.

- In this study, Na-Montmorillonite (Na-Mt) was obtained by purification of sodium bentonite available from Resadiye. Poly(BA-co-MMA) nanocomposite synthesis was achieved with Na-M contents ranging between 1-3 %. Nanocomposites having 47 % solids content were obtained via semi batch in-situ emulsion polymerization. For comparison, nanocomposite having 35 % solids content and nanocomposite, which was prepared by direct blending of Poly(BA-co-MMA) and Na-Mt, were synthesized (blend process).
- Na-Mt was modified with five different quaternary ammonium salts and organo-montmorillonites (O-Mt) were formed. By using these O-Mts poly(BA-co-MMA) nanocomposite was synthesized via semi batch in-situ

emulsion polymerization. Differing from other studies, in this thesis O-Mt was used in suspension form for nanocomposite synthesis directly after the modification of Na-Mt. By this way, water based O-Mt nanocomposites with 47 % solids contents were obtained via emulsion polymerization. Like Na-Mt nanocomposites, also an O-Mt nanocomposite having 35 % solids content was synthesized and an O-Mt nanocomposite was prepared by blend process for comparison.

- In the last years, the production of nano cellulose fibers and their applications in the polymers have gained increasing attention. Instead of card structure of clay, CNCs are long crystalline needles (tens to hundreds of nanometers) ranging in size from 1 to 20 nm in width. Nanocrystalline cellulose (NCC), which was obtained by acid hydrolysis of microcrystalline cellulose (MCC), was used as an additive in poly(BA-co-MMA). NCC based nanocomposites were prepared by blend process. NCC ratio varied between 1-3 % and solids content of the nanocomposite was 35 %.

Size distributions, molecular weights, glass transition temperatures of Na-Mt, O-Mt and NCC based nanocomposites were determined, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), infrared spectroscopy (FTIR), thermal gravimetric analyses were performed mechanical properties were investigated by mechanical tests. Average particle sizes of Na-Mt nanocomposites were measured as 110-150 nm while O-Mt nanocomposites were measured as 200-350 nm. According to the characterization and tests, it was found out that montmorillonite additives improved copolymer properties. Stable nanocomposites with 35 wt. % solids content and 3 wt. % Na-Mt or O-Mt content were obtained without any coagulum. The synthesis of nanocomposite containing 47 wt. % solids was also achieved, but slight coagulum (1-4 %) formed at high Mt contents. As a result, the poly(BA-co-MMA)-Mt nanocomposite containing the highest solid and Mt content in the literature was synthesized.

Furthermore, waterborne nanocomposites were prepared by blending pure copolymer latex with Na-Mt or O-Mt. However, O-Mt blend showed weak properties relative to Na-Mt blend and the other O-Mt based nanocomposites.

DSC results revealed that the addition of Mt particles increased glass transition temperature of the copolymer slightly. The decomposition temperatures of the nanocomposites clearly increased with the addition of Mt particle according to TGA results. In the mechanical testing studies, tensile strength and storage modulus of all nanocomposites were higher than the pure copolymer while elongation at break decreased slightly for the films containing Na-Mt. Mechanical tests showed that exfoliated morphologies enhanced mechanical properties exceptionally relative to the intercalated/aggregated morphologies. All of the nanocomposites exhibited improved barrier properties in terms of WVTR. Oxygen permeability test also revealed that Na-Mt and O-Mt additive decreased oxygen permeability. The gloss values of O-Mt nanocomposites were found to be higher than that of the pristine copolymer, whereas Na-Mt nanocomposites exhibited less brightness. Consequently, elongation at break, barrier and gloss results exhibited that compatibility between O-MMT and copolymer was higher when compared to Na-MMT.

As a result, it was realized that O-Mts showed higher affinity towards poly(BA-co-MMA) than Na-Mt.

NCC improved tensile strength much higher and reached a maximum at the highest content. Tensile strength of montmorillonite based nanocomposite increased 187.5 % while tensile strength of NCC nanocomposite increased 262.5 %. With the idea of obtaining optimum values, 1.5 % NCC and 1.5 % Na-Mt were also added to poly(BA-co-MMA).

Finally, water based road marking paints were prepared in which pristine copolymer and montmorillonite reinforced copolymers were used as binders. These road marking paints were in the limits of the General Directorate of Highways standards according to the dye tests of hiding power solid dry time, no pick up time, abrasion resistance and chromaticity coordinates. Although montmorillonite enhanced latex film properties, no effect was observed in the properties of paint which had been produced by using montmorillonite based nanocomposite as binder.

1. GİRİŞ

Günümüzde bir prosesin veya malzemenin çevresel etkileri yirmi yıl öncesine kıyasla daha büyük bir titizlikle incelenmektedir. Çevresel kaygıların artması kaplama sanayini de farklı arayışlara götürmektedir. Bu sebeple, solvent bazlı kaplamaların yerini su bazlı kaplamalara almaya başlamıştır. Su bazlı kaplamaların büyük çoğunluğu (lateks boya) lateks dispersiyondur. Kaplama malzemeleri, bağlayıcılar, pigmentler/dolgu maddeleri, çözücüler (solvent) ve diğer katkı maddeleri olmak üzere dört ana bileşenden meydana gelmektedir. Bu bileşenler içerisinde en yüksek oranda kullanılan ve ekonomik açıdan en önemli olanı bağlayıcılardır. Su bazlı kaplamaların ana hammaddesi de su bazlı bağlayıcılardır. Ülkemizde, özellikle su bazlı yol çizgi boyasının bağlayıcısını üreten resmi bir üretici bulunmamaktadır. Türkiye Cumhuriyeti'nin yıllık yol çizgi boyası ihtiyacı 15.000-20.000 ton mertebesinde-dir. Bu bağlamda, sadece yol çizgi boyası açısından bakıldığında bile su bazlı bağlayıcının ülkemizde sentezlenmesinin, önemli bir ithalat kaleminin oluşturduğu ekonomik yükü azaltacağı öngörülmektedir.

Su bazlı bağlayıcı olarak nitelendirilen malzeme polimer-su emülsiyonudur. Özellikle su bazlı yol çizgi boyalarına ait bağlayıcılarının büyük bir kısmı bütül akrilat (BA) ve metil metakrilat (MMA) kopolimerinden oluşmaktadır. Yumuşak bir monomer olan BA ile sert bir monomer olan MMA karışımı, bağlayıcı film özelliklerinin optimum noktada olmasını sağlamaktadır. Bu tip kopolimer, su bazlı boya bağlayıcısı olarak kullanıldığı gibi verniklerde ve yapıştırıcılarda da kullanılmaktadır. BA ve MMA oranı ayarlanarak farklı alanlara uyumlu ürünler elde edilebilmektedir.

Bağlayıcı malzemenin en önemli yönü film oluşturabilme özelliğidir. 1990'lı yılların başından beri polimerlerin film özelliklerini geliştirmek için montmorillonit katkı olarak kullanılmaktadır. Nano boyutlarda polimer içerisinde dağılabilen montmorillonit ile polimerin oluşturduğu bu yeni malzeme nanokompozit adını almıştır. Hidrofilik olan montmorillonitin, organik malzeme olan ve çoğu hidrofobik özelliklere sahip monomer/polimerlerle uyumlu olabilmesi için yüzey özellikleri

değiştirilerek organofilikleştirilmektedir. Yüzey modifikasyonunda en yaygın kullanılan organik maddeler, kolay üretilebilir, ekonomik ve farklı yapılarda olması gibi özelliklerinden dolayı kuaterner amonyum tuzlarıdır (KAT). Poli(BA-ko-MMA) kopolimerinin montmorillonit ile nanokompozit oluşturduğu birçok çalışma mevcuttur. Ancak endüstriye uygulanabilirliği açısından daha ucuz ve pratik üretim yöntemleri bu konudaki araştırma alanını genişletmektedir.

Ülkemizdeki montmorillonit yataklarının genişliği ve kalitesi göz önüne alındığında su bazlı ve solvent bazlı ortamlar için uygun montmorillonitlerin nanokompozit çalışmalarında kullanılması ve endüstriyel olarak üretilebilirliğinin araştırılması büyük önem arz etmektedir. Bu sebeple, poli(BA-ko-MMA) sentezinin yanı sıra ülkemiz montmorillonit hammaddelerinin su bazlı ve solvent bazlı formda nanokompozit oluşturabilme potansiyelleri araştırılmalıdır.

Son on yıllık süreç içerisinde polimerlerin özelliklerinin geliştirilmesi üzerine yapılan araştırmalar, montmorillonit yanında nano boyutta üretilebilen selülozun da iyileştirilmiş özelliklere sahip nanokompozit üretim çalışmalarında kullanılabileceğini göstermiştir. Nano selüloz, özellikle mekanik mukavemet üzerinde ciddi bir etkiye sahiptir. Nano selüloz katkılı poli(BA-ko-MMA) nanokompozitinin film özelliklerini detaylı inceleyen çalışmalar mevcut değildir. Bu sebeple yükselen bir değer haline gelen nano selülozun poli(BA-ko-MMA) kopolimerinde katkı olarak kullanıldığı çalışmalara ihtiyaç bulunmaktadır. Ayrıca önemli bir selüloz kaynağına sahip ülkemiz için de bu tür çalışmalar yol gösterici olacaktır.

Sonuç olarak bu çalışmada öncelikle yol çizgi boyasında kullanılmak üzere poli(BA-ko-MMA) esaslı bağlayıcı sentezlenmiştir. Daha sonra bu bağlayıcının film özelliklerini geliştirmek için zenginleştirilmiş Na-montmorillonit (Na-Mt) ile organofilikleştirilmiş montmorillonit (O-Mt) katkı olarak kullanılmıştır. Organofilikleştirme işlemi bu çalışma kapsamında gerçekleştirmiş olup herhangi bir ticari O-Mt kullanılmamıştır. Elde edilen katkısız ve montmorillonit katkılı bağlayıcılardan yol çizgi boyası üretilmiştir. Son olarak nano selüloz esaslı nanokompozit filminin özellikleri incelenip montmorillonit katkılı nanokompozitler ile karşılaştırılmıştır.

2. TEORİK KISIM

2.1 Kaplama

Genel olarak boya ve benzeri kaplama maddeleri, çeşitli malzeme yüzeylerine koruma, süsleme ve aydınlatma amaçları ile sürülerek sert ve ince bir film bırakan kimyasal madde olarak tanımlanmaktadır. Boya ve kaplama kavramları arasında önemli bir fark olmamakla birlikte fonksiyonel açıdan boya kavramı daha çok dekoratif ve estetik amaçlı, kaplama ise ciddi bir amaca yönelik (korozyon önleme, darbe dayanımı arttırma, antibakteriyel, kirlilik yapmama vb.) kullanılmaktadır [1].

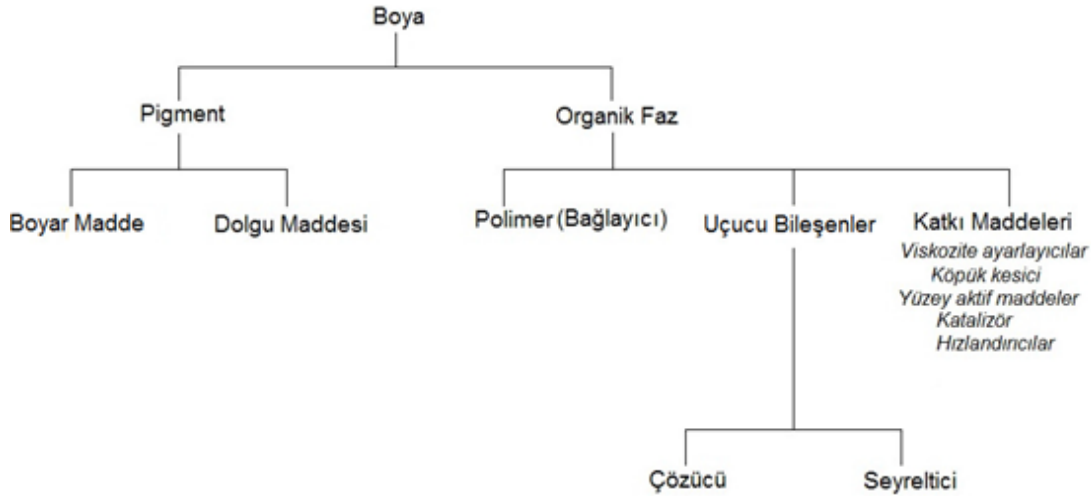
Kaplama malzemeleri M.Ö. 4000 yılından beri insanoğlunun hayatında önemli bir yer tutmuştur. 19. yüzyıla kadar kaplama için kullanılan hemen hemen tüm hammaddeler doğal kaynaklıydı. Sadece birkaç sentetik pigment (Berlin mavisi, kobalt mavisi, mineral yeşili, krom sarısı gibi) endüstriyel ölçekte üretilmekteydi. Uçucu boya, vernik ve uzun yağlı boya arasındaki farklar da ortaya konulmuştur. Yağlı boya, bir ısıtıcıda kuruyan yağlar ile reçinelerin kaynatılması sonucu elde edilmiştir. İstenildiğinde pigment ilavesi yapılmıştır.

1913 yılında Henry Ford tarafından araba üretiminin gerçekleştirilmesi ile kaplama teknolojisi de gelişmiştir. Bu gelişime örnek olarak, selüloz nitrat esaslı püskürtmeli (spray) kaplamanın uygulanması, 1907’de piyasaya tamamen sentetik reçinelerin (fenol-formaldehit) sunulması, daha sonra vinil reçine, üre reçinesinin kullanılması, 1930’lardan itibaren alkit, akrilik, poliüretan ve melamin reçinesinin ticarileştirilmesi, 1940’ların sonunda epoksi reçinelerin ortaya çıkması, örnek olarak verilebilir. Titanyum dioksit de beyaz pigment lideri olarak belirlenmiş ve 1919 yılında büyük ölçekte üretime geçilmiştir.

Kaplama kimyasındaki gelişmeler ile kaplama teknolojisindeki gelişmeler paralellik göstermiştir. Bu kapsamda elektrokaplama, elektrostatik kaplama, toz kaplama teknikleri ile birlikte kızıl ötesi ve radyasyon (UV, elektron saçılma) kurutma yöntemleri de geliştirilmiştir [2].

2.1.1 Bağlayıcılar

Genel olarak boya ve kaplama malzemeleri dört ana bileşenden meydana gelmektedir; bağlayıcılar, pigmentler ve dolgu maddeleri, çözücüler (solvent) ve diğer katkı maddeleri [3] (Şekil 2.1). Bu bileşenler içerisinde en yüksek oranda kullanılan ve ekonomik açıdan en önemli olanı bağlayıcılardır.



Şekil 2.1 : Boya ana bileşenleri.

Boyanın kuruma, sertlik, esneklik, fiziksel ve kimyasal direnç gibi önemli özellikleri büyük ölçüde bağlayıcı tarafından belirlenir. Bağlayıcılar, yüzeye yapışmayı sağlayan ve film oluşturma özelliği sayesinde diğer girdileri bağlayan ana bileşendir. Bağlayıcılar temel olarak kurduğunda boyanın filmini meydana getiren polimer yapısında kimyasal reçinelerdir. Kaplama sanayinde yaygın olarak kullanılan tipleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir;

- 1- Alkit reçineleri
- 2- Polyester reçineler
- 3- Poliüretan reçineler
- 4- Akrilik reçineler
- 5- Vinilik reçineler
- 6- Fenolik reçineler
- 7- Amino reçineler
- 8- Epoksi reçineler
- 9- Poliamin, poliamit reçineler

10- Hidrokarbon reçineler

11- Selüloz türevleri

Bu reçineler, bağlayıcı sistemi içerisinde tek başına ya da bir arada kullanılabilir [4].

Bağlayıcı sistemleri 5 şekilde bulunabilmektedir;

1. Çözelti – Bağlayıcı bir solvent içinde çözünmüştür. Birçok termoplastik ve bazı termoset bağlayıcılar uygun bir solventte çözölmüş haldedir.

2. % 100 katı – % 100 katı ifadesi kaplamanın tamamen katı olduğu anlamına gelmez. Ancak uçucu madde yoktur, tüm hammaddeler kürlleşme esnasında kaplama içerisinde bulunur. Epoksiler örnek olarak verilebilir.

3. Toz – Polimerler tamamen katıdır. Solvente ihtiyaç duyulmaz. Katı polimerler çok ince taneli olmalıdır.

4. Dispersiyon – Polimer çözünmeden solvent içinde dağılmıştır (dispers olmuştur).Yüzey aktif maddeye ihtiyaç duyulmaz. Dispersiyonlar termoplastik polimerler ile hazırlanmaktadır.

5. Emülsiyon – Polimer veya kopolimerin su içinde kararlı bir şekilde dağılmış halidir. Kullanılan monomerler sıvıdır ve emülsiyon ile polimerleşir. Oluşan polimerler kürecik şeklindedir ve ortalama tane boyutları genellikle 0.05 – 2 mikron arasındadır. Suda koloidal bir şekilde dispers olan polimer parçacıklarının bulunduğu durumda bu karışım **Lateks** olarak da isimlendirilmektedir. (Dispersiyon ve koloidal karışım terimlerine bölüm 2.2.2’de daha detaylı değinilecektir.)

Bağlayıcıların çoğu 0,05-1 Pa.s gibi viskozitelere sahip sıvılardır. Uygulama sonrası, sıvı kuruma veya sertleşme sonucunda film haline dönüşür. Toz kaplamada ise uygulama sırasında toz sıvı hale getirildikten sonra film haline getirilir. Katı hale gelirken fiziksel veya kimyasal değışiklikler sonucunda oluşan ve son ürün performansının yanı sıra son görünümünü de etkileyen bu prosese **film oluşumu** denir. Uygulanan kaplamadaki polimer kristalin ise, katı film elde etmede zorluk yaşanmaz ve film donma noktasının altında katı formdadır. Ancak, kaplamaların hemen hemen hepsinde kullanılan polimerler amorf, yani erime noktaları yoktur ve sıvı ile katı arasında bir yerdedirler. **Katı film**, kullanım sıcaklığında basınç altında akmayan filmidir [5].

Film oluşumunun temel olarak 4 farklı yolu vardır;

1. **Solventin buharlaşması** – Film oluşumunun en kolay yoludur. Zamanla solvent uçtukça katı film oluşur. Fiziksel bir film oluşumu gerçekleşir. Bu tür filmler solventte tekrar çözünürler. Bu yüzden kimyasal dayanım gerektiren kaplama alanları için uygun değildir. Bu tip bağlayıcılara örnek ise selülozik reçineler, klor kauçuk reçineler, polivinil alkoldür (PVA).

2. **Tek bileşenli çapraz bağlanmış polimerleşme** – Bu tip film oluşumunda kurumadan çok kürleşme olmaktadır. Tek bileşenli bağlayıcı kürleşme için gerekli katkıları içermektedir. Kimyasal reaksiyon (çapraz bağlanma) sonucunda film oluşmaktadır. Isı ile kürleşenlere örnek epoksiler, poliüretanlar ve poliamitlerdir. Nem ile küreleşenler ise siyanoakrilatlardır.

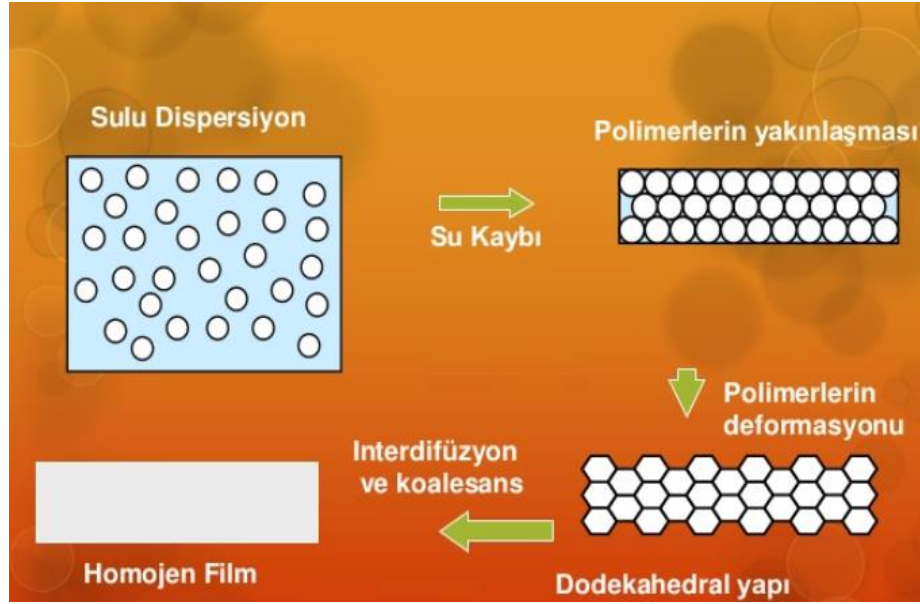
3. **İki bileşenli çapraz bağlanmış polimerleşme** – İki bileşenli sistemlerde ilk bileşen normal reçinedir. İkinci bileşen ise sertleştirici veya katalizördür. Film oluşumu tek bileşenli de olduğu gibi kimyasal bir işlem olan kürleşme ile gerçekleşir. Ancak oda sıcaklığı kürleşme için yeterlidir. Ayrıca depolama kararlılığı tek bileşenliye göre daha fazladır.

4. **Polimer parçacıklarının bileşimi ile (koalesans) polimerleşme** – Dispersiyon halindeki polimer parçacıklarının uçucu bileşenlerin buharlaşması sonucu film oluşturmaktadır (Şekil 2.2). Yüksek molekül ağırlıklı polimerler özellikle lateksler bu şekilde film oluşturur. Bir lateks için filmin oluştuğu en düşük sıcaklık yani polimer parçacıklarının bira araya geldiği sıcaklık önemlidir ve minimum film oluşturma sıcaklığı (minimum film forming temperature, MFFT) olarak bilinmektedir. MFFT'yi kontrol eden en önemli şey camısı geçiş sıcaklığıdır (T_g). Film oluşumu üç aşamada gerçekleşir;

a. Suyun ve su ile karışan çözücülerin buharlaşması ile lateks parçacıkları küresel parçacık şeklinde bir tabaka oluşturmaları.

b. Küresel parçacıkların şekillerinin bozunması (*deformasyon*) daha sürekli ama zayıf bir film oluşumu.

c. Çok yavaş gerçekleşen son asama ise polimer moleküllerinin interdifüzyonu ile parçacıkların tamamen iç içe geçmesi ve daha sağlam film oluşumu olarak da bilinen aşamadır (*koalesans*) [2, 5-7].



Şekil 2.2 : Koalesans ile film oluşumu [8].

Yukarıda verilen 11 bağlayıcı reçine içinde en çok kullanılanlar, solvent bazlı kaplamalar için alkit ve su bazlı kaplamalar için akrilik reçinelerdir. Günümüzde çevresel nedenlerle artan önemi dolayısıyla su bazlı kaplama çalışmalarına daha çok yer verilmektedir [9]. Su bazlı bağlayıcı çalışmaları, birden fazla bileşen içeren kopolimerlerin daha iyi film performansı sağladığını ortaya koymaktadır [10]. Kuruma, sertlik, esneklik, fiziksel ve kimyasal direnç açısından yüksek performans gösteren poli(bütillakrilat-ko-metil metakrilat), birçok çalışmada su bazlı bağlayıcı olarak kullanılmak üzere sentezlenmiştir [9-13]. Bu kopolimer bir emülsiyondur yani lateks bir bağlayıcıdır.

Bağlayıcılar genellikle polimer malzemelerdir ve özelde bu tezin çalışma alanını oluşturan bağlayıcının poli(BA-ko-MMA) lateksi olmasından dolayı bağlayıcı sentezini irdeleyebilmek için temel düzeyde polimer ve polimerleşme üzerine bilgi sahibi olmak gerekmektedir. Bu sebeple bir sonraki bölüm polimerleşmeye ayrılmıştır.

2.1.2 Polimerler

Temel olarak, doğada; üç farklı malzeme grubu bulunmaktadır. Bunlar, “polimer”, “metalik” ve “seramik” malzemeler olarak sıralanabilir. Günümüzde, geliştirilmiş polimer malzemeler, pek çok malzeme yerine tercihen kullanılır hale gelmiştir ve geleceğe ilişkin tahminler, bu “yerine kullanılabilirliğin” daha da büyük bir hızla devam edeceğini göstermektedir. Bugün artık pek çok istenilen özelliğin polimer

malzemelere kazandırılması olasıdır. Böylece polimer malzemeler, değişik özelliklerde katı plastikler, çeşitli lifler (elyaf), köpük malzemeler, filmler, kaplamalar, yapıştırıcılar vb. gibi çeşitli değişik kullanım alanlarına yönelik olarak üretilmektedir. Polimer maddeler sert veya yumuşak, rijit veya esnek, kauçuğumsu veya camsı yapıda olabilmektedir. Polimer maddelere ayrıca değişik fiziksel yapılar kazandırılarak gözenekli/gözeneksiz, ısı ile sertleşip şekil alabilen veya ısı ile tekrar eriyebilen türlerde üretilmektedir. Polimer terimi Yunancadan türetilmiştir. Poli, “çok” mer ise “parça” anlamına gelmektedir [14]. Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer molekülünü oluşturmak üzere birbiri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere **monomer** denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin oluşmasına yol açan reaksiyonlara, polimerleşme (polimerizasyon) reaksiyonları denir [15].

2.1.2.1 Polimerizasyon reaksiyonları

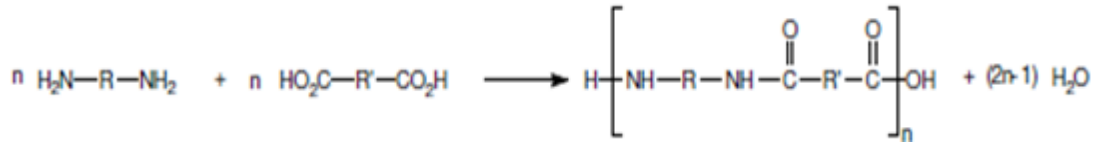
Polimerlerin oluşma mekanizmalarına göre, kondenzasyon polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonu olarak iki ana grupta sınıflandırılmaları ilk olarak 1929’da Carothers tarafından yapılmıştır. Daha sonra, 1953’te Flory tarafından, mekanizmalarına göre basamaklı polimerizasyon reaksiyonları ve zincir polimerizasyon reaksiyonları olarak sınıflandırılmıştır [16]. Temel olarak polimerleşme yöntemleri Şekil 2.3’te gösterildiği gibi 3’e ayrılabilir; basamaklı polimerizasyon (kondenzasyon polimerizasyonu), katılma polimerizasyonu ve koordinasyon katalizörleri kullanılarak yürütülen koordinasyon polimerizasyonu.

Şekil 2.3’te verilen yöntemler çoğaltılabilir ya da alt gruplara ayrılabilir. Halka açılması polimerizasyonu, arayüzey polimerizasyonu, elektropolimerizasyon ve ışıkla (UV) başlatılan polimerizasyon bunlardan birkaçıdır [17]. Ancak bu bölümde Şekil 2.3’teki sınıflandırma temel alınacak ve koordinasyon polimerizasyonu da bir çeşit katılma polimerizasyonu olduğundan basamaklı ve katılma polimerizasyonları irdelenecektir.



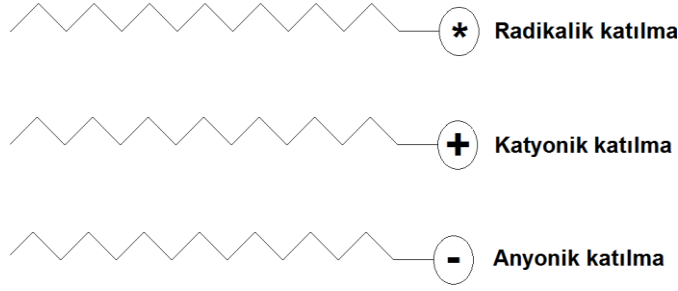
Şekil 2.3 : Polimerleşme yöntemleri [17].

Basamaklı polimerizasyonda -OH, -COOH, -NH₂ gibi bifonksiyonel gruplar bulunduran çıkış maddeleri kullanılır. Uygun fonksiyonel gruplar taşıyan maddelerin kondenzasyonu sırasında H₂O, HCl, CO₂ gibi küçük bir molekül ayrılır. Basamaklı polimerizasyon yöntemiyle elde edilen polimerlere kondenzasyon polimerleri denir ve kondenzasyon polimerleri yinelenen birim içerisinde yer alan karakteristik bağların türüne göre poliesterler, poliamitler, poliüretanlar, poliasetaller gibi bazı temel gruplara ayrılırlar. Polimerdeki yinelenen birim, reaksiyona giren monomerlerin fonksiyonalitesine bağlıdır. Fonksiyonalite, monomer molekülü başına fonksiyonel grup sayısıdır. Fonksiyonalite ikiden küçükse düşük molekül ağırlıklı kondenzasyon ürünü, ikiye eşitse düz zincir (lineer) yapıda polimer, ikiden büyükse çapraz bağlı, ağ yapısında polimerler elde edilir [16, 17].



Şekil 2.4 : Poliamidin basamaklı polimerizasyonu.

Katılma polimerizasyonu reaksiyonunun başlangıcında çifte bağların veya gerilimli halkaların açılması ile oluşur ve zincir reaksiyonları mekanizması ile yürür. Katılma polimerizasyonu, kendi içinde iki alt gruba ayrılır. Zincir büyümesini sağlayan aktif merkezler radikalik karakterde ise polimerizasyon, radikalik katılma polimerizasyonu, iyonik karakterde ise iyonik katılma polimerizasyonu olarak adlandırılır. İyonik zincir polimerizasyonu, aktif merkezin karakterine bağlı olarak katyonik zincir polimerizasyonu veya anyonik zincir polimerizasyonu şeklinde ikiye ayrılır. Katyonik polimerizasyonda zincir büyümesi katyonik merkezler, anyonik polimerizasyon da ise anyonik merkezler üzerinden sağlanır. Monomer molekülleri bu aktif merkezlere ardarda katılarak Şekil 2.5'te belirtilen aktif polimer zincirlerine dönüşür.



Şekil 2.5 : Katılma polimerizasyonları şematik gösterimi.

Katılma polimerizasyonu için en uygun monomerler doymamış yapıda olan vinil bileşikleridir ($\text{CH}_2=\text{CHR}$). Çift bağ içeren bu bileşikler, π -bağlarının özelliği nedeniyle, başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddeler ile kolayca etkileşerek polimerleşmeyi sağlayacak aktif merkezler oluşturur. Zincir büyümesi, aktif merkezlerin nötralleşmesine neden olan sonlanma tepkimeleriyle son bulur. Katılma polimerizasyonu, diğer zincir tepkimeleri gibi başlama, büyüme ve sonlanma adımlarını izler.

Büyümekte olan polimer zincirleri, aktifliklerini normalde sonlanma tepkimeleriyle kaybederler. Bu tepkimeler sonucu radikalik uçlar yok olurken, sonlanmış polimer zincirleri oluşur. Büyümekte olan polimer zincirleri aktifliklerini çözücü, polimer, başlatıcı ve monomer moleküllerine aktararak da sonlanabilirler. Zincir transfer tepkimeleri denilen bu tepkimelerde, polimer zincirleri sonlanırken radikalik merkezlerin yok olmayıp, yalnızca başka bir moleküle aktarılması söz konusudur. Bu yeni radikalik merkez monomer katmaya devam ederek polimerizasyonu yürütebilir. Bu nedenle zincir transferi polimerizasyon hızını değiştirmez, ancak kısa polimer zincirleri oluşumuna neden olduğu için polimerin molekül ağırlığını düşürür ve molekül ağırlığı dağılımı geniş olur [16,17].

Polimer maddeler hepsi aynı molekül ağırlığında olan polimer zincirlerinden oluşmaz; tersine, polimer zincirleri değişik boylarda ve şekillerde (düz, dallanmış) oldukları gibi, molekül ağırlıkları da birbirinden farklıdır. Bu nedenle, polimer maddelerde tek bir molekül ağırlığı yerine, ortalama molekül ağırlığından söz etmek gereklidir. Kullanılan ölçüm tekniklerine göre farklı molekül ağırlığı ortalamaları elde edilmektedir. En yaygın kullanılan ortalamalar sayısal ortalama (M_n) ve ağırlık ortalamasıdır (M_w). Sayısal ortalama, polimerin uygun çözeltisinde bulunan polimer zincirlerinin sayısına dayalı ölçüm ve hesaplamalar yöntemi ile saptandığından, düşük molekül ağırlıklı polimer zincirlerinin bu ortalama katkıya daha fazla

olmaktadır. Buna karşılık, ağırlık ortalaması, daha çok zincir büyüklüğüne dayalı olarak ölçüm ve hesaplamalar yapan ışık saçılması yöntemi ile saptanmakta ve bu kez de büyük molekül ağırlıklı polimer zincirlerinin ortalamaya katkısı daha fazla olmaktadır. Bu nedenle M_n değerleri daima M_w 'dan daha küçük olmaktadır. Ancak ideal bir durumda, tüm polimer zincirlerinin aynı büyüklükte olması halinde, M_n ve M_w birbirine eşit olabilmektedir [18].

Polimerin sıcaklığı azaldıkça moleküllerin enerjileri de azalır. Ancak kristallenme gerçekleşmezse, bir müddet sonra öyle bir noktaya ulaşılır ki molekül zincirindeki uzun mesafeli hareketler durur. Bu noktadaki sıcaklık camsı geçiş sıcaklığıdır (T_g). Bazı polimerler tamamıyla amorf yapıda olduğundan onlarda erime noktasından söz etmek mümkün değildir. Tamamıyla kristal yapılardaki polimerlerde de doğal olarak T_g yoktur. Ancak genellikle polimerlerin sadece bir kısmı kristal yapıda olduğundan, çoğu polimerde iki özellik de gözlenir [19].

2.1.2.2 Kopolimerler

Polimer birden fazla monomerden oluşursa kopolimer olarak adlandırılır. Polimer sentezinde 3 farklı monomer yer alırsa terpolimer denilmektedir. Monomer moleküllerinin polimer içinde dizilişine göre ise kopolimerler farklı biçimlerde adlandırılır.

- a. Ardışık kopolimerler : Monomer birimleri polimer zinciri boyunca birbiri sıra yer alır. ABABABA ...gibi.
- b. Blok kopolimerler : Farklı monomerler bloklar halinde zincir boyunca dizilir. AAAAAABBBBBBAAAAAABBBBBB ...gibi.
- c. Rastgele kopolimerler : Monomer birimleri polimer zinciri boyunca gelişigüzel dizilir. AABABBBAABABB ...gibi.

Kopolimer zincirinde monomer dizilimini belirleyen ana etken monomerlerin tepkime hızlarıdır. Her monomerin kopolimer oluşturacağı diğer monomerle de ilişkili reaktivite oranı vardır. Eğer;

$r_A \sim 0$ ve $r_B \sim 0$ ise ardışık,

$r_A > 1$ ve $r_B > 1$ ise blok,

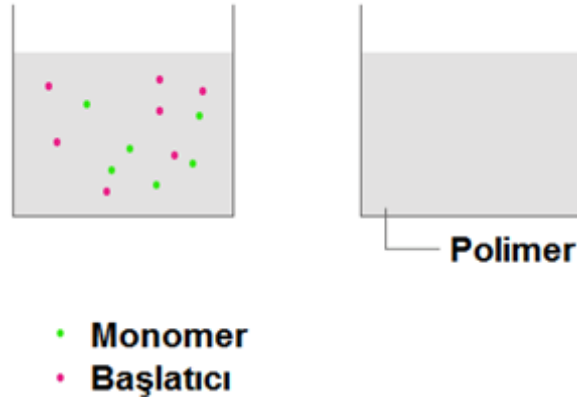
$r_A \sim 1$ ve $r_B \sim 1$ ise rastgele kopolimerler oluşmaktadır,

$r_A > 1$ ve $r_B < 1$ ise polimerizasyonun başında uzun A polimeri oluşacak ve B polimeri aralara serpilecektir. Sonlara doğru ise ortam B monomerince zenginleşir ve uzun B birimleri arasına serpiştirilmiş A monomeri içeren zincirler elde edilir [17].

2.1.2.3 Polimerizasyon Sistemleri

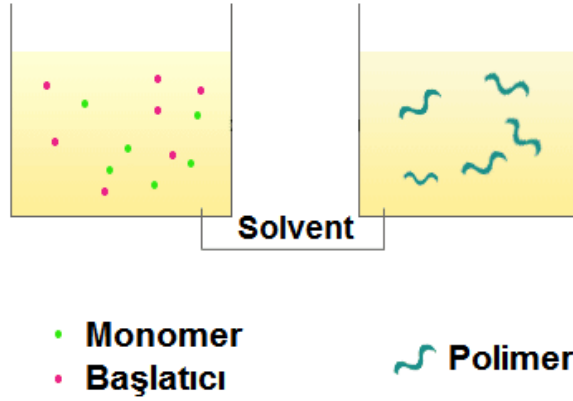
Polimerizasyon Sistemleri 4 ana bölüme ayrılmaktadır;

Kütle (blok, yığın) polimerizasyonu : Monomerlerin tek başlarına ya da doğrudan başlatıcı, ısı, ışın gibi polimerizasyonu başlatıcı etkenler yardımıyla oluşan polimerleşmedir (Şekil 2.6). Ortamda yabancı madde olmadığından daha saf polimer elde edilir ancak bu tip polimerleşme sistemi kullanıldığında viskozite çok yüksektir. Yüksek molekül ağırlığı ile viskozite daha da artar. Bu yüzden ısı homojen dağılmaz ve belli noktalarda biriken enerji polimerin bozunmasına sebep olabilir.



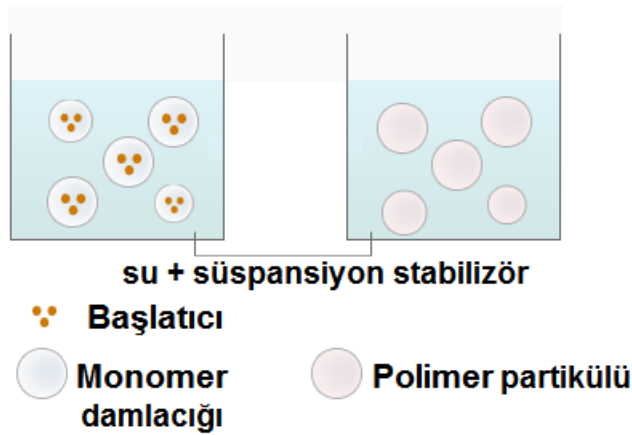
Şekil 2.6 : Kütle polimerizasyonu.

Çözelti polimerizasyonu : Kütle polimerizasyonundan farklı olarak çözelti polimerizasyonunda sisteme çözücü ilave edilir (Şekil 2.7). Çözücü inerttir, yani reaksiyona katılmaz. Monomer ve polimer çözücünde çözünürse homojen, sadece monomer çözünürse heterojen çözelti polimerizasyonu oluşur. Bu tip polimerizasyon sisteminde viskozite düşüktür ancak çözeltinin sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu da maliyeti yükseltmektedir.



Şekil 2.7 : Çözelti polimerizasyonu.

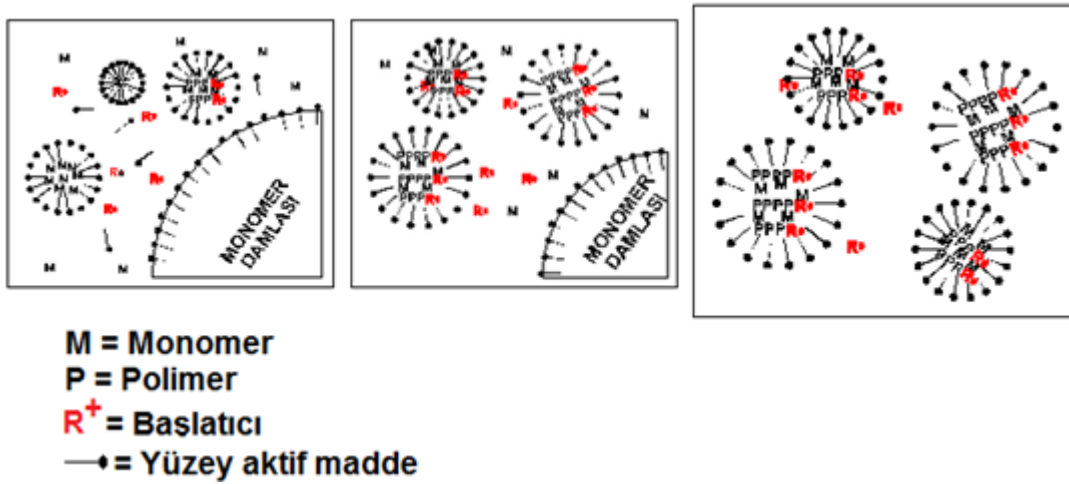
Süspansiyon polimerizasyonu : Bu sistemde polimer, bir sıvı içindeki monomerlerin dağılıp asılı tutulması sırasında oluşur (Şekil 2.8). Su en çok kullanılan sıvıdır. Oluşan polimer, solventte 0.01-0.5 cm. çapında damlacıklar halinde dağılır. Monomer, başlatıcı ve solvente ilave olarak stabilizör kullanılır. Stabilizör sistemin kararlı olması ve oluşan polimerlerin birbirine yapışmaması için gereklidir. Süspansiyon polimerizasyonunun temel öğelerinden bir tanesi de başlatıcının monomer içerisinde çözünbilmesidir çünkü polimerleşme monomer damlacıkları üzerinden yürür.



Şekil 2.8 : Süspansiyon polimerizasyonu.

Emülsiyon polimerizasyonu : Yukarıda anlatılan polimerizasyon sistemlerinden farklıdır. Suda monomer ve başlatıcının dışında emülsiyon yapıcı madde de (yüzey aktif madde) bulunur (Şekil 2.9). Başlatıcı ve emülsiyon yapıcı madde suda çözünmelidir. Emülsiyon yapıcı madde hem hidrofilik hem de hidrofobik kısımlar içermelidir. Monomer, emülsiyon yapıcı madde yardımıyla su içinde çok ince bir şekilde dağılır (dispersiyon). Yüzey aktif maddeler belli bir konsantrasyonda monomer damlacıklarının etrafında küre şeklinde misel oluşturur. Her misel yaklaşık

50-100 yüzey aktif maddeden oluşur. Emülsiyon polimerizasyonunun başlangıcında misel yapıcı yüzey aktif madde ve su karıştırılır. Karışımda bulunan misellerin bir kısmı suda çözünür, bir kısmı da bir araya toplanarak küresel miseller oluşturur. Daha sonra ortama monomer katılır. Başlangıçta monomerlerin tamamı damlacık halinde bulunur. Yüzey aktif maddenin hidrofobik kısımları monomer damlacıklarının birleşmesini engeller. Monomerin bir kısmı misel içerisine girerek miseli şişirir diğer kısmı ise suda dağılır. Başlatıcı ile polimerleşme monomer üzerinden yürür. Misel içerisindeki monomer bittikçe difüzyon ile monomer damlacıklarından misele monomer geçişi olur. Polimerleşme tüm monomerler bitene kadar devam eder.

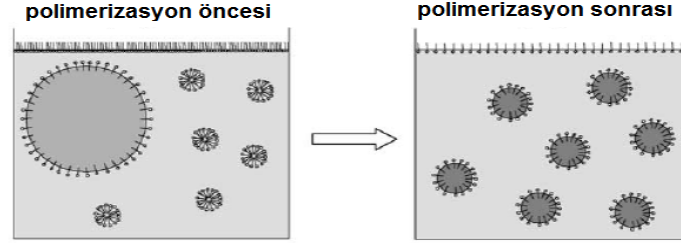


Şekil 2.9 : Emülsiyon polimerizasyonu.

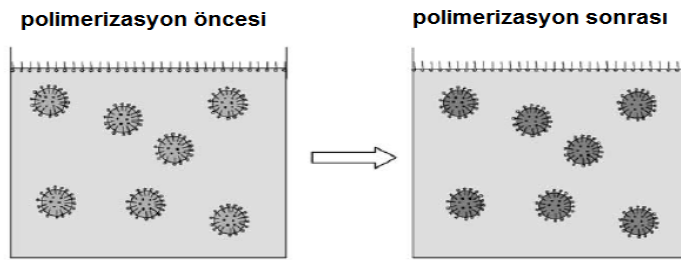
Oluşan polimerlerin tane boyutu ortalama 10-50 nm arasında ise mikroemülsiyon sistem olarak adlandırılır. Eğer tane boyutu 1 mikrondan büyük ise sistem makroemülsiyon olarak adlandırılır. Makroemülsiyon sistemi kararlı değildir, polimer parçacıkları kolayca çöker. Bu iki tip emülsiyon sisteminin haricinde miniemülsiyon adında başka bir tip emülsiyon sistemi de bulunmaktadır. Miniemülsiyon sisteminde monomer su emülsiyonu ultrasonik karıştırıcı ile yüksek hızda karıştırılarak yaklaşık 50-500 nm aralığında monomer damlacıkları elde edilir. Polimerizasyon, doğrudan bu damlacıkların başlatıcı yardımıyla polimere dönüşmesi sonucu oluşur. Kısacası normal emülsiyon polimerizasyonunda polimer çekirdekleri misel ile oluşurken, mini emülsiyon polimerizasyonunda polimer çekirdeklerini monomer damlacıkları oluşturmaktadır. Şekil 2.10 bu durumu şematik olarak açıklamaktadır. Mini emülsiyon polimerizasyonunda difüzyon bozunmasına karşı

(Ostwald ripening) ko-stabilizörler kullanılmaktadır. Bu ko-stabilizörler genellikle yüksek hidroforik özellikte olmaktadır [20-27].

EMÜLSİYON



MİNİEMÜLSİYON



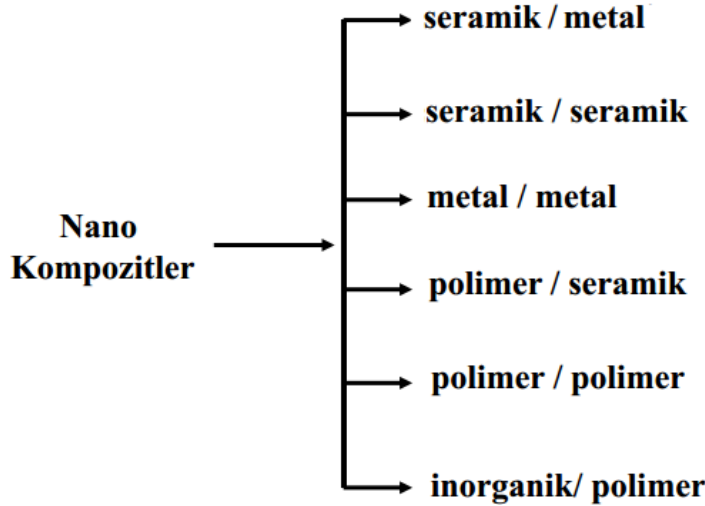
Şekil 2.10 : Emülsiyon-Miniemülsiyon polimerizasyon farkı.

2.2 Polimer-Nanokompozitler

Kompozit malzeme, iki veya daha fazla malzemenin bir araya gelmesi ile oluşmaktadır. Kompozitler genelde bir matris ve bir de takviye malzemesi içerir. Farklı özellikteki iki malzemenin bir araya gelerek oluşturduğu kompozit malzemenin özellikleri ise başlangıçtaki maddelerden tamamen farklı olabilmektedir [28].

Nanokompozitler ise bir matrise eklenen katkının matris içinde nano boyutta dağılması ile oluşmuş malzemedir. Nano boyuttan kasıt en az bir boyutun 100 nm'nin altında olmasıdır [29, 30]. Nanokompozitlerin üretim amacı ilk malzemenin ısı, mekanik ve gaz/su geçirgenliği özelliklerini geliştirmektir. Nanokompozitler, nano katkıların seramik, metal veya polimer matris içine eklenmesiyle üretilenlerinden farklı çeşitlerde olmaktadır (Şekil 2.11). Seramik-matris nanokompozitlerinde genellikle metal ikinci bileşendir ancak seramik nanokompozitler de mevcuttur. Metal-matris nanokompozitlerin ikinci bileşeni yine metallerdir. Karbon nanotüp katkılı metal matrisler güncel çalışma alanlarından bir tanesidir. Polimer nanokompozitler, polimer-polimer, polimer-seramik ve polimer-

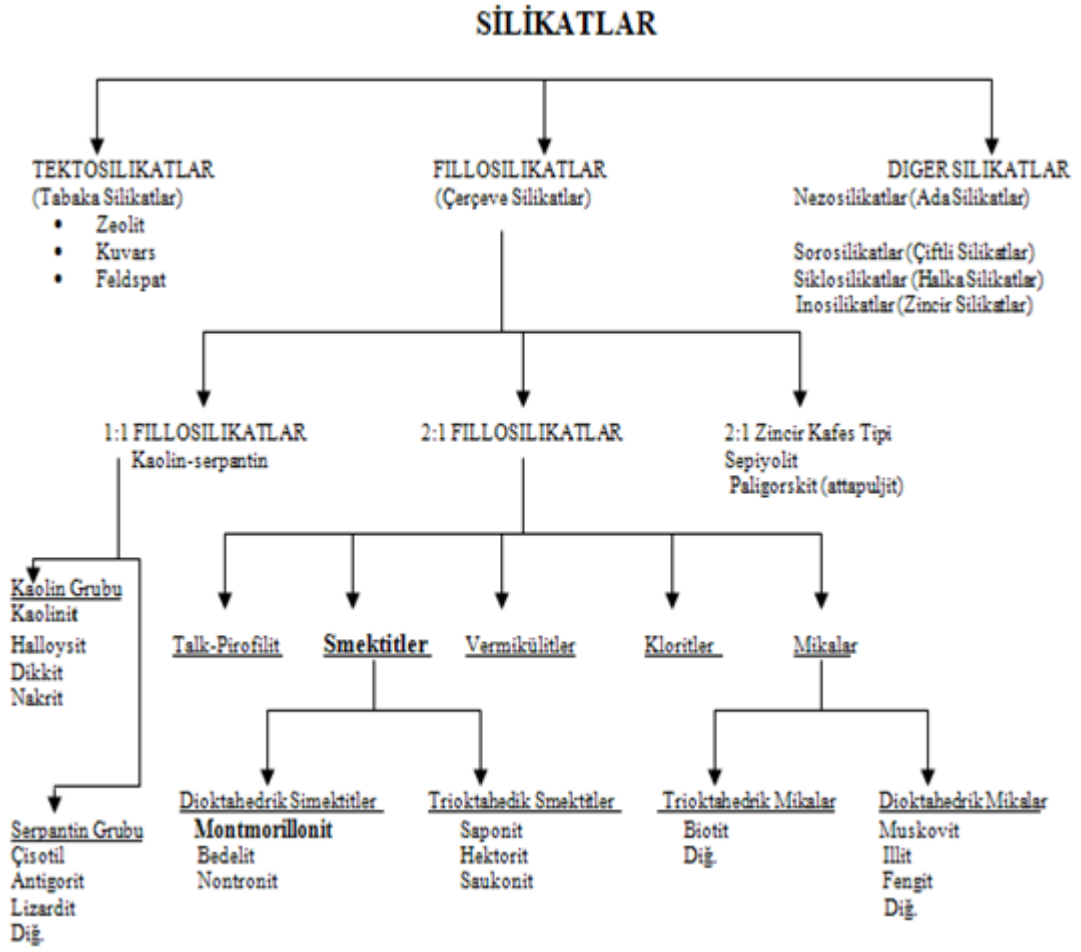
inorganik katkı bileşenlerinden oluşabilmektedir [31]. Nanokompozitler içerisinde bilimsel ve ticari alanda en çok ilgi çeken ise hafif olmaları ve iyileştirilmiş özellikleri sebebiyle polimer-inorganik nanokompozitlerdir [32-35]. Metallerin katkı olarak kullanıldığı çalışmalar olmakla birlikte [36-38] silikat bazlı katkılar (silika, kaolin, mika, vallastonit v.b.)daha geniş bir çalışma alanına yayılmıştır [39-43].En yoğun çalışma alanını ise hektorit [44, 45], saponit [46-47] ve özellikle montmorillonit [48-54] gibi smektitler oluşturmaktadır.



Şekil 2.11 : Nanokompozit çeşitleri.

2.2.1 Montmorillonit

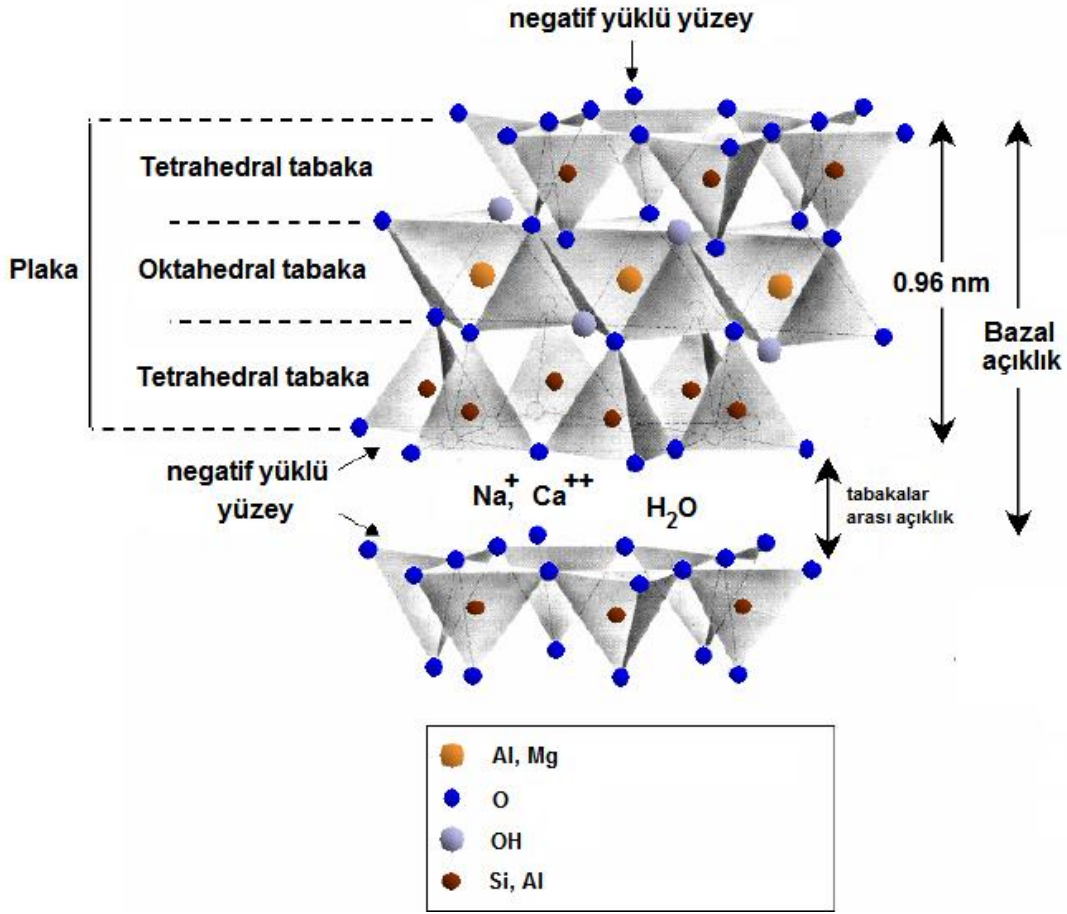
Montmorillonit bir kil türüdür. Genel olarak kil, bilinen bir kristal bünyesine sahip, doğal, toprağımsı, ince taneli, belirli bir miktarda su katıldığı zaman plastikliği artan bir malzemedir [55]. Kil minerali esas olarak alüminyum-magnezyum hidro silikatlardır ve tabakalı silikatlar olarak da isimlendirilen fillosilikat ailesinde bulunmaktadır (Şekil 2.12). İsminden de anlaşılacağı gibi tabakalı bir yapıya sahiptir. Bir tetrahedral ve bir oktahedral tabaka (1:1) yapıları ile bir oktahedral tabakanın iki tarafına tetrahedral tabakaların bağlanmasıyla oluşan (2:1) yapıları içermektedir. Killer genel olarak şişen ve şişmeyen killer olarak da ikiye ayrılabilir. Şişebilen killer smektit olarak isimlendirilmektedir. Montmorillonit, hektorit, saponit v.b. türleri bulunmaktadır [56-60].



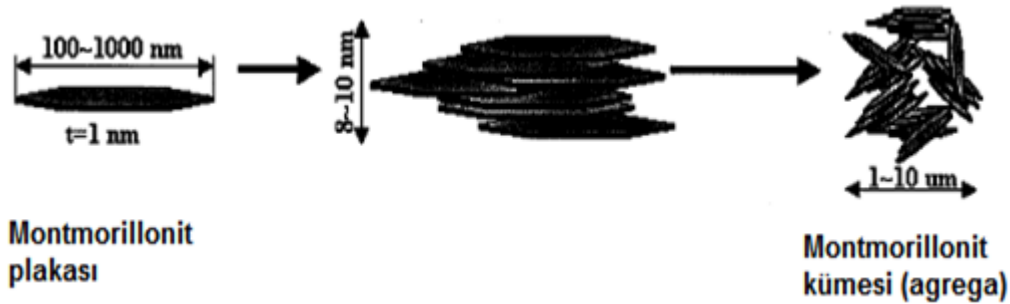
Şekil 2.12 : Alüminyum-silikat ailesi.

Montmorillonit 2:1 tabaka yapısına sahip bir fillosilikattır. Silisyum (Si) merkezli iki tetrahedralin arasında bir alüminyum (Al) merkezli oktahedral katman vardır. Si-tetrahedralinde Si dört oksijen atomu ile çevrilidir. Al-oktahedralinde ise Al atomu, altı hidroksil molekülü veya oksijen atomu ile çevrilidir. Bir alümina tabaka oksijen atomlarını iki silisyumlu tetrahedral tabaka ile paylaşmaktadır. Böylece bir oktahedral iki tetrahedral yapıdan oluşan yapı, birim hücredir. Tabaklar iyonik bağla, birim hücreler ise zayıf Van der Waals bağı ile bağlıdır. Montmorillonitin kimyasal formülü teorik olarak $[Al_4Si_8O_{20}(OH)_4] \cdot nH_2O$ dur. Fakat teorik formül yapıya giren ilavelerle değişebilmektedir. Tetrahedral tabakadaki Si yerine Al ve oktahedral tabakadaki Al yerine Mg iyonlarının girmesi ile pozitif yük noksanlığı oluşmaktadır. Bu noksanlık çoğunlukla sodyum iyonu (Na^+) ve kalsiyum iyonu (Ca^{+2}) ile giderilmektedir. Bu iyonlar iki birim hücre (plaka) arasındaki boşlukta her iki plaka tarafından paylaşılmaktadır. Her bir plakanın kalınlığı 0.96 nm'dir, genişliği ise kalınlığın 100-1000 katı arasında değişmektedir (Şekil 2.13 ve Şekil 2.14). 0.96 nm kalınlığındaki plaka ve tabakalar arasındaki boşluk yineleyen birimi göstermektedir.

Yineleyen birimin kalınlığı (bazal boşluk veya d-boşluk) X-ışınları difraktometrisi (XRD) ile hesaplanabilmektedir [61-63].



Şekil 2.13 : Montmorillonitin yapısı.

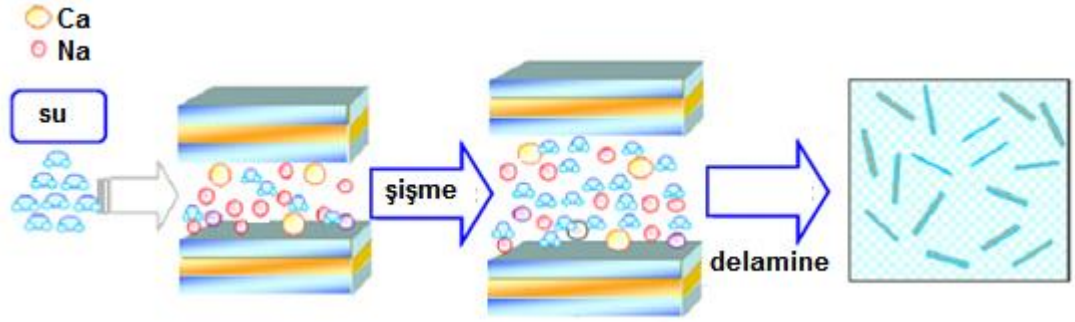


Şekil 2.14 : Montmorillonitin mikro yapısı.

Tabakalar arasındaki katyonlara bağlı olarak 3 tür montmorillonit bulunmaktadır. Ana iyonu Na olan Na-Mt, Ca olan Ca-montmorillonit ve her iki iyondan da yaklaşık aynı oranda içeren ara-montmorillonit.

Montmorillonitin temel kullanımını belirleyen özellikleri şu şekilde sıralanabilir;

Hidrofilik oluşu ve şişme özelliği : İçerdiği hidroksil moleküllerine bağlı olarak montmorillonit, suyu seven bir yapı göstermektedir. Tabakalar arasındaki boşluk su moleküllerini çekerek genişlemektedir. Montmorillonit hacminin 15 katına kadar suyu bünyesine alabilmektedir. Kurutulduğunda ise eski hacmine geri dönmektedir. Montmorillonit su içinde iyi bir şekilde dispers edilirse plakaların tamamen dağılabilen delamine bir yapı oluşabilmektedir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 : Montmorillonitin şişmesi ve suda dispers olması.

Şişme özelliği gösteren montmorillonitler sodyum iyonları yönünden zengin olanlardır. Ca-montmorillonitler ise, iki artı (+) iyon içeren Ca iyonlarının tabakalarla yaptığı güçlü elektriksel etkileşimden dolayı tabakalarını genişletmemektedir [64-66].

Su ile karıştırıldığında koloidal özellik göstermesi : Koloidal sistemler, genel olarak dağılan fazın (dispers faz) sürekli faz (dispersiyon ortamı) içinde dağılması ile oluşan sistemlerdir, Dispers faz, dispersiyon ortamı içinde dağılır. Dağılan faz iç fazı, devamlı faz ise dış fazı oluşturur. Homojen görünümlü heterojen karışımlardır ve dispers fazın büyüklüğü 1nm ile 100nm arasındadır [67]. Koloidal karışımlar, çözeltiler ve süspansiyonlar arasındaki fark Çizelge 2.1’de özetlenmektedir.

Koloidal sistemler, dağılma ve dağılan fazın katı, sıvı ve gaz halde olmasına göre 6 tipte incelenebilmektedir:

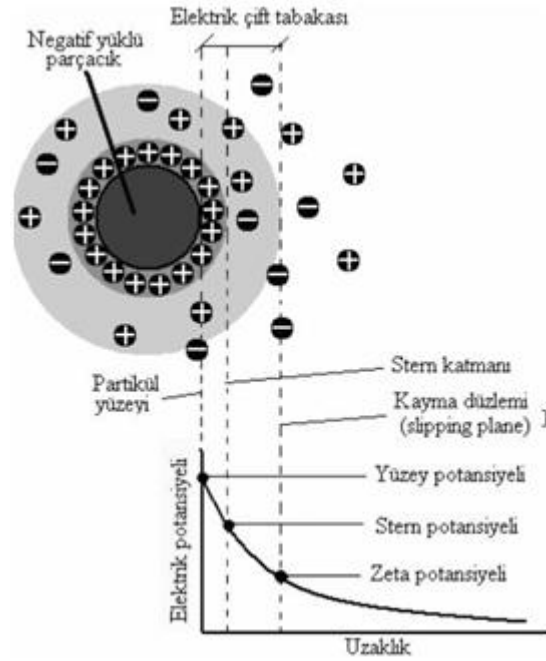
Çizelge 2.1 : Çözelti-kolloid-süspansiyon farkı.

ÇÖZELTİLER	KOLLOİDLER	SÜSPANSİYONLAR
Homojen	Heterojen	Heterojen
< 1 nm	1nm – 100 nm	> 100 nm
Saydam	Yarı saydam	Mat
Filtre edilemez	Hidrofiltre ile filtrasyon	Filtre edilebilir
Çökme olmaz	Santrifüj ile çöker	Çökme olur

Çizelge 2.2 : Kolloidal karışım tipleri

Dağılan faz	Dağılma fazı	Kolloid tipi
katı	katı, sıvı, gaz	sol
katı	gaz	aerosol, duman
katı	sıvı	kolloidal karışım
sıvı	sıvı	emülsiyon
sıvı	gaz	sıvı aerosol, sis
gaz	sıvı	köpük

Kolloidal tanecikler dispersiyon ortamında iyon adsorbe ederek pozitif veya negatif olarak yüklenmektedir. Böylece tanecik etrafında tanecik ile beraber hareket eden bir iyon bulutu oluşmaktadır. Her tanecik pozitif veya negatif yüklü oluşuna göre aksi yöndeki iyonlarla çevrilebilmektedir. Bu tabakanın etrafında da ise taneciğe bağlı olmayan, hareketli ikinci bir iyon tabakası yer almaktadır. Çift tabakanın dışında da pozitif/negatif iyonların negatif/pozitif iyonlara eşit olduğu nötral bir alan vardır (Şekil 2.16). Taneciğin yüzeyi ile bu nötral bölge arasındaki potansiyel farkına ***zeta potansiyel*** denmektedir.



Şekil 2.16 : Zeta potansiyeli.

Zeta potansiyeli ne kadar yüksekse dispersiyonun stabilitesi o kadar yüksek olmaktadır [68]. Kolloidal karışımlar ile ilgili özetlenen bu bilgiler ışığında, suda nano boyutta dispers olan ve negatif yönde yüksek zeta potansiyeline sahip montmorillonit-su dispersiyonunun iyi bir kolloidal özellik gösterdiği anlaşılmaktadır [69].

Tiksotropi özelliği : Kolloidal sistemler katılaştığında jelleşmektedir. Tiksotropi, jel kıvamındaki bir maddenin molekül bağlarının hareketle değişebilmesi durumudur, yani jel kıvamındaki bir karışım karıştırıldığında tekrar sıvı hale gelebilmektedir. Bu özellik Na-Mt'de oldukça yüksektir. Tiksotropiyi gösteren en belirgin durum montmorillonit-su dispersiyonunun farklı karıştırma hızlarında farklı viskozite değerleri vermesidir. Hız arttıkça viskozite düşmektedir [70, 71]. Montmorillonit, yüksek tiksotropisi sayesinde inşaat sektöründe büyük bir önem arz etmektedir. Karıştırıldığında sulu bir hale gelen montmorillonit sıva boşluklarına doldurulmakta, bir süre beklendikten sonra jel kıvamına gelerek boşlukları sağlamlaştırmaktadır.

Viskoziteyi arttırma özelliği : Özellikle Na-Mt, ortamdaki suyu bünyesine aldığı için ve suda iyi dispers olup yüksek zeta potansiyeli sayesinde çökmediği için kaplamalarda, kozmetik ürünlerde, yapıştırıcılarda v.b. alanlarda viskozite arttırıcı katkı olarak kullanılmaktadır. Montmorillonit kullanılarak yapılacak çalışmalarda bu özelliğe dikkat etmek gerekmektedir. Montmorillonit katkısı belli bir oranın üstüne

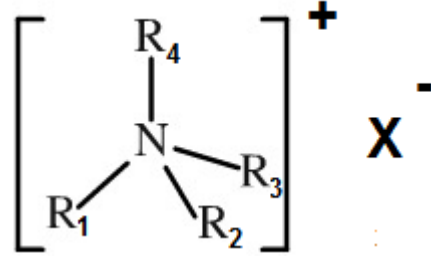
çıktığında ortamın viskozitesi çok artmakta ve istenilen çalışmaları yapmak zorlaşmaktadır [72].

Katyon değiştirme kapasitesi (KDK) : Montmorillonitin yapısında bulunan katyonlar, inorganik veya organik katyonlarla yer değiştirebilmektedir. Mineralin 100 gramının yapısında bulunan değişebilir toplam katyonlarının eşdeğer kütle sayısı (mek) kilin katyon değiştirme kapasitesini belirlemektedir. Montmorillonitin tane boyutu ne kadar düşük olursa KDK o kadar yüksek olmaktadır. Montmorillonitin KDK'sı saflığına ve içerdiği katyonlara bağlı olarak 80-130 mek/100g arasında değişmektedir [73].

Adsorpsiyon özelliği : Montmorillonit, en/boy oranı ve dolayısıyla yüzey alanı en yüksek olan kildir. Tüm plakalarının delamine olduğu durumda toplam yüzey alanı 752 m²/g olarak hesaplanmıştır. Yüzey alanının büyük bir kısmını makro ve mezo gözenekler oluşturmaktadır. Bu durum kilin adsorplama kapasitesini arttırmaktadır. Ayrıca tabakalar arasının açılabilmesinden dolayı “tabakalar arası iyon-molekül adsorpsiyonu” da gerçekleşebilmektedir. Adsorpsiyon özelliğine kadar anlatılan özellikler daha çok Na-Mt ile ilgiliyken, adsorplama özelliği Ca-montmorillonitlerde de yüksektir. Ayrıca asit aktivasyonu ile montmorillonitin adsorpsiyon özelliği geliştirilebilmektedir [74].

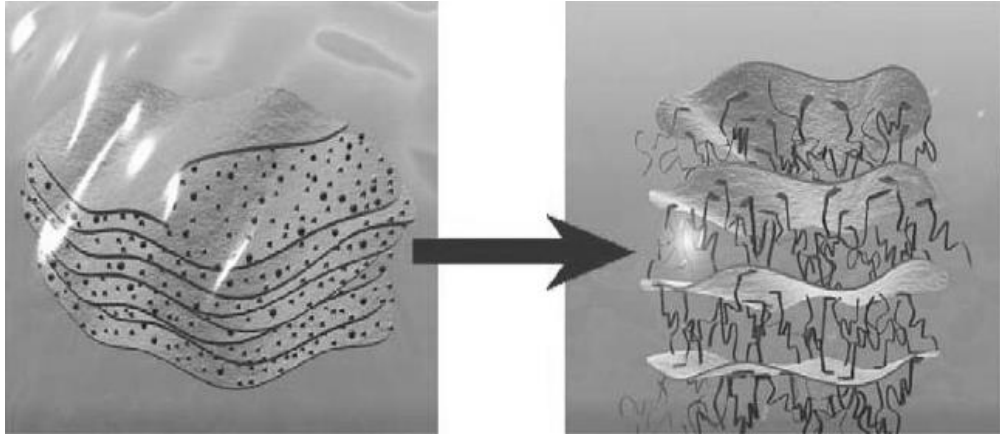
2.2.2 Organo-montmorillonit (O-Mt)

Montmorillonit hidrofilik olduğundan dolayı organik sıvılar ve polimerlerle uyumsuzdur (incompatible). Montmorillonitin suya gösterdiği ilgiden (afinite) ve bu afinite sonucu suda şişebilme ve dispers olabilme özelliklerinden organik maddelerde de yararlanmak amacıyla montmorillonitin yüzey özellikleri modifiye edilerek montmorillonite hidrofobik özellik kazandırılmaktadır. Yüzey özelliklerini değiştirmenin en kolay yolu montmorillonitin katyon değiştirme özelliğinden faydalanmaktır. Bunun için tabaklar arasındaki Na⁺ ve Ca⁺² iyonları, organik katyonlarla iyon değiştirme metoduyla değiştirilmektedir [75-78]. İyon değiştirme prosesinde kullanılan organik katyonlar, silan bileşikleri, imidazolyum, primer, sekonder, terier ve kuaterner amonyum tuzlarıdır (KAT) (Şekil 2.17) [79-81]. Organik modifikasyon işlemi için en çok KAT tercih edilmektedir çünkü KAT ekonomiktir ve dört farklı alkil grubu içerdiğinden dolayı farklı yüzey özelliklerine sahip O-Mt elde edilebilmesini sağlamaktadır.



Şekil 2.17 : Kuaterner amonyum tuzu.

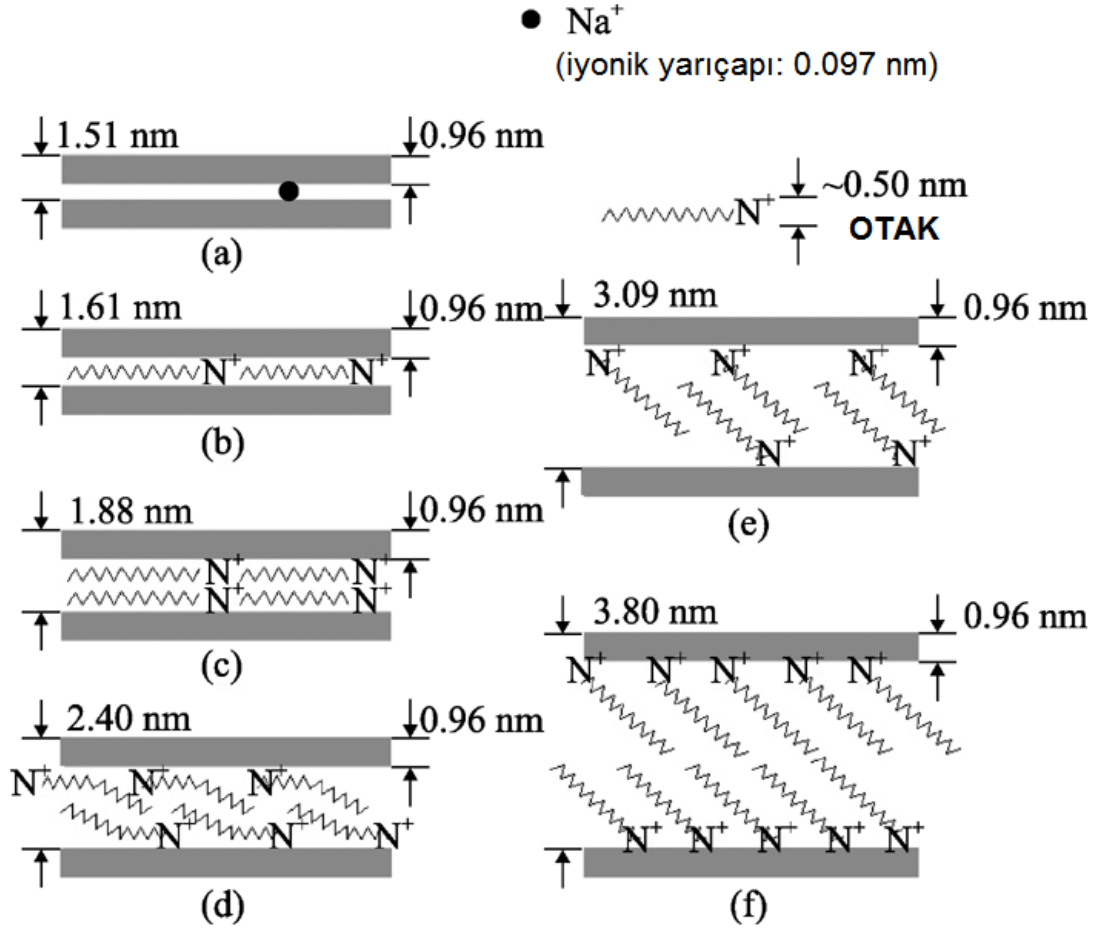
Organik modifikasyonun temel iki sonucu vardır; Öncelikle yüzey hidrofobik hale gelmekte, ikinci olarak da organik zincirler montmorillonit tabakaları arasına girerek tabakalar arası mesafeyi arttırmaktadır (Şekil 2.18). Yüzeyin hidrofobik hale gelmesinin yanında tabakalar arasının genişlemesi de montmorillonitin organik sıvılarda daha kolay dispers olmasını sağlamaktadır [82].



Şekil 2.18 : İyon değiştiriminin şematik gösterimi.

Organik katyonların montmorillonit tabakaları arasındaki dizilimi, organik katyonun miktarına, zincir uzunluğuna, uzun zincir sayısına ve montmorillonitin KDK'sına bağlı olarak değişmektedir. O-Mt'nin tabakaları arasındaki yapı XRD ile belirlenebilmektedir. XRD bazal açıklığı hesaplayarak organik katyon dizilimiyle ilgili bilgi vermektedir. Kısa zincirli veya düşük oranda alkil amonyum tuzları tekkatman (mono-layer) bir yapı oluştururken katyon miktarı ve zincir uzunluğu arttıkça yapı düzensiz tek katmandan düzenli tek katmana ve çift katmana dönüşür. Daha uzun zincirli olan KAT'lar, kullanıldığı miktara göre sanal-üçkatman (pseudo-trilayer), parafin-tekkatman (paraffin-monolayer) ve parafin-ikikatman (paraffin-bilayer) yapılarını oluşturmaktadır. Şekil 2.19'da trimetil oktadesil amonyum klorür (TMODAK) kullanıldığı durumda tabakalar arası yapı şematik olarak gösterilmektedir. TMODAK'ın kalınlığının 0.5 nm olduğu bilinmektedir ve artan

TMODAK oranlarına bağlı olarak montmorillonitin artan bazal açıklık değerleri de ayrıca şekil 2.19’ da gösterilmektedir [83-86].



Şekil 2.19 : KAT'ın montmorillonit tabakası arasına 5 farklı diziliminin şematik gösterimi, a) Na-Mt, b) tekkatman, c) ikikatman, d) sanal-üçkatman e) parafin-tek katman, f) parafin ikikatman.

Montmorillonitin yüzey modifikasyonu sonucu oluşan O-Mt temel olarak 3 alanda kullanılmaktadır;

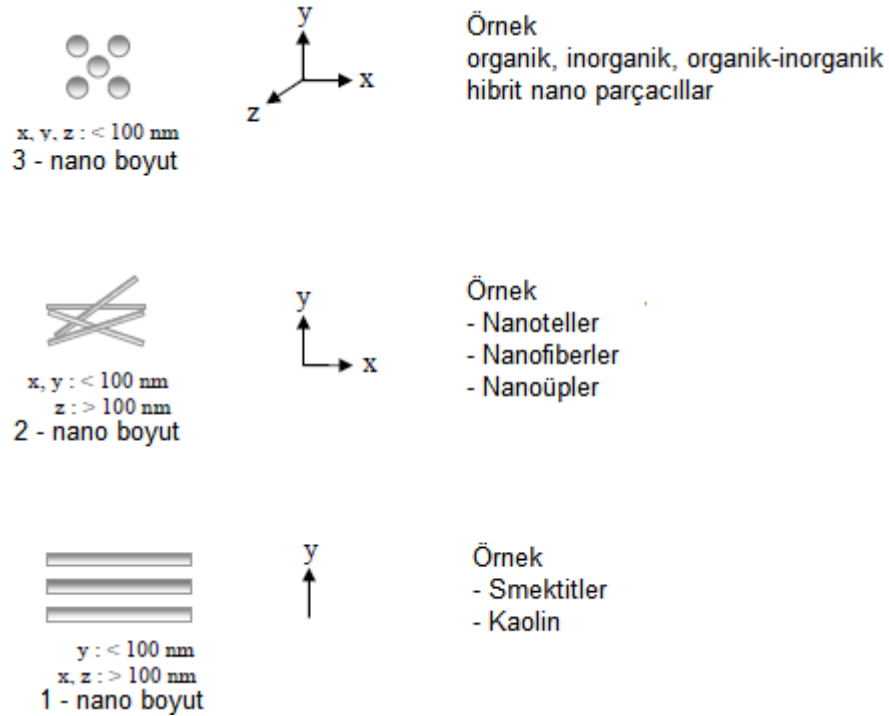
i. **Solvent bazlı katkı:** Hidrofobik hale gelen yüzeyi sayesinde O-Mt, normal montmorillonitin suda gösterdiği şişme, kolloidal, viskozlaştırıcı v.b. etkileri organik sıvılarda göstermektedir. Böylece solvent bazlı kaplamalar, yapıştırıcılar v.b. ürünlerde katkı olarak kullanılmaktadır [87].

ii. **Adsorban olarak :** Özellikle atık sularındaki organik maddeleri adsorplamak için kullanılır. Hidrofobikleşen yüzeyi sayesinde organiklere afinitesi olan O-Mt, genişleyen tabakalar arası mesafeninde etkisiyle iyi bir adsorplayıcı özellik göstermektedir [88].

iii. **Polimer nanokompozitlerde nano katkı :** Bir sonraki bölümde detaylı değinileceği gibi montmorillonit polimerlerin performansını arttırmak amacıyla nano katkı olarak kullanılmaktadır. Çoğu hidrofobik olan polimerlere daha iyi afinite sağlayan ve artan bazal açıklığı ile polimer içerisinde daha kolay dağılabilen O-Mt, normal montmorillonite göre polimer özelliklerini genellikle daha fazla geliştirmektedir [89].

2.2.3 Montmorillonit-polimer nanokompozit

Nanokompozitler hakkında genel bilgilerin verildiği “2.2 Polimer-nanokompozitler” bölümünde değinildiği gibi nanokompozit, en az bir boyutu 100 nm’den küçük olan katkılarla elde edilmektedir. Polimer nanokompozitlerinde kullanılan nano katkıların 1 boyutu, 2 boyutu, 3 boyutu 100 nm’den küçük olanları mevcuttur (Şekil 2.20). Killerin sadece 1 boyutu 100 nm’den küçüktür (bir montmorillonit plakasının kalınlığı 1 nm). Kilin uzunluğu 200-600 nm arasındadır.



Şekil 2.20 : Polimer-nanokompozitlerde kullanılan katkıların boyutları [82].

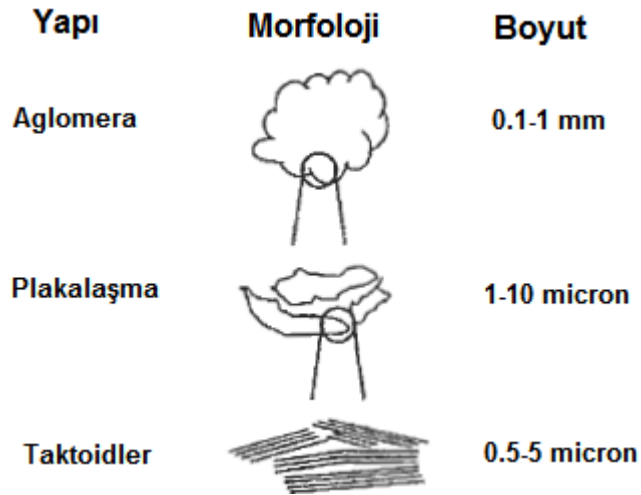
Polimer nanokompozit çalışmalarında en büyük ilgi kil-polimer nanokompozitlere verilmektedir. Bu durumun başlıca sebepleri, killerin kolay ulaşılabilir olmasından dolayı ekonomik oluşu, katılacağı polimerlerin % 1-6 oranında kullanılması sebebiyle ağırlığı arttırmadan polimer performansını geliştirmesi ve interkale (kil tabakaları ayrılmadan açılmış) ile eksfoliye (kil tabakaları tamamen birbirinden

ayrılmış) şekilde polimer matrisi içinde dağılabildiğinden yüzey etkileşiminin polimerlerle kuvvetli olmasıdır [90-93]. Montmorillonit, en kolay bulunan smektit grubu kil olduğundan bu konudaki çalışmaların büyük çoğunluğunun kullandığı nano katkıdır. İlk çalışmalar 1980'li yıllarda Toyota Araştırma Grubu tarafından başlatılmıştır. Toyota, 1991 yılında ilk ticari uygulamayı araba emniyet kemerinde naylon-6/montmorillonit kullanarak başlamıştır [94, 95]. Bilimsel alanda asıl etki Toyota çalışanlarının 1993 yılında naylon-6/montmorillonit nanokompoziti ile ilgili yayınlarından sonra oluşmuştur. Çalışmalar montmorillonitin ısı ve mekanik özellikleri açık bir şekilde arttırdığını göstermiştir [96-99]. Montmorillonit-polimer nanokompozit çalışmalarının ilk yıllarındaki önemli isimleri Kojima-Okada-Usuki üçlüsü [96-102], Giannelis [103-107], ve Ogawa ile Kuroda'dır [108]. Naylon-6/montmorillonit çalışmalarından sonraki yıllarda polistiren, poli (metil metakrilat), poliolefin, poli(etilen oksit), poliamit, epoksi v.b. polimerlerin kullanıldığı birçok montmorillonit esaslı nanokompozit çalışmaları gerçekleştirilmiştir [105, 109-113].

Montmorillonit-polimer nanokompozitlerin temelinde, polimerin kil tabakaları arasına girebilmesi esastır. Montmorillonitin bazal açıklığı 1 nm'den küçüktür ve bu haliyle polimerin tabakalar arasına girmesi imkansızdır. Tabakalar arası mesafenin açılması için montmorillonitin bulunduğu sıvı veya polimer ortamında çok iyi disperse olması gerekmektedir [58]. Ayrıca bir önceki bölümde bahsedilen organik modifikasyon, tabakalar arası mesafeyi arttırdığı için polimerin tabaka arasına girmesini kolaylaştırmaktadır. Tabakalar arası mesafenin yeteri kadar artması için organik katyonun 8 karbonlu zincirden daha uzun en az bir zincire sahip olması gerekmektedir. Organik modifikasyonun asıl önemi ise polimer ile montmorillonit arasındaki uyumluluğu (compatibility) arttırmasıdır [114].

Polimer ve montmorillonit arasındaki uyum, nanokompozitin hazırlanış biçimine, montmorillonit oranına ve montmorillonitin polimer matrisi içinde dispersiyonuna bağlı olarak montmorillonit esaslı nanokompozitlerin ana iki tip yapısı vardır. Başka bir ifadeyle oluşan karışımın nanokompozit olarak ifade edilebilmesi için iki tip yapının oluşması gerekmektedir. Gerçekte ise, oluşan karışım 3 farklı yapı da olabilmektedir; faz ayrımı, interkale ve eksfoliye (Şekil 2.21).

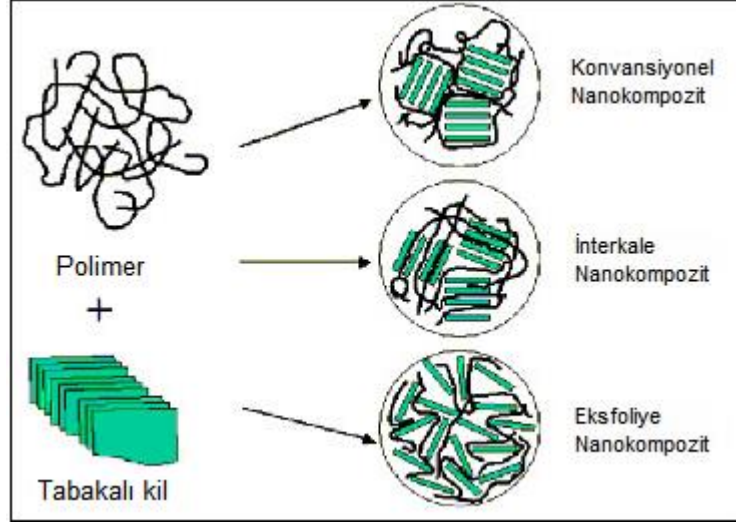
1. Faz ayrımlı yapı : Polimer parçaları, montmorillonit tabakaları arasında giremediğinde faz ayrımlı polimer-montmorillonit kompozit oluşur. Bu tip kompozit, mikrokompozit veya konvansiyonel kompozit olarak adlandırılır. Konvansiyonel kompozitte, montmorillonit ile polimer fazı kolayca ayırt edilebilmektedir. Konvansiyonel kompozit, yığılmış kil plakalarının taktoidlerini veya topaklarını (aglomeralar) içerir (Şekil 2.21). Kil plakaları dağılamadığı için polimerin özelliklerinde genel olarak gelişme olmaz. Bazı özellikler iyileşirken bazıları da kötüleşebilmektedir. Bir polimer ile montmorillonit minerali karıştırıldığında nanokompozit yerine konvansiyonel kompozit oluşmasının nedeni, polimer ile kil minerali arasında yeterince uyum olmamasıdır. Tipik bir polimer zinciri, 1 nm'lik montmorillonit tabaka genişliğinden az olsa da tabaka arasındaki Van der Waals ve hidrojen bağları polimerin tabaka içine difüzyonunu engeller. Böylece kil taktoidleri ve aglomeraları oluşur. Montmorillonit ile polimer arasındaki uyumsuzluğun en büyük nedeni montmorillonitin hidrofilik oluşudur. Bu sebeple kompozit oluşma ortamında suyun olmadığı reaksiyonlarda organik modifikasyona tabi tutulmuş montmorillonit kullanılması gerekli olabilmektedir [59, 115-117].



Şekil 2.21 : Faz ayrımlı yapının farklı morfolojileri.

2. İnterkale yapı : İnterkale yapı, polimerin montmorillonit tabakaları arasına girmesiyle oluşur. Polimerin tabakalar arasına girmesi ile tabakalar arası boşluk artar. Yaklaşık aynı mesafedeki tabakalar arası boşluğa sahip plakların tekrarı ile oluşan düzenli yapıya interkale yapı denir. İnterkale yapı, kristalografik olarak düzenli bir yapı olarak kabul edilmektedir. İnterkale yapıya sahip bir polimer-montmorillonit nanokompozit saf polimere kıyasla az da olsa belli bir oranda iyileştirilmiş özelliklere sahiptir.

3. Eksfoliye yapı : 0.96 nm kalınlığındaki her bir montmorillonit plakası tamamen birbirinden ayrılıp polimer matrisi içinde düzenli/homojen bir şekilde dağıldığında eksfoliye yapı oluşur. Plakalar birbirinden tamamen ayrıldığı için bu yapıya katmanlarına ayrılmak anlamına gelen delamine yapı da denilmektedir. Koformasyonel entropi denilen polimer zincir dizilişi ile ilişkili entropi türü eksfoliye yapının oluşmasında sürükleyici güçtür. Polimer sarmallarının montmorilloniti sarması entropiyi düşürmekte, düşen entropi tabakaların uzaklaşması ile dengelenmektedir. Böylece uygun polimer-kil etkileşimlerinin sayısı ve büyüklüğü artarken uygun olmayan etkileşimlerin sayısı ve büyüklüğü azalmaktadır. Plakalar arasındaki boşluk, eklenen montmorillonit miktarına göre değişmektedir. Montmorillonit miktarı arttıkça tabakalar birbirine yaklaşmaktadır. Bu yüzden eksfoliye yapı genelde montmorillonitin oranının az olduğu durumlarda gerçekleşmektedir. Eksfoliye yapının oluşabilmesi için polimer ile montmorillonit arasındaki uyumun fazla olması gerekmektedir. Montmorillonit, polimer matrisinde eksfoliye yapıda dispers olduğunda maksimum faydayı sağlamaktadır çünkü montmorillonitin polimer matrisinde tam olarak dağılmasıyla kil yüzey alanı artmakta böylece kil-polimer etkileşimi de artmaktadır. Ancak eksfoliye yapının oluşabilmesi kolay değildir. Montmorillonit cinsi (hidrofilik veya hidrofobik, hidrofobik ise hidrofobikleştirmede kullanılan organik katyonun cinsi, yapısı), nanokompozit sentezleme şekli eksfoliye yapı oluşturmada çok önemlidir. Literatür çalışmaları incelendiğinde yüksek montmorillonit oranlarında tam manasıyla eksfoliye yapının oluşmasının zor olduğu görülmektedir. Genellikle interkale-eksfoliye karışımı bir yapı oluşmaktadır ve polimer matrisinin farklı noktalarında taktoidler ile aglomeralar oluşabilmektedir. Sonuç olarak kısmi eksfoliye karakter elde edebilmek dahi önemli bir başarıdır [82,118-122].



Şekil 2.22 : Polimer/montmorillonit nanokompozit yapısı.

Montmorillonitin polimer içindeki yapısını anlayabilmek için birçok analiz tekniği kullanılmıştır. Bunlardan birkaçı atomik kuvvet mikroskobu (AFM), nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR), nötron saçma metodu, taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve X-ışınları difraktometresidir (XRD). Ancak XRD ve TEM en çok kullanılan tekniklerdir. Kullanım ve ulaşılabilirlik kolaylığı açısından XRD en sık kullanılan analizdir.

XRD analizi ile plaka ve tabaka arası boşluktan oluşan kalınlıklar (bazal açıklık veya d-boşluk) ölçülmektedir (Şekil 2.23). Bazal açıklık Bragg denklemine göre hesaplanmaktadır (2.1).

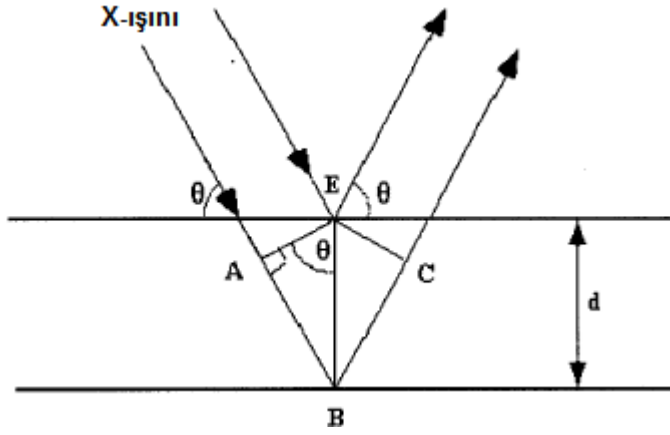
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

d : bazal açıklık,

θ : X-ışını geliş açısı,

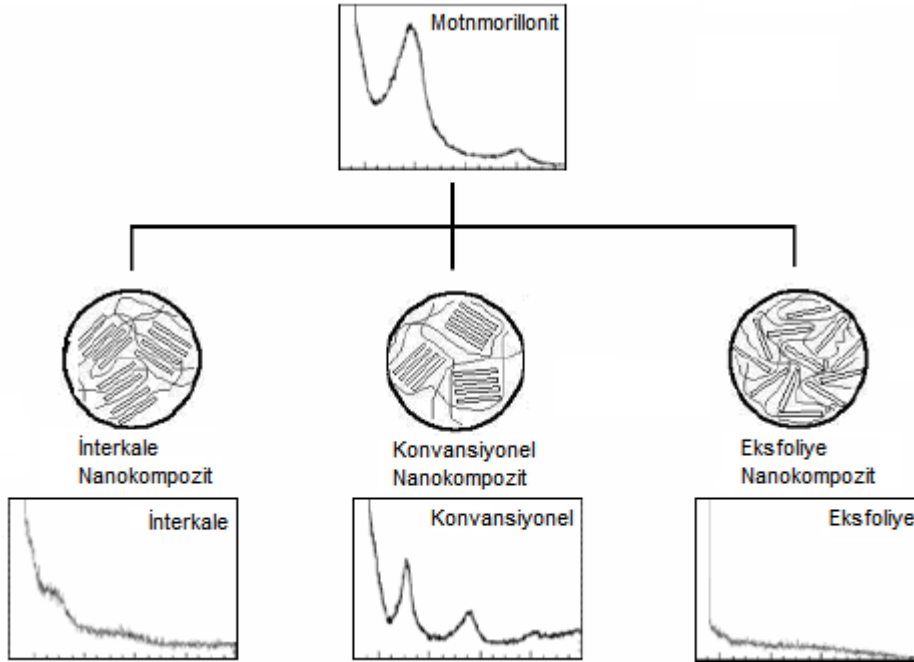
λ : X-ışını dalga boyu,

n: tam sayıdır.



Şekil 2.23 : X-ışını difraksiyonu prensibi.

XRD analizinde karakteristik montmorillonit piki daha düşük derecelerde normalden daha geniş bazal açıklık verdiğinde bu interkale yapının göstergesidir. Bazal açıklık yaklaşık 4nm'ye kadar ölçülebilmektedir. Montmorillonit piki kaybolduğunda bu durum bazal açıklığın 4 nm'den büyük olduğunu yani eksfoliye yapıyı göstermektedir. Şekil 2.24'te XRD analizi ile montmorillonitin polimer içerisindeki yapısının nasıl anlaşıldığı gösterilmektedir.



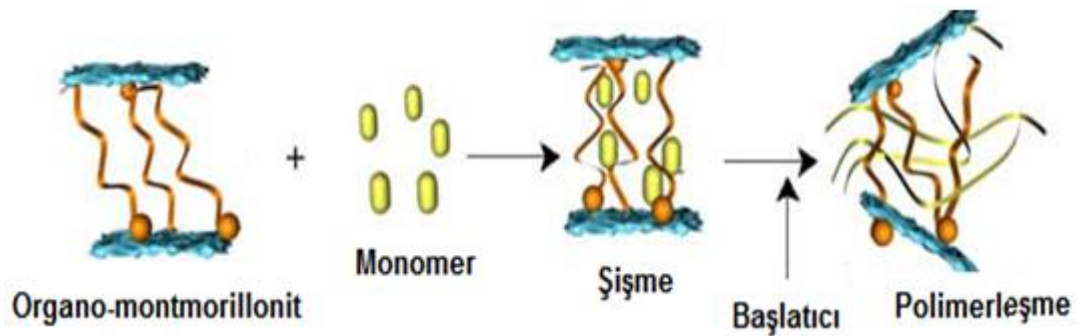
Şekil 2.24 : X-ışını difraksiyonu ile nanokompozit yapısının anlaşılması.

XRD analizi ile nanokompozitin 3-boyutlu yapısının anlaşılması güçtür. Nanokompozit içindeki bölgesel farklılıklar da XRD analizi ile belirlenemeyebilir. Bu yüzden XRD analizi TEM ile desteklenmelidir. TEM nanokompozit yapısının anlaşılmasında çok güçlü bir tekniktir. 0.2 nm'lik boyutu TEM ile tespit etmek mümkündür. TEM resminde yoğunluğu büyük olan kısımlar koyu renkli gözüktür.

Montmorillonitin yoğunluğu polimerden büyük olduğundan koyu rengi ile TEM resminde kolaylıkla görülmektedir. Eğer TEM ile analiz edilecek örnek çok kalın ise polimer de koyu renkte gözükeceği için montmorillonitin tespiti zorlaşacaktır. Bu yüzden TEM için hazırlanan örneklerin ince bir film oluşturması gerekmektedir [58,59, 123, 124].

Polimer-montmorillonit nanokompozit yapısı ve özellikleri, nanokompozitlerin hazırlanış biçimiyle doğrudan ilişkilidir. Nanokompozitler temel olarak üç şekilde hazırlanmaktadır;

1. Yerinde (In-situ) polimerizasyon : Bu yöntemde kil, monomer veya monomer çözeltisi içinde karıştırılarak şişer. Şişme aşamasında montmorillonitin yüzey enerjisi artar ve monomer molekülleri tabakalar arasına difüze olur. Polimerizasyon, ısı, ışık veya başlatıcı molekülü ile kil tabakaları arasında başlar. Böylece büyüyen polimer içerisinde montmorillonit tabakaları dağılır ve eksfoliye yapı oluşabilir. Monomer ile montmorillonit arasındaki uyumun yüksek olması için genelde kilin organik modifikasyona tabi tutulması gerekmektedir. Toyota tarafından naylon 6-montmorillonit nanokompozitinin üretilmesi yerinde polimerizasyon ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin en önemli avantajı, polimerizasyonun tabakalar arasında gerçekleşmesi sonucu düşük viskoziteye sahip monomer çözeltisi içerisinde bulunan montmorillonitin tabakalar arası mesafesinin artması ve polimer matris içerisinde montmorillonitin homojen dağılmasının görece daha kolay olmasıdır. O-Mt'nin kullanıldığı durumda nanokompozit oluşumu şematik olarak Şekil 2.25'te gösterilmektedir.

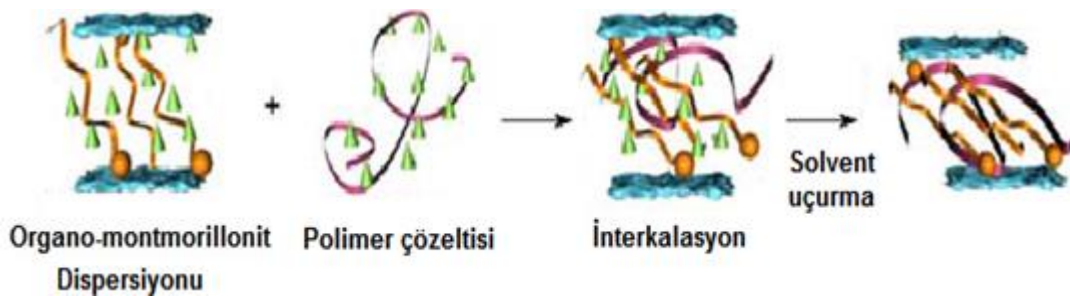


Şekil 2.25 : Yerinde polimerizasyon oluşumunun şematik gösterimi [129].

Yerinde polimerizasyon yöntemi termoset nanokompozitlerin hazırlanmasında uygulanabilen tek yöntemdir. Polimetil metakrilat (PMMA), polistiren (PS) ve

poliamit gibi termoplastiklerden nanokompozitlerinin hazırlanması da yerinde polimerizasyon ile gerçekleştirilebilmektedir [59, 60, 82, 127, 128].

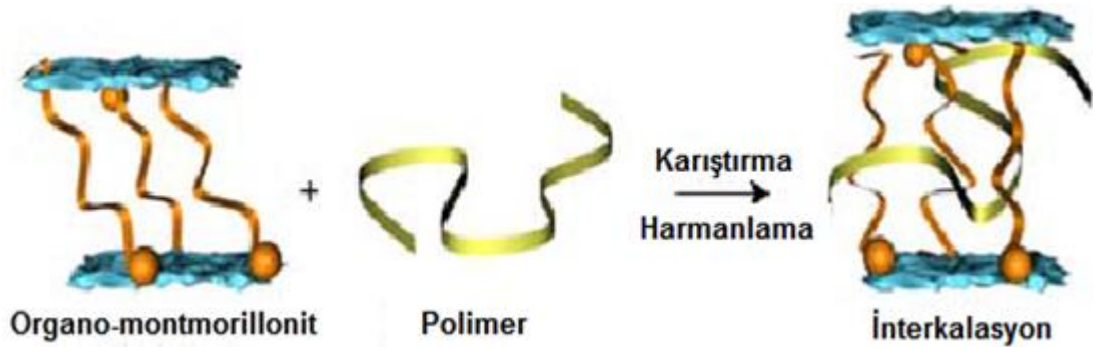
2. Çözelti yöntemi : Polimer-montmorillonit nanokompozit sentezlemek için polar solventler kullanan bu yöntem, yerinde polimerizasyonu ile benzerdir. Öncelikle montmorillonit uygun bir solvent içinde mekanik karıştırma ile dispers edilir. Polimer ise aseton, tolüen ve N-dimetil formamit gibi polar solventlerde çözülür. Na-montmorillonit ve suda çözünebilen polimerlerin kullanıldığı durumlarda solvent olarak su kullanılmaktadır. Dispersiyon ve çözme işlemlerinden sonra montmorillonit süspansiyonu polimer çözeltisine katılır. Böylece polimer, kil tabakası aralarına girer. Son aşama ise solventin uçurulmasıdır. Solvent uçurma aşaması ekonomik açıdan istenmeyen bir durum olduğu için bu yöntemin en büyük dezavantajıdır ve ticari olarak tercih edilmemesinin sebebidir. Bu yöntemin esası şu şekildedir; nano tanecik ve çözücü arasındaki etkileşim sonucu nano tanecikler arasındaki Van der Waals kuvvetleri zayıflamakta ve böylece polimer zincirleri nano tanecikler arasında daha kolay difüze olmaktadır. Polimer çözeltisinin konsantrasyonu, karıştırma koşulları, çözelti viskozitesi, polimer-çözücü-montmorillonit etkileşimi gibi parametreler montmorillonit dağılımını ve nanokompozitin özelliklerini etkilemektedir. Poliakrilik asit (PAA), polivinil alkol (PVA), polietilenoksit gibi polimerlerin nanokompozitleri bu yöntemle üretilmektedir [129-131]. Şekil 2.26'da O-Mt ve solvent olarak organik bir sıvının kullanıldığı durumda çözelti yöntemi ile nanokompozit oluşumu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.26 : Çözelti yöntemi ile nanokompozit oluşumu [129].

3. Eriyikte harmanlama: Montmorillonit ile polimerin karıştırılarak ısıtılması veya montmorillonitin polimer eriyiğine doğrudan katılması ile nanokompozit elde etme tekniğidir. Harmanlama işleminin sıcaklığı, polimerin camsı geçiş sıcaklığının üzerinde olmalıdır. Polimer zincirindeki konformasyonel entropi düşüşü

interkalasyonun oluşması için sürükleyici güçtür. Ticari olarak da en çok kullanılan yöntem eriyikte harmanlama yöntemidir. Bu yöntemin diğer iki yöntemle göre bazı avantajları vardır. Bunlardan ilki, çözücüye ihtiyaç duyulmamasıdır. Bu durum hem ekonomik açıdan hem de çevre açısından daha avantajlı bir yöntem olmasını sağlamaktadır. Diğer bir avantajı ise, hali hazırda ekstruder ve enjeksiyon gibi polimer şekillendirme için kullanılan ticari proseslerde gerçekleştirilebilmesidir. Çift vidalı ekstruderler polimer ve nano tanecik harmanlamada kullanılan en yaygın prosestir. Vida tasarımı ile ekstruderde kalma süresi montmorillonitin dağılımını etkileyen parametrelerdir. Genellikle, ekstruderde kalma süresinin artması ve geri karışımın sağlanması ile nano taneciklerin dağılımı iyileşmektedir. Ancak sürekli bir sistem olan ekstruderlerde kalma süresinin azaltılması durumunda bu dağılımın istenilen düzeyde sağlanamaması sorunu mevcuttur. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve montmorillonit konsantrasyonunun yüksek olduğu nanokompozitler için dağılım iyi olmadığından bu durumlar için uygun bir yöntem değildir. Eriyikte harmanlama, ticari olarak naylon-6, PS, polipropilen (PP) ile kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan bir yöntemdir. Literatürde yer alan PVC nanokompozitleri ile ilgili çalışmaların büyük bir kısmında da eriyikte harmanlama yöntemi kullanılmaktadır [129, 132-134].



Şekil 2.27 : Eriyik harmanlama yöntemi ile nanokompozit oluşumu [129].

Nanokompozit üretim yöntemleri de özetlendikten sonra polimer nanokompozitlerin özellikleri anlatılacaktır. Montmorillonit katkısı, temel olarak polimerin üç özelliğini iyileştirmektedir. Bu temel özelliklere bağlı olarak iyileştirdiği başka özellikler de bulunabilmektedir.

1. Mekanik Özellikler : İnorganik katkı maddeleri polimerlerden daha yüksek yoğunluğa sahip oldukları için katkılı polimerlerin yoğunlukları saf polimerlerinkinden yüksektir. Polimerlerin metal ve seramik gibi diğer malzemelere

göre en büyük avantajlarından biri olan düşük yoğunluk dolayısıyla hafiflik özellikleri, dolgu maddesi kullanımı ile kötüleşeceğinden, mümkün olan en az miktarda dolgu maddesi kullanımı arzu edilmektedir [129]. Toyota araştırmacılarının naylon-6 kil nanokompozit çalışması, düşük miktarda montmorillonit ile polimerin mekanik özelliklerinin belirgin bir şekilde artabileceğini göstermiştir. Sadece % 4'lük bir O-Mt katkısı ile çekme gerilimi % 55, elastik modül % 90 artmıştır [98, 99].

PMMA, PP, polistiren (PS) ve epoksi gibi birçok polimerin nanokompozit çalışmalarında mekanik özelliklerinin iyileştiği belirtilmiştir [135-142]. Ancak bazı çalışmalarda, Na-Mt kullanıldığında PMMA'nın çekme gerilimi artarken PP ve PS'de önemli bir fark olmadığını gözlemlenmiştir. Bu durumun PP ve PS'nin montmorillonit ile yüzey etkileşiminin zayıf olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [143]. Ayrıca PMMA'nın kopma uzaması azalmıştır ve bu da PMMA ile Na-Mt arasındaki etkileşimin yeterli olmadığını göstermektedir. Montmorillonitin organik katyonla modifiye edildiği durumlarda ise çekme gerilimi ve kopma uzamasında artış olmaktadır [31].

Bazı çalışmalarda montmorillonit katkısı az olduğunda kopma uzaması artarken montmorillonit katkısının miktarı arttıkça bu değer düşmektedir. Montmorillonitin, polimer içerisinde eksfoliye olma derecesinin mekanik özellikleri iyileştirdiği, eksfoliye olmanın da montmorillonit ile polimer arasındaki yüzey etkileşiminin yüksek olmasına bağlı olduğu anlaşılmaktadır [145].

Halpsin Tsai ve Mori-Tanaka gibi konvansiyonel kompozitlerin mekanik özelliklerini tahmin etmeye çalışan yöntemler montmorillonit-polimer nanokompozitlerinde her zaman doğru sonuç vermemektedir. Montmorillonitin, polimerlerin mekanik özelliklerini artırma mekanizması tam olarak açığa kavuşturulmasa da Na- veya O-Mt'nin, polimerin mekanik özelliklerini bir kaç yolla arttırdığı belirlenmiştir. İlk olarak kil plakaları kendi mekanik özellikleri sayesinde polimere ekstra sertlik ve kuvvet katmaktadır. İkinci olarak montmorillonit, herhangi bir mekanik darbe sonucunda matristeki çatlakların büyümesini durdurarak kopmayı engeller. Son olarak kil yüzeyinin yakınındaki polimer zincirinde meydana gelen yapısal farklılık, nanokompozitin mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Mekanik özelliklerdeki artışın montmorillonit plakalarının dispersiyon derecesi ve montmorillonit ile polimer arasındaki yüzey

adezyonu ile doğrudan ilişkili olduğu bilinmektedir. Ayrıca boy/en oranının (aspect ratio) yüksek olması yüzey alanını arttırdığından kil-polimer etkileşimi artmakta ve bu durum da mekanik özellikleri iyileştirmektedir [145-147].

Montmorillonit yüzey modifikasyonunun, kil-polimer arasındaki tanecik-tanecik etkileşimini arttırdığı ve yüzey enerjisini azaltması sonucu montmorillonit plakalarının aglomerasyonunu önlediği ve dağılımın homojen olmasına katkıda bulunarak mekanik özellikleri geliştirdiği bildirilmiştir. Çekme dayanımının tanecik boyutunun düşmesi ile yükseldiği ancak yüksek oranda nano boyutlu katkı içeren nanokompozitlerde nano tanecik dağılımının iyi olmaması sonucunda çekme dayanımının mikro boyutlu dolgu içeren kompozitlerden bile daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Montmorillonitin matris içindeki boyutu, yüzey özellikleri ve dağılımının yanı sıra nanokompozitin hazırlanma yöntemi de nanokompozitin mekanik özelliklerini etkileyen parametreler arasındadır [129].

Genel olarak mekanik testler 3 ana özelliği incelemek için gerçekleştirilmektedir. (i) çekme gerilimi; bir malzemeyi koparmak için gerekli kuvvet, (ii) elastik modül; bir malzemenin deformasyona karşı verdiği elastik cevabın ölçümü, (iii) kopma uzaması, bir malzemenin koptuğu andaki gerilimi/uzamasıdır. Polimer ile montmorillonit arasındaki yüzey etkileşimi hareketliliğin (mobility) azalmasına sebep olmakta, bu şekilde mekanik özellikler gelişmektedir [148].

2. Isıl Özellikler : Toyota çalışanları montmorillonitin, polimerin ısıl özelliklerini de geliştirdiğini göstermiştir. Nylon-6'nın bozunma sıcaklığı 87 °C artmıştır [99]. Ancak epoksi-montmorillonit nanokompozit çalışmaları bozunma sıcaklık artışlarının daha az olduğunu ortaya koymaktadır [105, 149-151]. Ayrıca bazı araştırmacıların belirttiği gibi yumuşak polimerler için özellikle Tg değerlerinde önemli değişiklik olmamaktadır [152-154].

Montmorillonitin ısıl özelliklere katkısı bariyer modeli ile açıklanmaktadır. Bu model, ısı etkisi ile uçucu gazların ayrılması ile güçlü bir polimer-inorganik tabakası oluşumu sonucunda ısıl özelliklerin geliştiğini savunmaktadır. Polimerin yüzeyinde oluşan bu tabaka, polimer zincirlerini hapseder ve bozunma ürünlerinin yüzeye hareketini sınırlayarak kütle ve ısı transferine karşı bir bariyer olarak görev yapar. Ayrıca montmorillonit ile polimer yüzeyleri arasında hidrojen bağlarına dayandığı

düşünülen adezyon etkisi bozunmayı zorlaştırarak bozunma sıcaklığını ötelemektedir.

Mekanik özellikler de olduğu gibi polimer matrisinde nano boyutlarda dispers olmuş eksfoliye montmorillonit tabakaları ve gerektiğinde polimer ile yüzey etkileşimini arttırmak için montmorillonit yüzeyinin modifiye edilmesi, montmorillonitin ısıl etkisini attırmaktadır [129, 155-158].

Montmorillonitin ısıl özelliklerde meydana getirdiği diğer önemli değişim yanma geciktirmedir (flame retardant). Yanma geciktirici olarak kullanılan yüksek miktardaki konvansiyonel inorganik maddeler yerine kilin düşük miktarları ile yanma gecikmesi sağlanabilmektedir [129, 159].

3. Bariyer Özellikler : Toyota çalışanları tarafından yapılan çalışmalar montmorillonitin polimerin bariyer özelliklerini de arttırdığını göstermiştir [99]. Montmorillonit, naylon-6'nın su adsorplama kapasitesini % 40 oranında azaltmıştır. Messermith ve arkadaşları poli(ϵ -kaprolaktam) polimerinin su geçirgenliği değerinin, kil katkısı ile % 80 azaldığını belirtmiştir [41].

Su/gaz geçirgenliklerinin tabakalı kil ile azalmasının nedeninin kilin yüksek boy/en oranına bağlı olarak “dolambaçlı yol” (tortuous path) oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Boy/en oranının artması ile geçirgenliğin giderek düştüğü çalışmalarda gözlenmiştir [103, 129, 145]. Şekil 2.28’de dolambaçlı yol oluşumu ve su/gaz geçirgenliğini etkileyişi gösterilmiştir.



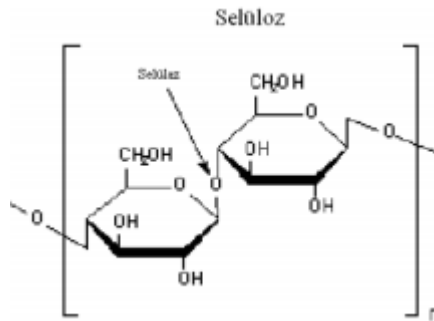
Şekil 2.28 : Dolambaçlı yol oluşumu [129].

4. Diğer Özellikler : Isıl özelliklerde belirtildiği gibi montmorillonit yanma geciktirici olarak kullanılabilir ve tutuşma sıcaklığını arttırmaktadır. Bunun haricinde montmorillonit, erime sıcaklığını, reolojik özellikleri değiştirmekte ve elektriksel iletkenliği arttırabilmektedir [129, 160, 161].

2.2.4 Nanoselüloz

Selüloz bitki biyokütlesinin ana bileşenidir ve dünyada en yüksek oranda bulunan organik polimerdir. Bitki hücre duvarı yapısında yer alan polisakkaritlerin en önemlisidir. Selüloz lifli (fibril) bir yapıya sahiptir ve odun hamuru, pamuk, keten ve kenevir gibi birçok doğal bitki temelli kaynaktan elde edilebilmektedir. Odunun % 40-50'si, keten-kenevirin %45'i ve pamuğun % 90'ı selüloz liflerinden oluşmaktadır. Filtre kağıtları ise selülozun en saf halidir ve % 100 selülozdan oluşmaktadır. Selüloz lifi, kağıt, tekstil ve mukavva da dahil olmak üzere birçok farklı ürünün yapımında kullanılır. Bu lifleri oluşturan selüloz (yahut değiştirilmiş bir türü), gıda endüstrisinde topaklanmayı engelleyici, emülgatör, formülasyon yardımcısı, stabilizatör, kıvam arttırıcı ve tekstürizatör olarak kullanılmakta ve ayrıca farmasötik ile kozmetik endüstrisinde de benzer amaçlar için kullanılmaktadır.

Selüloz doğal bir polimerdir ve kimyasal formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ şeklindedir (Şekil 2.29). Selüloz, β (1-4) glukosidik bağlı düz D-glukoz zincirlerinden oluşmaktadır. Glukozun selobioz şeklindeki düzenlenmesi selüloz zincirinin karşılıklı oksijen grupları üzerinden uzamasına olanak sağlamaktadır. Bir zincirdeki glukoz sayısı, odunda 600'den 1000'e, pamuk ipliklerinde ise 3500'e kadar çıkmaktadır. Her bir D-glukoz biriminin C2, C3 ve C6 konumlarında üç tane hidroksil (OH) grubu vardır. Bu gruplar ticari değeri olan ürünlerin (selüloz nitrat, selüloz asetat ve etil selüloz gibi) türetilmesine imkan sağlamaktadır. Ayrıca, hidroksil grupları komşu selüloz zincirleri arasında hidrojen bağları oluşmasına yol açmaktadır. Oluşan bu molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları (intra- veya inter- H-bağları) yüksek kristal yapıda mekanik olarak kuvvetli selüloz fibrillerini oluşturmaktadır.



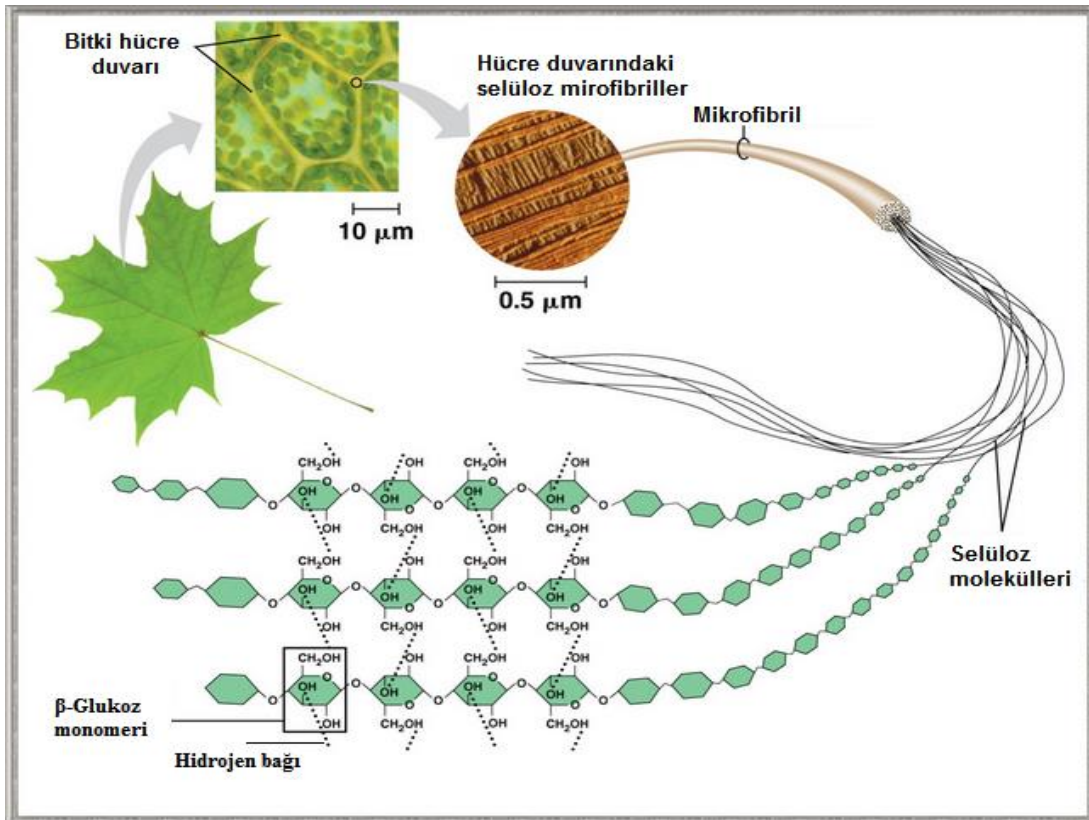
Şekil 2.29 : Selüloz monomeri (Selobiyoz motifi).

Doğal selülozda glukoz zincirleri paralel düzendedir ve bu yapıya Selüloz-I denmektedir. Tüm indirgen uçlar ve indirgen olmayan uçlar fibrilin aynı tarafında

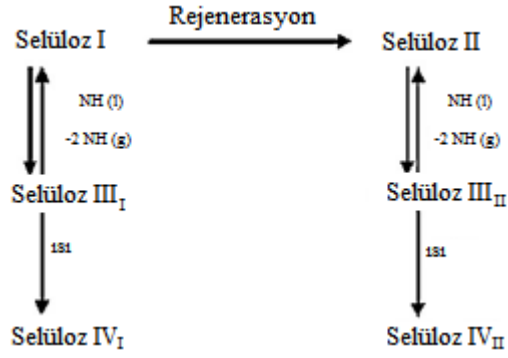
bulunur. Son dönemde gerçekleştirilen yapı çalışmaları doğal selülozun 2 farklı kristal yapıda bulunduğunu göstermiştir. Bu yapılar iki zincirli monoklinik faz I β ve tek zincirli triklinik faz I α ' dır. Selülozun elde edildiği kaynağa göre I β ve I α yapılarının oranları değişiklik göstermektedir. Bakteriyel selüloz ve pamuk lintersi I α bakımından zengindir. Buna karşın yüksek bitkilerde baskın olan form I β yapısıdır. Ayrıca fibrillerin kalınlığı da elde edildiği kaynağa bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bakteriyel selülozunun kalınlığı 20 nm iken yüksek yapılı bitkilerde hücre duvarında yer alan selüloz fibrillerinin kalınlığı 2 nm olabilmektedir. Şekil 2.30'da β -selüloz, selüloz zincirleri arasındaki hidrojen bağları ve mikrofibril yapısı açık bir şekilde gösterilmektedir.

Rejenere selülozdaki selüloz fiberler Selüloz II yapısındadır. Selüloz I'in selüloz II'ye dönüşmesi tersinmezdir, dolayısıyla Selüloz I metastabil, Selüloz II ise stabildir. Çeşitli kimyasal işlemlerle Selüloz III ve Selüloz IV yapısını elde etmek de mümkündür (Şekil 2.31).

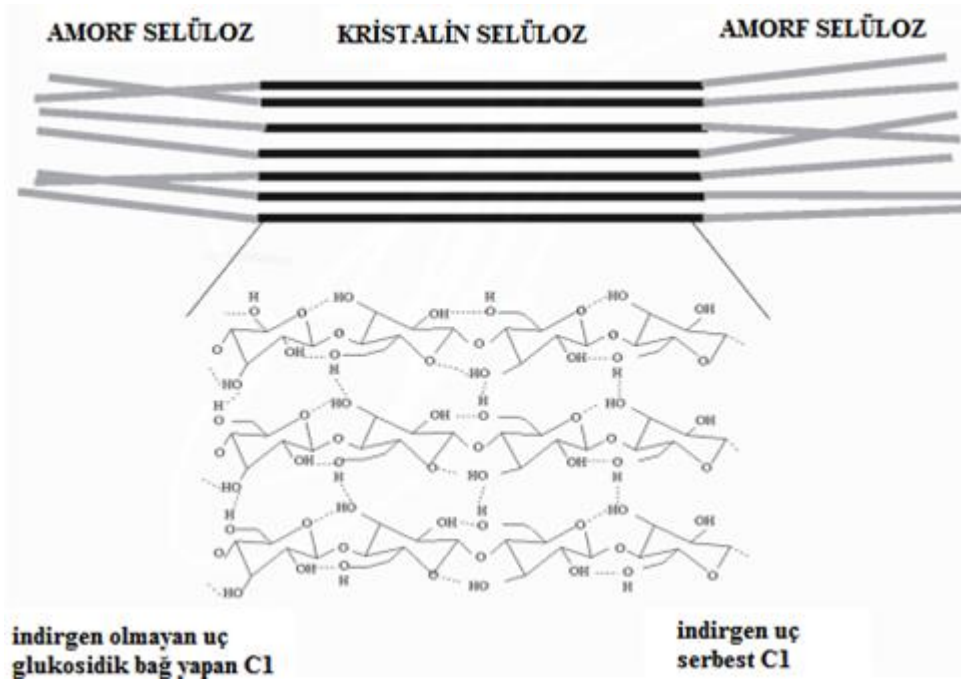
Selüloz fibrilleri yalnızca kristal yapıda değildir, daha düzensiz amorf bölgeler de içermektedir (Şekil 2.32). Kristalizasyon düzeyi de selülozun elde edildiği kaynağa göre değişiklikler göstermektedir [162-166].



Şekil 2.30 : Selüloz yapısı [167].



Şekil 2.31 : Selüloz çeşitleri.



Şekil 2.32 : Amorf ve kristalin selüloz.

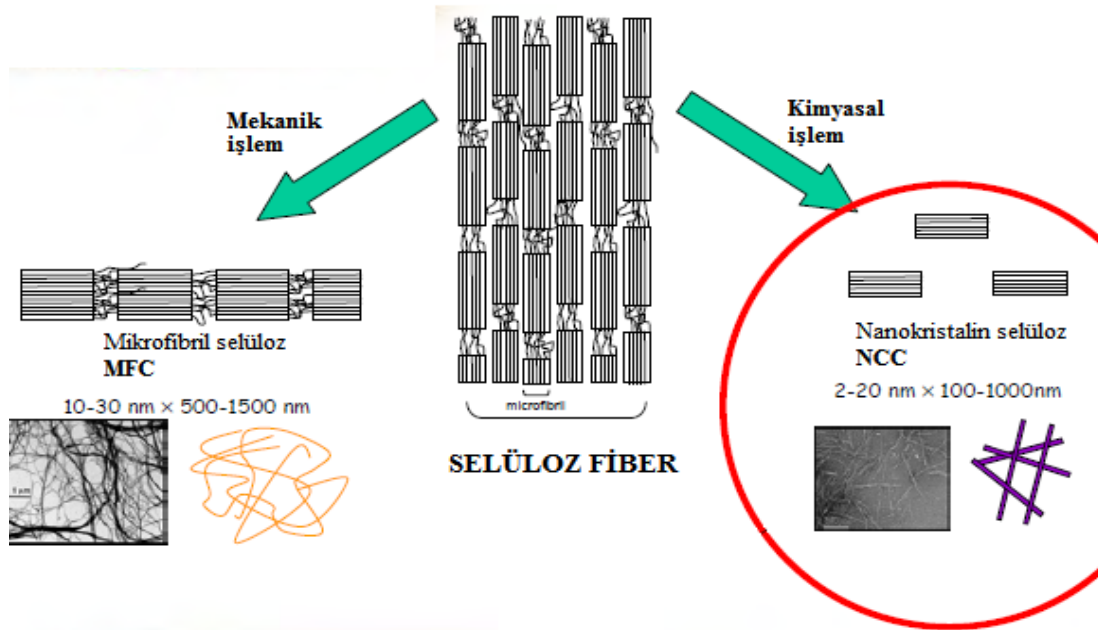
Nanoselüloz, yüksek boy-en oranına sahip nano boyutlu fibrilleri içeren bir malzemedir. Bu fibrillerin genişliği genellikle 5-100 nm'dir, uzunluk ise nanoselüloz türüne göre 2000 nm'ye kadar çıkmaktadır. Nano selüloz süspansiyonları viskoz jel oluşturmaktadır. Karıştırıldıkça viskozite azalır, yani tiksotropik özellik göstermektedir. Üç çeşit nanoselüloz bulunmaktadır [168].

Çizelge 2.3 : Nanoselüloz ailesi.

Nanoselüloz çeşitleri	Eş anlamları	Selüloz kaynakları	Boyutlar
Mikrofibril selüloz (MFS)	nanofibril, mikrofibril, nanofibril selüloz	odun, şeker pancarı, patates yumrusu, kenevir, keten.	Çap: 5-60 nm Uzunluk: > 1000 nm
Nanokristalin selüloz (NKS)	selüloz nanokristal, nanoselüloz iğnecikleri, selüloz mikro kristal	odun, pamuk, buğday samanı, rami, hayvansal selüloz	Çap: 5-60 nm Uzunluk: 100 - 1000 nm
Bakteriyel nanoselüloz (BNS)	bakteriyel selüloz, mikrobiyel selüloz, biyoselüloz	şeker, selüloz	Çap: 20-100 nm Uzunluk: Nanofiber ağı

MFS ilk olarak 1970'lerin sonu ile 1980'lerin başında Sandberg ve arkadaşları tarafından üretilmiştir. Odun selülozu lifleri süspansiyon halinde mekanik yolla MFS'ye dönüştürülmüştür. Cihaz olarak yüksek basınç homojenizatör kullanılmıştır. Mekanik işlem, fibrilleri katmanlara ayırarak yaklaşık 5-50 nm çapındaki mikrofibrilleri serbest hale getirmektedir [169-170]. Özetle MFS, büyük selüloz fiberlerin mekanik yolla nano boyuttaki fiberlere ayrıştırılmasıdır.

NKS iğne şeklindeki selüloz kristallerinden oluşmaktadır. Saflaştırılmış selülozdan amorf bölümlerin uzaklaştırılması ile üretilmektedir. Amorf bölümler asit hidrolizi ile giderilmektedir. NKS ve MFS arasındaki fark şekil 2.33'te gösterilmektedir.



Şekil 2.33 : MFS-NKS farkı.

Asit hidrolizini genellikle ultrasonikasyon ve santrifüj işlemleri takip etmektedir. NKS'nin yüzey fonksiyonları hidroliz aşamasında kullanılan aside bağlı olmaktadır. HCl kullanıldığında selüloz yüzeyi zayıf bir şekilde negatif yük yüklenmektedir. H₂SO₄ ise negatif yükü arttırmaktadır çünkü glukoz birimlerinin yaklaşık onda birinde sülfat ester grupları oluşmaktadır. H₂SO₄ ile hazırlanan NKS'lerde yüzey yükü fazla olduğu için taneciklerin birbirini itme kuvveti fazla olmakta ve kolloidal bir süspansiyon oluşmaktadır. Oluşan NKS kristallerin boyutu hidroliz süresi ile doğrudan ilişkilidir. Uzun reaksiyon süresi boyutu düşürmektedir. Ancak NKS'nin boyutlarını belirleyen en önemli faktör hammaddedir. Farklı hammaddelerden sülfürik asit hidrolizi ile oluşturulan NKS'lerin boyutları Çizelge 2.4'te gösterilmektedir.

Çizelge 2.4 : Hammade cinsine göre nanoselüloz boyutları.

Kaynak	L (nm)	D (nm)
Rami	500	85
Pamuk	170	15
Mikrokristalinselüloz (MKK)	200-600	5
Şeker pancarı	200	5
Buğday samanı	250	5
Hayvansal selüloz	1000	15

1990 başlarında Revol ve arkadaşları H₂SO₄ ile selülozu hidrolizleyerek oluşan NKS'leri birçok açıdan incelemiştir. Bu çalışma birçok NKS çalışmasına ışık tutmuştur [167, 171-176].

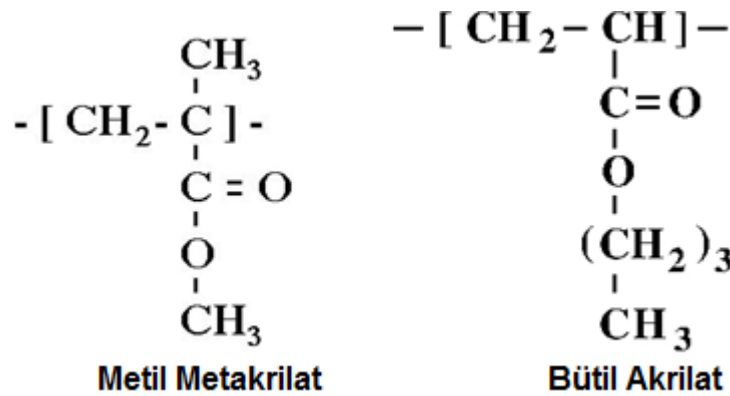
İlk kez Brown tarafından sirke fermantasyonu sırasında, sıvı yüzeyde oluşan jelatinimsi yapıdan izole edilen *Acetobacter xylinum*'un, uygun bir besi ortamında üretildiğinde, yüksek miktarda ekstra selüler jelatinimsi bir yapı sentezlediği belirtilmiştir. Son 30 yılda yapılan çalışmalar, selüloz ürettiği bilinen bakteriler üzerinde yoğunlaşmış ve bakteriler tarafından üretilen bu selüloza da “Bakteriyel Selüloz” adı verilmiştir. En iyi selüloz üreticisi olan *Acetobacter xylinum*, asetik asit bakterisi olarak bilinir. Yoğun olarak araştırılan bakteriyel selüloz, kimyasal olarak bitkisel selüloz ile aynı olmasına rağmen, bakteriyel selülozun moleküler yapısı ve fiziksel özellikleri bitkisel selülozdan farklıdır. Bakteriyel selülozun, fibril ağ çapının 0.1 µm olduğu belirtilmektedir, bu çap bitkisel selülozun yaklaşık % 1'i kalınlığındadır. MFS ve NKS'den farklı olarak BNS ağısı bir yapıya sahip bir polimerdir [177, 178].

Tüm nanoselüloz çeşitleri yüksek mekanik özelliklere sahip olduğundan ve bariyer özellikleri de geliştirildiğinden son yıllarda montmorillonit gibi polimer nanokompozitlerde nano katkı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kendine özgü morfolojisi, yüksek yüzey alanı ve düşük yoğunluğu (1.61 g/cm^3) gibi sebeplerden dolayı da nano selüloz kompozitler, bilim dünyasında büyük bir ilgi uyandırmıştır. Birçok bilim insanı üç tip nanoselülozu da kullanarak mekanik, ısı ve bariyer özelliklerin iyileştiği nanoselüloz polimer kompozitler sentezlemiştir [179-187].

Son yıllarda üretim kolaylığından ve daha küçük boyutta selüloz fibriller elde edilebildiğinden dolayı NKS, nano katkı olarak daha çok tercih edilebilmektedir.

2.3 Poli(BA-ko-MMA) Nanokompozit Çalışmaları

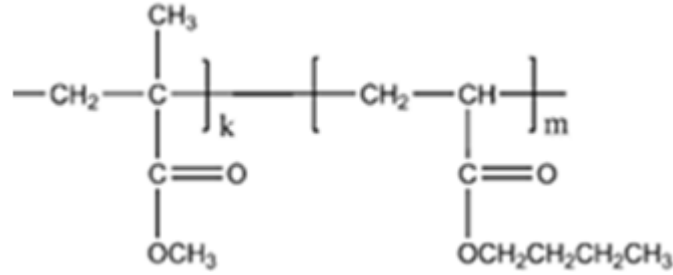
Poli(metil metakrilat) (PMMA) en çok kullanılan akrilat polimerlerinden biridir. Berrak oluşu, dış hava koşullarına direncinin yüksek olması, kolay işlenebilmesi ve nakliyesinin kolaylığı ile düşük maliyetli olması PMMA'yı tercih edilebilir kılmaktadır. Bu özellikler PMMA'yı, yüksek mukavemetin gerekmediği durumlarda polikarbonattan (PK) bile ekonomik olarak üstün hale getirmektedir. Ancak PMMA kırılkan olduğu için sınırlı bir kullanım alanına sahiptir. Bu dezavantajı aşmak için PMMA'nın daha yumuşak bir polimer olan poli(bütül akrilat) (BA) ile kopolimer oluşturması sağlanmaktadır. Tg'si 200°C 'ye yakın PMMA ile oda sıcaklığının altında olan PBA optimum özelliklere sahip bir kopolimer oluşturmaktadır. Şekil 2.34'te MMA ve BA monomerinin yapısı görülmektedir [188].



Şekil 2.34 : Metil metakrilatın ve bütülakrilatın kimyasal yapısı.

Poli(BA-ko-MMA) çoğunlukla radikalik katılma polimerizasyonu ile sentezlenmektedir. Kopolimerin birimi Şekil 2.35'te görülmektedir. 80°C 'de gerçekleştirilen polimerizasyonda MMA'nın reaktivite oranı 1.85, BA'nın reaktivite

oranı 0.3 civarında olduğu için polimerizasyonun başlangıcında daha çok MMA içeren zincir oluşurken polimerizasyonunun sonuna doğru tam tersi bir durum gerçekleşmektedir [189, 190]. Sonuç olarak rastgele kopolimer oluşmaktadır.



Şekil 2.35 : Poli(BA-ko-MMA) birimi.

Poli(BA-ko-MMA) özellikle boya bağlayıcısı olarak kullanılmaktadır. Su ile iyi bir emülsiyon oluşturduğu için su bazlı boyalarda en çok kullanılan bağlayıcı polimerdir. Çevresel kaygıların arttığı 21. yüzyılda poli(BA-ko-MMA) bağlayıcısının kullanım miktarı gün geçtikçe artmaktadır. Boya haricinde, farklı tip kaplamalarda, yapıştırıcılarda ve verniklerde de bağlayıcı olarak kullanılabilir [191, 192].

Ticari uygulamalarda kullanılabilmesi için poli(BA-ko-MMA) bağlayıcısının katı madde oranının en az % 45 olması gerekmektedir. Katı madde, su uçtuktan sonra geriye kalan katı kopolimer filmidir. Poli(BA-ko-MMA) kesikli emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenebilmektedir. Ancak katı madde miktarını arttırmak için yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonun uygun olduğu birçok çalışma tarafından ortaya koyulmuştur. Yarı kesikli proseste iki aşama vardır. İlk aşamada az bir BA ve MMA ile çekirdek emülsiyon polimerizasyonu oluşturulmakta, ikinci aşamada ise ön monomer emülsiyonu hazırlanıp yavaş bir şekilde çekirdek emülsiyon polimerizasyonunun olduğu reaktöre beslenmektedir [193-197].

Kopolimer film özelliklerinin geliştirilmesi için farklı tiplerde montmorillonit katkısı farklı metotlarla polimer/monomere eklenmektedir. Bir sonraki başlıkta bu çalışmalar irdelenecektir.

2.3.1 Montmorillonit-poli(BA-ko-MMA) nanokompozit çalışmaları

Su bazlı polimerler için en iyi yöntemin yerinde polimerizasyon olduğu literatürdeki çalışmalar ile ortaya koyulmuştur [198-201]. Na-Mt suda kolay dispers olduğu için yerinde emülsiyon polimerizasyonu tercih edilmektedir. Lee ve arkadaşları Na-Mt varlığında birçok polimer nanokompozit sentezlemiştir. Yerinde emülsiyon

polimerizasyonu ile MMA, stiren, akrilo-nitril stiren, akrilo-nitril butadien stiren (ABS) gibi çeşitli monomerleri çalışmalarında kullanmışlardır. Na-Mt öncelikle suya katılıp karıştırılmış daha sonra monomer karışımı ile birleştirilmiştir. Ancak Na-Mt, polimer matris içinde istenilen ölçüde dağılamamıştır [202-206]. Başka çalışmalarda, Na-Mt ile polimer arasındaki uyumu arttırmak için 2-Akrilamit-2-metilpropan sülfonik asit (AMPS) yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır [207-210].

Polimer/monomerler çoğunlukla hidrofobik olduğu için Na-Mt organik modifikasyon ile hidrofobik hale getirilmesi gerekmektedir. Böylece, polimer ile kil arasındaki etkileşim arttırılmaktadır. Bu yüzden birçok çalışma grubu O-Mt/polimer nanokompozit eldesi üzerine yoğunlaşmıştır. Noh ve Lee O-Mt/PMMA nanokompozit sentezini çözelti ve emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirmiştir. Dimetil ditallov ile modifiye edilmiş montmorillonit katı formda, AIBN (2,2'-Azobis(2-metilpropionitril)) katkısıyla beraber sikloheksanonda dispers edilmiştir. Ancak elde edilen nanokompozit su bazlı özelliğini kaybetmiştir ve son üründe O-Mt'nin matris içindeki dağılımı yeterli homojenlikte değildir [203].

Yeh ve arkadaşları yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile O-Mt polimer nanokompozit sentezlemeye çalışmışlardır. Yapılan çalışmada O-Mt katı formda doğrudan suya eklenmiştir. Ancak organo kil suda dispers olmadığından, yüksek derecede hidrofilikleşmiş kil yüzeyi, monomer/polimerin kil tabakaları arasına girmesini engellemiştir [211]. Zhang ve arkadaşları da aynı şekilde yerinde kesikli emülsiyon polimerizasyonu ile poli(BA-ko-MMA) nanokompozit sentezlemiştir. Hem Na-Mt hem de O-Mt kullanılmıştır. O-Mt suda dağıtılmaya çalışıldığından kil, kopolimer matrisinde homojen dağılamamıştır [212]. Bazı çalışmalar, hidrofobik kil suda dispers olamadığı için organo montmorilloniti katı formunda, stiren, MMA, BA gibi monomerlerde dispers etmişlerdir [89, 213-215]. Bu işlem konvensiyonel emülsiyon polimerizasyonu olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntem diğerlerine göre daha iyi sonuç vermesine rağmen kil matris içinde eksfoliye olamamıştır. Yılmaz ve arkadaşları da konvensiyonel emülsiyon polimerizasyonu ile O-Mt poli(BA-ko-MMA) nanokompozit sentezlemiştir. Sonuçlar istenilen ölçüde eksfoliye olmuş O-Mt elde edilemediğini göstermiştir. Ayrıca katı madde miktarı da % 25'in altındadır [216].

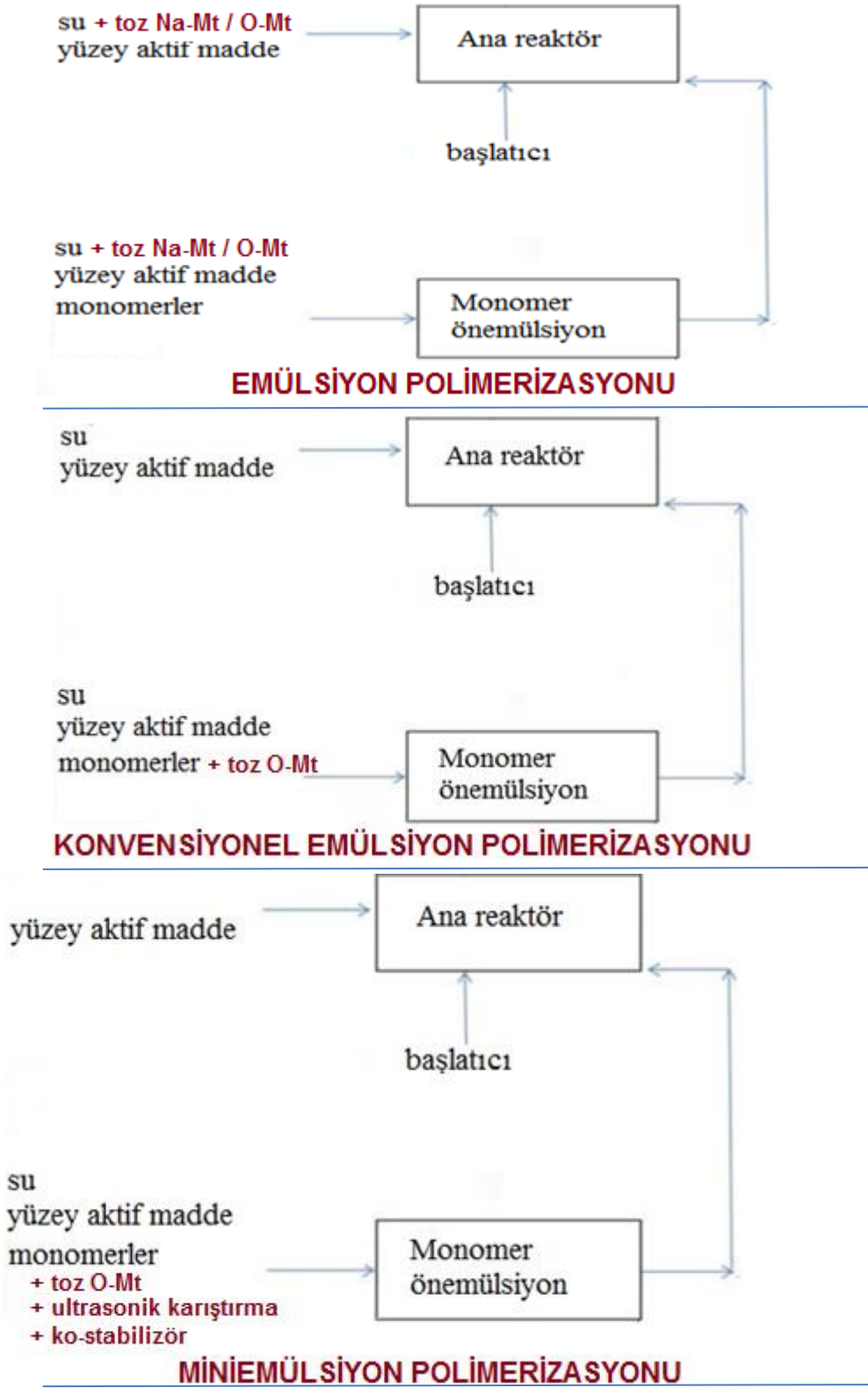
O-Mt'nin konvensiyonel emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile matris içinde iyi eksfoliye olamamasından dolayı konvensiyonel emülsiyon polimerizasyonuna benzer

miniemülsiyon polimerizasyonu da kullanılmıştır. Miniemülsiyon polimerizasyonunda kil monomer içinde yüksek karıştırma hızında dispers edilmiş ve yüzey aktif madde haricinde en az bir adet ekstra stabilizör kullanılmıştır. Stabilizör yüksek derecede hidrofobik olması gerekmektedir. Emülsiyon polimerizasyonu ile konvensiyonel emülsiyon polimerizasyonu arasındaki temel fark polimer çekirdeğinin oluşma mekanizmasındadır. Emülsiyonda miselleşme ile çekirdek oluşurken miniemülsiyonda damlacık yolu ile çekirdekleşme oluşur. Literatürdeki miniemülsiyon polimerizasyonu ile nanokompozit sentez çalışmaları, genellikle MMA, BA, stiren monomerlerini veya stiren-BA, BA-MMA ko-monomerlerini kullanmış ve sentez işlemlerini kesikli sistem ile gerçekleştirmiştir [23-27, 217-223]. Elde edilen son ürünlerin katı madde oranları % 25'in altındadır ancak ticari uygulamalar için sentezlenen nanokompozit emülsiyonların katı madde oranı en az % 45 olmalıdır.

Gabriela Diaconu ve çalışma arkadaşları yüksek katı madde içerikli montmorillonit poli(BA-ko-MMA) nanokompozit sentezlediklerini rapor etmişlerdir. Çalışmalarındaki en önemli fark yarı kesikli sistemin kullanılmış olmasıdır. Yarı kesikli proseste iki aşama vardır. İlk aşamada az bir BA ve MMA ile çekirdek emülsiyon polimerizasyonu oluşturulmakta, ikinci aşamada ise ön monomer emülsiyonu hazırlanıp yavaş bir şekilde çekirdek emülsiyon polimerizasyonunun olduğu reaktöre beslenmektedir. Na-Mt çalışmaları yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Kil içeriği toplam monomer miktarının % 3'üdür ve katı madde oranı % 45'tir. O-Mt'nin nano katkı olarak kullanıldığı durumda miniemülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. O-Mt oranı toplam monomer miktarının % 1.8'i ve katı madde oranı da % 42'i olmuştur [224-227]. Bu sonuçlar literatürdeki diğer nanokompozit emülsiyonları ile karşılaştırıldığında önemli bir başarıdır. Ayrıca elde edilen ürünlerde kısmi eksfoliye montmorillonit sağlanmıştır.

Yapılan çalışmalar irdelendiğinde yüksek katı madde ve kil miktarı için yarı kesikli bir prosesin elzem olduğu görülmektedir. O-Mt esaslı nanokompozit emülsiyonlarında kilin polimer matrisinde iyi dağıtılabilmesi için ise miniemülsiyon polimerizasyonu en uygun yöntemmiş gibi görünmektedir. Ancak ekstra kullanılan ko-stabilizör, maliyeti ve son ürünün özelliklerini etkileyebilmektedir. Bununla birlikte miniemülsiyon polimerizasyonunda reaksiyon süresi de uzamaktadır [228-

230]. Şekil 2.36’da kesikli bir proseste emülsiyon, konvensiyonel emülsiyon ve miniemülsiyon kullanıldığı durumlarda değişen akış diyagramları verilmektedir.



Şekil 2.36 : Farklı polimerizasyon tiplerinin akım şeması.

2.3.2 Farklı tip O-Mt'lerin nanokompozite etkileri

Na-Mt'nin organo modifikasyonu için en çok kullanılan organik katyon ajanı, kuaterner amonyum tuzlarıdır (KAT). O-Mt/polimer nanokompozit çalışmaları, montmorillonitin polimer matrisi içinde iyi dispers olmasında KAT'ın yapısının, alkil zincir uzunluklarının ve KAT/montmorillonit oranının etkili olduğunu ortaya koymaktadır [231-234].

Reichert ve arkadaşları, eriyikte harmanlama metodu ile polipropilen nanokompozit sentezlemiştir. Nano katkı olarak kullanılan kil farklı aminlerle modifiye edilmiştir. Bütil (C6), hekzil (C8), oktil (C10), dodesil (C12), hekzadesil (C14), ve oktadesil (C18) aminler kullanılmıştır. Sadece C12, C16 ve C18 aminlerin modifikasyon ajanı olarak kullanıldığı killer polimer içinde eksfoliye olabilmıştır. Artan alkil zinciri ile beraber, kilin bazal açıklığı da artmıştır [231]. Lan ve çalışma grubu gerçekleştirdikleri kil-epoksi nanokompozit çalışmasında KAT'ın alkil zincirindeki karbon sayısı 8'den fazla olduğunda eksfoliye ürünler elde edebilmiştir [232].

Yuling Gao ve arkadaşları farklı alkil zincir uzunluğunda ve farklı ana gruplara sahip 6 adet KAT'ın O-Mt'yi fiziko-kimyasal açıdan nasıl etkilediğini incelemişler ve O-Mtleri kullanarak sentezledikleri nişasta nanokompozitlerin film özelliklerini karşılaştırmışlardır. Çalışmada kullanılan KAT'lar; (1) dodesil trimetil amonyum klorür, (2) dodesil dimetil benzil amonyum klorür, (3) hekzadesil trimetil amonyum klorür, (4) oktadesil trimetil amonyum klorür, (5) oktadesil dimetil benzil amonyum klorür ve (6) dioktadesil dimetil amonyum klorür şeklindedir. Seçilen KAT'lar dikkatli incelendiğinde 1. KAT üç metil grubu ve bir adet 12 karbonlu zincir içermekte, 2. KAT ise bir metil grubu yerine benzil halkası içerdiği anlaşılmaktadır. Böylece aromatik yapının etkisi incelenmek istenmiştir. 3. ve 4. KAT'lar ise, üç metil grubu ve sırasıyla 16 ve 18 karbonlu zincirler içermektedir. Bu sayede de zincir uzunluğunun etkisinin görülmesi amaçlanmıştır. 5. Kat ise yine benzil halkası farkının görülmesi amaçlı kullanılmıştır. Son KAT ise 2 adet uzun zincir içeren alifatik bir kimyasaldır. Son tip KAT ile uzun zincir sayısı arttığında nasıl bir etki oluşacağı gözlenmek istenmiştir. Sonuç olarak uzun zincir sayısı fazla olan 6. KAT'ın, sentezlenen kil/nişasta nanokompozitleri üzerinde en etkili organik ajan olduğu görülmüştür. Mekanik ve bariyer özelliklerde en fazla gelişme, 6. KAT ile

modifiye edilen kil katkı olarak kullanıldığında elde edilmiştir. Ayrıca, benzen halkası içeren KAT'lar içermeyenlere göre daha etkili olmuştur [233].

Fornes ve arkadaşları da benzer tipte bir çalışmayı naylon-6 nanokompozit sentezinde denemişlerdir. Farklı alkil uzunluğuna sahip KAT'lar, uzun zincirli alkil grup sayısı farklı KAT'lar ve metil ile hidroksietil farkını incelemeyi sağlayan KAT'lar temel olarak kullanılmıştır. Ancak bu çalışmada birçok çalışmanın aksine, organik modifikasyon sonucu bazal açıklığı en fazla artan kilin, polimer filminin mekanik özelliğini en az geliştirdiği ve uzun alkil grubu sayısının iki yerine bir olmasının daha etkili olduğu bulunmuştur. Bu durumun sebebini, farklı tip kil-KAT-polimer karışımlarının farklı etki oluşturmalarına bağlamışlardır [234].

Sonuç olarak montmorillonitin organik modifikasyonunda farklı yapıda KAT'lar kullanıldığında nanokompozit özellikleri değişmektedir ancak yapıdaki değişiklik ile nanokompozit özellikleri arasında genelleştirilebilecek bir etki belirlenmemiştir. Bazı araştırmacılar bu belirsizlik sebebiyle bir O-Mt'nin polimer üzerindeki etkisini öngörebilmek adına farklı arayışlara girmişlerdir. Liauw ve çalışma grubu polistiren nanokompozit çalışmasında, Moraes ve çalışma grubu ise poli(stiren-ko-BA) nanokompozit çalışmasında farklı yapıda KAT'larla montmorilloniti modifiye etmişlerdir. Elde edilen O-Mt'lerin stiren ile uyumunu incelemek için nanokompozit sentezinden önce O-Mt'lerin tolüen içindeki şişme derecelerini Foster şişme testi ile belirlemişlerdir. Tolüeni, stireni temsil edebileceğini düşündüklerinden kullanmışlardır [235, 236]. Ancak Arioli ve çalışma grubu, Timochenko ve çalışma grubu ile Fu ve çalışma grubu gerçekleştirdikleri stiren nanokompozit çalışmalarında O-Mt'lerin doğrudan stirendeki şişme derecelerini test etmişlerdir. Sonuç olarak şişme derecesi ne kadar yüksek ise kilin polimer matrisi içindeki eksfoliyasyon derecesinin de o kadar yüksek olduğu belirlenmiştir [237-239]. Ayrıca şişme derecesi, bazal açıklık ve eksfoliyasyon derecesi arasındaki ilişkiyi özel olarak inceleyen çalışmalar da mevcuttur. Volzone ve arkadaşları, farklı yapıdaki O-Mt'lerin su ve tolüendeki şişme derecesini çalışıp bazal açıklık ile şişme arasındaki bir ilişki kurmaya çalışmıştır [237-240] fakat geneli temsil edebilecek bir sonuç elde edilememiştir.

Genel olarak, O-Mt modifikasyonunda kullanılan KAT'ların 12 karbondan uzun zincire sahip olması durumunda nanokompozitin olumlu etkilendiği literatürdeki çalışmaların ortak sonucudur. Ayrıca şişme testi, sentezlenecek nanokompozit

özellikleri hakkında bir fikir oluşturmaktadır. Ancak KAT yapısındaki diğer farklılıklar üzerinden, bazal açıklık ile şişme derecesi arasındaki etki ve KAT yapısının nanokompozite etkisi açısından genel geçer bir yorum yapmak zordur.

2.3.3 Nanokristalin selüloz bazlı nanokompozit çalışmaları

NKS'nin tek başına oluşturduğu filmin çekme gerilimi yaklaşık 6 GPa değerinde bulunmuştur. Bu durum birçok NKS bazlı polimer nanokompozit çalışmasını tetikleyen bir faktör olmuştur. Mekanik özelliklerin yanı sıra ısı ve bariyer özelliklerinde geliştiği birçok çalışma ile gösterilmiştir [241].

NKS'nin polimer katkısı olarak kullanıldığı ilk çalışmayı Favier ve arkadaşları poli(stiren-ko-BA) üzerinde denemiştir. NKS katkısının % 1 olduğu durumda bile mekanik mukavemet artmakta, katkı% 6 olduğunda polimerin çekme gerilimi karesi oranında artmaktadır [242].

Selülozun termal bozunmasının kolay olması, yüksek sıcaklıklarda mekanik mukavemetinin düşmesi, NKS'nin en önemli dezavantajlarından. Ancak Hubbe ve çalışma grubu ile Moon ve çalışma grubu bazı durumlarda NKS'nin polimerin Tg'sini, termal bozunumunu ve erime sıcaklığını arttırdığını tespit etmiştir [243, 244].

Biyobozunur bariyer membran hazırlamak için ksilan/sorbitol filmine NKS eklenen bir çalışma gerçekleştirilmiş ve su geçirgenliğinin % 74 azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca oksijen geçirgenliğinin azaldığı filmler de elde edilmiştir [245, 246]. Fortunati ve arkadaşları polilaktik asidin (PLA) su geçirgenliğini % 1 NKS katkısı ile % 34 oranında düşürmeyi başarmışlardır [247].

NKS'nin nano katkı olarak kullanıldığı birçok polimer çalışması literatürde mevcuttur. Yukarıda bahsedilen poli(stiren-ko-BA), PLA ve ksilan dışında kitosan [248-250], nişasta bazlı polimerler [251-253], polihidroksialkanoat [250, 254], poli(etilen-ko-vinil asetat) [255], PMMA [256, 257], poliakrilik asit [258], PP [259, 260], PVC [261-263], polistiren [264], poliüretan [265-267], polikaprolakton [268-270] gibi polimerlerin NKS katkısı ile film özellikleri iyileştirilmiştir.

Halisson ve arkadaşları nişasta bazlı polimerlerde, Abdollahi ve arkadaşları ise alginatlarda NKS ve montmorillonit karşılaştırması yapmışlardır. Halisson ve arkadaşları NKS ve montmorillonit katkılı ürünlerinde benzer sonuçlar elde ederken,

Abdollahi ve arkadaşlarının farklı oranlarda ve koşullarda yaptıkları çalışmalarda ısı ve bariyer özellikler bazı durumlarda NKS, bazı durumlarda ise montmorillonit ile daha çok iyileşmiştir. Ancak mekanik özellikleri iyileştirmede NKS'nin üstünlüğü çok net görülmüştür [271, 272].

NKS-polimer nanokompozit sentezleme çalışmaları incelendiğinde montmorillonit ile aynı tipte sentezleme yolları kullanılmış olmakla birlikte özellikle su bazlı polimerlerde NKS-su süspansiyonunun polimer ile doğrudan karıştırıldığı çalışma sayısı daha fazladır [273].

Literatür detaylı incelendiğinde NKS katkılı poli(BA-ko-MMA) nanokompozit çalışmasına rastlanmamıştır. Sadece poli(BA-ko-MMA) ile bakteriyel selülozun karıştırıldığı bir çalışma mevcuttur [274].

2.4 Çalışmanın Amacı

Bu çalışma temel olarak 4 kısımdan oluşmaktadır. Öncelikle farklı molekül ağırlığına ve camsı geçiş sıcaklığına sahip su bazlı bağlayıcının (BA-ko-MMA kopolimeri) emülsiyon polimerizasyonu ile sentezi araştırılmıştır. Farklı molekül ağırlığı ve camsı geçiş sıcaklıklarının hedeflenmesindeki amaç farklı ürün gruplarına ve şartlara uyum sağlayabilecek bir ürün gamının oluşturulabilmesidir.

İkinci olarak BA-ko-MMA kopolimeri üzerinden montmorillonit katkılı nanokompozit çalışmaları gerçekleştirilmiştir. BA-ko-MMA kopolimeri gibi sıvı emülsiyonların endüstriyel olarak kullanılabilmesi için katı madde içeriğinin en az % 45 olması gerekmektedir. Ayrıca montmorillonit etkisinin daha hissedilebilir olması için katkı miktarının % 1'in üzerinde olması önemlidir [224]. Ancak yüksek katı madde miktarının olduğu durumlarda montmorillonit polimer matrisi içinde homojen dağılamadığından film özelliklerini geliştirmek yerine bazen kötüleştirebilmektedir. Bu çalışmada hidrofilik Na-Mt esaslı nanokompozitlerin yüksek katı madde içeriğine sahip olabilecek şekilde sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Poli(BA-ko-MMA) her ne kadar su bazlı bir emülsiyon oluştursa da yüzeyi organikleştirilmiş montmorillonitin polimer ile daha iyi bir uyum sergilemesi beklenebilir. Bu sebeple, literatür araştırmalarında ortaya koyulduğu gibi O-Mt/poli(BA-ko-MMA) nanokompozit çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ancak organo-

montmorillonit su da dispers olamadığı için emülsiyon polimerizasyonu ile istenilen özellikte ürünler elde edilememiştir. Konvansiyonel emülsiyon polimerizasyonunda ise O-Mt, monomer karışımı içerisinde dispers edilmektedir. Ancak monomer oranı sudan azdır. O-Mt katkısı arttıkça monomerler viskozlaşmakta ve polimerizasyon düşük verimle gerçekleşmektedir. Sonuç olarak O-Mt oranı toplam emülsiyonda düşük kalmaktadır. Bu sebeple miniemülsiyon polimerizasyonunun gerçekleştirildiği çalışmalar mevcuttur. Miniemülsiyon, konvansiyonel emülsiyona benzer bir yöntemdir. O-Mt monomer karışımı içinde dispers edilmektedir ancak miniemülsiyonda ultrasonikasyon ile güçlü bir karıştırma işlemi vardır. Şekil 2.36 'da her üç yöntemin akım şeması verilmiştir. Üç yöntemde de O-Mt katı olarak kullanılmıştır. O-Mt olarak ya ticari ürünler kullanılmış ya da O-Mt hazır alınmayıp sentezlenmiş ve kurutulmuş katı hali kullanılmıştır.

Na-Mt/su dispersiyonu KAT ile iyon değiştirdiğinde O-Mt oluşmaktadır. Suda dispers olmuş Na-Mt tabakaları iyon değiştirdiğinde O-Mt oluşmasına rağmen Mt tabakaları, açık bir şekilde su içinde dispers olmuş vaziyettedir. Ancak elde edilen O-Mt kurutulduktan sonra suya atılırsa tabakalarına ayrışıp su da dispers olamaz. Bu çalışma da diğer çalışmalardan farklı olarak O-Mt, Na-montmorillonitin sulu ortamda iyon değiştirmesi ile sentezlendikten sonra süspansiyon halinde polimerizasyona katılmıştır. Böylece O-Mt'yi süzme, kurutma işlemlerine gerek kalmamış ve O-Mt'nin, su veya monomer içerisinde dispers edilmesine uğraşılmamıştır. Sonuç olarak nanokompozit sentez işlemi kolaylaşmakla birlikte ekonomik açıdan da daha karlı bir proses oluşturulmuştur. Bahsedilen yöntemin akım şeması şekil 2.37'de verilmiştir. Şekil 2.37'deki akım şeması, yöntemin daha iyi anlaşılabilmesi için kesikli bir proseste emülsiyon, konvansiyonel emülsiyon ve miniemülsiyon kullanıldığı durumlarda değişen akış diyagramlarının verildiği Şekil 2.36 ile karşılaştırmalı olarak incelenebilir. Sonuç olarak gerçekleşen proses bir emülsiyon polimerizasyonudur. Ayrıca O-Mt-su süspansiyonu, Mt tabakalarının daha iyi delamine olması için polimerizasyona katılmadan önce ultrasonik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

Kiersnowski ve arkadaşları da gerçekleştirdikleri PMMA nanokompozit çalışmasında bu yöntemi denemişlerdir (ultrasonik karıştırma hariç) ancak katı madde oranı % 25'ten düşük ürün elde etmişlerdir [275].

Bu çalışmada farklı KAT'lar ile sentezlenen O-Mt'lerin, poli(BA-MMA) nanokompozitleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca farklı sıvılarda şişme testi yapılarak şişme derecesi, bazal açıklık ve montmorillonitin kopolimer matrisi içindeki dispersiyon derecesi arasındaki ilişki belirlenmeye çalışılmıştır. Böylece ,poli(BA-ko-MMA) nanokompoziti için KAT yapısındaki farklılıklar üzerinden, bazal açıklık ile şişme derecesi arasındaki etki ve KAT yapısının nanokompozite etkisi açısından genel bir yorum yapmak mümkün olmuştur.



Şekil 2.37 : Bu çalışmada kullanılan emülsiyon polimerizasyon akım şeması.

Çalışmanın üçüncü kısmı ise MKS'den yola çıkarak nanoselüloz elde edip bu NKS'lerin poli(BA-ko-MMA) kopolimerine katılmasıdır. Öncelikle poli(BA-ko-MMA) sentezlenmiş daha sonra elde edilen NKS süspansiyonu sentezlenen kopolimere eklenmiştir. Doğrudan harmanlama ile elde edilen bu nanokompozitlerin film özellikleri incelenmiştir. Ayrıca NKS ve montmorillonit karışımı ile de nanokompozit çalışması gerçekleştirilerek optimum özelliklerde film elde edilip edilemeyeceği araştırılmıştır.

Tüm bu işlemlerden sonra dördüncü ve son aşamada, elde edilen katkısız ve kil katkılı poli(BA-ko-MMA) kopolimerlerin bağlayıcı olarak kullanıldığı yol çizgi boyaları üretilip boya testlerine tabi tutulmuştur. Bu tez kapsamında sentezlenen bağlayıcılar ile Türkiye Cumhuriyeti Karayolları Genel Müdürlüğü'nün istediği performansa sahip yol çizgi boyasının elde edilip edilemediği araştırılmıştır. Ayrıca, kil katkıların son ürün olan yol çizgi boyasındaki etkileri araştırılmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Malzemeler

Poli(BA-ko-MMA) sentezinde kullanılmak üzere BA, MMA ve metakrilik asit (MAA) (Merck, sırasıyla katalog no: 800832, 800590 ve 800578) temin edilip herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır. MAA, emülsiyon stabilizasyonunu sağlamak amacıyla az miktarda kullanılmıştır. 1-Dodesanetiol (C12-SH, Merck, katalog no: 820544) bağlayıcı üretiminde zincir transfer ajanı olarak kullanılmıştır. Başlatıcı olarak kullanılan potasyum persülfat (KPS), tampon madde olarak kullanılan sodyum karbonat ve yüzey aktif madde olarak kullanılan sodyum lauril sülfat (SLS) gibi diğer saf kimyasallar Aldrich (sırasıyla katalog no: 216224, 451614 ve L6026 firmasından temin edilmiştir.

Nanokompozit sentezi için ham Na-Mt (bentonit) Reşadiye bölgesinden temin edilmiştir. Ham malzemenin katyon değiştirme kapasitesi (KDK) 70 mek/100g olarak ölçülmüştür. Ham montmorillonit, yaş prosesle zenginleştirilip KDK değeri 120 mek/100g'a yükseltilmiştir. KDK, metilen mavisi yöntemine göre yapılarak hesaplanmıştır [276].

Na-Mt'nin organik modifikasyonu için kullanılan KAT'lar şu şekildedir; Dimetil dioktadesil amonyum klorür (DMDOAK), trimetil tetradecil amonyum klorür (TMTDAK), trimetil oktadesil amonyum klorür (TMODAK), tetrametil amonyum klorür (TEMAK), dimetil benzil oktadesil amonyum klorür (DMBODAK). Bu organik tuzlara ait bilgiler Çizelge 3.1'de verilmektedir.

NKS elde etmek için başlangıç maddesi olarak Merck marka mikrokristalin selüloz (MKS) kullanılmıştır. MKS'yi asit hidrolizine tabi tutmak için ise % 98'lik sülfürik asit (Aldrich) kullanılmıştır.

Boya üretiminde kullanılan katkılar endüstriden temin edilmiştir. BYK033 (Dow Chemicals) köpük önleyici olarak, Nonfix N40 (Sasol) ıslatıcı olarak, Ecodix P90 (Coatex) dispersant olarak, teksanol (Eastman) bağlayıcı ajan olarak, titanyum

dioksit beyazlık pigmenti olarak, doğal kalsiyum karbonat dolgu malzemesi olarak ve etanol seyreltici olarak kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 : Na-Mt'nin organik modifikasyonu için kullanılan KAT listesi.

KAT	Kimyasal formül	Yapı
Dimetil dioktadesil amonyum klorür (DMDOAK)	$[(CH_3)_2R_2 N^+] Cl^-$ R = C18	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R(C_{18}) - N^+ - R(C_{18}) \\ \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} $
Trimetil tetradecil amonyum klorür (TMTDAK)	$[(CH_3)_3R N^+] Cl^-$ R = C18	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R(C_{18}) - N^+ - CH_3 \\ \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} $
Trimetil oktadesil amonyum klorür (TMODAK)	$[(CH_3)_3R N^+] Cl^-$ R = C14	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R(C_{14}) - N^+ - CH_3 \\ \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} $
Tetrametil amonyum klorür (TEMAC)	$[(CH_3)_4 N^+] Cl^-$	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - N^+ - CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} $
Dimetil benzil oktadesil amonyum klorür (DMBODAK)	$[(CH_3)_2RB N^+] Cl^-$ R = C18 B = Benzil	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R(C_{18}) - N^+ - B \\ \\ CH_3 \end{array} $

3.2 Karakterizasyon

Analiz ve karakterizasyonu yapılacak tüm nanokompozit filmler, 10 cm çapında yuvarlak bir polipropilen yüzeye polimer nanokompozit süspansiyonlarının 15-20 ml miktarında dökülüp 40°C'de kurutulması ile elde edilmiştir. Sonuç olarak 40-50 µm kalınlığında filmler oluşmuştur.

3.2.1 Fourier transform infrared (FTIR) spektrometresi

Ham Reşadiye bentonitinin, zenginleştirilmiş Reşadiye bentonitinin, poli(BA-ko-MMA) kopolimerinin ve poli(BA-ko-MMA) nanokompozit filmlerinin FTIR ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiş olup Perkin Elmer Spectrum One marka FTIR cihazı kullanılmıştır. Numuneler ağırlıkça % 5 örnek içeren KBr tabletler hazırlanarak analiz edilmiştir. Kaydedilen dalga boyu aralığı 4000-400 cm⁻¹ dir.

3.2.2 X ışınları kırınımı (XRD) ve X ışını Floresans (XRF)

Ham Reşadiye bentonitinin, zenginleştirilmiş Reşadiye bentonitinin, poli(BA-ko-MMA) kopolimerinin ve poli(BA-ko-MMA) nanokompozit filmlerinin kimyasal içeriklerini, mineral yapılarını ve bazal açıklıklarını belirlemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Analizler, SHIMADZU XRD-6000 cihazı ile Cu X-Işını tüpü kullanılarak gerçekleştirilmiştir ($\lambda = 0.154$ nm). Cihaz, kırınım açısı $2\theta = 2-40^\circ$ arasında ve tarama hızı $0.02^\circ/\text{s}$ olacak şekilde ayarlanmıştır.

Ham ve zenginleştirilmiş Reşadiye bentonitlerinin yarı kantitatif element analizleri Philips PW-2404 model dalga boyu dağılımlı X-Işını Floresans Spektrometre cihazı ile yapılmıştır.

3.2.3 Şişme testi

Sentezlenen O-Mt'lerin, tolüendeki ve BA-MMA'nın eşit kütleli karışımındaki şişme dereceleri Foster şişme testine göre belirlenmiştir [236]. 1 g O-Mt, 50 ml organik sıvı içeren mezüre 1 saat süre ile beslenmiştir. 24 saat beklendikten sonra mezür karıştırılmıştır ve çöken O-Mt'nin hacmi belirlenmiştir.

3.2.4 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Sentezlenen katkılı ve katkısız kopolimerlerin morfolojisi ve mikroskobik analizi Jem 2100 marka HR-TEM cihazı ile 200 kV akselerasyon voltajında gerçekleştirilmiştir. Katkısız kopolimer emülsiyonu ile nanokompozit süspansiyonları karbon kaplı kafese damlatılmış ve TEM ile incelenmiştir.

3.2.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Sentezlenen katkılı ve katkısız kopolimerlerin yüzeylerinin ve ara kesit alanlarının mikroskobik analizi JEOL 6335F marka SEM cihazı ile yapılmıştır.

3.2.6 Jel fraksiyonunun ve koagülüm oranının belirlenmesi

Sentezlenen kopolimerlerin koagülüm içeriği şu şekilde belirlenmiştir; Emülsiyonlar $70\ \mu\text{m}$ 'luk eleklerden elenmiştir. Elek üstünde kalan topaklar 105°C 'de kurutulup tartılmıştır. Koagülüm miktarı, toplam katı madde miktarına oranlanmıştır ve her bir numuneye ait 2 örneğin koagülüm oranlarının ortalaması sonuç olarak verilmiştir.

Örneklerin jel içerikleri, tetrahidrofuran (THF) içinde çözerek gerçekleştirilen sokslet ekstraksiyonu ile belirlenmiştir. Ekstraksiyon 24 saat süre ile 80°C’de gerçekleştirilmiştir. Jel fraksiyonu aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (3.1).

$$jel (\%) = \frac{w_{jel} - (w_{toplam} \cdot x_{katkı})}{w_{toplam} - (w_{toplam} \cdot x_{katkı})} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada; w_{jel} THF içinde çözünmeyen polimeri, w_{toplam} tüm polimer miktarını, $x_{katkı}$ ise polimer içindeki montmorillonit veya nanoselüloz oranını göstermektedir.

3.2.7 ¹H Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (¹H-NMR)

Kopolimerlerin son BA ve MMA bileşen oranlarını belirlemek için Bruker Marka AC 200L FT 500 MHz NMR spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Örnekler, NMR cihazına % 2 oranında kloroform (CDCl₃) içinde çözülerek verilmiştir. MMA ve BA’ya ait piklerin alanları aşağıdaki denklemde yerine koyulduğunda MMA ve BA’nın kopolimerdeki oranı bulunmaktadır (3.2).

$$F_{MMA} = \frac{3.A_{MMA}}{2.A_{MMA} + 3.A_{BA}} \quad (3.2)$$

Burada “A”, Monomerlere ait piklerin alanlarıdır.

3.2.8 Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıklarının belirlenmesi refraktif indeks dedektörü kullanılarak Agilent 1100 Seri marka Jel Geçirgenlik Kromatografi cihazı ile kromatografik olarak yapılmıştır. Bu ölçümlerde, kalibrasyon aralığı olarak ($M_p = 2.500-270.000$ g/mol) lineer poli(metil metakrilat) standartları kullanılmıştır.

3.2.9 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) azot atmosferinde 10 °C/dak. ısıtma hızı ve -40 ile 200 °C sıcaklık aralığında Pelkin Elmer Pyris One marka DSC cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Tüm veriler ikinci ısıtmadan elde edilmiştir ve T_g, termogramın orta noktasının hesaplanması ile belirlenmiştir. Her numune için 3 analiz gerçekleştirilmiştir.

3.2.10 Termogravimetrik analiz (TGA)

Sentezlenen nanokompozitlerin ısıl dayanımları Pelkin Elmer Pyris One marka TGA cihazı ile belirlenmiştir. Ölçümler azot atmosferinde 10°C/dakika ısıtma hızıyla,

20°C'den 900°C' ye kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Her numune için 3 analiz gerçekleştirilmiştir.

3.2.11 Mekanik Testler

Katkısız poli(BA-ko-MMA) ve nanokompozit filmlerin mekanik testleri Zwick Z250 marka cihaz ile 500 mm/dak. esneme kuvveti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz ile çekme dayanımı, kopma uzaması ve elastik modül değerleri ölçülmüştür. Sentezlenen her bir numuneye ait 2 örnekten 5'er adet test yapılmış ve ortalama değerler verilmiştir.

3.2.12 Bariyer özellikler

Bariyer özellikler, su buharı geçirgenliği ve oksijen geçirgenliği üzerinden belirlenmiştir. Su buharı geçirgenliği testi ASTM E 96-05 standardına göre gerçekleştirilmiştir [278]. Oksijen geçirgenliği testi ise Labthink PERME-VAC-V2 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.13 Parlaklık testi

Parlaklık testi ASTM 523-14 standardına göre SHEEN marka parlaklık ölçme cihazı ile belirlenmiştir [279]. Parlaklık değerleri, 20, 60 ve 85°'deki yansıma açılarına göre ölçülmüştür. Her bir numune için 5'er ölçüm alınıp ortalama değerler verilmiştir.

3.2.14 Renk ölçümü

Kopolimer dispersiyonlarının farklı dalga boylarındaki renk reflektiviteleri ve opaklıkları Color i-5 spektrometresi ile ölçülmüştür. Opaklık derecesi L ile gösterilmiştir ve 0-100 arasında derecelendirilmiştir. "0" tam opaklığı gösterirken "100" saydamlığı göstermektedir. Ölçümler 360-750 nm dalga boyları arasında gerçekleştirilmiştir.

3.2.15 Boya testleri

Beyaz boyaların kontrast oranı (örtme gücü), ISO 2814 "Boyalar ve cilalar - Aynı tip ve renk boyaların kontrast oranı (örtme gücü) karşılaştırılması" testine uygun olarak yapılmıştır. Beyaz boyalar için örtme en az % 95 olmalıdır. Örtme gücü ölçümü, Colorflex EZ cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Yüzey kuruma testi şu şekilde yapılmıştır; ASTM D711 standardında belirtilen silindirik biçimli lastik tekerli aletle, TS 4320 EN ISO 1514'e standardına göre hazırlanmış cam test paneline, 23°C ±2°C sıcaklıkta ve %50RH ±5 RH' de 350 µm ± 25 µm yaş film kalacak şekilde boya çekilmiştir. Yüzey kuruma zamanının tespiti için süre tutulmaya başlanmıştır. Cihaz, 15 dakika süre içerisinde belirli periyotlarda boya çekilen numune üzerine rampasından serbest inmeye tabi tutulmuştur. Lastik üzerine yapışma olmadığı zaman (dak.) tespit edilerek kayıt edilmiştir. Standart bu sürenin en fazla 15 dakika olmasını gerektirmektedir.

Dip kuruma testi ise TS 4320 EN ISO 1514'e standardına göre hazırlanmış cam test paneline 23°C ±2°C sıcaklıkta ve %50RH ±5 RH de 350 µm ±25 µm yaş boya filmi kalacak şekilde çekilen numuneye, TS EN 29117 standardında tanımlanan metodun uygulanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Sheen marka cihaz ile oluşturulan boya yüzeyindeki deformasyon, döngü izi, yüzey pürüzlülüğü ve boya filminde incelme durumunun gözlenmediği zaman (dak.) tespit edilerek kayıt edilmiştir. Bu süre en az 30 dakika, en fazla 45 dakika olmalıdır.

Aşınma dayanımı test metodu şu şekildedir; numune boya, TS 4320 EN ISO 1514'e standardına göre hazırlanan cam test panellere TS 4321 standardında verilen metotlardan birisi ile yaş film kalınlığı 150 µm ±25 µm olacak şekilde uygulanmıştır. Test paneli, 24 saat 23°C ±2°C sıcaklıkta ve %50RH ±5 RH de bekletildikten sonra 3 saat 105°C ±5°C sıcaklıkta etüvde tutulmuştur. Test paneli, etüvden çıkardıktan sonra oda sıcaklığına düşene kadar beklenmiş ve deneye tabi tutulmuştur. Kullanılan kum; içinde en az % 90 silis bulunan deniz kumu, 0.710 mm. elekten geçip 0.600 mm. elek üzerinde kalan gradasyona sahiptir. Huni; 5 litre kum kapasiteli, alt açıklığı 20 mm. çapında olan, açılıp kapanan sürgülü kapağı bulunan, iç çapı 20 mm, uzunluğu 900 mm. olan bir boru ile birleşen hunidir. Huninin sürgülü kapağı kapatılarak 5 litrelik kum huniye doldurulmuştur. Kumun borudan sürekli bir şekilde akması ve boyalı yüzeye çarpması için kapak tam ve hızlı bir şekilde açılmıştır. Böylece 5 litre kumun her kullanılışından sonra deney paneli üzerindeki boya göz ile muayene edilmiştir. Deney sonunda kumun döküldüğü yerde 4 mm'lik açılmanın gözlemlendiği an dökülen kumun litre olarak miktarı ve yapılan deney sayısı tespit edilmiştir. İstenilen kum miktarı 100 litreden az olmamalıdır.

Yol işaretleme boyasının gündüz görülebilirliği, (parlaklık faktörü) β ile tanımlanır. Renk, EN 1436'ya uygun olarak CIE standart sisteminin x,y kromatiklik

koordinatları ile belirlenir. Standarda göre istenilen görünürlülük, verilen köşe noktaları vasıtasıyla x,y renk diyagramlarındaki belirli bölgelerle sınırlıdır (Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3) [280]. Ölçüm Colorflex EZ cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2 : Beyaz renk için parlaklık faktörü sınıfları.

Sınıf	Parlaklık faktörü
LF5	≥ 0.75
LF6	≥ 0.80
LF7	≥ 0.85

Çizelge 3.3 : Beyaz yol işaretleme ürünleri için kromatiklik koordinatları.

Köşe noktaları	1	2	3	4
x	0.355	0.305	0.285	0.335
y	0.355	0.305	0.325	0.375

3.3 Yöntem

3.3.1 Na-Montmorillonitin (Na-Mt) zenginleştirilmesi

Bentonitin (Na-montmorillonit) kopolimer katkı maddesi olarak kullanılması için içerdiği kuvars, feldspat, demir oksitler ve kalsiyum karbonat gibi safsızlıklardan arındırılması gerekmektedir. Zenginleştirme işlemi için sodyum bentonitin suda şişme ve dağılma özelliğinden yararlanılmıştır. 6 L ceketli cam reaktöre 5760 gr saf su ilave edilmiş ve suyun sıcaklığı 50°C'ye getirilmiştir. Sıcaklık 50°C'ye ulaştınca 240 g bentonit numunesi 30 dakika süreyle reaktöre beslenmiştir. Besleme tamamlandıktan sonra % 4 bentonit içeren süspansiyon 40 dakika süreyle 800 d/d hızında 50 °C'de karıştırılmıştır. Karıştırma sonucunda bentonit, süspansiyon içinde tam olarak dağılmış koloidal bir yapı oluşturup nano boyutlara getirilmiştir. Süspansiyon, 37 µm'lik bir elekten geçirilerek içindeki kuvars, feldspat, demir oksitler ve kalsiyum karbonat gibi safsızlıklardan ayrılmıştır. Saflaştırılmış koloidal bentonit süspansiyonu ise elek altına geçmiştir. Dispersiyon yöntemiyle gerçekleştirilen zenginleştirme sonucunda sistemin katı oranı % 2,7'ye düşürülmüştür. Daha saf bir Na-Mt elde etmek için süspansiyon Eppendorf marka Centrifuge 5810 cihazında, 3000 d/d hızında, 5 dakika süreyle santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonunda dibe çöken üründe, daha önceki aşamada 37µm'luk elek üstünde kalan safsızlıklar ve Ca-bentonit bulunmaktadır. Santrifüj işlemi sonucunda süspansiyon katı oranı % 2'ye düşmektedir. Bu % 2 Na-Mt içeren süspansiyon organo modifikasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Bu çalışmada, Na-montmorillonit doğrudan polimer nanokompozit sentezinde kullanılmak istendiğinde ise, farklı Na-Mt içerikli süspansiyonlar da elde edilmiştir. Böylece istenilen Na-Mt oranlarına sahip nanokompozitler sentezlenmiştir. Örneğin, toplam monomere göre % 1, 1.5, 2, 2.5 ve 3 oranında Na-Mt içeren nanokompozitler için sırasıyla % 1.1, 1.6, 2.2, 2.7 ve 3.3'lük Na-Mt süspansiyonları kullanılmıştır. Süspansiyonların Na-Mt oranı, zenginleştirme işleminin başında beslenen Na-Mt miktarı değiştirilerek ayarlanmıştır.

3.3.2 Organo-Montmorillonitin (O-Mt) hazırlanması

% 2'lik zenginleştirilmiş Na-Mt süspansiyonu 30 dak. boyunca 60°C sıcaklıkta ve 400 d/d karıştırma hızı ile karıştırılmıştır. KAT'ın sulu çözeltisi (% 10 KAT içerikli) 1 saat süre ile Na-Mt süspansiyonuna beslenmiştir. Besleme bittikten sonra 1 saat daha karıştırma işlemi devam etmiştir. KAT miktarı, Na-Mt katyon değiştirme kapasitesine (KDK) göre belirlenmiştir. İlk önce Na-Mt'nin KDK'sına eşdeğer organik katyon beslenerek O-Mt'ler hazırlanmıştır. Modifikasyon sonucu % 1.6 O-Mt içeren bir süspansiyon elde edilmiştir. Bu süspansiyon doğrudan nanokompozit sentezinde kullanılmaktadır ve O-Mt oranı toplam monomerin %1.5'i olmaktadır.

Artan hidrofobikliğin nanokompozite etkisinin incelenmesi için aşırı doz KAT ile de O-Mt sentezlenmiştir. Aşırı doz KAT'ın etkisinin araştırılması için kopolimer filminde en çok gelişmeyi sağlayan O-Mt'deki KAT (DMDOAC) tercih edilmiştir. Bu KAT, Na-Mt'nin KDK'sının 1.8 katı olacak şekilde modifikasyon işleminde kullanılmıştır. 1.8 oranının seçilmesinin nedeni, ilk yapılan denemelerde KAT miktarı KDK'nın 1.8 katını geçtiğinde montmorillonit bazal açıklığının değişmediğinin, şişme özelliğinin kötü etkilendiğinin ve TGA sonuçları ile de yapıya giren organik katyon miktarının değişmediğinin görülmüş olmasıdır. Bu durum, KDK'nın 1.8 katından daha fazla KAT'ın montmorillonit yapısına girmediğini göstermektedir.

O-Mt miktarının kopolimer üzerine etkisi, KDK'nın 1.8 katı ile hazırlanmış O-Mt (DMDOAC) üzerinden araştırılmıştır. Hazırlanan O-Mt süspansiyonlarının % 1.6'lık olduğu ilk kısımda belirtilmiştir. Bu süspansiyon, nanokompozit sentezinde kullanıldığında O-Mt'nin toplam monomere oranı % 1.5 olmaktadır. O-Mt oranını arttırmak için O-Mt süspansiyonunun derişikleştirilmesi gerekmektedir. Bunun için süspansiyon kontrollü bir şekilde filtre edilmektedir. Böylece istenilen oranda O-Mt

elde edilebilmektedir (% 1.1, 1.6, 2.2, 2.5, 3). Bu süspansiyonlar, nanokompozitlerin üretilmesinde kullanılmıştır.

3.3.3 Nanokristalin selülozun (NKS) hazırlanması

NKS eldesi, Dong ve arkadaşlarının asit hidrolizi çalışmasına dayanmaktadır [176]. Yaklaşık 10 gr. MKS, 87.5 ml sülfürik asit kullanılarak (ağırlık/hacim % 64) 45 °C’de 120 dak. süre ile 500 d/d karıştırma hızında hidroliz edilmiştir. Asidin hidroliz etkisini durdurmak için reaksiyon sonunda 500 ml distile su eklenmiştir ve daha sonra 4500 d/d dakika döndürme hızında 50 dak. süre ile santrifüjlenmiştir. Üst faz (sıvı kısım) dekante edilerek çökelti ayrılmıştır ve çökelti tekrar 500 ml distile su ile karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra, süspansiyon Hielscher UP 400S marka ultrasonik karıştırıcı ile 5-10 dak. süreyle karıştırılmıştır. Aşırı sıcaklık artışını önlemek için ultrasonik karıştırma işlemi buz banyosu içinde gerçekleştirilmiştir. Santrifüjleme ve ultrasonik karıştırma işlemi 3 kez daha tekrarlanmıştır. Sonuç olarak pH’sı 4 civarında olan % 0.2’lik NKS süspansiyonu elde edilmiştir. Süspansiyon 45 °C’de bekletilerek % 1, % 2 ve % 3’lük süspansiyonlar oluşturulmuştur. Bu süspansiyonlar, doğrudan poli(BA-ko-MMA) ile karıştırılarak NKS bazlı nanokompozitler elde edilmiştir.

3.3.4 Poli(BA-ko-MMA) ve Poli(BA-ko-MMA)/montmorillonit nanokompozitlerin sentezi

Tüm sentez çalışmaları, azot ortamında ceketli ve geri soğutuculu 1 L’lik bir cam reaktör içinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, çapa tipi karıştırıcı kullanılmış olup karıştırıcı hızı 200 d/d olarak ayarlanmıştır. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılmak üzere önceden KPS çözeltisi ve ön emülsiyon hazırlanmıştır. KPS çözeltisi, 0.42 g KPS’nin 4 g su içerisinde çözülmesi ile elde edilmiştir. Ön emülsiyon ise şu şekilde hazırlanmıştır; 72 gr. su, 2.65 gr. SLS, 126 gr. BA, 126 gr. MMA, 3.76 gr. MAA ve 4.32 gr. C12-SH erlen içerisinde karıştırılmıştır.

Emülsiyon polimerizasyonu iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşama, kesikli olup çekirdek polimer oluşturma aşamasıdır. Bu aşamada 165 gr. su, 0.65 gr. SLS ve 0.45 gr. sodyum karbonat (Na_2CO_3) reaktör içerisine eklenip karıştırılmış ve karışımın sıcaklığı 80°C’ye ulaşana kadar ısıtılmıştır. Sıcaklık istenilen değere ulaşıncı 9 gr. ön monomer emülsiyonu reaktör içerisine eklenmiş ve 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. İkinci aşamada, geri kalan ön emülsiyon (358.95 gr.) ve

KPS çözeltisi (4.42 gr.) 3 saat süre ile yavaş bir şekilde reaktör içerisine beslenmiştir. Besleme tamamlandıktan sonra 80 °C’de 30 dakika süre ile karıştırma devam etmiştir. Sonuç olarak % 50 katı maddeye sahip poli(BA-ko-MMA) emülsiyonu sentezlenmiştir.

Na-Mt veya O-Mt esaslı Poli(BA-ko-MMA) nanokompozitler de aynı şekilde hazırlanmıştır. Farklı olarak birinci aşamadaki ve ön emülsiyondaki su yerine aynı miktarda Na-Mt veya O-Mt süspansiyonları kullanılmıştır. Nanokompozit içindeki toplam monomere bağlı montmorillonit oranının ayarlanabilmesi için farklı oranlarda montmorillonit süspansiyonları kullanılmıştır. Çizelge 3.4’te katı madde miktarı ile birlikte deney özeti verilmektedir.

Çizelge 3.4 : Yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilen deneylerin formülasyonları.

Poli(BA-ko-MMA), katı madde % 50			Nanokompozit, katı madde % 47		
katkılar (gr.)	ilk aşama	ikinci aşama	katkılar (gr.)	ilk aşama	ikinci aşama
su	165		Na- veya organo mont. süspansiyonu	165	
SLS	0.65		SLS	0.65	
Sodyum karbonat	0.45		Sodyum karbonat	0.45	
KPS	0.45		KPS	0.45	
Monomer ön emülsiyon	9	325.95	Monomer ön emülsiyon	9	325.95
<i>Su</i>	72		<i>Su</i>	72	
<i>SLS</i>	2.65		<i>SLS</i>	2.65	
<i>BA</i>	126		<i>BA</i>	126	
<i>MMA</i>	126		<i>MMA</i>	126	
<i>MAA</i>	3.8		<i>MAA</i>	3.8	
<i>C12-SH</i>	4.5		<i>C12-SH</i>	4.5	

Karşılaştırma amaçlı, yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu ile % 35 katı madde içerikli nanokompozitler de sentezlenmiştir. Katı madde miktarının % 35 olması için 65’er gr. BA ve MMA kullanılmıştır.

Ayrıca yine karşılaştırma amaçlı harmanlama yöntemiyle de nanokompozit sentezlenmiştir. Katkısız poli (BA-ko-MMA) kopolimeri Na-Mt veya O-Mt süspansiyonu ile 60°C’de 1 saat süre ile fiziksel olarak karıştırılarak harman nanokompozit elde edilmiştir.

Son olarak NKS esaslı nanokompozitler de harmanlama yöntemi ile elde edilmiştir. Farklı NKS içeriğine sahip nanokompozitlerin elde edilebilmesi için farklı içerikteki

NKS süspansiyonları, poli (BA-ko-MMA) kopolimeri ile 60 °C’de 1 saat süre ile karıştırılmıştır. Harmanlama ile elde edilmiş tüm nanokompozitlerin katı madde oranları da % 35’tir. Gerçekleştirilen deneylerin daha iyi anlaşılabilmesi için Çizelge 3.5-3.7’de tüm deneylerin özeti verilmektedir.

Çizelge 3.5 : Na-Mt esaslı nanokompozit deneylerinin özeti.

Örnek	Katı madde oranı (%)	İşlem	Na-Mt oranı (%) ^a
L0	50	Yarı kesikli emülsiyon	-
Na-L10	47	Yarı kesikli emülsiyon	1.0
Na-L15	47	Yarı kesikli emülsiyon	1.5
Na-L20	47	Yarı kesikli emülsiyon	2.0
Na-L25	47	Yarı kesikli emülsiyon	2.5
Na-L30a	47	Yarı kesikli emülsiyon	3.0
Na-L30b	35	Yarı kesikli emülsiyon	3.0
Na-L30c	35	Harmanlama yöntemi	3.0

^a Toplam monomere göre oran.

Çizelge 3.6 : O-Mt esaslı nanokompozit deneylerinin özeti.

Örnek	KAT tipi	KAT-Mt KDK oranı	Katı madde oranı (%)	O-Mt oranı (%) ^a
TEM-L15	TEM-Mt	1	47	1.5
TMTD-L15	TMTD-Mt	1	47	1.5
TMOD-L15	TMOD-Mt	1	47	1.5
DMBOD-L15	DMBOD-Mt	1	47	1.5
DMDOD(1)-L15	DMDOD-Mt	1	47	1.5
DMDOD(1.8)-L10	DMDOD-Mt	1.8	47	1.0
DMDOD(1.8)-L15	DMDOD-Mt	1.8	47	1.5
DMDOD(1.8)-L20	DMDOD-Mt	1.8	47	2.0
DMDOD(1.8)-L25	DMDOD-Mt	1.8	47	2.5
DMDOD(1.8)-L30a	DMDOD-Mt	1.8	47	3.0
DMDOD(1.8)-L30b	DMDOD-Mt	1.8	35	3.0
DMDOD(1.8)-L30c	DMDOD-Mt	1.8	35	3.0 ^b

^a Toplam monomere göre oran.

^b Harmanlama yöntemi ile hazırlanmıştır.

Çizelge 3.7 : NKS esaslı nanokompozit deneylerinin özeti.

Örnek	Katı madde oranı (%)	İşlem	NKS oranı (%) ^a
NKS-L10	35	Harmanlama Yöntemi	1.0
NKS-L20	35	Harmanlama Yöntemi	2.0
NKS-L30	35	Harmanlama Yöntemi	3.0
Na-NKS-L15	35	Harmanlama Yöntemi	1.5

^a Toplam monomere göre oran.

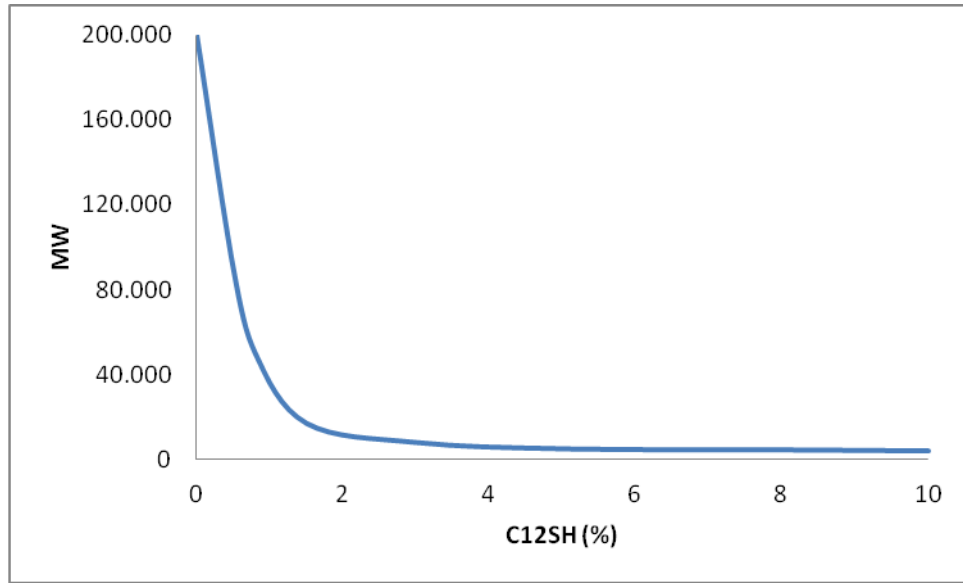
Sentezlenen katkısız kopolimer ve bazı nanokompozitler kullanılarak su bazlı yol çizgi boyları hazırlanmıştır. Yol çizgi boyların formülasyonu Çizelge 3.8’de verilmiştir [277].

Çizelge 3.8 : Boya Formülasyonu.

Madde Adı	Oran (%)	Miktar (kg)
Bağlayıcı	30-40	2100-2800
Köpük Önleyici	0,1-0,5	7-35
Islatıcı	0,1-0,5	7-35
Dispersant	0,5-1	35-70
Etanol	1-2	70-140
Bağlayıcı Ajan	2-4	140-280
Su	3-8	240-560
Titanyum Dioksit	10-15	700-1050
Kalsiyum karbonat (2 mikron)	17-22	1190-1540
Kalsiyum karbonat (10 mikron)	25-30	1750-2100
Boya	100	7000

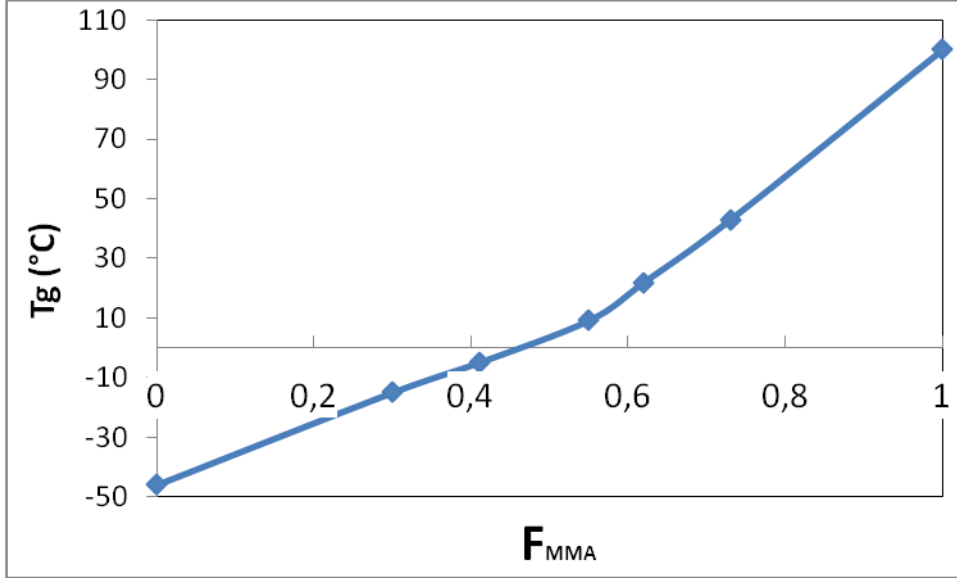
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Genel olarak film oluşturabilen bir polimerin en önemli özellikleri molekül ağırlığı ve camsı geçiş sıcaklığıdır. Her iki özellik de polimer filmin fiziksel dayanımını doğrudan etkilemektedir. Poli(BA-ko-MMA) kopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı, doğrudan kopolimerdeki BA ve MMA monomer bileşenlerinin oranı ile ilişkilidir. Molekül ağırlığını belirleyen en önemli etken ise zincir transfer ajanıdır ($C_{12}SH$). Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de sırasıyla sabit MMA/BA oranında zincir transfer ajan oranına göre değişen molekül ağırlıkları ve MMA mol bileşenine göre camsı geçiş sıcaklık değerleri gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : $C_{12}SH$ 'ya bağlı molekül ağırlığı (Mw) değerleri.

Şekil 4.1 incelendiğinde zincir transfer ajanı oranı % 2'ye kadar arttırılırken ağırlığa dayalı molekül ağırlığının (Mw) 200.000 'den 20.000 civarına kadar hızla düştüğü görülmektedir. % 2'den sonra düşüş hızı azalmaktadır. Bu sonuçlardan, zincir transfer ajanı oranı ayarlanarak 10.000 – 200.000 arasında istenilen molekül ağırlığında kopolimerin sentezlenebileceği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.2 : F_{MMA} 'ya bağlı T_g değerleri.

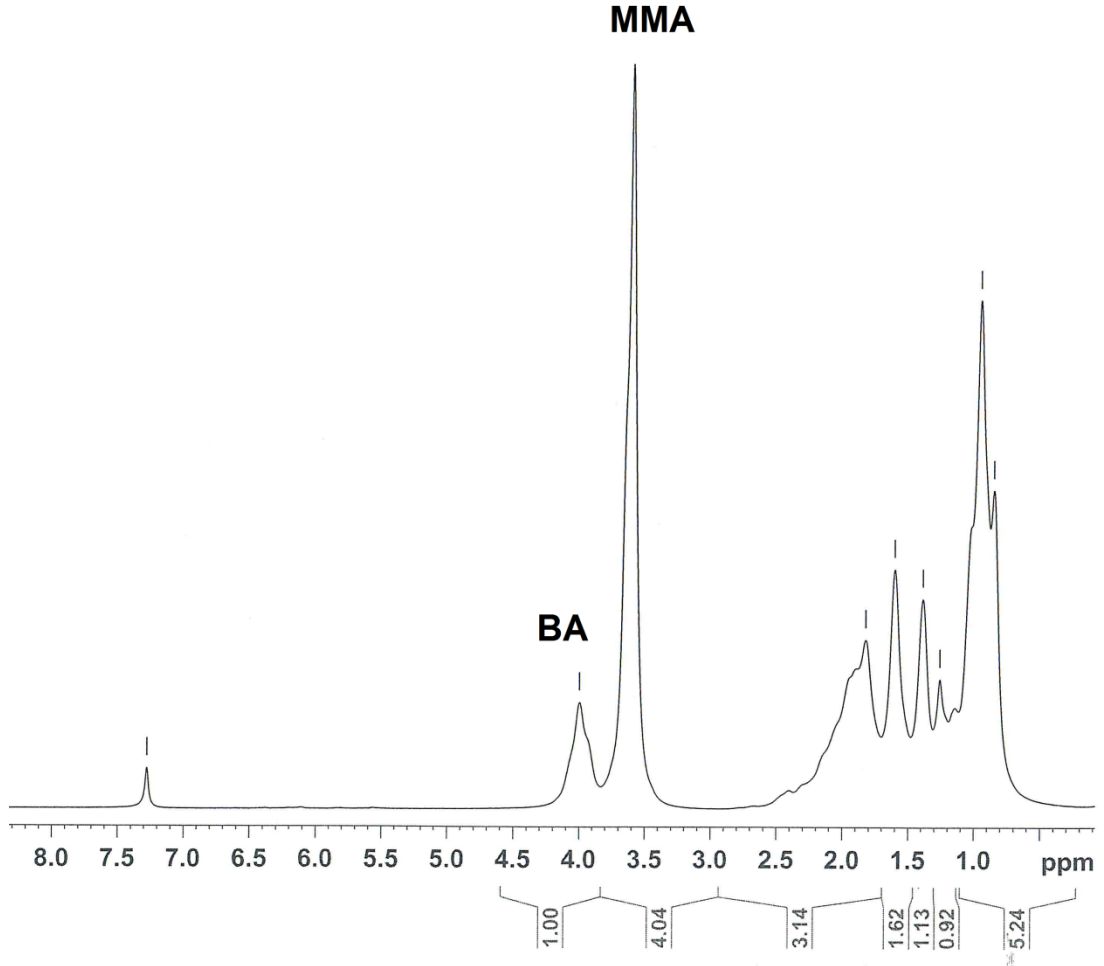
Şekil 4.2 incelendiğinde ise MMA oranı arttıkça T_g 'nin arttığı görülmektedir. Bunun sebebi, MMA'nın T_g 'sinin ($\sim 100^\circ\text{C}$) BA'nınkinden ($\sim -45^\circ\text{C}$) yüksek olmasıdır. MMA/BA oranına göre istenilen T_g 'ye sahip poli(BA-ko-MMA) kopolimerinin kolaylıkla sentezlenebileceği görülmektedir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmada, çalışma kolaylığı açısından eşit kütlede MMA ve BA monomeri beslenmesi durumunda oluşan kopolimer ile denemeler yapılmıştır. Böylece T_g 'si $9-10^\circ\text{C}$ civarında kopolimerler elde edilmiştir. T_g değeri mekanik test açısından önem arz etmektedir çünkü ortam sıcaklığı T_g değerinden düşük olduğunda oluşan polimer filmi kırılgan olmakta ve çekme-gerilme testleri yapılamamaktadır.

Sentezi tamamlanmış kopolimer içindeki MMA/BA oranı $^1\text{H-NMR}$ ile belirlenmiştir. Eşit kütlede MMA ve BA beslendiği durumda (MMA ve BA'nın molekül ağırlıklarına göre mol fraksiyonu MMA:BA = 0,56:0,44) oluşan kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ pikleri Şekil 4.3'te gösterilmiştir. MMA ve BA'ya ait pik alanlarına göre hesaplama yapıldığında kopolimer içindeki MMA:BA oranı 0,55:0,45 olarak bulunmuştur. MMA/BA'nın monomer halindeki besleme oranı ile polimer içindeki oranı birbirine yakındır. Bu durum MMA ve BA monomerlerinin polimerleşme sırasında beslendiği fraksiyonla doğru orantılı olarak polimer zincir yapısına girdiğini göstermektedir.

Türkiye sıcak iklim bölgeleri içerdiği için su bazlı yol çizgi boyalarında bağlayıcı olarak T_g değeri 45°C civarında olan Fastrack 53 isimli ticari ürün kullanılmaktadır. T_g değeri $9-10^\circ\text{C}$ olan kopolimerlerin bağlayıcı olarak kullanıldığı boyalarda

yumuşaklık olmakta ve boyaların kuruması uzun sürmektedir. Bu sebeple Tg değeri 45-48 °C arasında katkısız kopolimer ve montmorillonit katkılı nanokompozitler de sentezlenmiştir ve bu kopolimerler ile yol çizgi boyaları hazırlanmıştır. Tg değeri 10°C civarı olan nanokompozitlerin bağlayıcı olarak kullanıldığı boyalarda sadece aşınma testleri gerçekleştirilmiştir.

Molekül ağırlığı seçiminde ise mekanik mukavemeti olumsuz etkilemeyecek şekilde düşük molekül ağırlık seçilmesi önemlidir. Böylece polimerleşme sırasında viskozite çok artmayacak ve olabildiğince yüksek oranda katı madde elde edilebilecektir. Bu çalışmada su bazlı yol çizgi boyalarında bağlayıcı olarak kullanılan ticari Fastrack 53'ün molekül ağırlığı (Mw) 17.000 civarında bulunmuştur. Bu sebeple % 2 oranında zincir transfer ajanı katkısı ile 17.000 Mw'ye sahip kopolimerler sentezlenmiştir.



Şekil 4.3 : H-NMR spektroskopisi.

4.1 Na-Montmorillonitin (Na-Mt) Zenginleştirilmesi

Na-Mt'nin zenginleştirilmesi 2 aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, suda dispers olan Na-bentonit elekten geçirilmiş ve safsızlıklar elek üstünde kalmıştır. Dispersiyon ve eleme işlemlerinden sonra süspansiyondaki katı kütlesinde yaklaşık % 30'luk bir düşüş gerçekleşmiştir. İkinci aşamada santrifüj işlemi uygulanmış ve böylece elekten geçen safsızlıklar çöktürülmüştür. Santrifüj sonucu üst fazda bulunan süspansiyon, zenginleştirilmiş Na-Mt süspansiyonudur. Elde edilen süspansiyondaki katı miktarı başlangıçtaki katı miktarının yarısıdır. Diğer bir deyişle bentonitteki saf Na-Mt oranı en fazla % 50 civarındadır.

Çizelge 4.1'de ham bentonitin, her iki aşamadaki atığın ve zenginleştirilmiş son ürün olan Na-montmorillonitin XRD'ye göre belirlenen kimyasal içeriği verilmektedir. Ham bentonit, Na-Mt dışında kalsiyum-montmorillonit (Ca-Mt), kristobalit, kuvars, kalsit ve magnetit içermektedir. Na-Mt plakaları sulu ortamda nano boyutlara ayrılıp askıda kalabildiğinden dolayı 37 mikrondan büyük feldispat, kalsit, illit, kuvars ve talk elek üstünde kalmıştır. XRD analizi sonucunda feldispat, illit ve talk ham üründe gözükmediği halde elek üstünde belirlenmiştir. XRD analizi bu safsızlıkların ham üründe oldukça düşük oranda olduğunu göstermektedir. Asıl safsızlıkları ayırma santrifüj ile gerçekleştirilmiştir. Na-Mt suda kuvvetli bir şekilde askıda kalabildiği için (yani, tam bir koloidal karışım olduğu için) kuvars, kristobalit, Ca-Mt, kalsit, feldispat ve magnetit gibi safsızlıklar santrifüj ile çökmüştür. Santrifüj üst fazında ise sadece Na-Mt ve kristobalit tespit edilmiştir. Son üründe Na-Mt haricinde kristobalit gözükse de, santrifüj işlemi ile bentonitten en fazla miktarda ayrılan 2. safsızlığın kristobalit olduğu görülmektedir. Bu durum kristobalitin sistemden yüksek oranda ayrıldığını göstermektedir.

Çizelge 4.1 : Zenginleştirme prosesindeki çıktıların kimyasal içerikleri.

Ham bentonit	Elek üstü	Santrifüj Atığı	Zenginleştirilmiş Na-Montmorillonit
Na-Montmorillonit	Feldispat	Kuvars	Na-Montmorillonit
Ca-Montmorillonit	Kalsit	Kristobalit	Kristobalit
Kristobalit	İllit	Ca-Montmorillonit	
Kuvars	Kuvars	Kalsit	
Kalsit	Talk	Feldispat	
Magnetit		Magnetit	

Çizelge 4.2’de ham ve 2 aşamada zenginleştirilmiş Reşadiye numunesinin XRF sonuçları element bazında verilmiştir. Alüminyum (Al) ve sodyum (Na) yüzdesinde artış olduğu görülmektedir. Silisyum (Si) yüzdeleri, bu elementi içeren bazı maddelerin sistemden uzaklaştırılmasına karşın çok fazla değişmemiştir. Böylece Na-Montmorillonit oranının arttığı anlaşılmaktadır. Kalsiyum (Ca) yüzdesinin % 2.9’dan % 0.623’e düşmesi ise kalsit ve Ca-Montmorillonitin sistemden uzaklaştırıldığına kanıttır. Zenginleştirme sonucu % 50 civarında kütle kaybı olduğu göz önüne alınırsa Ca yüzdesinin 0.623’e gerilemesi Ca elementinin kütle kaybının % 80 civarında olduğunu göstermektedir. Zenginleştirilmiş numune yapılan XRD sonucunda kalsitin bulunmaması, bentonit yapısında az oranda kalan Ca elementinin, Ca-Montmorillonit kaynaklı olduğunu göstermektedir.

Kütlece potasyum (K) elementinin de %80’inin bentonit yapısından uzaklaştığı görülmektedir. K’nın kaynağı feldispat ve/veya illittir. İllitin dispersiyon sonrası elek üstünde kaldığı ve santrifüj atığında gözükmediği düşünülürse geride kalan K elementinin miktarı düşük seviyelerde olmakla birlikte sistemde kalan feldspattan kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

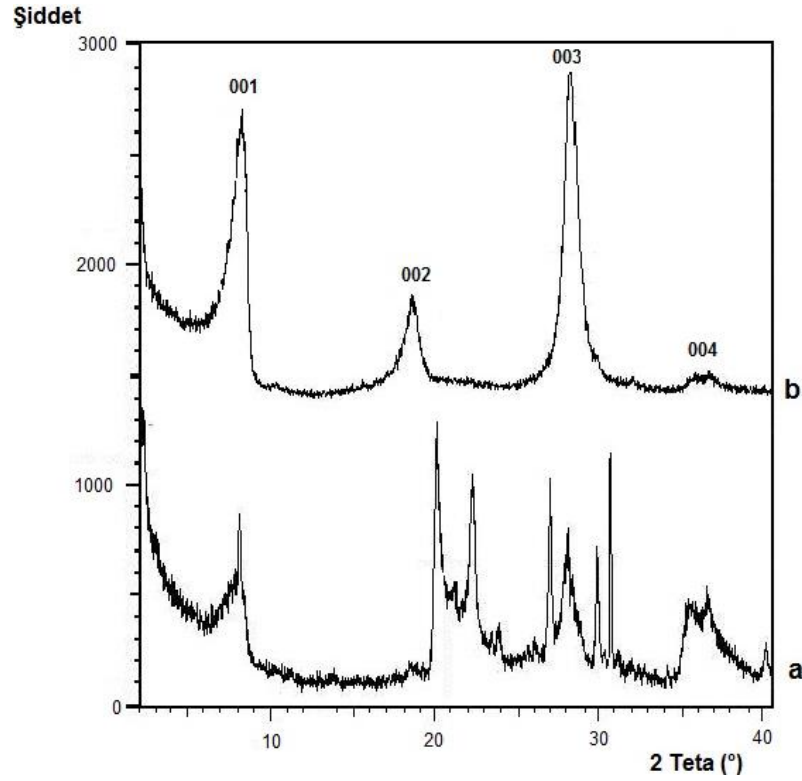
Magnezyum (Mg) elementinin yüzdesinde fazla bir değişiklik olmamıştır. Zenginleştirme ile kütle kaybı olduğu göz önüne alınırsa mevcut Mg kütlesi de %50 azalmıştır. Mg içeren talk bileşiğinin dispersiyon atığında gözükürken, santrifüj atığında gözükmemiş olması, talkın tamamının dispersiyon işlemi ile atıldığını göstermektedir. Geride kalan Mg, montmorillonit mineralinin varlığını işaret etmektedir.

Çizelge 4.2 : Ham ve zenginleştirilmiş numunelerin XRF analizi.

Element	Ham (%)	Zenginleştirilmiş
Al	10.716	12.092
Ba	0.082	-
Ca	2.904	0.623
Fe	2.906	3.384
K	0.983	0.342
Mg	1.656	1.624
Mn	0.101	0.023
Na	1.239	1.588
Nb	0.001	-
O	48.637	49.405
P	0.045	-
Pb	0.004	0.005
Rb	0.007	-
S	0.115	0.311
Si	30.289	30.462
Sr	0.058	0.033
Ti	0.211	0.067
V	0.004	0.012
Zn	0.011	0.012
Zr	0.33	0.0125

KDK sonuçları da zenginleştirme işleminin ne derece gerçekleştiğini anlamakta yardımcı olmaktadır. KDK değeri ham ürün için 70 mek/100 g iken zenginleştirilmiş üründe KDK 120 mek/100 g'a kadar yükselmiştir. Katyon değiştirebilme özelliği bentonit içindeki maddelerden sadece Na-Mt ile gerçekleştirilebildiğinden dolayı KDK sonuçları da saf Na-Mt oranının önemli miktarda arttığını göstermektedir.

Ham ve zenginleştirilmiş numunenin Şekil 4.4'te verilen XRD desenine bakıldığında 8°, 20°, 29° ve 36° de bentonitin karakteristik pikleri görülmektedir. 21-27° arasındaki ve 37° deki kuvars pikleri ile 22° deki feldspat piki zenginleştirilmiş bentonitin yani Na-montmorillonitin XRD deseninde görülmemektedir. XRD sonuçları, safsızlaştırma işleminin gerçekleştiğinin bir başka kanıtıdır.



Şekil 4.4 : Bentonitin XRD deseni, a) ham, b) zenginleştirme sonrası.

Çizelge 4.3'te ham bentonit süspansiyonun tane boyutu ile zenginleştirilmiş süspansiyonun tane boyutları karşılaştırılmaktadır. Ham ürünün ortalama tane boyutu 8.8 μm iken safsızlıklar giderildiğinde ortalama 200 nm boyutlarında dispers olmuş Na-Mt meydana çıkmaktadır. Sonuç olarak KDK, XRD, XRF ve tane boyutu analizleri, zenginleştirme sonucu yüksek saflıkta Na-Mt elde edildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.3 : Ham ve zenginleştirilmiş numunelerin tane boyut dağılımları.

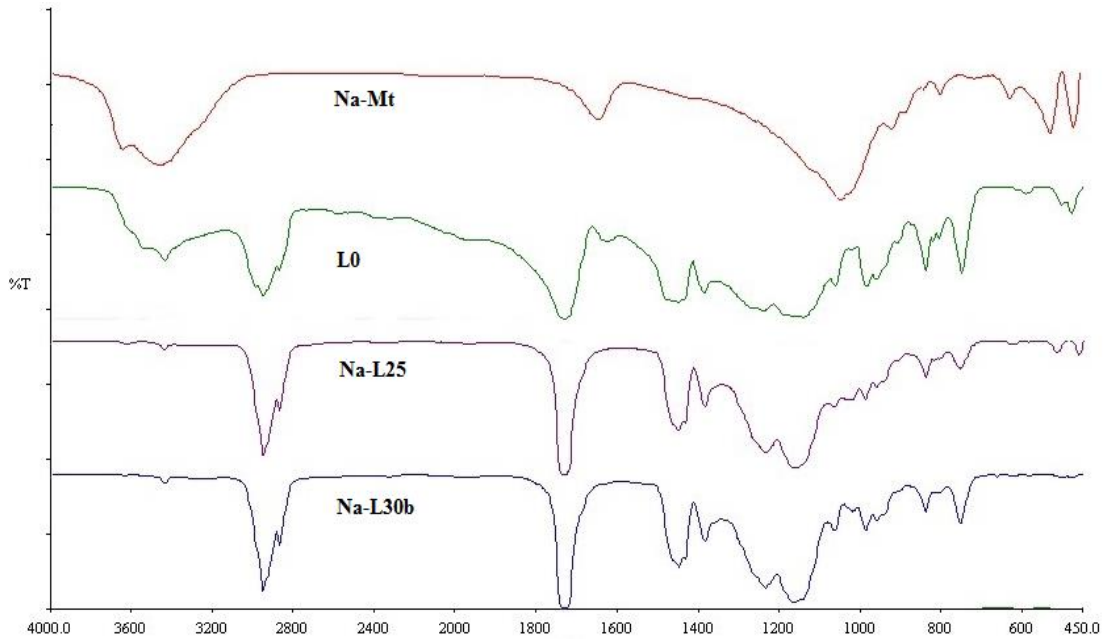
TANE BOYUTU	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
Ham süspansiyon	2.57 μm	8.80 μm	18.83 μm
Zenginleştirilmiş süspansiyon	0.08 μm	0.24 μm	0.98 μm

4.2 Na-Mt/nanokompozit Çalışmaları

Na-Mt'nin ve temsili olarak seçilen L0, Na-L25 ve Na-L30b nanokompozitlerinin IR spektrası Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Na-Mt'nin geçirgenlik pikleri 3450-3650 cm^{-1} arasında silikat tabakalarındaki -OH gerilimini, 1641 cm^{-1} 'de -OH gruplarının bükülmesini göstermektedir. Si-O gerilimi 1045 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Si-O-Al bükülme titreşimleri, 400-920 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.

Poli(BA-ko-MMA) kopolimerinin 2957 ve 2875 cm^{-1} 'deki pikleri, alifatik C-H gerilimini temsil etmektedir. 1734 cm^{-1} 'deki pik ise C=O gerilimini temsil etmektedir. Bunun dışında 1000-1250 cm^{-1} 'deki pikler de C=O gerilimine atfedilmektedir. 752 cm^{-1} 'deki karakteristik pikin ise C-H bağından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Nanokompozitlerde görülen piklerde poli(BA-ko-MMA) etkisi hakim olup, karakteristik Na-Mt pikleri görülmemektedir. Bunun sebebi, Na-Mt oranının nanokompozitte düşük olması ve bazı piklerin çakışması olabilir. Ancak 1068 cm^{-1} bandındaki şiddet artışı Si-O geriliminin işaretidir. Ayrıca poli(BA-ko-MMA) kopolimerinin 1645 cm^{-1} bandındaki karakteristik C-C gerilimi, nanokompozitlerde kaybolmuştur.



Şekil 4.5 : Na-Mt ve temsili Na-Mt/nanokompozitlerin FT-IR spektrumu.

Na-Mt, katkısız poli(BA-ko-MMA) ve Na-Mt esaslı nanokompozitlerin XRD desenleri Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Na-Mt, $2\theta = 7.8^\circ$ 'de 1.15 nm'lik bir bazal açıklık göstermektedir. Nanokompozitlerin XRD desenleri incelendiğinde % 2.5'in altındaki Na-Mt oranlarında karakteristik piki Na-Mt görülmemektedir (Na-L1.0, Na-L15, Na-L20). % 2.5 altındaki oranlarda Na-Mt'nin polimer matrisi içinde en az kısmi eksfolie olduğu anlaşılmaktadır. Na-Mt % 3 iken $2\theta = 3.1^\circ$ 'de ($d_{001} = 3.32\text{nm}$) bir pik görülmektedir. Bu, interkale yapının göstergesidir. Na-Mt oranının % 2.5 olduğu Na-L25'in XRD deseninde $2\theta = 2.3^\circ$ iken ($d_{001} = 3.81\text{ nm}$) düşük şiddette bir pik görülmektedir. Na-L25 örneğinde her ne kadar bir pik gözükse de

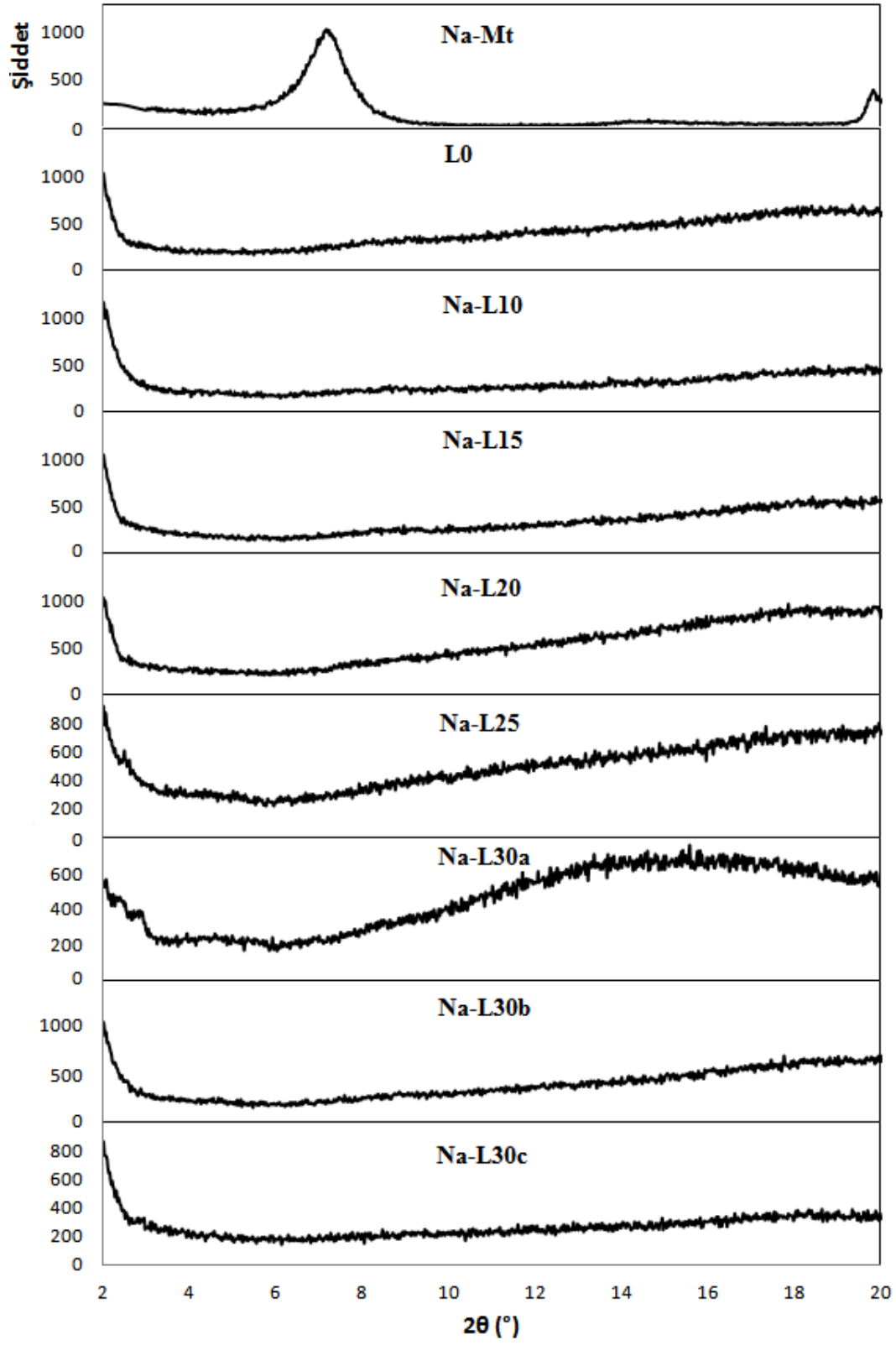
pikin 2 θ açısının ve pik şiddetinin düşük oluşu az bir eksfoliye yapının kanıtı olabilir. Ayrıca Na-L25'in bazal açıklığı Na-L30a'dan büyüktür. Sonuç olarak Na-Mt oranı % 2'yi aştıktan sonra viskozite artışının etkisi ile eksfoliye yapı interkaleye doğru dönüşmektedir, ancak %3 Na-Mt oranındaki nanokompozitte interkale yapı daha belirgindir.

Na-L30b'nin XRD deseninde karakteristik Na-Mt piki gözükmemektedir. Katı madde oranı % 47 yerine % 35 olacak şekilde nanokompozit sentezlendiğinde % 3 oranındaki Na-Mt, kopolimer matrisi içinde eksfoliye olabilmektedir. Katı madde oranı düşük olunca viskozite de daha düşük olmakta ve Na-Mt yapı içinde daha homojen dağılabilmekte ve eksfoliye yapı oluşabilmektedir.

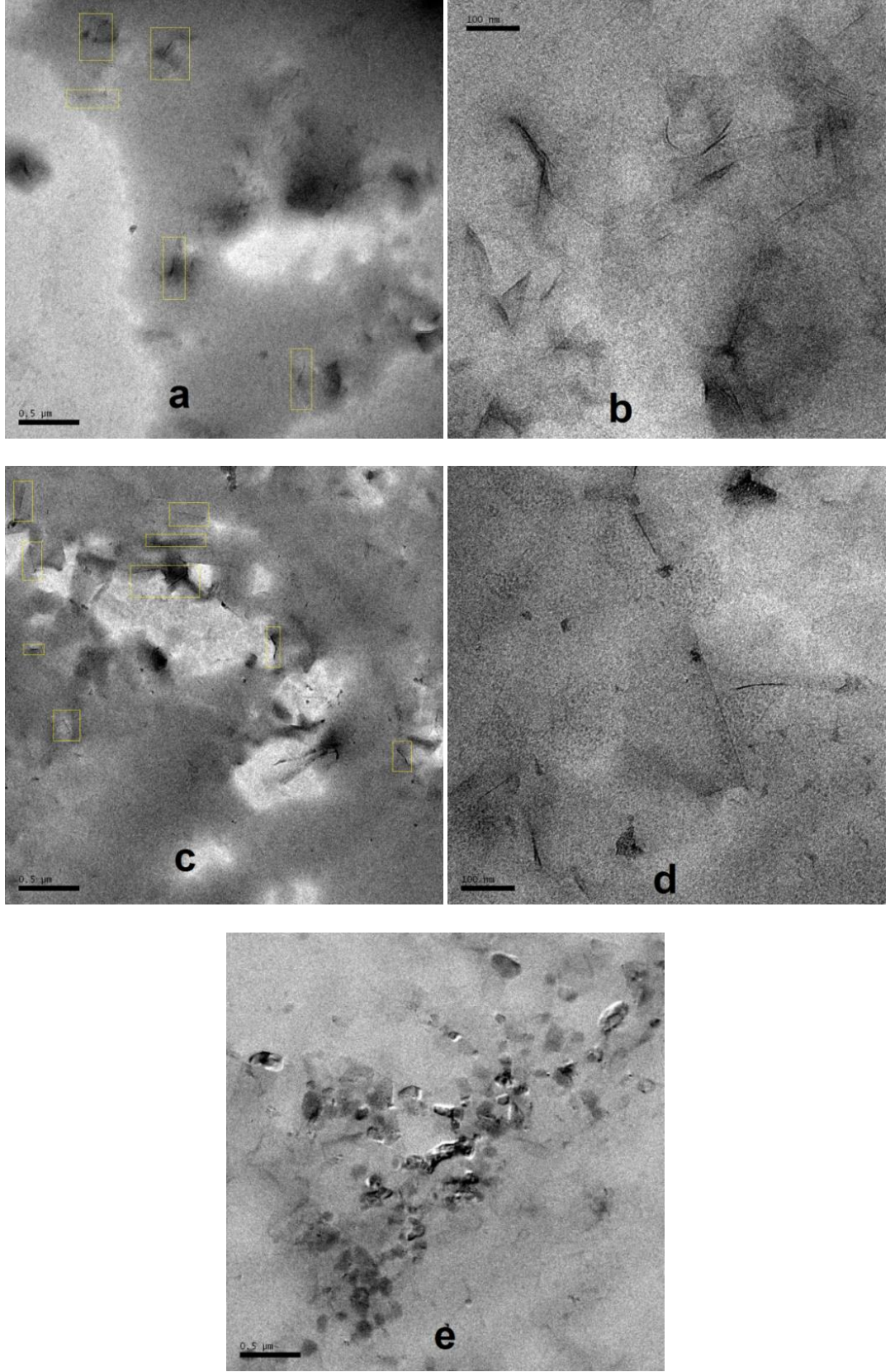
% 35 katı madde oranına sahip, harmanlama yöntemi ile hazırlanan Na-L30c'nin de XRD deseninde herhangi bir pik görülmemektedir. Yani Na-L30c de eksfoliye bir yapıya sahiptir. Diaconu ve arkadaşları gerçekleştirdikleri harmanlama yönteminde eksfoliye bir yapı elde edememişlerdi [224, 225]. Bu çalışmada Na-Mt ve kopolimerin 60°C'de karıştırılması ve bu karıştırma öncesinde Na-Mt'nin sonikasyon işlemine tabi tutulması, Na-Mt plakalarının arasını açarak eksfoliye bir yapının oluşmasını sağlamıştır.

XRD ile birlikte, TEM yardımıyla da nanokompozitlerin yapıları araştırılmıştır. Na-L20, Na-L30a ve Na-L30c'nin TEM resimleri Şekil 4.7'de gösterilmektedir. Na-L20 ve Na-L30c'nin iki farklı büyüme oranındaki TEM resimlerinde interkale yapının yanı sıra eksfoliye yapı yani, tek Mt plakaları da görülmektedir. Na-L30c'de tekli Mt plakaları daha belirgindir. Bu durumun en önemli nedeni Na-L30c nanokompozitinin katı madde oranının ve dolayısıyla viskozitesinin daha düşük oluşudur. Sonuç olarak Mt matris içinde daha kolay dispers olmuştur. Diğer taraftan katı madde ve Mt miktarı yüksek olan Na-L30a'nın interkale yapı ve çok miktarda agregat içerdiği görülmektedir. Ortamın viskoz oluşundan dolayı Mt plakaları ayrılamamış ve hidrofilik Mt sulu ortamda agregatlar oluşturmuştur.

Sonuç olarak TEM resimleri ile XRD desenlerinden ulaştığımız sonuçların birbirini doğruladığı ve Na-Mt plakalarının arasını açarak eksfoliye bir yapının oluşmasının sağlanabileceği anlaşılmıştır.



Şekil 4.6 : XRD desenleri.



Şekil 4.7 : Na-L20 (a, b), Na-L30c (c, d) ve Na-L30a' nın (e) TEM resimleri.

Çizelge 4.4'te saf kopolimerin ve nanokompozitlerin bazı fiziksel özellikleri verilmiştir. Kopolimerlerin bu özellikleri üzerinde Na-Mt katkılarının etkisi de sırayla incelenmiştir. Bu özelliklerden ilki tane boyutudur. Saf kopolimerin ortalama tane boyutu 117.6 nm'dir. Na-Mt katkısının tane boyutu üzerinde herhangi bir etkisi görülmemektedir. Na-L10, Na-L15, Na-L20 ve Na-L30b'nin ortalama tane boyutları 117-119 nm arasındadır. Na-L30c'nin ortalama tane boyutu (127.6) daha büyük olmakla birlikte saf kopolimerden çok farklı değildir. Az da olsa bu farkın sebebi şu şekilde açıklanabilir; yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile düşük katı madde oranında hazırlanan Na-L30c'de Na-Mt plakaları daha iyi dispers olduğundan ortamdaki yüzey aktif maddeler Na-Mt plakaları arasına girmiştir. Bu durumda misel oluşturacak yüzey aktif madde azaldığı için tanecik sayısı da azalmış, dolayısıyla tane boyutu az oranda da olsa artmıştır [281, 282]. Katı madde oranı Na-L30b içinde düşüktür ancak bu nanokompozit harmanlama yöntemi ile hazırlanmıştır. Halihazırda sentezlenmiş olan kopolimer, Na-Mt süspansiyonu ile karıştırıldığından dolayı tane boyutunda bir değişiklik olmaması normaldir. NaL30c'deki fark, nanokompozitin yerinde polimerizasyon ile hazırlanmasıdır. NaL30a'nın ortalama tane boyutunun diğer nanokompozitlerden daha yüksek (152.4 nm) çıkmasının en önemli nedeninin ise yer yer oluşan topaklanmalar olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.4 : Nanokompozitlerin özellikleri.

Örnek	Ortalama tane boyutu (nm)	Jel fraksiyonu (%)	Koagülüm (%)	Mn ($\times 10^3$)	Mw ($\times 10^3$)	Mwd	Tg (°C)
L0	117.6 $\pm$ 2.1	0.1	0.12	1.69	3.27	1.93	9.2 $\pm$ 0.2
Na-L10	119.1 $\pm$ 1.8	0.2	0.15	1.71	3.30	1.93	9.3 $\pm$ 0.2
Na-L15	118.4 $\pm$ 1.2	0.1	0.14	1.66	3.18	1.92	12.5 $\pm$ 0.6
Na-L20	117.5 $\pm$ 0.9	0.2	0.21	1.74	3.13	1.80	9.3 $\pm$ 0.1
Na-L25	118.2 $\pm$ 1.1	0.2	0.74	1.68	3.20	1.79	11.2 $\pm$ 0.5
Na-L30a	152.4 $\pm$ 3.4	0.2	3.11	1.73	3.11	1.80	9.3 $\pm$ 0.3
Na-L30b	117.2 $\pm$ 2.3	0.1	0.17	1.64	3.41	2.08	9.2 $\pm$ 0.2
Na-L30c	127.4 $\pm$ 1.5	0.2	0.15	1.79	3.68	1.97	12.1 $\pm$ 0.4

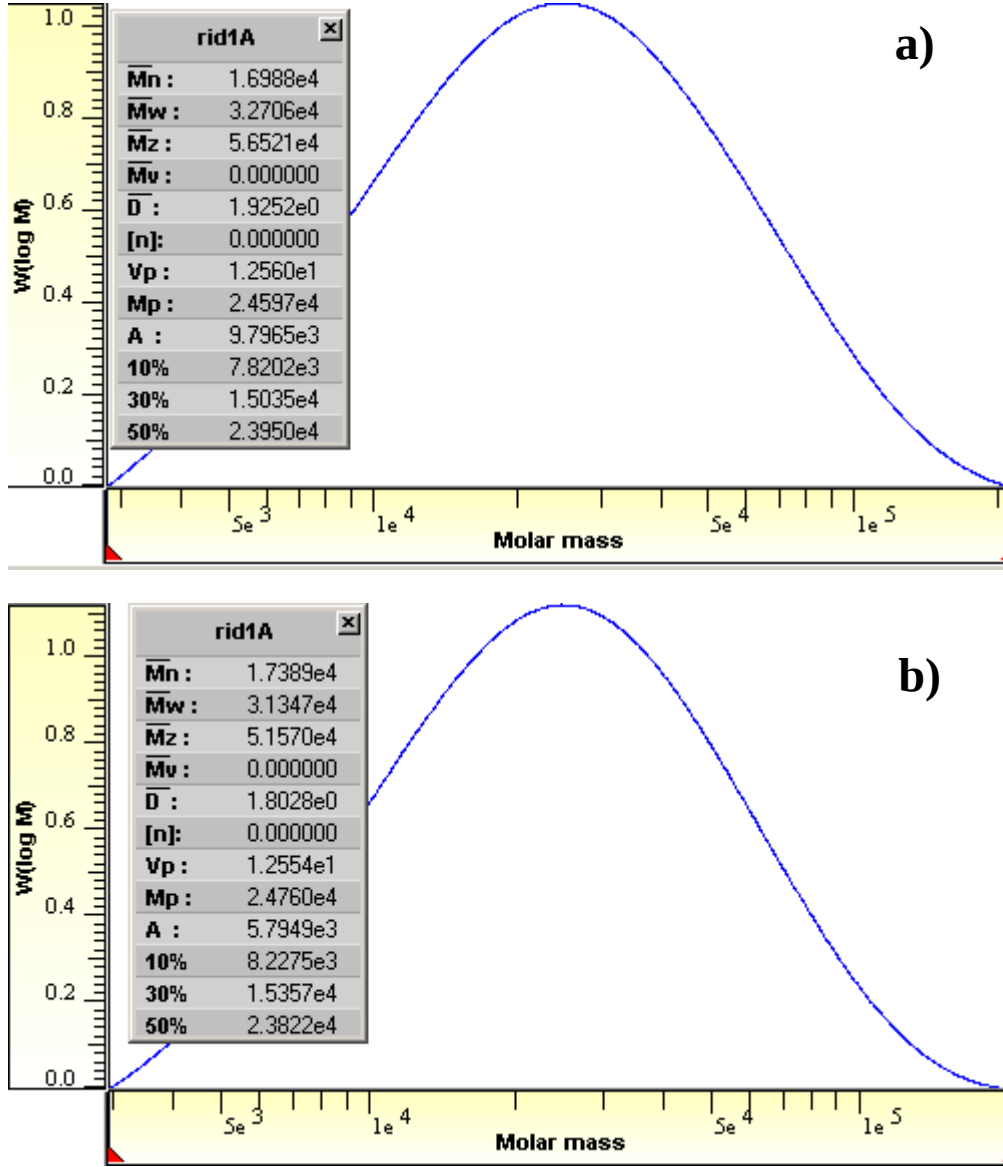
Tüm numunelerin jel fraksiyonları ihmal edilebilir düzeydedir (% 0.1-0.2). Na-Mt, kopolimerin jelleşmesine neden olmamıştır. Ayrıca bu durum, zincir transfer ajanının çözünmeyi engelleyecek çapraz bağlar oluşturmadığını göstermektedir [227]. Koagülüm oranları ise bir örnek dışında ihmal edilebilir düzeydedir. Saf kopolimer dahil Na-L30a dışındaki tüm nanokompozitlerin koagülüm oranları % 1'in altındadır. % 2.5 Na-Mt içeren Na-L25'in koagülümü içlerinde en fazla olanıdır (% 0.74). Na-

L30a'nın koagülumu ise % 3.11'dir. Normalde sadece % 3 Na-Mt içeren bir su süspansiyonu bile viskoz bir akış göstermektedir. Katı madde miktarı ile birlikte Na-Mt oranı da yüksek olan Na-L30a, çok viskoz olduğu için koagülum oranının diğer örneklerle göre yüksek olması beklenen bir durumdur. Ancak emülsiyon polimerizasyonu ile % 47 katı madde ve % 3 Na-Mt içeren nanokompozit sentezi şu ana kadar herhangi bir yayında bildirilmemiştir. Bu bağlamda yaklaşık %3'lük bir koagülum oluşsa da Na-L30a'nın sentezi montmorillonit temelli su bazlı nanokompozit alanında yol gösterici bir çalışma olmuştur. Ayrıca % 3'lük bir koagülum çok yüksek bir oran olarak da değerlendirilmemektedir [228].

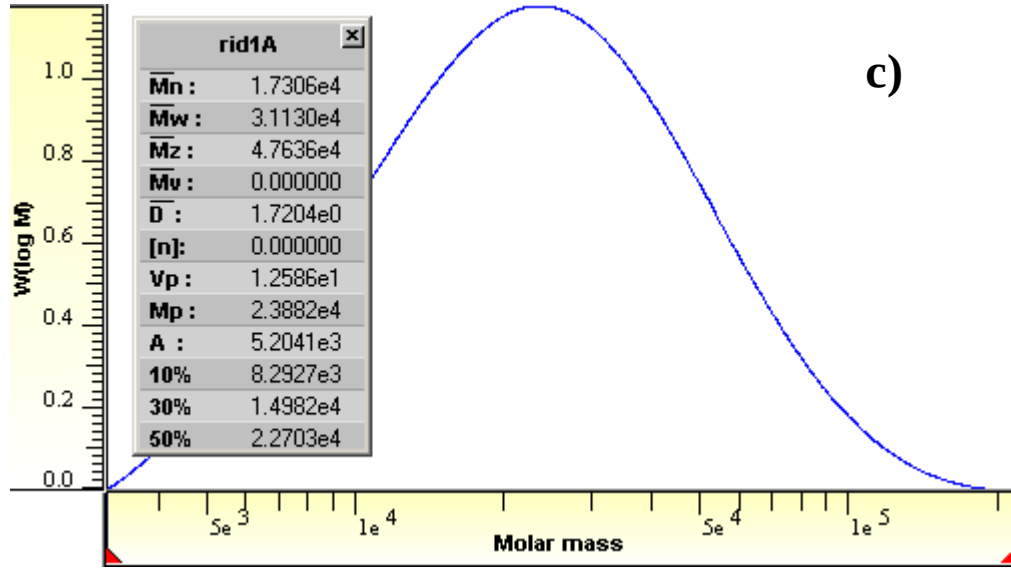
Poli(BA-ko-MMA) kopolimerinin M_n ve M_w değerleri sırası ile yaklaşık 17000 ve 32700'dür. Sentezlenen nanokompozitlerin M_n 'leri 16400-17900, M_w 'ları ise 31100-36800 arasında değişmektedir. Bu durumda, molekül ağırlığı dağılımını ifade eden M_d (M_w/M_n) değerleri de 1.80-2.08 arasında hesaplanmıştır. Molekül ağırlığı dağılımı bazı temsili örnekler için Şekil 4.8'de daha açık görülmektedir. Sonuç olarak Na-Mt katkısı ile saf kopolimerin molekül ağırlığında önemli değişiklikler görülmemiştir. Molekül ağırlığını zincir transfer ajan miktarı doğrudan, BA/MMA oranı ise dolaylı olarak etkilemektedir. Sentezlenen nanokompozitlerde kullanılan zincir transfer ajan miktarı, saf kopolimerinki ile aynıdır. $^1\text{H-NMR}$ sonuçlarına göre nanokompozitlerin BA/MMA oranı da saf kopolimere yakın olduğu için molekül ağırlıklarının da birbirine yakın çıkması beklenen bir durumdur. L0, Na-L20 ve Na-L30a'nın temsili olarak $^1\text{H-NMR}$ 'ları Şekil 4.9'da gösterilmektedir. Saf kopolimerin Şekil 4.3'teki $^1\text{H-NMR}$ 'ı ile karşılaştırıldığında BA ve MMA piklerinin alanlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Pik alanlarından yola çıkılarak hesaplama yapıldığında nanokompozit filmlerindeki BA mol fraksiyonlarının 0.43-0.45, MMA mol fraksiyonlarının ise 0.55-0.57 arasında değiştiği belirlenmiştir. Saf kopolimerin MMA/BA oranı ise 0.55:0.45 olarak hesaplanmıştır.

DSC analizine göre poli(BA-ko-MMA) kopolimerinin T_g değerinde bazı durumlarda az bir artış görülmüştür. Normalde Mt, polimerlerin T_g 'lerinde net bir artışa sebep olmaktadır ancak Mt yumuşak polimerlerin T_g değerini önemli ölçüde artıramamaktadır [216]. Poli(BA-ko-MMA)'nın T_g değeri 9.2°C civarındadır. Na-L25'in T_g değeri 10.5°C , Na-L30b'nin 11.2°C , Na-L30c'nin 12.10°C ve Na-L20'nin ise 12.5°C 'dir. Diğer nanokompozitlerin T_g değerleri saf kopolimerinkine yakındır. Sonuç olarak bazı nanokompozitlerde az da olsa bir artış yakalanmış olup, Mt

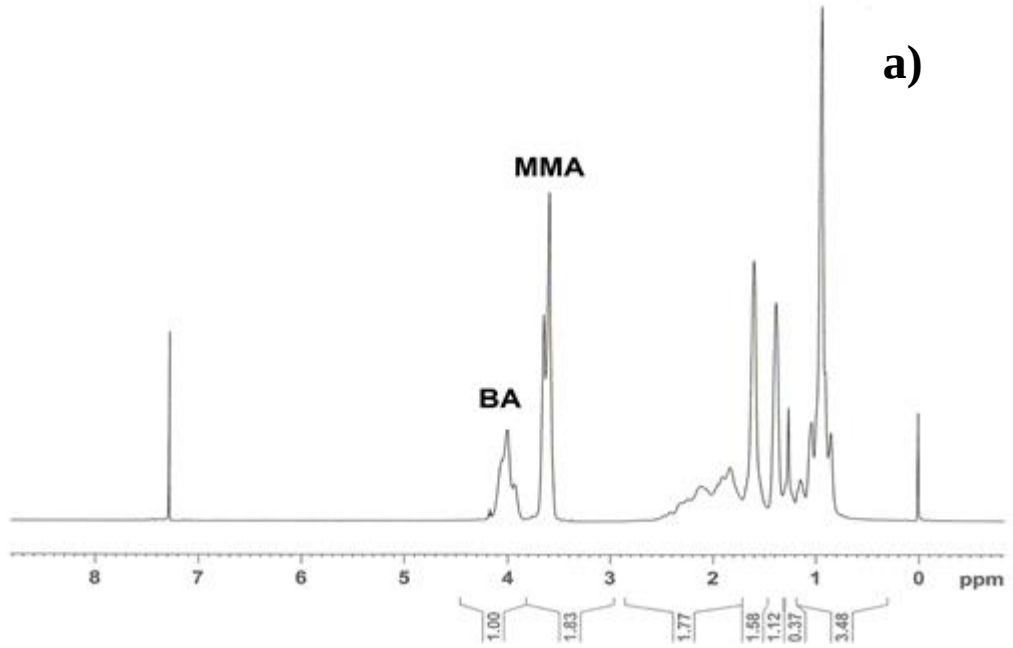
miktarına göre değişen bir Tg fonksiyonu elde edilmemektedir. Çünkü ölçüm hataları göz önüne alındığında yakın Tg değerleri yorum yapmayı güçleştirmektedir. Ancak yüksek Na-Mt oranlarında (> %2) iyi bir dispersiyon sağlandığında Tg değerlerinde artış olduğu sonucuna varılabilmektedir.



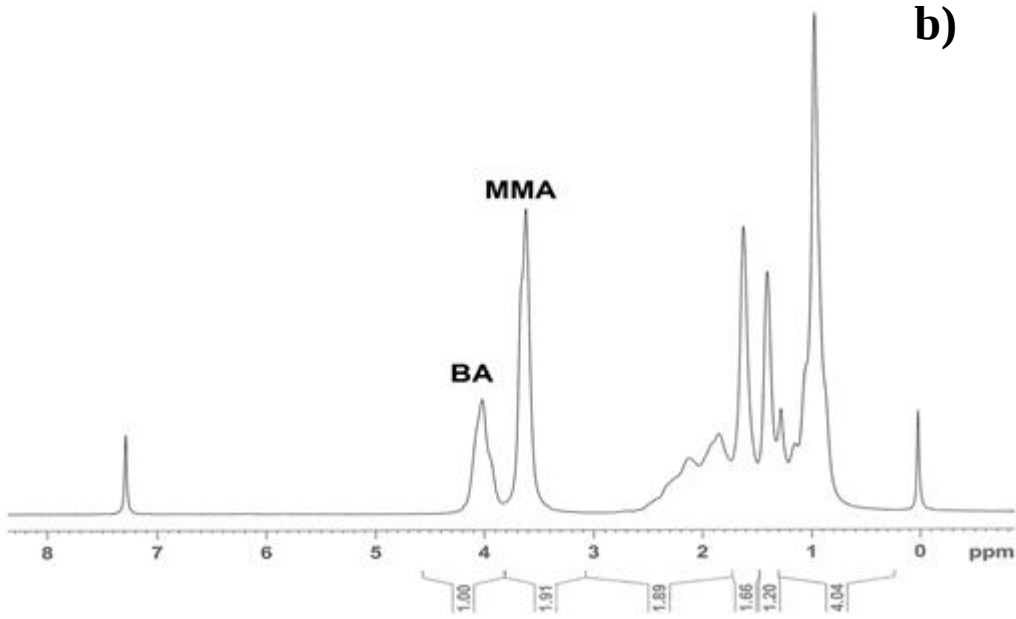
Şekil 4.8 : L0 (a), Na-L20 (b) ve Na-L30a'nın (c) molekül ağırlığı dağılımı.



Şekil 4.8 (devam): L0 (a), Na-L20 (b) ve Na-L30a'nın (c) molekül ağırlığı dağılımı.



Şekil 4.9 : Na-L15 (a), Na-L20 (b) ^1H -NMR'ları.

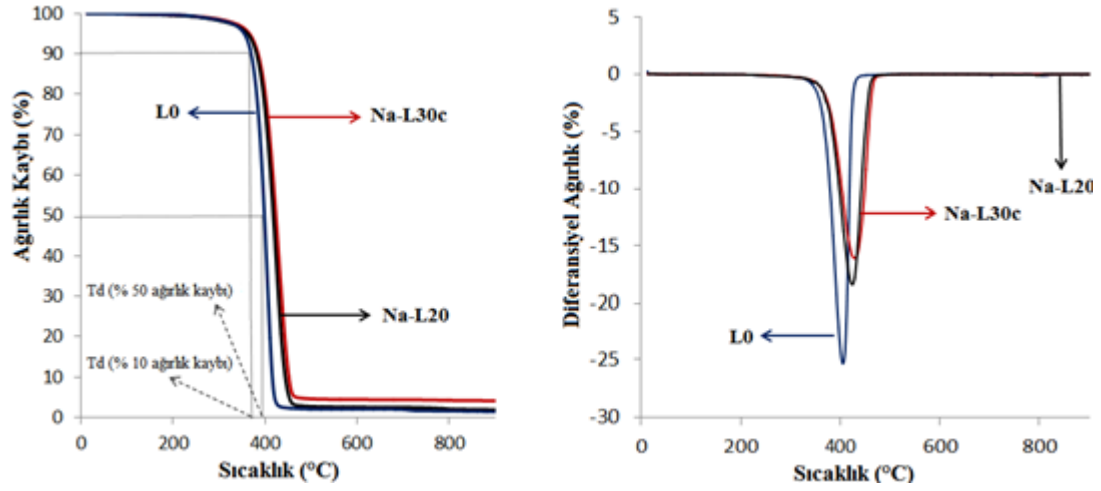


Şekil 4.9 (devam) : Na-L15 (a), Na-L20 (b) ^1H -NMR'ları.

Nanokompozitlerin ısı dayanımı TGA ile belirlenmiştir. 900°C'deki kalıntı miktarı ve % 10 ile % 50 ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar Çizelge 4.5'te verilmiştir. Nanokompozitlerdeki kalıntı miktarının saf kopolimerden fazla olması Na-Mt'nin göstergesidir çünkü organik maddeler 600 °'ye kadar bozunurken inorganik Na-Mt 900°C'ye kadar tamamen bozunmamaktadır. Nanokompozitlerin ısı bozunma sıcaklıkları (T_d), saf kopolimere göre belirgin bir şekilde daha yüksektir. Vyazovkin ve arkadaşlarına göre nanokompozitin ısı bozunması esnasında Mt plakaları serbest yüzey enerjisindeki düşüş sebebi ile yüzeye doğru ilerlemekte ve set (bariyer) oluşturmaktadır [283]. Na-Mt katkısı ile ısı bozunma sıcaklığındaki ötelenme Şekil 4.10'da daha açık görülmektedir. Şekil 4.10, temsili olarak L0, Na-L20 ve Na-L30c'nin TGA ve DTG (Diferansiyel termal gravimetri) grafiklerini göstermektedir. Çizelge 4.5 tekrardan incelenirse, Na-Mt oranı arttıkça ısı kararlılığının arttığı söylenebilmekte ancak farklı oranlarda Na-Mt içeren nanokompozitlerin ısı bozunma sıcaklıkları birbirine yakın olduğu anlaşılmaktadır. Saf kopolimerin % 50 ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklık 398.6 °C iken % 1 Na-Mt içeren Na-L10 418.4 °C'de ağırlığının yarısını kaybetmektedir. % 3 Na-Mt içeren nanokompozitlerin % 50 ağırlık kaybettiği sıcaklıklar ise 421-422.5°C'ler arasındadır. Sonuç olarak Na-Mt oranının çok büyük bir etkisi olmamakla birlikte, Na-Mt nano katkısı kopolimerin ısı kararlılığını arttırmıştır. Ayrıca eksfoliye yapının gözlenmediği Na-L30a'nın bozunma sıcaklığı diğer % 3 Na-Mt içeren nanokompozitlerinkinden biraz daha düşüktür.

Çizelge 4.5 : Nanokompozitlerin ısıl bozunma sıcaklıkları.

Örnek	T _d (°C)		
	% 10 kayıp	% 50 kayıp	Kalıntı oranı (%)
L0	369.7±1.1	398.6±1.3	0.54
Na-L10	381.9±0.8	418.4±1.4	1.84
Na-L15	383.2±1.2	419.4±1.2	2.25
Na-L20	384.1±0.6	421.0±1.2	2.65
Na-L25	383.7±0.8	421.2±0.9	2.90
Na-L30a	384.9±0.6	420.1±1.1	3.05
Na-L30b	386.2±0.9	421.7±0.8	3.22
Na-L30c	387.7±1.1	422.5±1.4	3.34



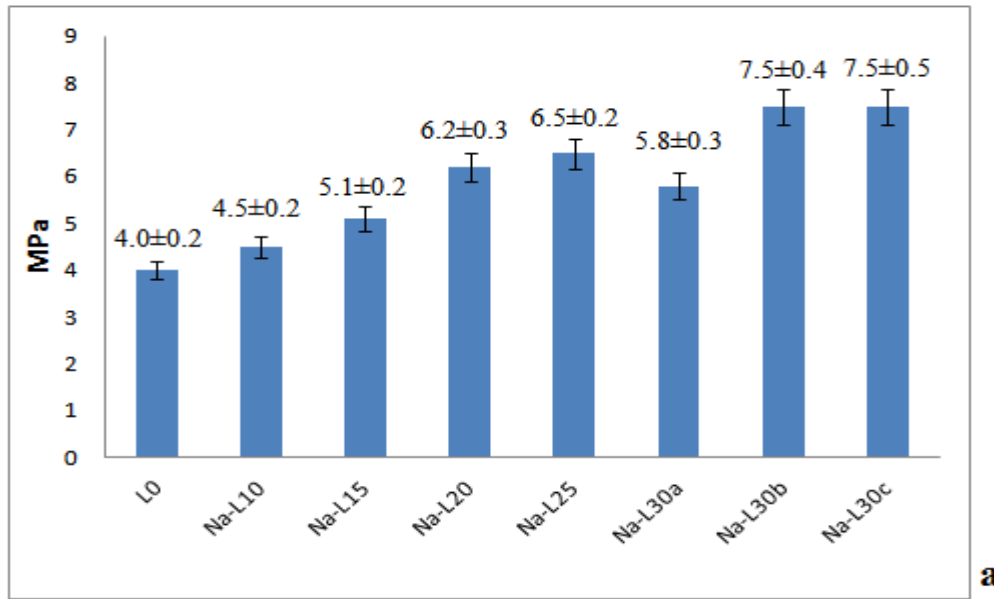
Şekil 4.10 : Temsili TGA (solda) ve DTG (sağda) grafikleri.

Kopolimer örneklerinin mekanik özellikleri Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Mekanik testlerde 3 temel özellik incelenmiştir. Bunlar; (i) çekme gerilimi; bir malzemeyi koparmak için gerekli kuvvet, (ii) elastisite modülü (Young modül); bir malzemenin deformasyona karşı verdiği elastik cevabın ölçümü, (iii) kopma uzaması, bir malzemenin koptuğunda andaki gerilimi/uzamasıdır [284]. Mekanik test sonuçları, montmorillonit katkısının çekme gerilimini arttırdığını ortaya koymaktadır. Kopolimer parçacıkları ile montmorillonit arasındaki yüzey etkileşimi hareketliliğin (mobilité) azalmasına sebep olmakta, bu şekilde mekanik özellikler gelişmektedir [285]. Saf kopolimer L0’ın ortalama çekme gerilimi 4.0 Mpa’dır. Na-L10, Na-L15, Na-L20, Na-L25, Na-L30b ve Na-L30c’nin çekme gerilimleri sırasıyla 4.5, 5.1, 6.2, 6.5, 7.5 ve 7.5 Mpa’dır. Na-Mt oranı arttıkça mekanik mukavemetin arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar literatürde yapılan çalışmalar ile uyumludur [13, 224]. Emülsiyon polimerizasyonu ve harmanlama yöntemi ile hazırlanmış nanokompozitler arasında çekme gerilimi açısından bir fark bulunmamaktadır (Na-L30b ve Na-L30c). NaL30a’nın ortalama çekme gerilimi 5.8 Mpa’dır ve % 3 Na-Mt

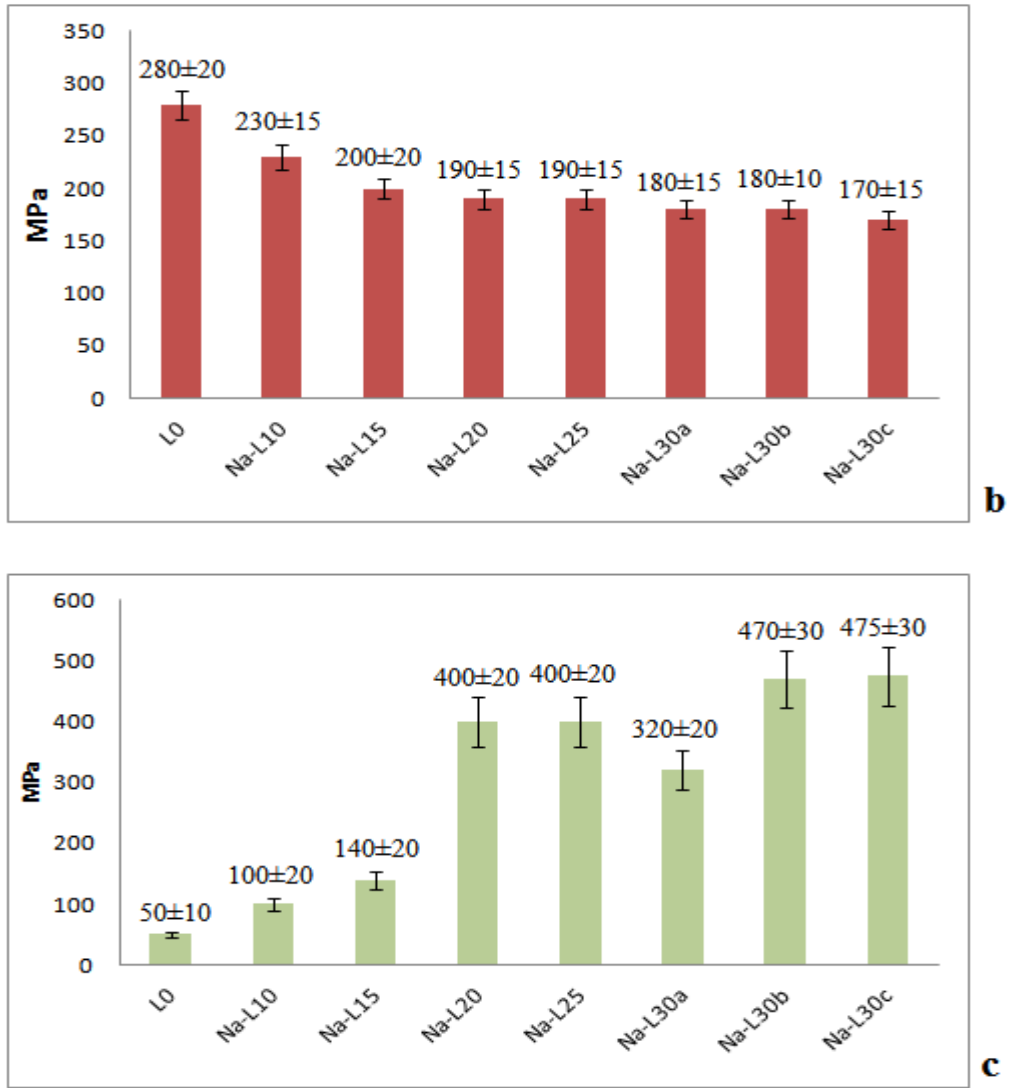
içerdiği halde % 2 Na-Mt içeren Na-L20'nin çekme geriliminden bile düşüktür. Mt plakalarının dağılımı polimer matrisi içinde ne kadar homojen ise yani eksfoliye yapı ne kadar fazla ise mekanik mukavemet o kadar artmaktadır. Bu sebeple eksfoliye yapı gösteremeyen Na-L30a'nın çekme gerilimi düşüktür.

Kopma uzaması değerleri ise Na-Mt katkısı ile azalmıştır. Saf kopolimerin ortalama kopma uzaması % 280 iken bu değer Na-Mt/nanokompozitlerde % 170'e kadar düşmüştür. Bu düşüş başka çalışmalarda da gözlenmiştir [286-288]. Bu durumun muhtemel sebebi, hidrofilik Na-Mt ile her ne kadar su bazlı olsa da hidrofobik monomerlerden oluşan poli(BA-ko-MMA) kopolimerinin arasında kuvvetli bir etkileşimin olmamasıdır. Na-Mt katkısı ile mobilite azalıp çekme mukavemeti artsa da Na-Mt kopolimer arasındaki afinite çok güçlü olmadığından kopma kolaylaşmış ve sonuç olarak Na-Mt kopolimerin sertliğini arttırmıştır.

Elastisite modülü yük altında deformasyona uğramış malzemenin tekrar eski halini alma özelliğinin ölçüsüdür ve çekme geriliminin birim uzamaya oranı ile doğru orantılıdır. Na-Mt katkısı ile çekme gerilimi artıp uzama azaldığı için elastisite modülü tüm nanokompozitler için artmıştır. En az homojen dağılım gösteren Na-L30a'nın elastisite modülü nanokompozitler içinde en düşük olanıdır [320 MPa]. L0'ın ortalama elastisite modülü 50 MPa iken Na-Mt-L30c'nin ortalama elastisite modülü 475 MPa'dır.



Şekil 4.11 : Kopolimer örneklerinin çekme gerilimi (a), kopma uzaması (b), elastisite modülü (c).

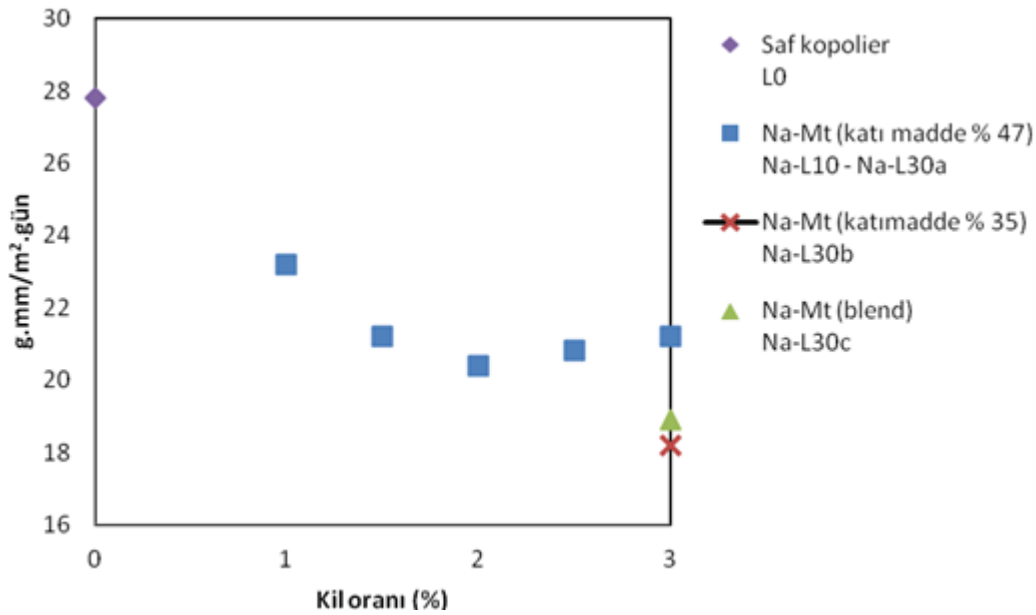


Şekil 4.11 (devam) : Kopolimer örneklerinin çekme gerilimi (a), kopma uzaması (b), elastisite modülü (c).

Nanokompozitin bariyer özelliklere yaptığı etki su buharı geçirgenliği testi ile belirlenmiştir (Şekil 4.12). Mt'nin yüksek boy/en oranına bağlı olarak “dolambaçlı yol” (tortuous path) oluşmasından dolayı su/gaz geçirgenliklerinin azaldığı bilinen bir durumdur. Şekil 4.12'ye bakıldığında tüm nanokompozitlerin su buharı geçirgenliklerinin saf kopolimerden daha düşük olduğu görülmektedir. Saf kopolimerin su buharı geçirgenliği $27.8 \text{ g.mm/m}^2.\text{gün}$ iken % 47 katı madde içeriğine sahip, emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen Na-L10, Na-L15, Na-L20, Na-L25 ve Na-L30a'nın geçirgenlikleri sırasıyla 23.2, 21.2, 20.4, 20.8, 21.2 $\text{g.mm/m}^2.\text{gün}$ 'dür. Grafik incelendiğinde nanokompozitler için % 2 Na-Mt katkısına kadar düşüş eğilimi açıkça görülmektedir. % 2'den sonra ise hafif bir yükseliş göze çarpmaktadır. Bu yükselişin sebebi, artan Mt miktarının interkale yapıda dağılması veya topaklanmalara yol açması ve sonuç olarak “dolambaçlı yolu” azaltması

olabilir. Böylece su buharı, diğer nanokompozitlere göre Na-L25 ve Na-L30a filmlerinde daha hızlı bir şekilde difüze olmaktadır. Katı madde miktarı % 35 olan Na-L30b ve Na-L30c ise en düşük su buharı geçirgenliğine sahip nanokompozitlerdir (sırasıyla 18.2 ve 18.9 g.mm/m².gün). Ortam daha akışkan, yani Na-Mt'nin dispersiyonuna daha uygun olduğu için % 3 Na-Mt içeren bu nanokompozitlerin dolambaçlı yolu daha fazladır. Bu sebeple, su buharının geçişi daha yavaş olmuştur. Su buharı geçirgenliği açısından bu iki nanokompozit arasında önemli bir fark görülmemektedir. Diğer test ve analizlerde olduğu gibi su buharı geçirgenliği testi de, harmanlama yöntemi ile sentezlenen nanokompozit ve yerinde emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen nanokompozit arasında bir fark olmadığını göstermiştir.

Su buharı geçirgenliği testini desteklemek için saf kopolimer L0 ve NaL30b örneklerinde oksijen geçirgenliği testi gerçekleştirilmiştir. L0'ın oksijen geçirgenliği 541 ml/m².gün olarak bulunurken geçirgenlik beklenildiği gibi nanokompozitte düşmüştür. Na-L30b'nin oksijen geçirgenliği değeri 441 ml/m².gün'dür. Bu sonuçlara göre Na-Mt'nin bariyer özellikleri iyileştirdiği bir kez daha görülmüştür.



Şekil 4.12 : Kopolimer örneklerinin su buharı geçirgenliği test sonuçları.

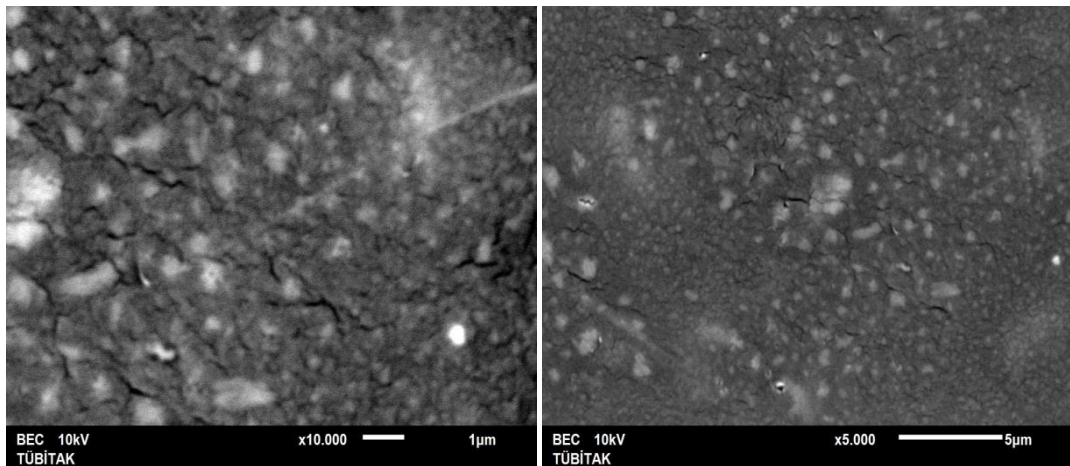
Son olarak kopolimer filmlerde parlaklık testi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.6). Parlaklık ışığın yansımaları ile oluşmaktadır ve parlaklık testi bir kaplamanın ne kadar parlak olduğunu sayısal değere dökmektedir. Na-Mt nano katkılarının bazı çalışmalarda parlaklığı düşürdüğü tespit edilmiştir. Bu düşüşün, Na-Mt'nin yüzey pürüzsüzlüğünü azaltmış olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Pürüzsüzlükteki azalışa

sebep olarak hidrofilik Na-Mt ile kopolimer arasındaki ilginin (afinite) yeterli olmaması gösterilebilmektedir. [289-290]. Pürüzsüzlük azaldığından artan dalgalanma yansımayı ve dolayısıyla parlaklığı azaltmıştır. Bu çalışma kapsamında saf kopolimer L0 ile Na-L10, Na-L20, Na-L30a ve Na-L30c'nin parlaklıkları ölçülmüştür. Literatür ile uyumlu olarak nanokompozitlerin parlaklıkları saf kopolimerden daha düşüktür. Kil oranı arttıkça ve dispersiyon derecesi düştükçe parlaklığın daha da azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar literatürdeki yorumları destekler niteliktedir.

Çizelge 4.6 : Parlaklık test sonuçları.

Örnek	Parlaklık Testi		
	20°	60°	85°
L0	110±3	140±6	75±2
Na-L10	88±4	112±2	71±2
Na-L20	78±5	110±5	67±2
Na-L30a	39±4	71±3	50±3
Na-L30c	58±3	85±2	62±1

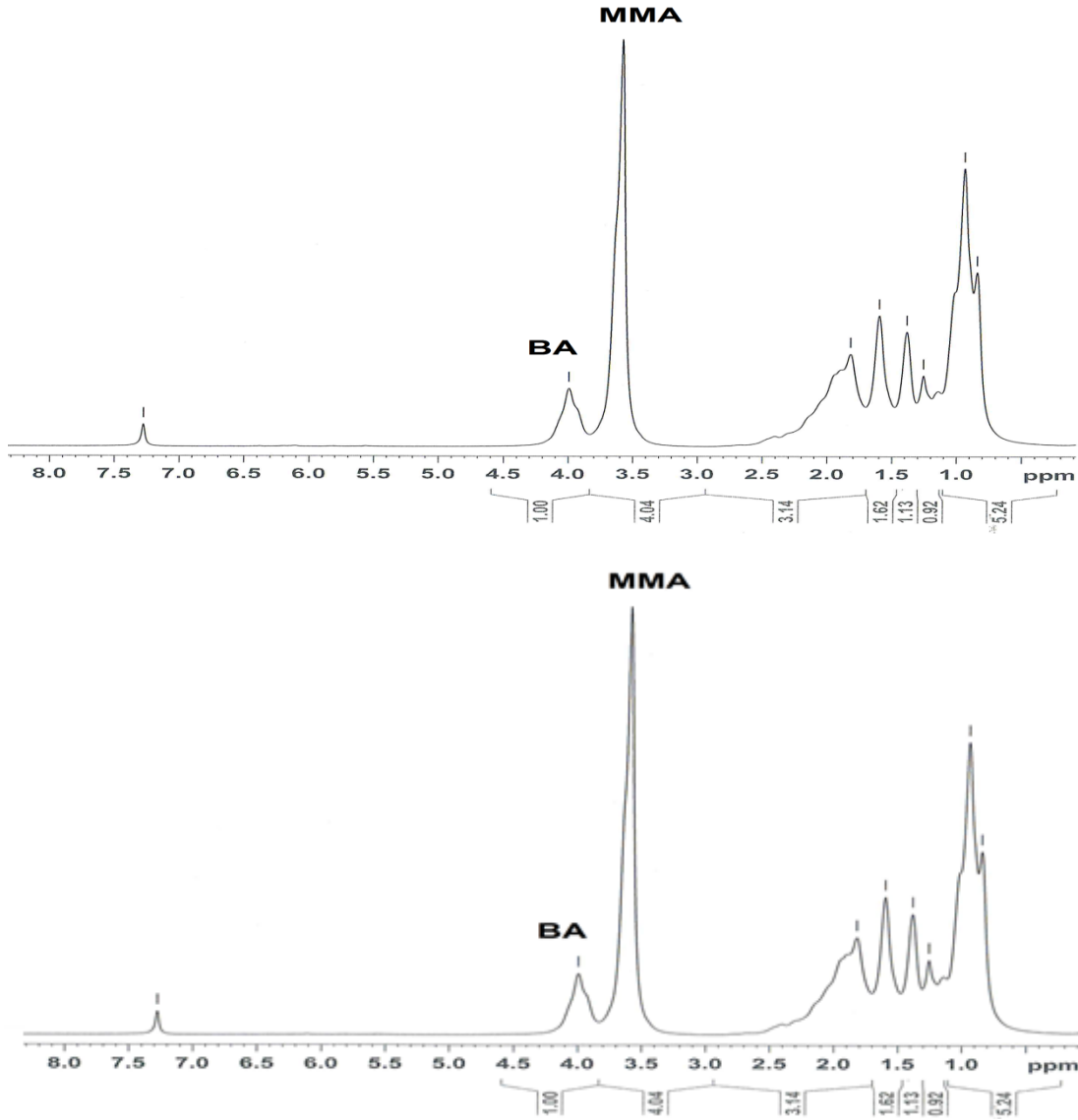
Şekil 4.13'te eksfoliye yapıyı gösteren Na-L20'nin SEM görüntüleri verilmektedir. Bu görüntüler, parlaklığın düşük çıkmasını daha anlaşılır hale getirmektedir. Na-L20 nanokompozitinin yüzeyinin dalgalı olduğu ve yer yer mikro boyutta çatlakların olduğu görülmektedir. Bu görüntüler Na-Mt ile polimer arasındaki düşük adezyona da kanıt olmaktadır [216]. Kopma uzamasındaki azalışın sebebi de böylece daha net görülmektedir.



Şekil 4.13 : Na-L20'nin SEM görüntüleri, x10000 (solda), x5000 (sağda).

Sonuç olarak Na-Mt ile su bazlı kopolimer arasında istenen uyum yakalanamasa da Tg’de, ısıl karalılıkta, mekanik mukavemet ve bariyer özelliklerde gelişmeler olduğu belirlenmiştir.

Mekanik mukavemetin ortam sıcaklığında daha iyi ölçülebilmesi için Tg değeri 9°C civarı kopolimerler sentezlenmişti. Karşılaştırma amaçlı Tg değeri 44.8°C olan kopolimer sentezlenmiştir. Bu sentez için $F_{MMA} = 0.72$ ve $F_{BA} = 0.28$ olacak şekilde monomer oranları ayarlanmıştır. Daha sonra aynı oranlarda monomerler kullanılarak yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile % 2 Na-Mt içerikli nanokompozit sentezlenmiştir. Bu nanokompozitin de film oluşturduktan sonraki MMA ve BA oranları 1H -NMR’a göre saf kopolimer ile aynı bulunmuştur. Katkısız kopolimer örneğinin ve Na-Mt katkılı örneğin 1H -NMR’ı ise Şekil 4.14’te verilmektedir.

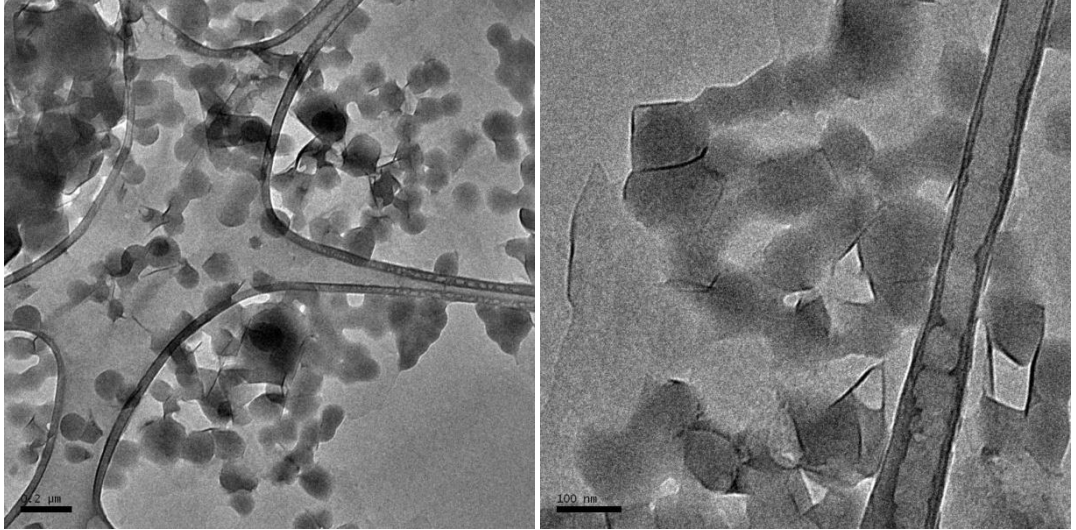


Şekil 4.14 : $F_{MMA} = 0.72$ ve $F_{BA} = 0.28$, katkısız kopolimer (a) ve % 2 Na-Mt içeren nanokompozit (b).

% 2 Na-Mt içerikli nanokompozitin Tg değeri 48.1 °C olarak belirlenmiştir. Saf kopolimerin % 50 ağırlık kaybı 401.6 °C 'de gerçekleşirken nanokompozitinki ise 424.1°C'de gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar Na-Mt'nin ısı dayanımı arttırdığını bir kez daha göstermektedir.

Ortalama tane boyutları ise kopolimer ve nanokompozit için sırasıyla 120.1 nm ve 118.6 nm olarak bulunmuştur. Tg değeri farklılaştığında, diğer bir ifade ile BA/MMA oranı değiştiğinde tane boyutunda bir farklılık olmamaktadır.

Tg değeri 48.1 °C olan bu nanokompozitin TEM resimlerinde (Şekil 4.15) kopolimerin küresel şekli, tane boyutu ve tamamen delamine olmuş Na-Mt plakaları daha net görülmektedir.



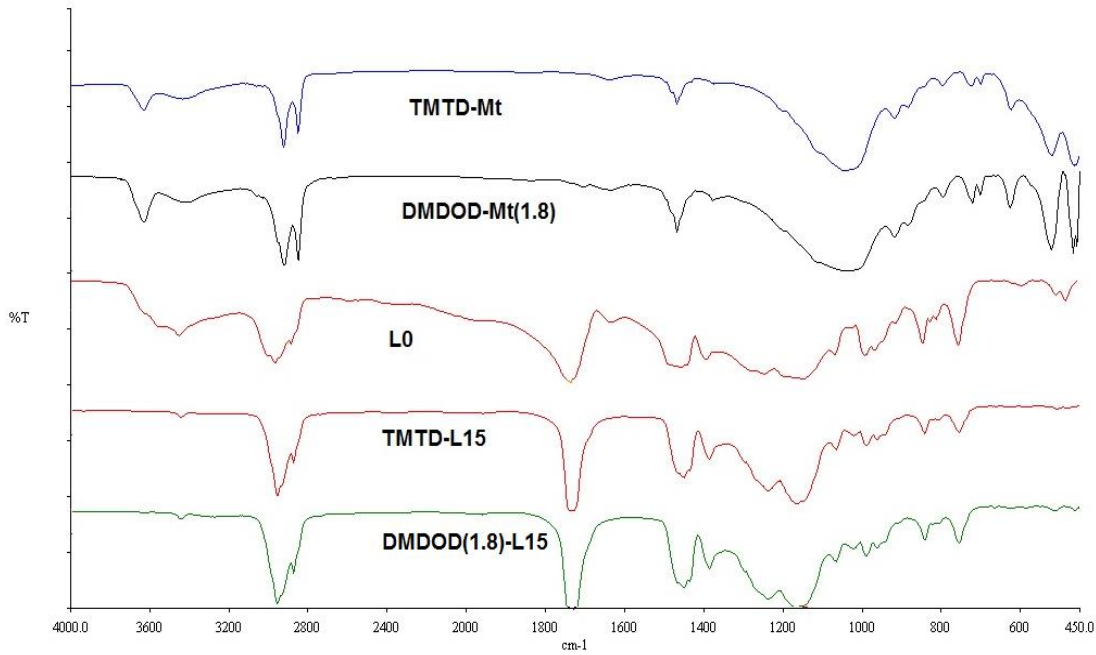
Şekil 4.15 : Tg = 48.1 °C nanokompozitin TEM resimleri, 200 nm (solda), 100 nm (sağda).

4.3 O-Mt/nanokompozit Çalışmaları

Bu çalışma kapsamında deneysel çalışmalar bölümünde belirtildiği gibi O-Mt sentezinde 5 çeşit KAT kullanılmıştır. Sentezlenen O-Mt'ler içerdiği KAT cinsine göre TEM-Mt, TMTD-Mt, TMOD-Mt, DMBOD-Mt, DMDOD(1)-Mt olarak kodlanmıştır. Aşırı doz KAT etkisinin incelenmesi için DMDOD, montmorillonit KDK'sının 1.8 katı olacak şekilde modifikasyon işleminde kullanıldığından bu O-Mt, DMDOD(1.8)-Mt olarak kodlanmıştır. O-Mt/nanokompozitlerinin kodlanması Çizelge 3.6'da verilmiştir. Tüm O-Mt'ler, toplam monomer miktarına göre oranı %

1.5 olacak şekilde nanokompozit sentezinde kullanılmıştır. Sadece DMDOD(1.8)-Mt ile farklı O-Mt oranlarında nanokompozitler sentezlenmiştir.

Na-Mt'nin ve temsili olarak seçilen TMTD-Mt, DMDOD(1.8) kodlu O-Mt'ler ile saf kopolimer L0, TMTD-L15 ve DMDOD(1.8)-L15 kodlu nanokompozitlerinin IR spektrası Şekil 4.16'da gösterilmiştir. O-Mt'lerin IR spektralleri incelendiğinde, Na-Mt'den farklı olarak 2950-2850 cm^{-1} dalga boylarında metilen piklerini, 1470-1370 cm^{-1} dalga boylarında NH bükülme pikleri görülmektedir. Saf kopolimerin piklerinin açıklaması bir önceki bölümde yapılmıştır. O-Mt/nanokompozitler, saf kopolimer ve O-Mt'lerin IR spektralleri karşılaştırıldığında O-Mt/nanokompozitlerinde görülen piklerde poli(BA-ko-MMA) etkisi hakimdir. Benzer duruma bir önceki bölümde bahsedilen Na-Mt/nanokompozit çalışmalarında da rastlanmıştır. Piklerin çakışmasının yanında kullanılan katkıların oranının düşük olması böyle bir sonucu doğurmaktadır.



Şekil 4.16 : Na-Mt, O-Mt ve temsili O-Mt/nanokompozitlerin FT-IR spektrumu.

Bu çalışmada seçilen KAT'lar, KAT yapısının O-Mt/poli(BA-ko-MMA) nanokompozitlerini nasıl etkilediğini araştırmak için özel seçilmiştir. DMDOD ve TMDOD ile uzun alkil zincir sayısının etkisi, TMDOD - TMTD – TEM karşılaştırılarak alkil uzunluğunun etkisi araştırılmıştır. DMBOD ile de KAT benzen yapısı içerdiğinde bir farklılık olup olmadığının araştırılması amaçlanmıştır.

Literatürdeki çalışmalar, O-Mt'nin polimerizasyon öncesi monomer karışımında veya doğrudan polimer içinde iyi dispers olmasını sağlamak için O-Mt ile monomer arasında

kuvvetli bir uyumun olması gerektiğini belirtmiştir [239-240]. O-Mt ile monomer arasındaki etkiyi nanokompozit sentezi öncesi anlayabilmek için şişme testi denemeleri yapılmıştır. Bir O-Mt, organik sıvıda ne kadar çok şişer ise O-Mt ile organik sıvı arasındaki uyumun o kadar çok olması beklenmektedir. Elde edilen şişme test sonuçları ile nanokompozit özellikleri karşılaştırılarak şişme testinin bu beklentiyi sağlayıp sağlayamadığı araştırılmıştır. Şişme testi için sıvı olarak BA ile MMA'nın eşit karışımı ve tolüen kullanılmıştır. Polimerizasyon işleminde de eşit kütlede MMA ve BA kullanıldığı için şişme testinde bu monomerlerin eşit kütleli karışımı tercih edilmiştir. Bu karışımdaki BA ile MMA alifatik yapıda iken tolüen aromatik yapıda bir organik sıvıdır. Seçilen KAT'lar arasında aromatik yapı içeren DMBOD olduğu düşünüldüğünde aromatik-aromatik ve alifatik-alifatik etkileşimler de incelenebilmiştir. Çizelge 4.7'de şişme testi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.7 : Şişme test sonuçları.

Örnekler	KAT / Mt KDK oranı	Tolüendeki şişme (ml)	BA-MMA karışımındaki şişme (ml)
Na-Mt	-	-	-
TEM-Mt	1	3	3
TMTD-Mt	1	9	12
TMOD-Mt	1	13	15
DMBOD-Mt	1	26	18
DMDOD(1)-Mt	1	18	22
DMDOD(1.8)-Mt	1.8	22	25

Na-Mt hidrofilik olduğu için her iki sıvıda da şişmemiştir. TEM-Mt'nin uzun alkil zinciri olmamasından dolayı hidrofobikliği yeterli olmamış ve şişme değeri her iki sıvıda da düşük kalmıştır. TMTD-Mt ile TMOD-Mt'nin tolüendeki ve BA-MMA karışımındaki şişme değerleri ortalama değerlerdir. TMOD-Mt'nin şişme değeri zincir uzunluğundaki farktan dolayı her iki sıvıda da TMTD-Mt'ye göre az da olsa daha fazladır. Tolüende en çok şişen DMBOD-Mt olmuştur. Ancak BA-MMA karışımında DMDOD(1)-Mt, DMBOD-Mt'den daha çok şişmiştir. Ayrıca alifatik KAT'lar (DMBOD-Mt hariç tümü), BA-MMA karışımında tolüene göre daha çok şişmiştir. Böylece tamamen alifatik zincir içeren KAT'ların alifatik sıvılar ile aromatik yapı içeren KAT'ların ise aromatik sıvılar ile daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. BA-MMA karışımına DMDOD(1)-Mt daha çok afinite gösterdiği için aşırı doz KAT etkisi de bu KAT üzerinden araştırılmıştır.

DMDOD(1.8)-Mt 25 ml şişerek en yüksek şişme derecesini göstermiştir. Böylece yapıdaki KAT arttıkça şişmenin de arttığı belirlenmiştir.

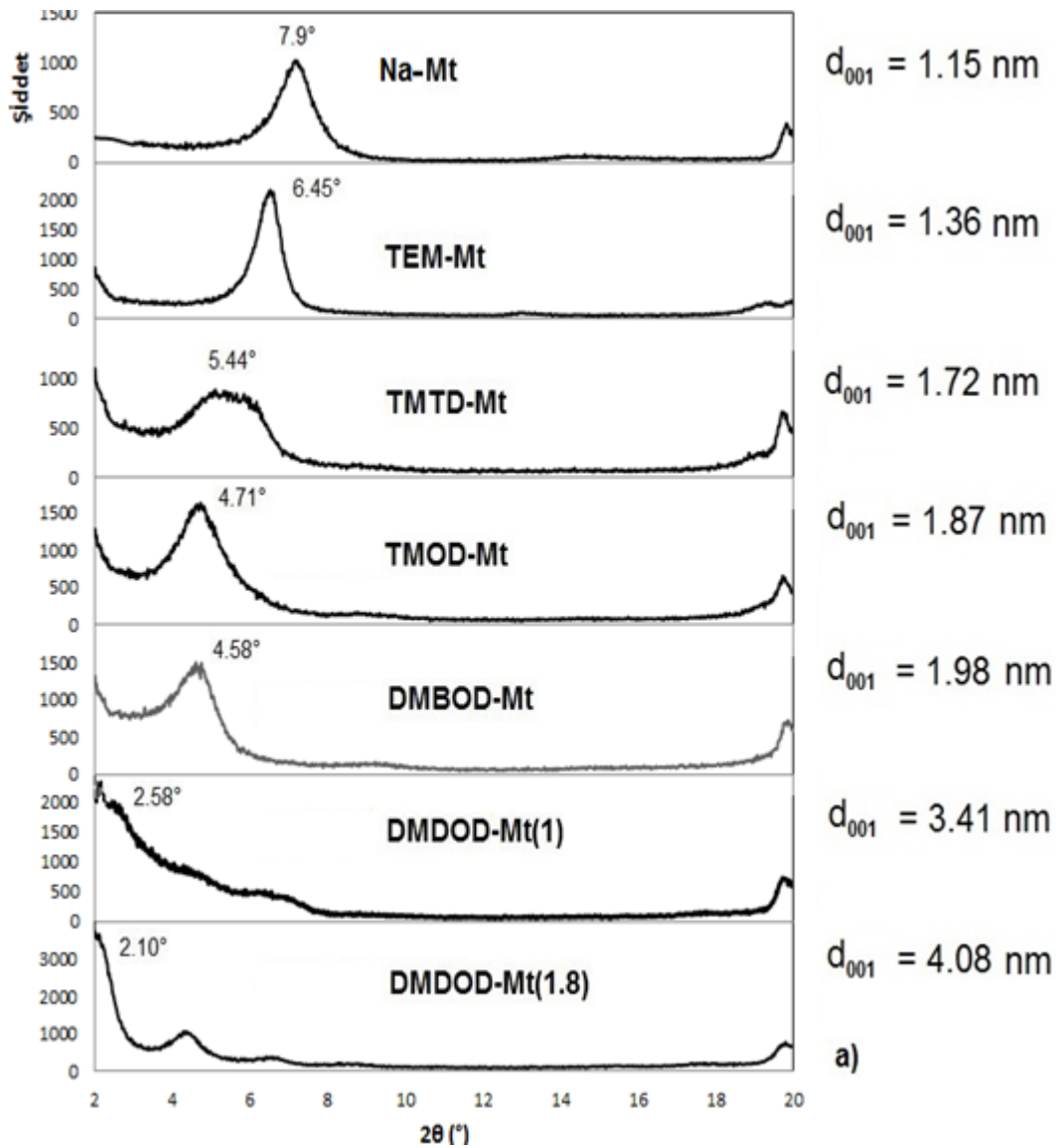
Şişmenin, dolayısıyla O-Mt ve organik sıvı arasındaki ilişkinin anlaşılmasında bazal açıklığın da önemli bir rolü vardır. Bazal açıklık arttıkça organik sıvı tabakalar arasına daha çok girerek Mt'yi şişirmektedir. O-Mt'lerin XRD desenleri ve bazal açıklıkları Şekil 4.17a'da gösterilmektedir. Bazal açıklık değeri arttıkça Mt karakteristik pikinin 2θ açısının da azaldığı görülmektedir. Bu durum Mt plakaları arasına giren KAT'ın, dolayısıyla oluşan interkale yapının göstergesidir. 2.10° ile en düşük 2θ açısında pik veren DMDOD(1.8)-Mt en yüksek bazal açıklığa sahiptir (4.08 nm).

Alkil zincirleri, literatür bölümünde de belirtildiği gibi Mt plakaları arasında 5 şekilde uzanmaktadır; 1) tek katman, 2) iki katman, 3) sanal-üç katman, 4) parafin-tek katman ve 5) parafin-iki katman. KAT dizilişi, O-Mt'nin daha sonra polimer matrisinde interkale veya eksfoliye yapı oluşturmada etkili olmaktadır [83, 84]. TEM-Mt'nin bazal açıklığı 1.36 nm'dir. Na-Mt'nin tabakalar arası uzaklığı 0.96 nm'dir [291]. Bu durumda TEM-Mt'nin tabakalar arası uzaklığı 0.40 nm olarak hesaplanmaktadır. KAT tabakalarının kalınlığı yaklaşık 0.38 nm civarındadır. Bu sebeple TEM-Mt'nin organik iyon dizilişi tek katman olarak düşünülebilir [292]. TMTD, 0.76 nm tabakalar arası uzaklığı ile iki katman dizilimine sahip bir KAT dizilişi göstermektedir. 0.91 nm tabakalar arası uzaklığı olan TMOD-Mt'nin ise iki katman ile sanal-üç katman arası bir değeri vardır. DMBOD-Mt'nin tabakalar arası uzaklığı 0.96 nm'dir. Bu değer TMOD-Mt'ninkinden büyük olsa da DMBOD-Mt'nin organik iyon dizilimi iki-katman olarak düşünülebilir çünkü aromatik halkalı KAT'ın kalınlığı daha fazladır. Tabakalar arası uzaklığı 1.45 nm olan DMDOD(1)-Mt parafin-tek katman dizilişi gösterirken, tabakalar arası uzaklığı 2.27 nm olan DMDOD(1.8)-Mt parafin-iki katman dizilişi göstermektedir [293, 294].

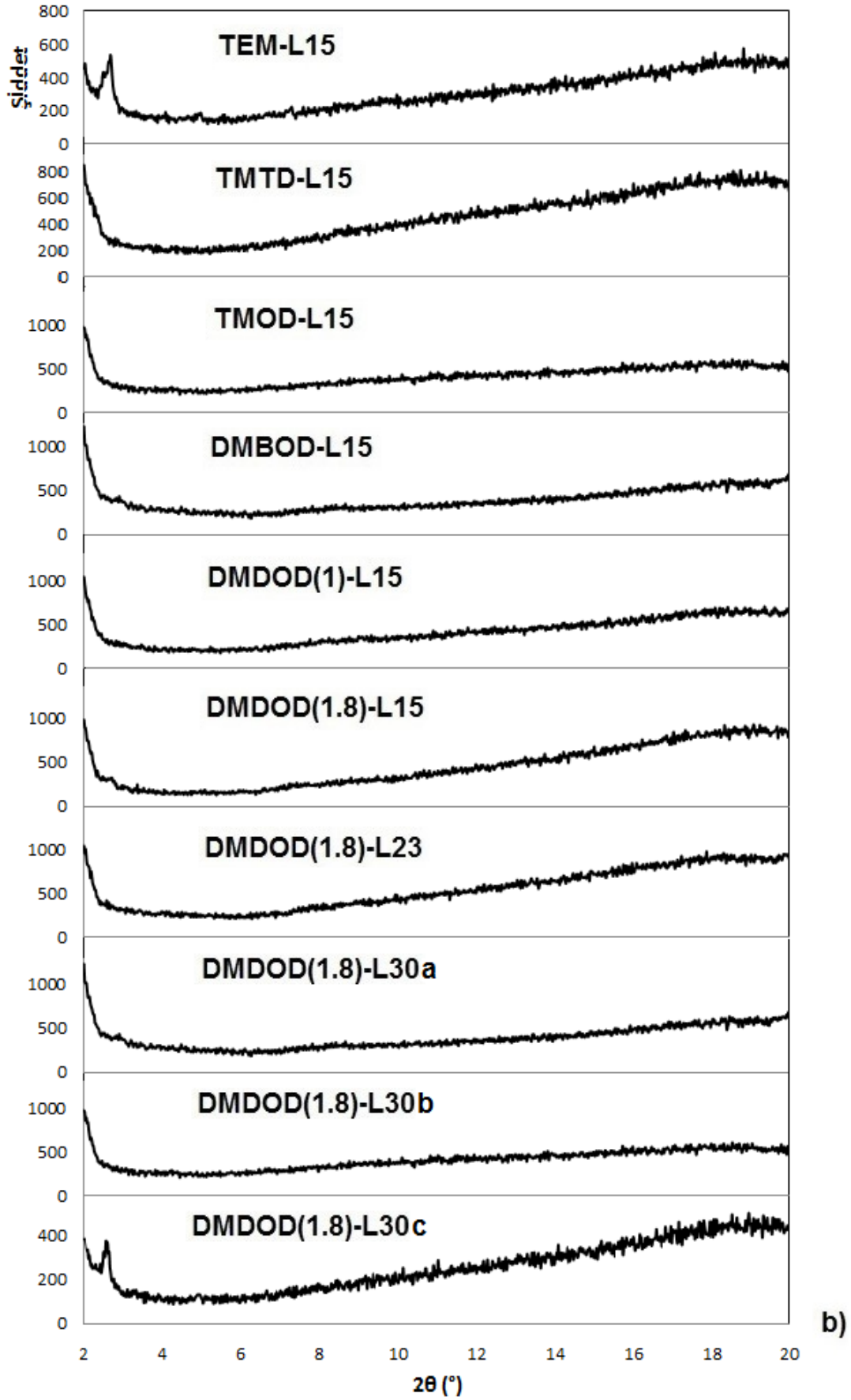
TMOD-Mt, TMTD-Mt ve TEM-Mt'nin karşılaştırılması ile alkil zincir varlığının bazal açıklığın artması için gerekli olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca TMOD-Mt ve TMTD-Mt'nin bazal açıklıkları, alkil zincir uzunluğu arttıkça bazal açıklığın da arttığını göstermiştir. Benzen grubu içeren DMBOD-Mt, aromatik halkası olmayan aynı zincir uzunluğunda alifatik zincirli TMOD-Mt'den daha geniş bir bazal açıklığa sahiptir. DMDOD katyonunun bazal açıklığı, diğer katyonlara göre açık bir şekilde

daha çok arttırması uzun alkil zincir sayısının önemini göstermektedir. Ayrıca DMDOD-Mt(1.8)'in bazal açıklık değeri, aşırı doz KAT'ın tabakalar arası mesafeyi arttırdığını ortaya koymuştur.

Sonuç olarak şişme testi ile bazal açıklık sonuçları beraber değerlendirildiğinde şu vargıya ulaşılmaktadır; bazal açıklık arttıkça şişme değerleri artmaktadır ancak şişmeyi belirleyen en önemli etkeni aromatik-alifatik ilişkidir. En fazla şişme derecesi ve en geniş tabakalar arası mesafe DMDOD-Mt(1.8)'e ait olduğu için poli(BA-ko-MMA) film özelliklerini de en çok bu O-Mt'nin geliştireceği öngörülmektedir.



Şekil 4.17 : O-Mt (a) ve O-Mt/nanokompozitlerin (b) XRD desenleri.

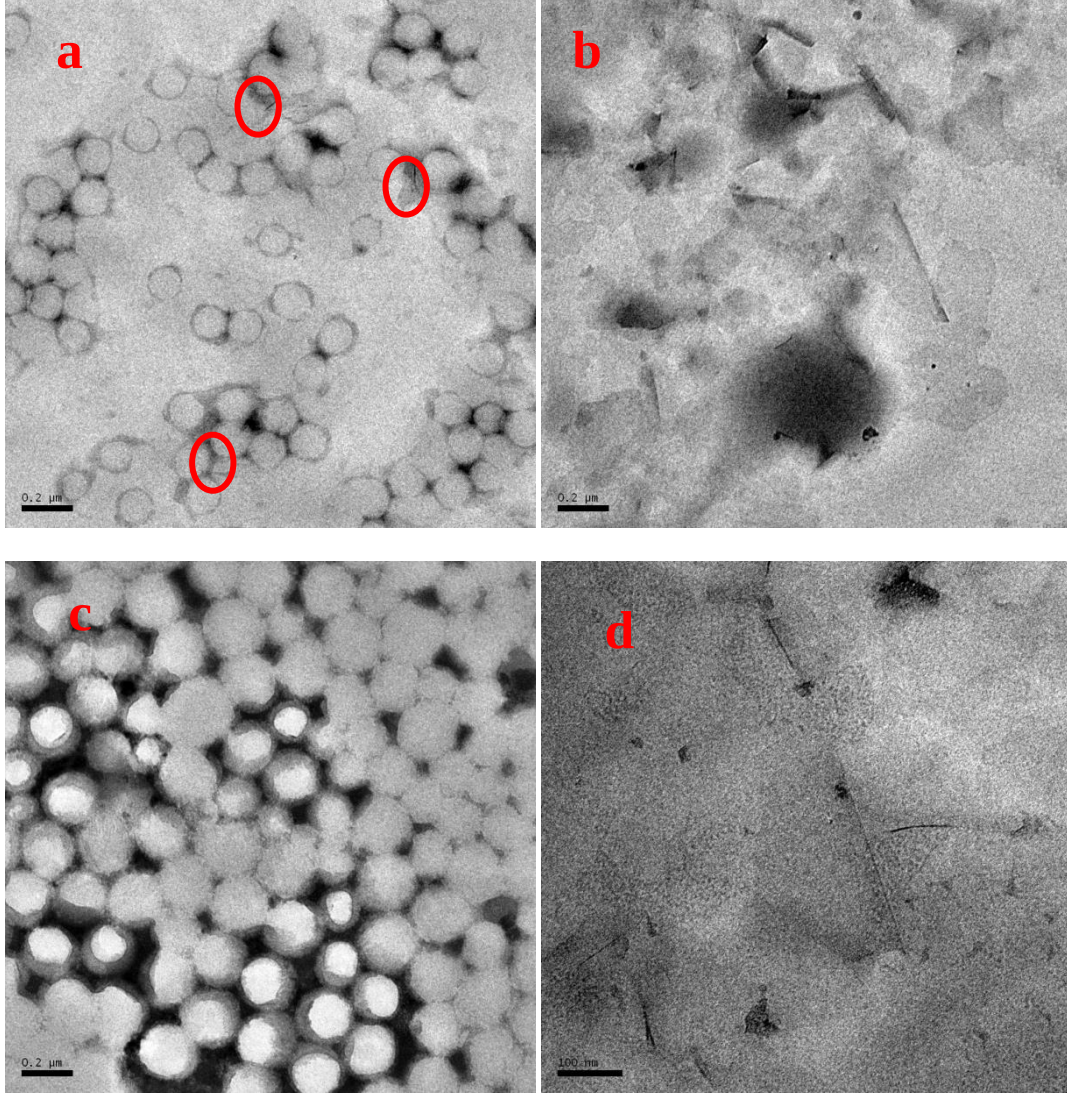


Şekil 4.17 (devam) : O-Mt (a) ve O-t/nanokompozitlerin (b) XRD desenleri

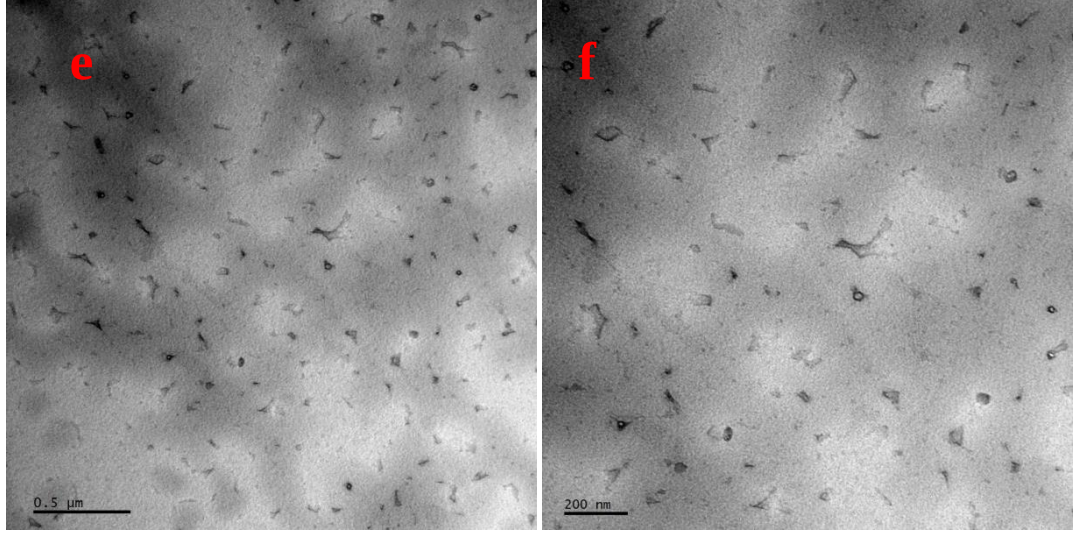
Sentezlenen O-Mt'ler ile kopolimer arasındaki ilişkiyi incelemek için Şekil 4.17b'de gösterildiği gibi nanokompozitlerin de XRD analizi yapılmıştır. TEM-L15, ve DMDOD (1.8)-L30c dışında tüm nanokompozitlerdeki karakteristik Mt piki kaybolmuştur. Piki kaybolması en azından kısmi eksfoliye yapının göstergesidir. Karakteristik Mt piki veren 2θ açısının TEM-L15 için 6.46° 'den 2.60° 'ye düşmesi ve bazal açıklığın 1.36 nm 'den 3.59 nm 'ye yükselmesi ise, interkale yapının oluştuğunu göstermektedir. XRD desenleri, şişme testi ve bazal açıklıklar ile uyum içindedir. Düşük bazal açıklık ve şişme derecesine sahip TEM-Mt, kopolimere karşı düşük afinite gösterdiğinden eksfoliye yapı oluşmamıştır. Diğer O-Mt'ler ile hazırlanan nanokompozitlerde eksfoliye yapının oluşması kopolimer ile bu O-Mt'ler arasındaki kuvvetli afinitenin kanıtıdır. Ancak harmanlama yöntemi ile hazırlanan DMDOD(1.8)-L30c'de eksfoliye yapı belirlenememiştir. Bu duruma ilave olarak, $2\theta = 2.0^\circ$ 'de pik veren ve 4.08 nm 'lik bazal açıklığa sahip DMDOD-Mt(1.8)'in 2θ açısı 2.60° 'ye yükselip bazal açıklığı 3.39 nm 'ye düşmüştür. Bu durum belirli bölgelerde oluşan topaklanmanın kanıtı olabilir. Yerinde emülsiyon polimerizasyonundaki polimerleşme işlemi Mt tabakaları arasında gerçekleştiği için tabakalar arası mesafe artmakta ve daha kolay eksfoliye yapı oluşmaktadır. Harmanlama yöntemi kullanıldığında ise su bazlı ortamda O-Mt plakaları iyi dispers olamamakta ve kopolimer, tabakalar arasına kolayca girememektedir. Na-Mt ise su bazlı ortamda kolayca şiştiğinden harmanlama yöntemi ile hazırlanan Na-Mt/nanokompozitlerde eksfoliye yapı elde edilebilmiştir.

Na-Mt/nanokompozitleri gibi O-Mt/nanokompozitlerinin de morfolojisi TEM ile araştırılmıştır. TMDOD-L15, TEM-L15, DMDOD(1.8)-L15, DMDOD(1.8)-L25 ve DMDOD(1.8)-L30c kodlu nanokompozitlerin TEM resimleri Şekil 4.18'de görülmektedir. TMDOD-L15 nanokompozitinde tek Mt plakaları, çok az miktarda olsa da görünmektedir. TEM-L15'e ait TEM görüntüsünde nanokompozitin interkale yapısı ve resmin alt kısmında topaklanmış Mt tanecikleri gözükmemektedir. DMDOD(1.8)-L15 nanokompozitin TEM resminde ise Mt plakalarını görememekteyiz. TMDOD-L15 numunesinde de Mt plakaları çok zor tespit edilmiştir. Literatürdeki bazı çalışmalarda su bazlı nanokompozitlerde O-Mt yapısının görünemediğinden bahsetmiştir [212, 225, 295]. Diaconu [212] ve Micusik'e [295] göre O-Mt plakalarının, küresel polimer taneciklerinin yüzeyinde olmayıp iç kısmında dağılmış olmasından dolayı Mt plakaları gözükmemektedir. DMDOD(1.8)-

L30c nanokompozitinin TEM resminde delamine Mt plakaları gözükmemektedir. Son olarak harmanlama yöntemi ile hazırlanan DMDOD(1.8)-L30c örneğinde topaklanmış Mt agregaları net bir şekilde yapıya hakimdir. TEM resimleri de, DMDOD(1.8)-L30c örneğinde Mt tabakalarının ayrılamadığını hatta tam tersine topaklanmaların olduğunu kanıtlamaktadır.

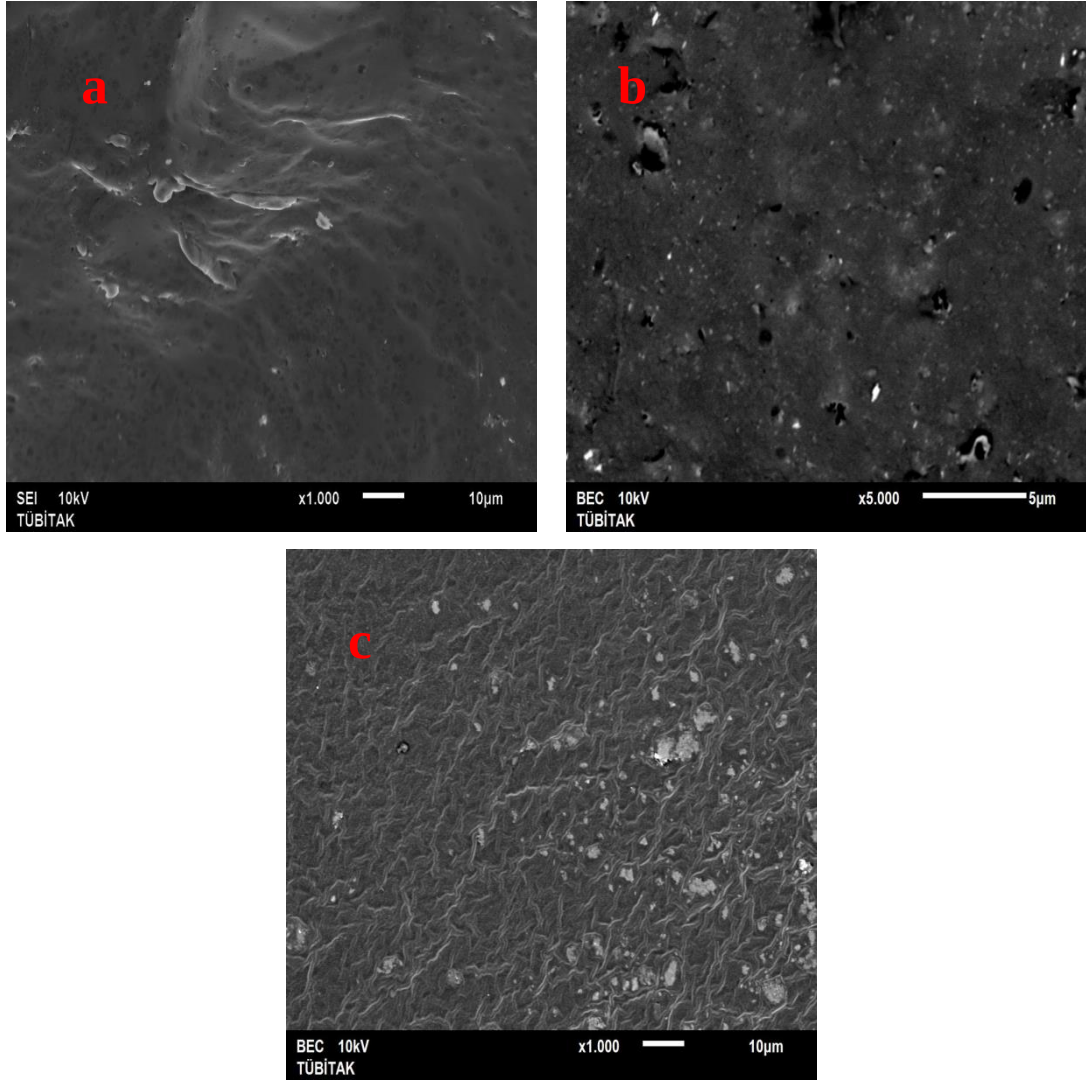


Şekil 4.18 : TMOD-L15 (a), TEM-L15 (b), DMDOD(1.8)-L15 (c), DMDOD(1.8)-L25 (d) ve DMDOD(1.8)-L30c (e, f) nanokompozitlerin TEM resimleri.



Şekil 4.18 (devam) : TMOD-L15 (a), TEM-L15 (b), DMDOD(1.8)-L15 (c), DMDOD(1.8)-L25 (d) ve DMDOD(1.8)-L30c (e, f) nanokompozitlerin TEM resimleri

Bazı örneklerde Mt plakaları tam olarak görünememesinden dolayı ve aynı zamanda TEM analizini desteklemek için nanokompozit filmlerinin SEM aracılığıyla da yüzey morfolojisi incelenmiştir. Şekil 4.19’da TMOD-L15, DMDOD(1.8)-L15, ve DMDOD(1.8)-L30c nanokompozitlerinin SEM resimleri verilmiştir. TMOD-L15 ve DMDOD(1.8)-L15’e ait görüntülerdeki pürüzsüzlük nano taneciklerin düzenli dağıldığını ve Mt agregalarının oluşmadığını göstermektedir. Mt agregaları oluştuğunda bu genellikle mikro boyutta görünmektedir [216]. Nitekim, DMDOD(1.8)-L30c’nin SEM görüntüsündeki Mt agregaları mikro boyutlarda kendini belli etmektedir.



Şekil 4.19 : TMOD-L15 (a), DMDOD(1.8)-L15 (b), ve DMDOD(1.8)-L30c (c) nanokompozitlerin SEM resimleri.

O-Mt/nanokompozitlerin ortalama tane boyutu, jel fraksiyonu ve koagülum değerleri Çizelge 4.8’de, molekül ağırlıkları, molekül ağırlık dağılımı ve Tg değerleri ise Çizelge 4.9’da verilmiştir. Ortalama tane boyutu değerleri Na-Mt/nanokompozitlerde saf kopolimerden farklı değildi. Ancak O-Mt/nanokompozitlerin ortalama tane boyutu saf kopolimerden daha büyüktür. Bu durumun muhtemel sebebi, Mt yapısındaki KAT sebebi ile plakalar arası mesafenin artması ve yüzey aktif maddelerin bu Mt plakaları arasına girmesidir. Emülsiyon polimerizasyonunda, yüzey aktif madde tane boyutunu etkileyen en önemli girdidir. Yüzey aktif madde azaldıkça tane boyutu artmaktadır. O-Mt/nanokompozitin emülsiyon polimerizasyonu ile sentezinde ortamdaki yüzey aktif madde plakalar arasına girip azaldığı için tane boyutu artmıştır. Harmanlama yöntemi ile hazırlanan DMDOD(1.8)-L30c’nin tane boyutunun (120 nm) saf kopolimere yakın olması bu

tezi desteklemektedir. % 1.5 O-Mt katkılı nanokompozitler karşılaştırıldığında DMDOD-Mt ile hazırlanan nanokompozitlerin tane boyutunun daha az olduğu görülmektedir. DMDOD-Mt diğer O-Mt'lere göre polimere daha çok uyum gösterdiği için delaminasyon da çok olmuştur. Bu durumda diğer O-Mt'lerde plakalar daha az birbirinden uzaklaştığı için polimerizasyonda rol alamayan yüzey aktif madde miktarı daha çoktur. Böylece ortalama tane boyutları da daha yüksek olmuştur. DMDOD(1.8)-Mt içeren nanokompozitlerin tane boyut değerleri incelendiğinde O-Mt miktarı arttıkça beklenildiği gibi tane boyutunun arttığı görülmektedir.

Şişme test sonuçları göz önüne alındığında kopolimer ile uyum derecesi küçükten büyüğe şu şekilde sıralanabilir;

TEM-Mt<TMTD-Mt<TMD-Mt<DMBOD-Mt<DMDOD(1)-Mt<DMDOD(1.8)-Mt

Ortalama tane boyutlarının ise içerdiği O-Mt'lere göre bu sıralamanın tam tersi olması yukarıdaki yorumu destekler niteliktedir.

Jel fraksiyon değerleri Na-Mt/nanokompozitlerde olduğu gibi çok düşüktür. Zincir transfer ajanı, O-Mt/nanokompozitlerde de çapraz bağlanmaları arttıracak herhangi bir etkiye sebep olmamıştır.

Koagülüm değerleri 3 örnek dışında tüm nanokompozitlerde % 1'in altında olsa da değerler genel olarak Na-Mt/nanokompozitlerden yüksektir. Bu çalışmada O-Mt'ler, Na-Mt'nin KAT ile iyon değiştirmesinden sonra süspansiyon halinde doğrudan nanokompozit sentezinde kullanılmıştır. O-Mt'nin sudaki dispersiyonu zayıf olduğu için (hatta daha önce de belirtildiği gibi kurutulmuş O-Mt suda hiçbir şekilde dispers edilemez) topaklanmalar Na-Mt'ye göre daha fazla olmuştur. Na-Mt % 2.5 oranında katıldığında nanokompozitte koagülüm % 1'in altında iken DMDOD(1.8)-L25'in koagülüm değeri % 1.23'tür. Na-Mt'nin % 3 oranında katıldığı emülsiyon polimerizasyon ürünü Na-L30a'nın koagülümü % 3.11 iken aynı şekilde hazırlanmış DMDOD(1.8)-L30'un koagülümü % 4.08'dir. Ancak daha sonraki analizlerde de görüleceği gibi O-Mt, Na-Mt'ye göre son ürünlerde daha iyi dağılım göstermiştir. Koagülümlerin, O-Mt/nanokompozit sentezinin ilk aşamalarında çok yüksek olduğu (yani O-Mt süspansiyonuna monomerler beslenmeye başladığında), sentez ilerledikçe azaldığı gözle görülmüştür. O-Mt'ler her ne kadar suda iyi dağılamadığı için koagülüm fazla olsa da polimerleşme oldukça polimer ile O-Mt arasındaki uyum

daha fazla olduğu için elde edilen ürünlerde O-Mt daha pürüzsüz dağılma göstermiştir.

Çizelge 4.8 : O-Mt/Nanokompozitlerin özellikleri.

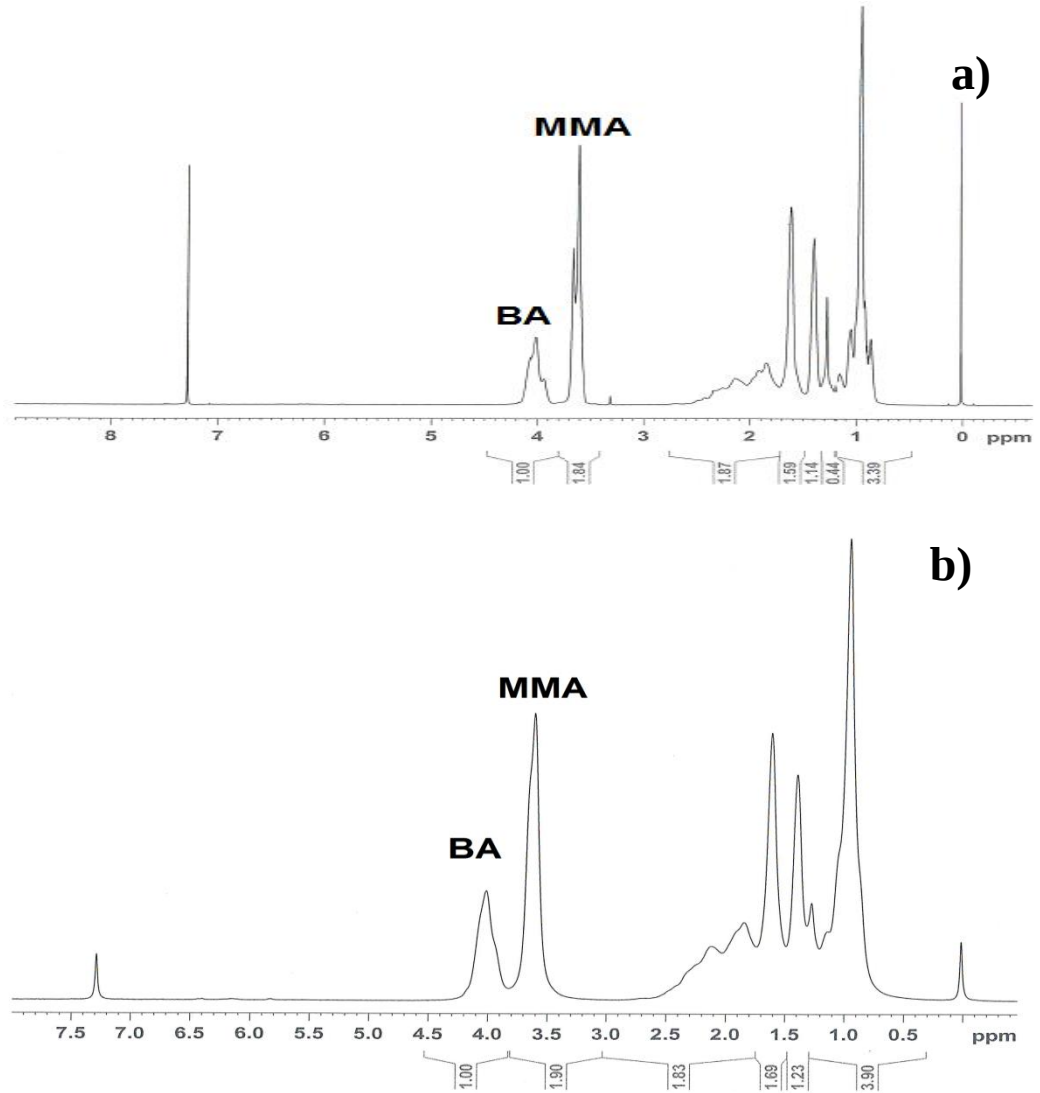
Örnek	Ortalama tane boyutu (nm)	Jel fraksiyonu (%)	Koagülüm (%)
TEM-L15	272.7 ±3.1	0.1	0.42
TMTD-L15	254.2 ±1.6	0.2	0.19
TMOD-L15	246.2 ±1.8	0.1	0.24
DMBOD-L15	214.5 ±1.4	0.2	0.31
DMDOD(1)-L15	218.1 ±2.2	0.2	0.11
DMDOD(1.8)-L10	209.5 ±1.9	0.2	0.22
DMDOD(1.8)-L15	200.7 ±2.3	0.1	0.34
DMDOD(1.8)-L20	292.9 ±3.2	0.2	0.81
DMDOD(1.8)-L25	313.8±2.1	0.1	1.23
DMDOD(1.8)-L30a	335.1±3.3	0.1	4.08
DMDOD(1.8)-L30b	264.7±1.8	0.1	0.77
DMDOD(1.8)-L30c	120.0±2.4	0.2	1.54

Çizelge 4.9'daki molekül ağırlıkları değerleri O-Mt/nanokompozitlerin molekül ağırlıklarının ve molekül ağırlık dağılımının saf kopolimerden farklı olmadığını ortaya koymuştur. Mn değerleri 15200 ile 17800 arasında değişmektedir. Molekül ağırlık dağılımları ise 1.75 ile 2.02 arasında değişmektedir. Na-Mt/nanokompozitlerde de yaklaşık aynı sonuçlar elde edilmiştir. O-Mt/nanokompozit filmlerinin ¹H-NMR'a göre BA mol fraksiyonlarının 0.43-0.45, MMA mol fraksiyonlarının ise 0.55-0.57 arasında değiştiği belirlenmiştir. Temsili olarak TMOD-L15, DMBOD-L15 ve DMDOD(1.8)-L20'nin ¹H-NMR'ları Şekil 4.20'de verilmiştir.

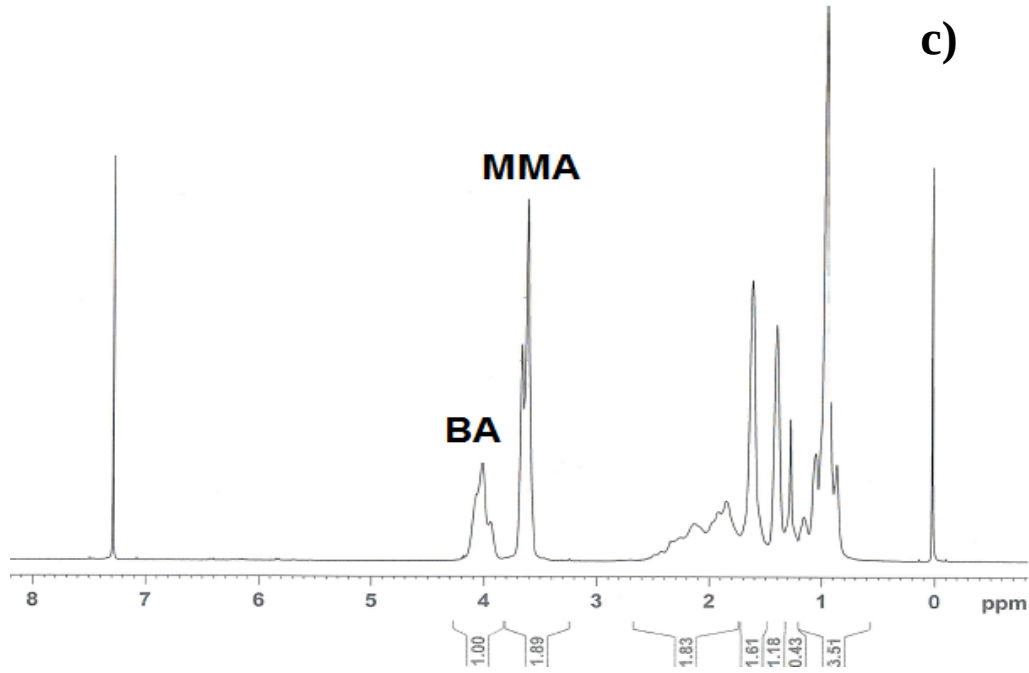
Tg değerlerine bakıldığında ise DMDOD-Mt katkısı ile camsı geçiş sıcaklığında genel bir artış olduğu gözükse de nanokompozitlerin Tg'leri saf kopolimerden çok yüksek değildir. DMDOD-Mt oranı arttığında iyi bir dispersiyon varsa Tg değerlerinin biraz arttığı sonucuna ulaşılabilir. TEM-Mt katkılı numune, nanokompozitler içinde en düşük Tg'yi vermiş DMDOD-Mt katkılı nanokompozitlerde ise Tg değerleri en yüksek derecede bulunmuştur. Ancak Na-Mt katkısında olduğu gibi Tg değerleri birbirine çok yakın olduğu için Mt miktarına veya cinsine göre değişen net bir Tg fonksiyonu elde edildiğini söylemek doğru olmayacaktır.

Çizelge 4.9 : O-Mt/Nanokompozitlerin molekül ağırlıkları ve Tg değerleri

Örnek	Mn ($\times 10^3$)	Mn ($\times 10^3$)	Mwd	Tg (°C)
TEM-L15	1.52	3,04	2,00	9.3±0.1
TMTD-L15	1.64	3.14	1.91	9.5±0.1
TMOD-L15	1.67	3.11	1.86	10.1±0.1
DMBOD-L15	1.73	3.20	1.85	9.5±0.2
DMDOD(1)-L15	1.78	3.12	1.75	9.6±0.3
DMDOD(1.8)-L10	1.58	3.12	1.97	9.9±0.2
DMDOD(1.8)-L15	1.64	3.21	1.96	10.3±0.3
DMDOD(1.8)-L20	1.72	3.14	1.83	12.3±0.3
DMDOD(1.8)-L25	1.61	3.09	1.92	11.8±0.3
DMDOD(1.8)-L30a	1.71	3.08	1.80	10.4±0.2
DMDOD(1.8)-L30b	1.59	3.21	2.02	11.9±0.1
DMDOD(1.8)-L30c	1.65	3.12	1.89	10.9±0.1



Şekil 4.20 : TMOD-L15 (a), DMBOD-L15 (b) ve DMDOD(1.8)-L20'nin (c) ^1H -NMR'ları.



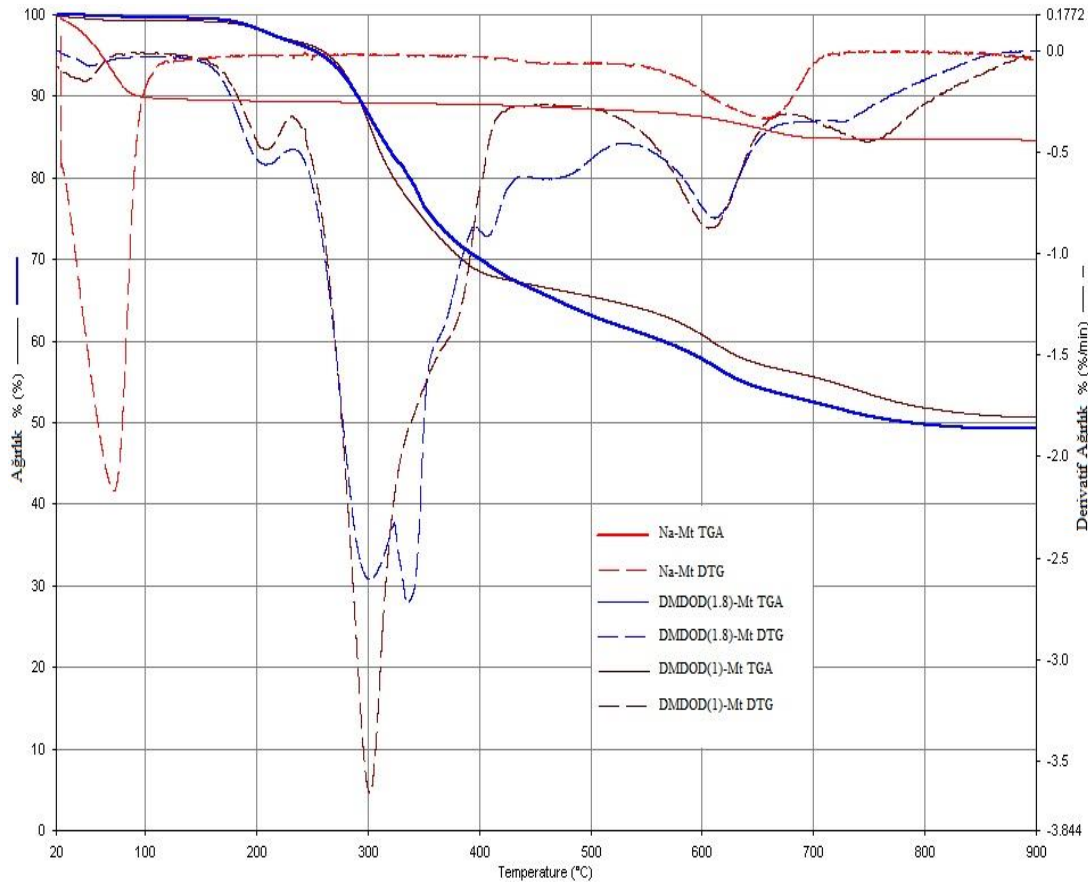
Şekil 4.20 (devam) : TMOD-L15 (a), DMBOD-L15 (b) ve DMDOD(1.8)-L20'nin (c) ^1H -NMR'ları

Na-Mt katkılı nanokompozitlerde olduğu gibi O-Mt/nanokompozitlerin de ısıl dayanımı TGA ile incelenmiştir. 900 °C'deki kalıntı miktarı ve % 10 ile % 50 ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar Çizelge 4.10'da verilmiştir. En yüksek ısıl kararlılık DMDOD(1.8)-Mt katkısı ile elde edilmiştir. TEM-Mt'nin ısıl kararlılığa katkısı en az gözükmemektedir. Td değerleri arasındaki fark çok az olmakla birlikte DMDOD(1)-L15'in Td değerleri DMBOD-L15'ten, DMBOD-L15'in Td değerleri de TMOD-L15'ten daha yüksektir. TMTD-L15'in bozunma sıcaklıkları ise TEM-L15'inkilerden yüksek olmakla birlikte diğer nanokompozitlerden daha düşük değerdedir. DMDOD(1.8)-Mt'nin nanokompozitteki oranı arttıkça, dispersiyonun iyi olduğu nanokompozitlerin bozunma sıcaklıklarında az bir artış görülmüştür. Ancak sonuç olarak O-Mt katkı miktarının artması bozunma sıcaklıklarını çok fazla değiştirememiştir. Harmanlama yöntemi ile hazırlanmış numunenin (DMDOD(1.8)-L30c) ve % 47 katı madde oranına sahip emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmış numunenin (DMDOD(1.8)-L30a) Td değerleri, görece olarak daha düşüktür. Bu durum bahsedilen numunelerdeki dispersiyonun diğer DMDOD-Mt katkılı numunelere göre daha düşük olduğunu göstermektedir. Katı madde miktarı % 35 olan, dolayısıyla dispersiyonun daha kolay olduğu düşünülen, DMDOD(1.8)-L30b'nin Td değerinin yüksek oluşu bu yorumu desteklemektedir.

O-Mt nanokompozitlerinin T_d değerleri Na-Mt/nanokompozitlerinkinden belirgin bir şekilde daha düşüktür. Na-Mt/nanokompozitlerin T_d değerleri 418.4-422.5°C arasında iken O-Mt/nanokompozitlerin T_d değerleri 404.7 ile 414.5 arasındadır. Na-Mt/nanokompozit çalışmalarında belirtildiği gibi nanokompozitin ısı bozunması esnasında Mt plakaları serbest yüzey enerjisindeki düşüş sebebi ile yüzeye doğru ilerlemekte ve set (bariyer) oluşturmaktadır [283]. Şekil 4.21’de görüldüğü gibi O-Mt’lerin 270-330 °C arasında organik katyonları bozunduğu için O-Mt/nanokompozitlerin 330°C’den sonra içerdiği Mt plakaları Na-Mt/nanokompozitlere kıyasla daha azdır. Bu sebeple O-Mt/nanokompozitlerde ısı bozunma sıcaklıklarındaki artış daha az olmuştur. O-Mt/nanokompozitlerin 900 °C’ye ısıtıldıktan sonraki kalıntı oranlarının Na-Mt/nanokompozitin kalıntı oranlarından düşük olması da bu durumun başka bir göstergesidir.

Çizelge 4.10 : O-Mt/nanokompozitlerin ısı bozunma sıcaklıkları.

Örnek	T _d (°C)		
	% 10 kayıp	% 50 kayıp	Kalıntı oranı (%)
TEM-L15	376.8±0.8	404.7±0.6	1.91
TMTD-L15	377.3±1.3	408.1±0.9	1.74
TMOD-L15	379.4±1.1	410.7±0.9	1.63
DMBOD-L15	380.3±1.7	411.8±0.4	1.45
DMDOD(1)-L15	381.2±0.3	412.2±0.6	1.48
DMDOD(1.8)-L10	381.7±0.7	413.1±0.5	1.27
DMDOD(1.8)-L15	385.8±0.9	413.6±0.6	1.18
DMDOD(1.8)-L20	387.3±1.2	414.1±0.8	0.85
DMDOD(1.8)-L25	382.4±0.2	414.3±1.0	0.91
DMDOD(1.8)-L30a	377.3±0.9	411.3±1.1	0.99
DMDOD(1.8)-L30b	382.9±0.4	414.5±0.6	0.81
DMDOD(1.8)-L30c	371.1±0.9	411.6±0.3	0.97



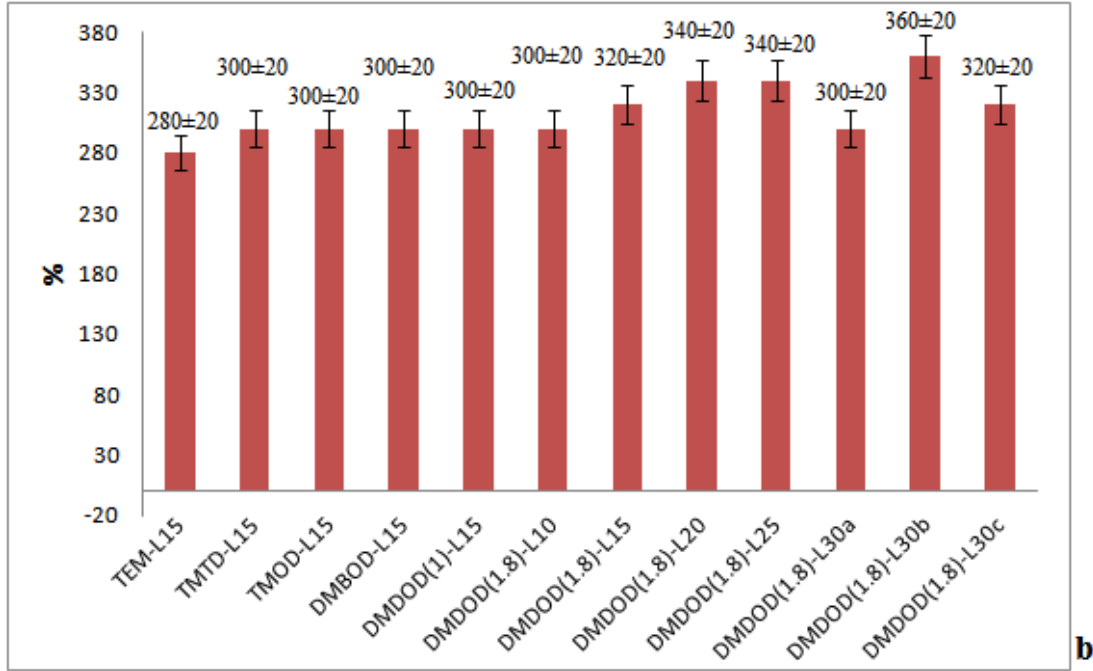
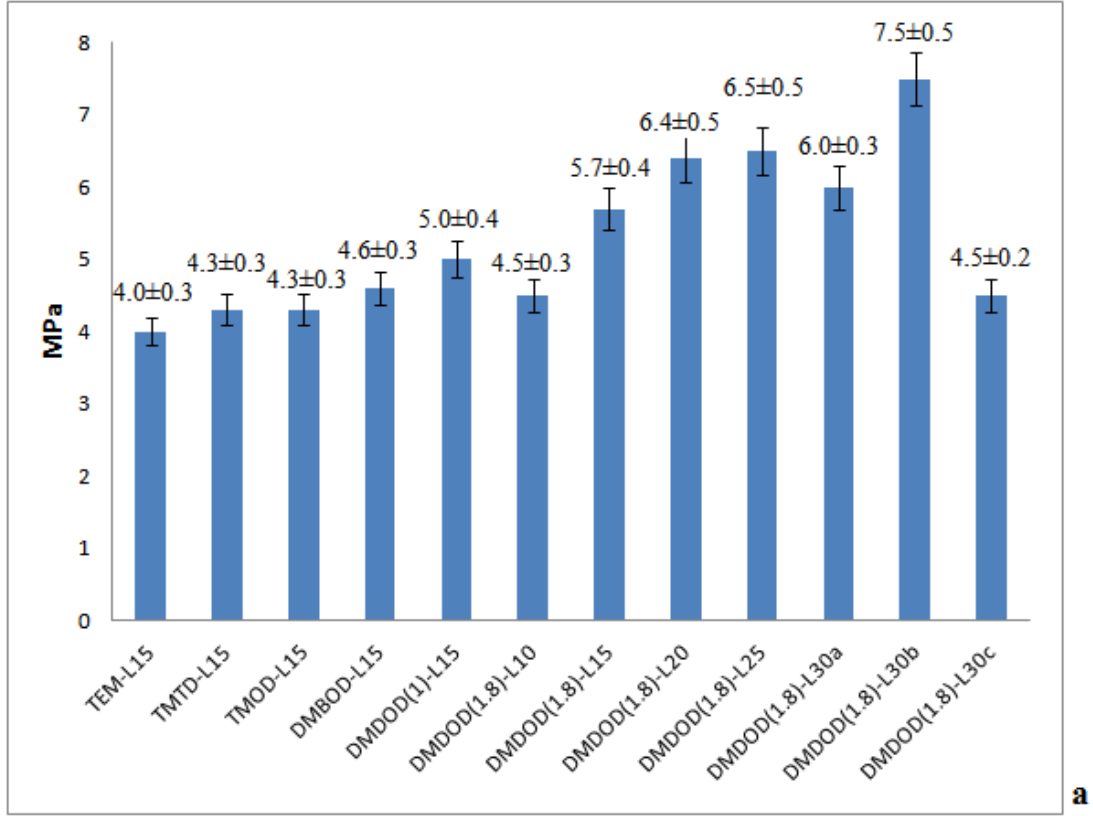
Şekil 4.21 : Na-Mt, DMDOD(1)-Mt ve DMDOD(1.8)-Mt'nin TGA ile DTG eğrileri.

O-Mt/nanokompozitlerinin mekanik test sonuçları Şekil 4.22'de gösterilmiştir. Saf kopolimerin çekme geriliminin ortalama 4.0 MPa olduğu bir önceki bölümde belirtilmiştir. TEM-Mt haricinde tüm O-Mt katkıları kopolimerin çekme gerilimini arttırmıştır. TEM-L15'in ortalama çekme gerilimi saf kopolimerinki ile aynıdır. TMTD-L15 ile TMOD-L15'in ortalama çekme gerilimleri kopolimerden çok az daha fazladır ve birbirlerine eşittir (4.3 MPa). DMBOD-L15'in de ortalama çekme gerilim değeri, bir önceki nanokompozitlerinkinden biraz daha yüksektir (4.6 MPa). DMDOD-Mt(1) katkılı nanokompozitin (DMDOD(1)-L15) ortalama çekme gerilimi 5.0 Mpa'dır. Kopolimer ile en yüksek uyumu gösteren DMDOD-Mt'nin çekme gerilimini de en çok arttıran katkı olduğu görülmektedir. Aşırı doz KAT ile hazırlanan DMDOD(1.8)-Mt'nin % 1.5 oranında katıldığı nanokompozitin (DMDOD(1.8)-L15) çekme gerilimi değerinin 5.6 MPa olması, KAT miktarı arttıkça artan uyumla beraber çekme gerilimi değerinin de yükseldiğini ortaya koymaktadır. Katkı oranının % 1 olduğu DMDOD(1.8)-L10'un ortalama çekme gerilimi 4.5 MPa iken DMDOD(1.8)-L20 ve DMDOD(1.8)-L25 nanokompozitlerinki sırasıyla 6.4 ve 6.5 MPa'dır. O-Mt katkısı arttıkça çekme gerilimi de artmıştır. Ancak eksfoliye

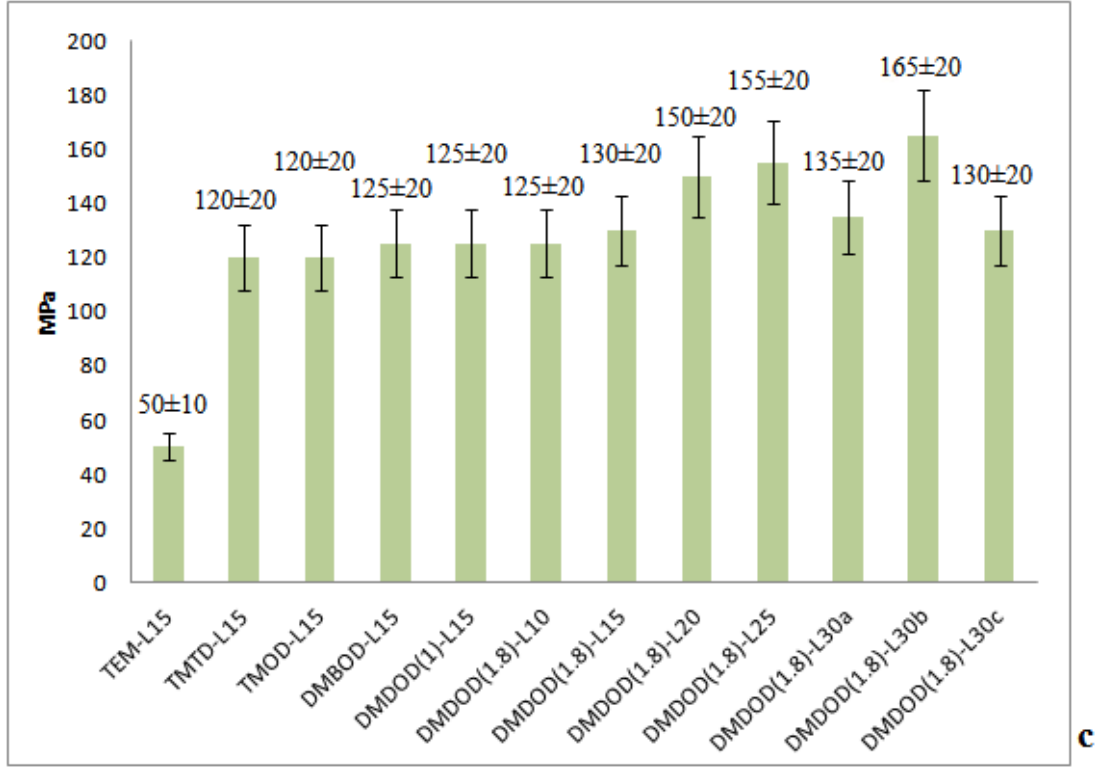
yapı gösteremeyen DMDOD(1.8)-L30a için çekme gerilimi 6.0 MPa'a gerilerken Mt plakalarının delamine olamadığı DMDOD(1.8)-L30c'nin çekme gerilimi 4.5 MPa'a gerilemektedir. Ortamın daha az viskoz oluşu sebebi ile % 3 oranındaki DMDOD(1.8)-Mt'nin eksfoliye yapı gösterdiği DMDOD(1.8)-L30b nanokompozitinin ise ortalama çekme gerilimi 7.5 MPa ile en yüksek değerdedir. Bu sonuç eksfoliye yapı elde edilebildiği durumda O-Mt katkısı arttıkça çekme geriliminin arttığının kanıtıdır. Na-Mt/nanokompozitlerinin çekme gerilimi sonuçlarına bakıldığında aynı katkı oranlarında Na-Mt ile DMDOD(1.8)-Mt nanokompozitlerinin çekme gerilimlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu durumda her iki tip katkının molekül hareketliliğini (mobilité) aynı oranda azalttığı anlaşılmaktadır.

Kopma uzaması değerleri incelendiğinde ise Na-Mt/nanokompozitlerden daha farklı bir durum net bir şekilde görülmektedir. Saf kopolimerin çekme uzaması ortalama % 280 iken bu değer Na-Mt katkısı ile düşmüştür. Ancak O-Mt katkıları ile uzama değerleri az olsa da artış göstermiştir. TEM-L15 dışında tüm O-Mt/nanokompozitlerde artış görülürken, artan O-Mt oranlarında eğer eksfoliye yapı elde edilebilirdiyse bu değer daha da yükselmiştir. DMDOD(1.8)-L10'un ortalama kopma uzaması % 300 iken DMDOD(1.8)-L15'in % 320, DMDOD(1.8)-L20 ve DMDOD(1.8)-L25'in % 340 ve DMDOD(1.8)-L30b'nin % 360'tır. O-Mt dağılımları iyi olmayan DMDOD(1.8)-L30a ve DMDOD(1.8)-L30c'nin ortalama kopma uzaması diğer tüm testler de olduğu gibi daha düşüktür (sırasıyla % 300 ve % 320). Kopolimer ile katkı arasındaki uyum arttıkça adezyon artmakta dolayısıyla moleküller arası çekim daha kuvvetli olmaktadır [296]. Bu durumda kopma uzaması O-Mt katkısı ile artarken Na-Mt katkısı ile azalmıştır. Birçok çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir [286-288].

Elastik modül değerlerinde de diğer mekanik testler ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. TEM-L15 en düşük sonucu verirken DMDOD(1.8)-L30b en yüksek elastik modüle sahiptir. Elastik modül, çekme gerilimi ile kopma uzamasının oranıdır. Na-Mt ile O-Mt nanokompozitlerin çekme gerilimleri birbirine yakın ancak kopma uzaması O-Mt/nanokompozitlerde daha yüksek olduğu için O-Mt/nanokompozitlerin elastisite modülü daha düşüktür. Sonuç olarak Na-Mt/nanokompozitler daha rijit bir yapı gösterirken O-Mt/nanokompozitler esnek bir yapı göstermektedir.



Şekil 4.22 : O-Mt/nanokompozitlerin çekme gerilimi (a), kopma uzaması (b), elastisite modülü (c).



Şekil 4.22 (devam) : O-Mt/nanokompozitlerin çekme gerilimi (a), kopma uzaması (b), elastisite modülü (c).

O-Mt/nanokompozitlerin bariyer özellikleri de Na-Mt/nanokompozitlerinki gibi su buharı geçirgenliği testi ile araştırılmıştır. Saf kopolimerin su buharı geçirgenliği 27.8 g.mm/m².gün'dür. TEM-L15, TMTD-L15, TMOD-L15 ve DMBOD-L15'in su buharı geçirgenlikleri sırası ile 27.2, 24.1, 25.2, 22.8 g.mm/m².gün'dür. TEM-Mt katkısı geçirgenliği çok fazla azaltmamıştır. TMTD-L15 ve TMOD-L15'in geçirgenlikleri birbirine yakın sayılabilir. Ancak TMOD-L15'in geçirgenliğinin TMTD-L15'e göre az da olsa daha düşük olması beklenirken biraz yüksek çıkmıştır. TMTD-L15'in bariyer testi için alındığı örnek Mt dağılımının daha homojen olduğu kısımdan seçilmiş olabileceği düşünülmektedir. Önceki testlerden anlaşıldığı üzere TMTD-L15 ve TMOD-L15 genel olarak birbirlerine çok yakın özellikte iki nanokompozittir. Bu sebeple su buharı geçirgenliği değerleri arasındaki fark çok önemli değildir. DMBOD-L15'in bariyer özelliklerinin diğer iki nanokompozitten daha iyi olduğu görülmektedir. DMDOD(1)-L15'in ise su buharı geçirgenliği daha düşüktür (21.5 g.mm/m².gün), yani bariyer özellikleri DMBOD-L15'ten daha iyidir. DMDOD(1.8)-Mt katkılı nanokompozitin su buharı geçirgenliği 18.8 g.mm/m².gün'e düşmüştür. DMDOD(1.8)-L10, DMDOD(1.8)-L20 ve DMDOD(1.8)-L25'in geçirgenlikleri ise sırasıyla 21.8, 17.5, 17.5 g.mm/m².gün'dür. Bu sonuçlar % 2

DMDOD(1.8)-Mt katkısına kadar bariyer özelliklerin geliştiğini göstermektedir. Eksfoliye yapı göstermeyen DMDOD(1.8)-L30a ve DMDOD(1.8)-L30c'nin su buharı geçirgenlik değeri beklenildiği gibi % 2.5 katkılı nanokompozitlerinkinden daha fazladır (18.2 ve 24.1 g.mm/m².gün). DMDOD(1.8)-L30b'nin su buharı geçirgenliği ise 17.1 g.mm/m².gün ile en düşük değere sahiptir.

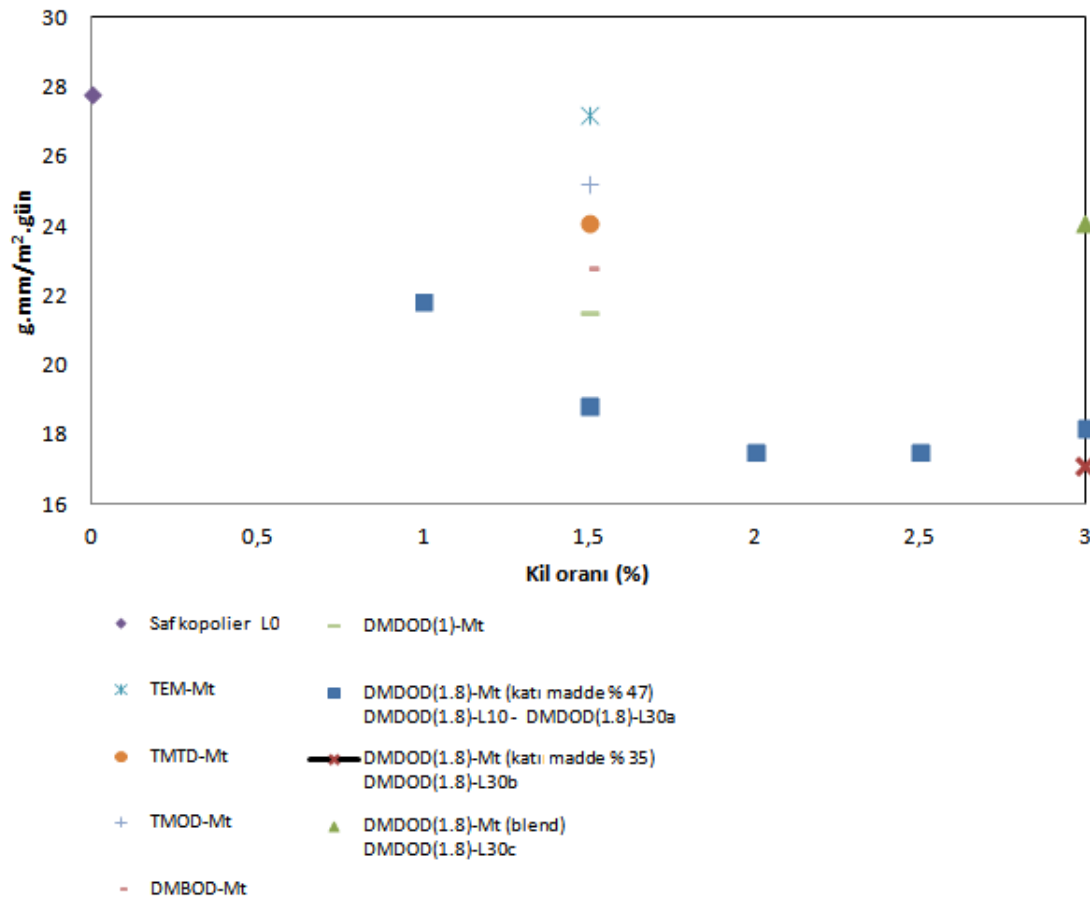
Genel olarak mekanik testler ve özellikle bariyer test, katkının homojen dağıldığı örneklerde daha iyi sonuçlar vermektedir. Homojen dağılım da nano katkı ile kopolimer arasındaki uyum ile sıkı bir ilişkiye sahiptir. Kopolimer ile katkı arasındaki uyumun bir göstergesi olan şişme test sonuçları, düşük değerden yüksek değere doğru daha önce aşağıdaki şekilde sıralanmıştı;

TEM-Mt<TMTD-Mt<TMOD-Mt<DMBOD-Mt<DMDOD(1)-Mt<DMDOD(1.8)-Mt

Su geçirgenliği sonuçlarına bakıldığında, bariyer özellikler de TMTD-L15 ve TMOD-L15 hariç aynı sıralamaya sahiptir. Daha önce de belirtildiği gibi TMTD-L15 ve TMOD-L15 benzer özellikte olduğu için bu fark önemli değildir. Sonuç olarak şişme testinin doğru bir öngörü oluşturduğu açıkça anlaşılmaktadır. Diğer test ve analizlere göre dolambaçlı yolun en fazla olduğu düşünüldüğü DMDOD(1.8)-L30b, en iyi bariyer özelliği göstermiştir.

Ayrıca, DMDOD-Mt(1.8) katkılı nanokompozitlerin bariyer özelliklerinin Na-Mt/nanokompozitlerden daha iyi olması, DMDOD-Mt(1.8) plakalarının kopolimerde daha homojen dağıldığını göstermektedir.

Na-L30b'de oksijen geçirgenliği testi yapıldığı gibi DMDOD(1.8)-L30b'de oksijen geçirgenliği testi uygulanmış ve sonuç 402 ml/m².gün olarak bulunmuştur. Su buharı geçirgenliği sonuçları ile uyumlu olarak DMDOD(1.8)-L30b oksijen geçirgenlik sonucu saf kopolimerin oksijen geçirgenliğinden (541 ml/m².gün) daha düşük olduğu gibi Na-L30b'nin de oksijen geçirgenliğinden (402 ml/m².gün) daha düşüktür.



Şekil 4.23 : O-Mt/nanokompozitlerin su buharı geçirgenliği test sonuçları.

Parlaklık testi, katkı ile kopolimer arasındaki uyumu göstermesi açısından önemli bir testtir. Na-Mt/nanokompozitlerin parlaklıkları, saf kopolimere göre daha az olduğu gözlenmiştir. SEM resimleri de bu parlaklığın sebeplerini göstermiştir. O-Mt nanokompozitlerin SEM görüntülerinde ise pürüzsüzlük göze çarpmaktadır. Bu bağlamda beklenildiği gibi O-Mt nanokompozitlerin parlaklıkları katkısız kopolimerden daha fazladır (Çizelge 4.11). TEM-L15, TMTD-L15 ve TMOD-L15'in parlaklıkları birbirine yakındır ve yazıldıkları sıra ile artmaktadır. DMBOD-L15 ile DMDOD(1)-L15'in parlaklıkları arasında fark yok gibidir. Ancak DMDOD(1.8)-L15'in parlaklığı biraz daha fazladır. Artan DMDOD(1.8)-Mt ile parlaklıklar artmaktadır. Ancak eksfoliye karakter göstermeyen DMDODO(1.8)-30a'nın parlaklığı DMDODO(1.8)-25'in parlaklığının altına düşmüştür. Parlaklık testi de, bir kere daha eksfoliye yapının elde edilmesi ile Mt katkısının kopolimerin özelliklerinde daha iyi gelişme sağladığını ispatlamıştır. Ayrıca O-Mt ile kopolimer arasındaki uyumdan dolayı çapraz bağlanmalar oluşmuş ve bu da yüzey pürüzsüzlüğünün artmasını sağlamıştır. Elde edilen bu sonuçların literatürdeki bazı çalışmaların ulaştığı sonuçlar ile aynı doğrultuda olduğu tespit edilmiştir [297-300].

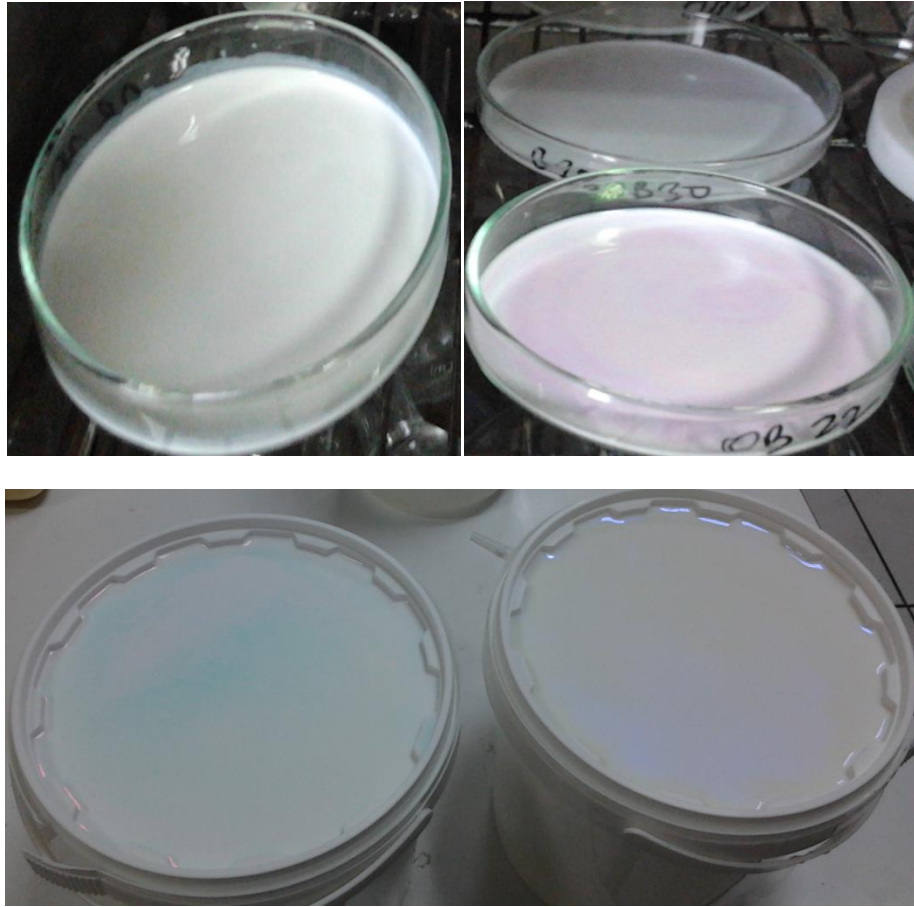
Çizelge 4.11 : O-Mt/nanokompozitlerin parlaklıkları.

Örnek	Parlaklık Testi		
	20°	60°	85°
TEM-L15	102±3	142±3	70±1
TMTD-L15	110±4	143±3	74±2
TMOD-L15	113±3	147±3	77±2
DMBOD-L15	120±4	158±1	86±1
DMDOD(1)-L15	122±3	158±4	84±3
DMDOD(1.8)-L10	128±6	155±4	81±2
DMDOD(1.8)-L15	132±4	163±2	82±2
DMDOD(1.8)-L20	135±5	170±2	85±3
DMDOD(1.8)-L25	139±3	173±4	86±2
DMDOD(1.8)-L30a	125±2	155±3	83±2
DMDOD(1.8)-L30b	145±3	181±2	90±2

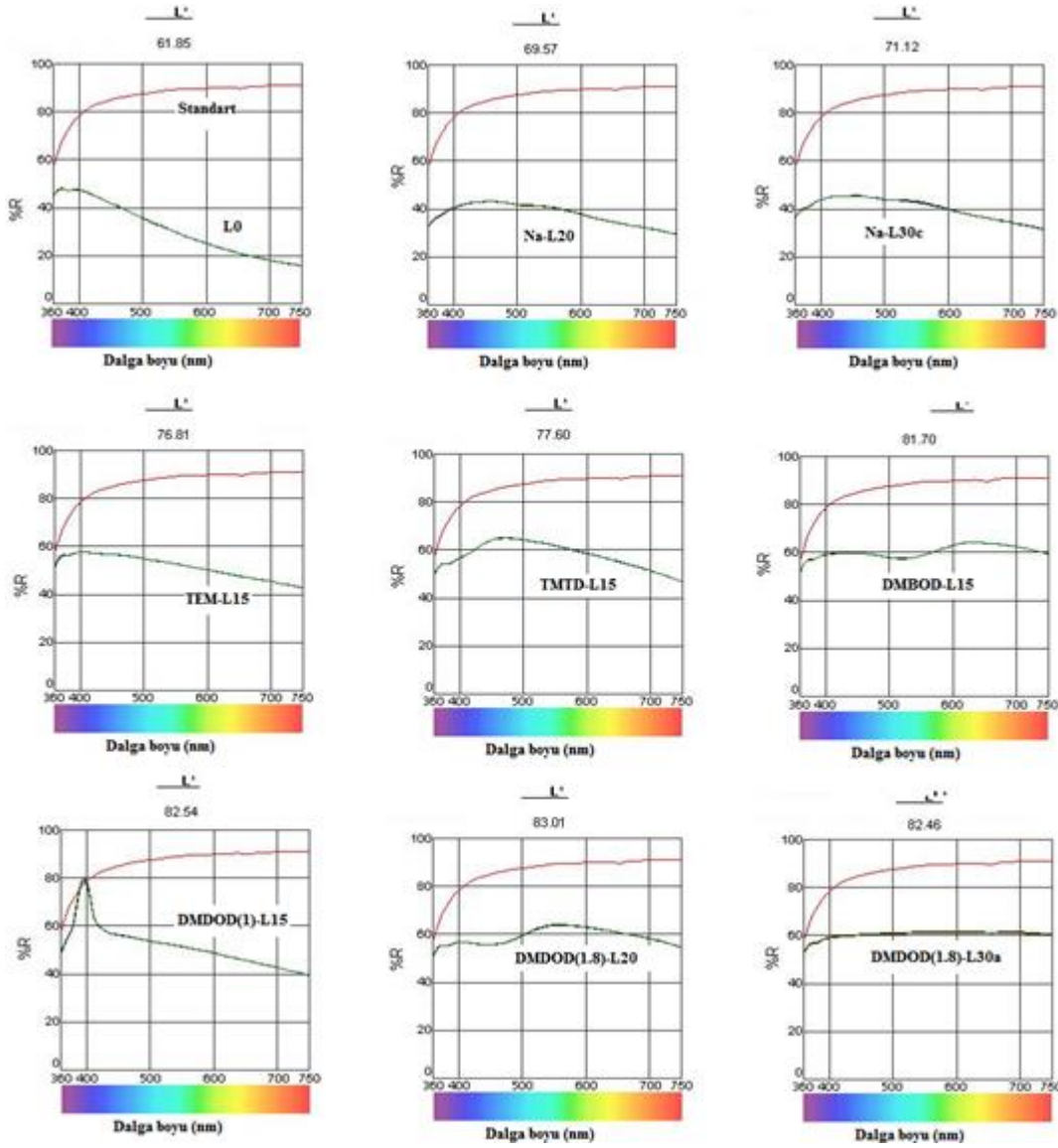
Bir dispersiyondaki parçacıklar nano boyutlara ne kadar yakın ise bu küçük parçacıklardan yayılan ışınların dalga boyu da kısa olacaktır. Yani, mavi renge yakın bir renk görünmesi beklenebilir. Bu duruma Tnydall etkisi denilmektedir [301]. Şekil 4.24'teki katkısız ve O-Mt katkılı kopolimerlerin resimleri incelendiğinde saf kopolimerin beyaz rengi göze çarparken O-Mt nanokompozitlerde beyaz renk haricinde mavi, pembe ve sarı renkte yansımalar görünmektedir. Bu durumu daha iyi irdeleyebilmek için kopolimer dispersiyonların farklı dalga boylarında yansıttığı renkler belirlenmiştir. Şekil 4.25'teki dalga boylarına göre değişen reflektivite yüzdeleri incelenir ise 450 nm dalga boyuna kadar saf kopolimer ve Na-Mt/nanokompozitlerdeki reflektivite oranlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. 450 nm'den sonra Na-Mt/nanokompozitlerin reflektivite yüzdeleri saf kopolimerinkinden yüksektir. O-Mt/nanokompozitlerde ise, tüm dalga boylarındaki reflektivite oranları saf kopolimer ve Na-Mt/nanokompozitlerden daha fazladır. DMBOD-L15'in reflektivitesi TMOD-L15'tenTMOD-L15'inki de TEM-L15'ten yüksektir. O-Mt'lerin nanokompozitteki etki oranında reflektivite değerleri de yüksektir. DMDOD(1)-L15 örneğinde düşük dalga boyunda bir pik mevcuttur. (Bu durum Şekil 4.24'teki mavi rengin görülmesini açıklamaktadır). O-Mt oranı arttıkça daha yüksek dalga boylarındaki reflektivite oranları da artmaktadır. O-Mt oranı düşük olduğunda Mt plakaları daha küçük boyutlarda dispersiyon olmaktadır. O-Mt miktarı arttıkça, kopolimer matrisi içinde dağılan O-Mt plakalarının tane boyutu da artabilmektedir. Bu sebeple, O-Mt oranı arttıkça daha yüksek dalga boylarındaki reflektivite oranlarının artması normal bir durumdur (Şekil 4.24'te sarı ve pembe renlerin görülmesinin sebebi). Sonuç olarak renk ölçüm testi, O-Mt taneciklerinin

nano boyutta ve homojen bir şekilde kopolimer içinde dağıldığını kanıtlayan başka bir göstergedir ve Şekil 4.24'te O-Mt/nanokompozit dispersiyonlarının mavi-sarı-pembe renkleri yansıtmasını anlaşılır kılmaktadır.

Ayrıca opaklığı veren L değerlerine bakıldığında, O-Mt/nanokompozitlerin Na-Mt/nanokompozitlere göre daha yüksek bir saydamlığa sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum da O-Mt'lerin matris içinde daha homojen dağıldığını göstermektedir. Saf kopolimerin saydamlığının düşük olmasının muhtemel sebebi katı madde oranının yüksek olmasıdır.

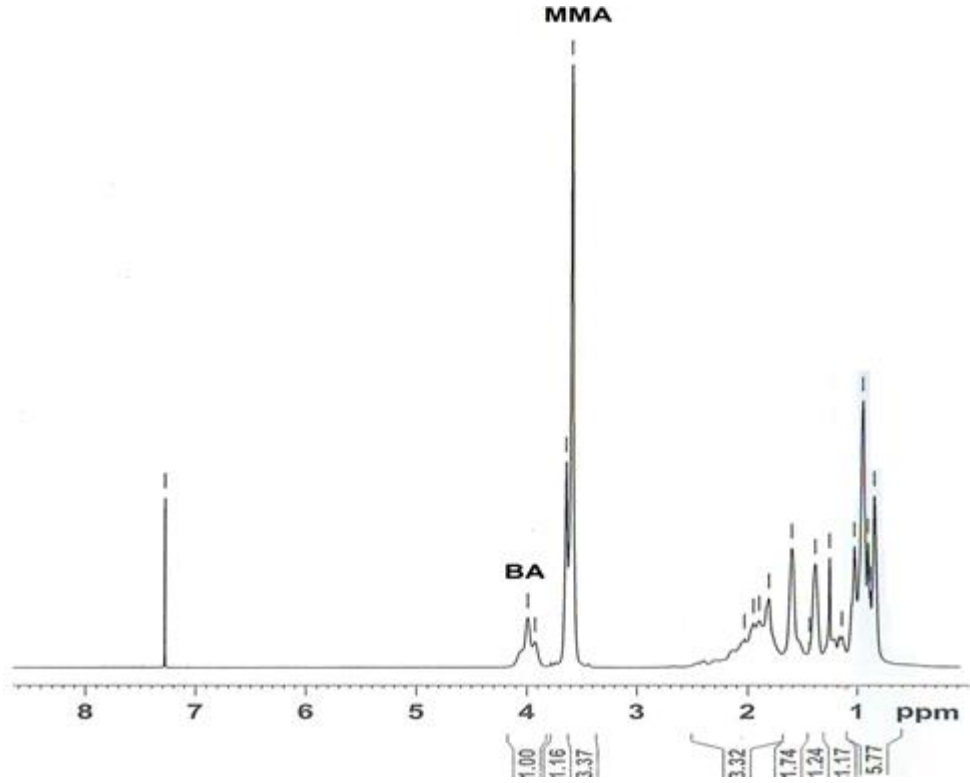


Şekil 4.24 : Saf kopolimerin (sol üst köşe) ve O-Mt/nanokompozitlerin (sağ üst köşe ve alt) kurutmaya başlamadan önceki görüntüleri.



Şekil 4.25 : Katkısız, Na-Mt ve O-Mt katkıli kopolimer dispersiyonların farklı dalga boylarındaki reflektivite oranları.

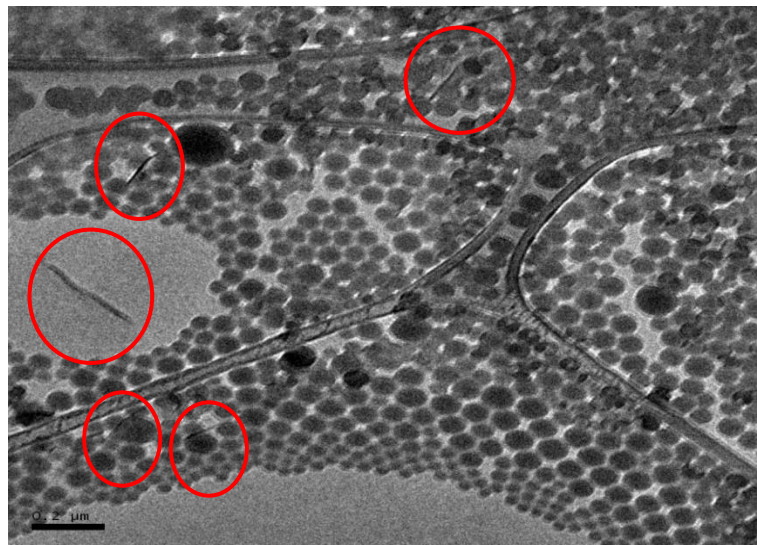
Karşılaştırma amaçlı % 2 DMDOD(1.8)-Mt katkıli $F_{MMA} = 0.72$ ve $F_{BA} = 0.28$ olan kopolimer nanokompozit sentezlenmiştir. 1H -NMR grafiği Şekil 4.26’da verilmiştir. Nanokompozitin Tg değeri $47.8^{\circ}C$ olarak bulunmuştur. $F_{MMA} = 0.72$ ve $F_{BA} = 0.28$ olan saf kopolimerin Tg değeri $44.1^{\circ}C$ olduğundan DMDOD(1.8)-Mt katkısı ile Tg’nin arttığı belirlenmiştir. % 2 Na-Mt katkıli nanokompozitin Tg değeri 48.1 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda Tg değerinin Na-Mt ve DMDOD(1.8)-Mt katkısı ile yaklaşık aynı oranda arttığı söylenebilir.



Şekil 4.26 : $F_{\text{MMA}} = 0.72$ ve $F_{\text{BA}} = 0.28$ olan % 2 DMDOD(1.8)-Mt içeren nanokompozitin ^1H -NMR grafiği.

DMDOD(1.8)-Mt katkılı kopolimerin tane boyutu ortalama 284 nm olarak bulunmuştur. Na-Mt katkılı kopolimerde olduğu gibi Tg değerinin değişmesi ile tane boyutu değişmemiştir.

Tg değeri 47.8 °C olan DMDOD(1.8)-Mt katkılı nanokompozitin TEM görüntüsünde delamine olmuş Mt plakaları açıkça görülmektedir (Şekil 4.27).

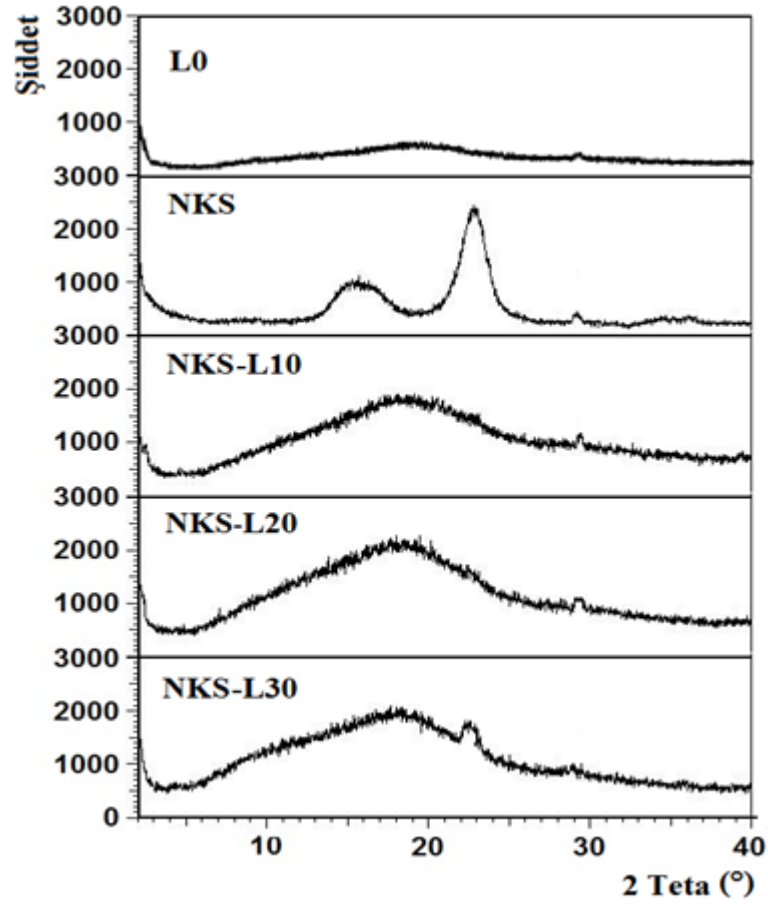


Şekil 4.27 : Tg = 47.1°C olan % 2 DMDOD(1.8)-Mt katkılı nanokompozitin TEM görüntüsü.

4.4 NKS katkılı Nanokompozit Çalışmaları

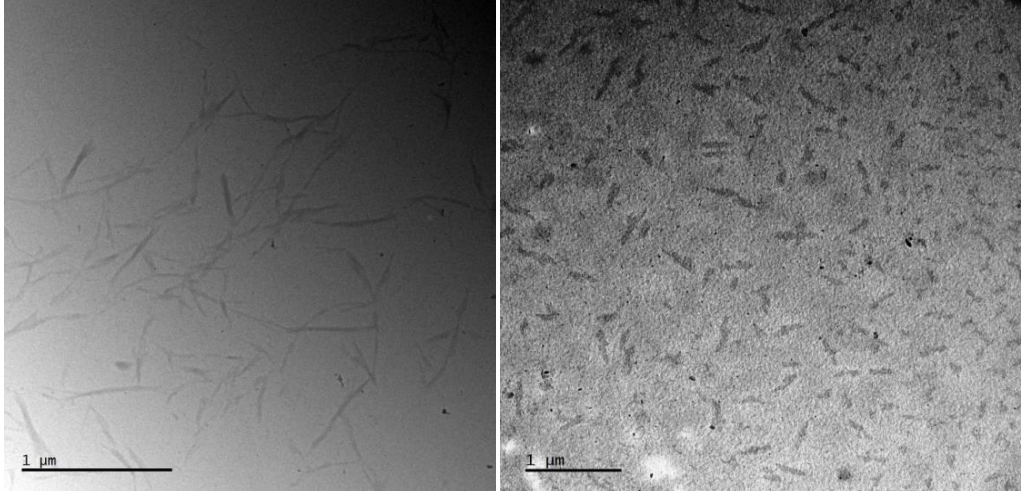
Son yıllarda Mt türevlerinin polimerlere sağladığı katkıyı selüloz türevli nano parçacıkların da sağladığı tespit edilmiştir. Yüksek mekanik mukavemete sahip selüloz, nano boyutlarda polimer matrisi içinde dispers edilince özellikle polimer filmlerin mekanik mukavemetinde önemli artış sağlamaktadır. Bu çalışmada asit hidrolizi ile elde edilen NKS, poli(BA-ko-MMA)'ya eklenerek Na-Mt ve O-Mt/nanokompozitler ile özellikleri karşılaştırılmıştır. Harmanlama yöntemi ile hazırlanan Na-Mt/nanokompozitlerin, yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan nanokompozitler ile aynı özelliklerde olduğu önceki bölümlerde tespit edilmiştir. NKS de Na-Mt gibi hidrofiliktir ve üstelik Na-Mt gibi tabakalı bir yapıya sahip değildir. Bu sebeple NKS/nanokompozitler de işlem kolaylığı sebebi ile harmanlama yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan nanokompozitlerin katı madde oranı % 35'tir. Harmanlama yönteminin tek olumsuzluğu katı madde oranı yüksek nanokompozitlerin elde edilememesidir. Ancak karşılaştırma amaç bir çalışma olması nedeniyle NKS denemelerinde kolay yöntem olan harmanlama yöntemi tercih edilmiştir.

NKS'nin ve NKS katkılı nanokompozitlerin XRD desenleri Şekil 4.28 gösterilmektedir. NKS'nin XRD deseninde 16° , ve 23° civarında görülen pikler tipik Selüloz-I yapısını göstermektedir. Selüloz kristalleri belirtilen açılarda sırasıyla, karakteristik 110 ve 200 düzlemlerini göstermektedir [302]. NKS/nanokompozitlerin XRD desenlerinde ise NKS katkısı % 1 ve % 2 oranında olduğunda karakteristik selüloz kristal pikleri görülmemektedir. NKS oranı az olduğu için pik ortaya çıkmamıştır ancak % 3 oranında NKS içeren NKS-L30'un XRD deseni 23° 'de selüloz kristal piki göstermektedir. NKS-L30 örneğinde görülen selüloz piki, kristalin yapının nanokompozit içinde bozulmadığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.28 : NKS ve NKS/nanokompozitlerin XRD desenleri .

Şekil 4.29’da seyreltilmiş NKS süspansiyonun ve NKS-L30’un TEM görüntüleri verilmiştir. Soldaki şekilde NKS’nin iğnemsî yapısı görülmektedir. Sağdaki nanokompozit görüntüsünde ise NKS’nin kopolimer matrisinde oldukça düzenli bir dağılım gösterdiği belli olmaktadır. Ancak iğnemsî şekil yerini, her bir NKS taneciğinin kıvrılmasıyla daha kısa ve kalın bir şekle bırakmıştır. Böyle bir değişim, hidrofilik NKS ile kopolimer arasında yeterli uyum oluşmadığından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. NKS tanecikleri yüzey alanını küçülterek yüzey gerilimini de azaltmıştır. Böylece, kopolimer ile minimum yüzey etkileşimi gerçekleştirmiştir. NKS-L30’un TEM görüntüsünde NKS taneciklerinin nano boyutta dispers olduğu açıkça belli olmaktadır. NKS-L10, NKS-L20 ve NKS-L30 kodlu nanokompozitlerin ortalama tane boyut değerleri sırasıyla 118.2 ± 0.8 , 117.4 ± 0.8 ve 118.4 ± 1.1 nm’dir. Saf kopolimer L0’ın ortalama tane boyutunun 117.6 ± 2.1 nm olduğu Çizelge 4.4’te verilmişti. Bu durumda NKS’nin, nanokompozitin ortalama tane boyutunu değiştirmedeği anlaşılmaktadır. Ayrıca tüm NKS/nanokompozitlerinin koagülüm değerleri % 0.2’nin altında bulunmuştur.



Şekil 4.29 : NKS (solda) ve NKS-L30'un (sağda) TEM görüntüleri.

NKS/nanokompozitlerin ısı özellikleri Çizelge 4.12'de özetlenmiştir. DSC analizine göre NKS-L10'un Tg değeri saf kopolimerden çok az düşüktür. Ancak değerler birbirine çok yakın olduğu için ölçüm hatası da göz önüne alındığında bir fark olmadığı düşünülebilir. NKS katkısı arttıkça Tg değerleri artmıştır ancak Na-Mt ve O-Mt katkılarında olduğu gibi artış çok fazla değildir. Ayrıca NKS katkısı ile en fazla 10.5°C'lik Tg'ye sahip örnek elde edilebilmiştir. Diğer yandan Na-Mt ve O-Mt katkıları ile 12°C civarı Tg değerlerine ulaşılmıştır.

TGA ile belirlenen bozunma sıcaklıkları incelendiğinde nanokompozitlerin % 10 ve % 50 kütle kaybı yaşandığı sıcaklık değerlerinin, saf kopolimerinkine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık değerleri NKS katkısı arttıkça daha yüksek değerlere ötelenmiştir. NKS'de Mt türevleri gibi ısı dayanımı arttırmıştır. Aynı nano katkı oranlarında NKS, O-Mt'ye göre ısı dayanımı arttırsa da Na-Mt'nin gerisinde kalmıştır. TGA'ya ve DSC analizlerine göre poli(BA-ko-MMA) kopolimer filminin ısı dayanımı arttırmada montmorillonitin NKS'ye göre daha iyi bir katkı sağladığı anlaşılmaktadır.

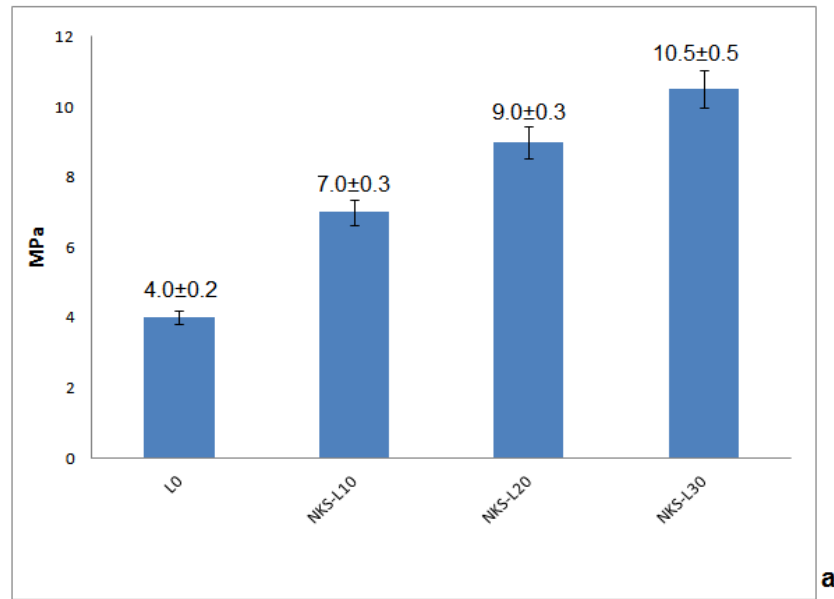
Çizelge 4.12 : NKS/nanokompozitlerin ısı özellikleri.

Örnek	Tg (°C)	Td (°C)	
		10 wt % ağırlık kaybı	50 wt % ağırlık kaybı
L0	9.2±0.2	369.7±1.1	398.6±1.3
NKS-L10	8.8±0.3	380.4±0.6	409.9±0.8
NKS-L20	9.8±0.4	380.3±1.1	412.8±1.4
NKS-L30	10.5±0.3	377.3±0.8	417.9±1.2

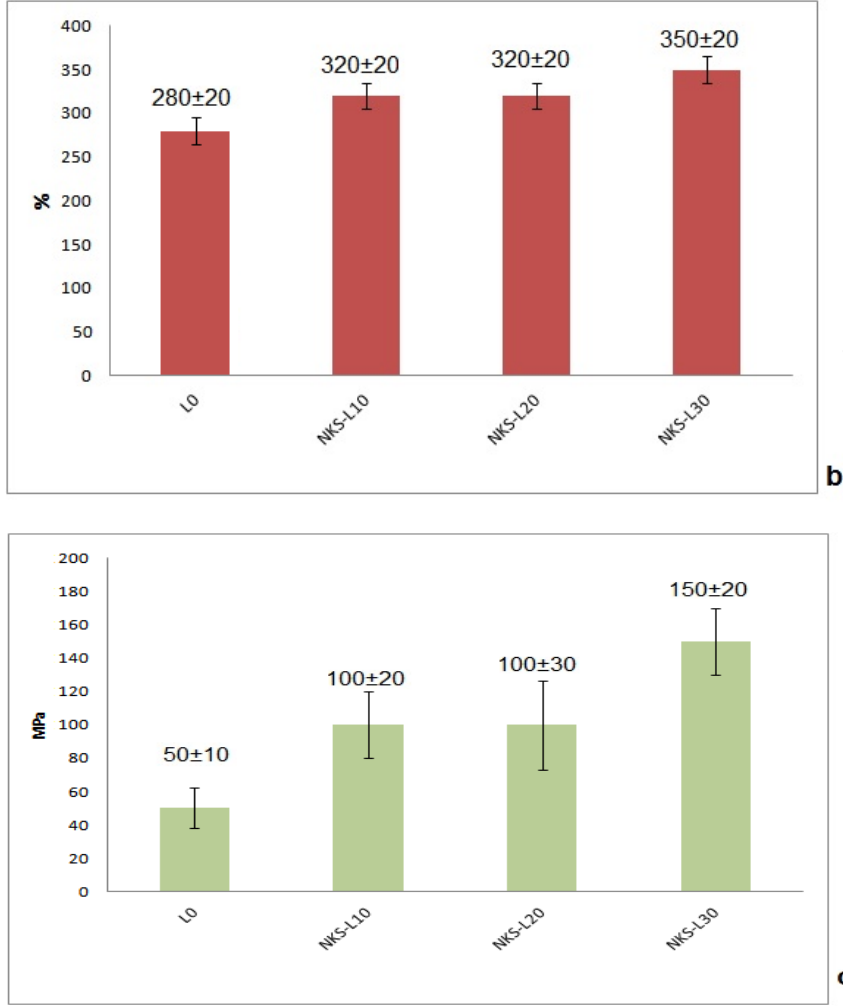
NKS'nin en büyük katkısı sağlaması düşünüldüğü alan mekanik mukavemettir. Na-Mt ve DMDOD(1.8)-Mt ile saf kopolimerin çekme gerilimi ortalama 4 MPa'dan 7.5 MPa'a kadar arttırılmıştı. Şekil 4.30'da görüldüğü gibi % 1'lik NKS katkısı ile kopolimerin ortalama çekme gerilimi 7 MPa, % 2'lik NKS katkısı ile 9 MPa, % 3'lük NKS katkısı ile 10.5 MPa olmuştur. Beklenildiği gibi NKS, nanokompozitin çekme gerilimini net bir şekilde montmorillonitten daha çok arttırmıştır. NKS'nin mekanik mukavemeti bu denli çok arttırmasının nedeni, nano boyutta yüzey alanı oldukça artmış selüloz elyafların kristal yapısıdır [303].

NKS ile kopolimer arasındaki uyum O-Mt'lerde olduğu gibi yüksek değildir. NKS, Na-Mt gibi hidrofilik olduğu için kopolimer-NKS arasındaki adezyon düşüktür. Bu duruma rağmen Na-Mt'nin tersine kopma uzamaları NKS/nanokompozitlerde artmıştır. Uzama yüzdeleri O-Mt/nanokompozitler ile yaklaşık aynı değerlerdedir. NKS oranı % 3 olduğunda en büyük uzama gerçekleşmiştir.

Elastisite modül değerleri, doğal olarak Na-MT/nanokompozitlere göre daha düşüktür. O-Mt'de olduğu gibi NKS katkısı ile de kopolimerin esnekliği artmıştır. Sonuç itibariyle NKS başta öngörüldüğü gibi mekanik mukavemeti en çok arttıran katkı olmuştur. TEM görüntülerinin yanında mekanik test sonuçları da, NKS'nin kopolimer matrisi içinde homojen bir şekilde dispers edilebildiğinin göstergesidir.

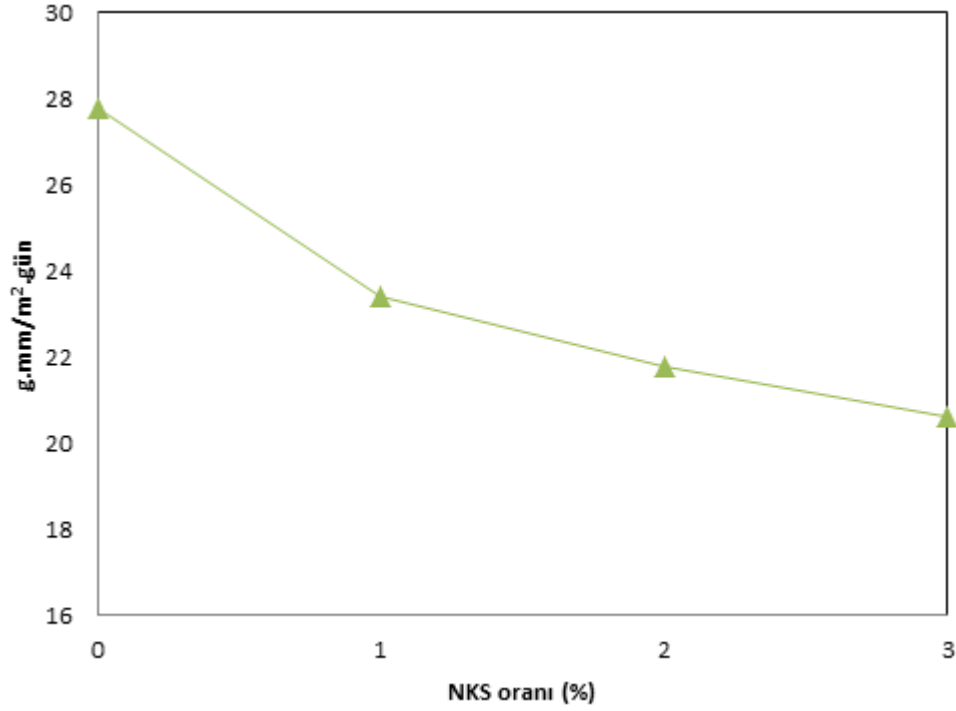


Şekil 4.30 : NKS/nanokompozitlerin çekme gerilimi (a), kopma uzaması (b), elastisite modülü (c).



Şekil 4.30 (devam) : NKS/nanokompozitlerin çekme gerilimi (a), kopma uzaması (b), elastisite modülü (c).

Şekil 4.31’de verilen su buharı geçirgenliği sonuçlarına göre NKS katkısı arttıkça bariyer özellik iyileşmektedir. Su buharı geçirgenliği $27.8 \text{ g.mm/m}^2.\text{gün}$ olan katkısız kopolimerin geçirgenlik değeri, % 1 NKS katıldığında 23.4, % 2 NKS katıldığında 21.8, % 3 NKS katıldığında $20.6 \text{ g.mm/m}^2.\text{gün}$ ’e düşmüştür. Aynı orandaki Na-Mt ve O-Mt katkılarında ise geçirgenlik daha düşük değerlere gelmiştir. Ribeiro ve arkadaşları ile Abdollahi ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Montmorillonit plakaları, NKS’ye göre daha dolambaçlı bir yol oluşmasına sebep olmaktadır [272, 307]. Ayrıca TEM resimlerine tekrar göz atıldığında, kopolimer matrisi içinde kıvrılmış NKS’lerin normalden daha az bir yüzey alana sahip olduğu görülmektedir. Böylece, su buharının difüze olacağı dolambaçlı yol daha da kısalmıştır.



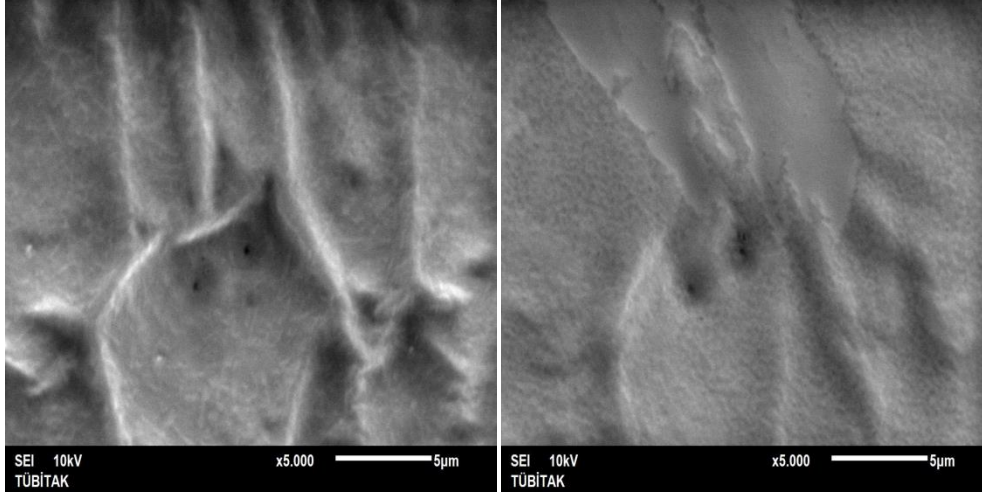
Şekil 4.31 : NKS/nanokompozitlerin su buharı geçirgenliği test sonuçları.

NKS/nanokompozitlerde de parlaklık testi uygulanmıştır. Ancak değerler Na-MT katkılı filmlerde olduğu gibi saf kopolimerden daha düşüktür (Çizelge 4.13). Yine de NKS katkılı filmlerin parlaklık değerleri Na-Mt katkılılara göre daha yüksek sayılabilir.

Çizelge 4.13 : NKS/nanokompozitlerin parlaklıkları.

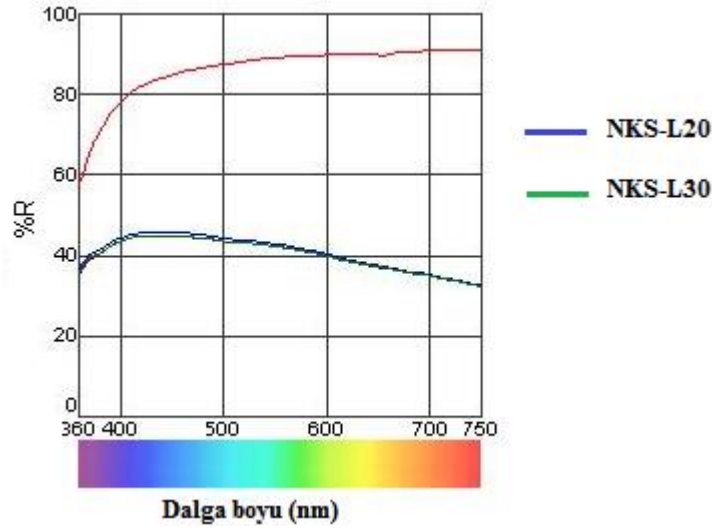
Örnek	Parlaklık Testi		
	20°	60°	85°
L0	110±3	140±6	75±2
NKS-L10	99±3	123±4	71±3
NKS-L20	85±4	116±3	68±2
NKS-L30	77±4	104±2	60±2

NKS/nanokompozitler filmlerinin parlak görünmeyişinin nedeni SEM resimleri ile açıklık kazanmaktadır (Şekil 4.32). Na-Mt/nanokompozitlerdeki gibi çatlaklar gözükme de NKS/nanokompozit filmlerinde dalgalanmalar ve tümsekler dikkat çekmektedir. Bu yüzey morfolojisinden dolayı parlaklık değerleri düşük çıkmıştır. Yüzey morfolojisinde O-Mt/nanokompozitlerdeki gibi pürüzsüzlüğünün oluşmamasının muhtemel nedeni NKS ile kopolimer arasındaki düşük adezyondur.



Şekil 4.32 : NKS-L20 (solda) ve NKS-L30'un (sağda) SEM görüntüleri.

Şekil 4.33'te görüldüğü gibi NKS/nanokompozitlerin de reflektivite oranları O-Mt/nanokompozitlere göre düşüktür. Bu sonuçlar, SEM görüntüleri ve parlaklık testi ile uyumludur.



Şekil 4.33 : NKS katkılı kopolimer dispersiyonların farklı dalga boylarındaki reflektivite yüzdeleri.

Sonuç olarak NKS katkısı ile kopolimerin ısı, bariyer özellikleri gelişmiştir fakat NKS ile Na-Mt ve O-Mt katkıları kadar iyileştirme sağlanamamıştır. Diğer yandan mekanik özellikleri NKS açık bir şekilde daha çok geliştirmiştir. Optimum değerler yakalanabilir düşüncesi ile Na-Mt ve NKS içeren nanokompozit hazırlanmıştır. Toplam monomere göre % 1.5 Na-Mt ve % 1.5 NKS oranında süspansiyon karışımı katkısız kopolimer ile harmanlama yöntemi kullanılarak karıştırılmıştır. Elde edilen dispersiyonun katı madde oranı % 35'tir ve toplam katkı oranı da % 3'tür. Na-NKS-L15 olarak kodlanan örneğin Tg değeri 11.1°C, sırasıyla % 10 ve % 50 kütle

kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar 419.9°C ve 385.1°C, ekme gerilimi ise 9.2 MPa olarak bulunmuştur. Bu değerler, Na-L30c ile NKS-L30’a ait değerlerin arasındadır. Sonuç olarak her bir nano katkı kendi ölçüsünde iyileştirme sağlayarak optimum değerlere ulaşılabileceği kanıtlanmıştır.

4.5 Boya Testlerinin Sonuçları

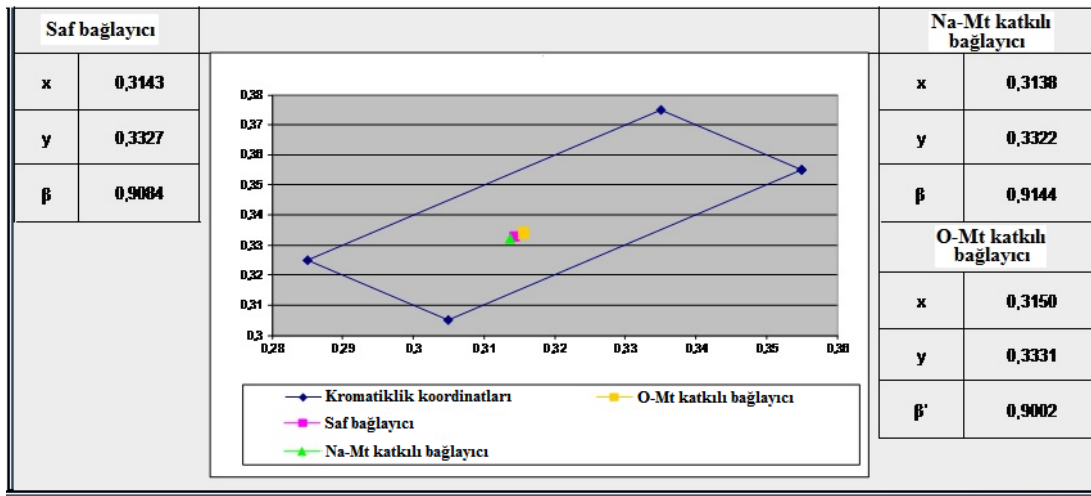
Sentezlenen bağlayıcılar ile su bazlı yol çizgi boyları hazırlanmıştır. Yolda gerçek denemeler yapılmadan önce hazırlanan boyların performansının istenilen seviyede olup olmadığını belirleyen laboratuvar testleri yapılmıştır. Bu çalışmada, yol çizgi boylarında en öncelikli 5 laboratuvar testi gerçekleştirilmiştir. Türkiye’nin sıcak iklim bölgeleri içermesi dolayısı ile ticari olarak kullanılan bağlayıcıların Tg değerleri en düşük 27 °C’dir. En çok kullanılan ticari rn Fastrack 53’n Tg değeri 45 °C civarındadır. Bu sebeple boya testleri, öncelikle Tg değeri 44.8°C olan katkısız bağlayıcı, Tg değeri 48.1°C olan % 2 Na-Mt katkılı bağlayıcı ve Tg değeri 47.7°C olan % 2 DMDOD(1.8)-Mt katkılı bağlayıcı kullanılarak hazırlanan boylar üzerinden gerçekleştirilmiştir. Boya test sonuçlarına geçmeden önce boya hazırlanması ile ilgili şu detayın verilmesi gerekmektedir. Normalde boya hazırlanırken dispersant malzeme kullanılmaktadır. Dispersant aynı zamanda viskoziteyi de arttırıcı özelliktedir. Na-Mt birçok su bazlı sistemde dispersant olarak kullanıldığı için Na-Mt katkılı bağlayıcının kullanıldığı durumda dispersant kullanılmadan boya hazırlanmış ve istenilen viskozite elde edilebilmiştir (88-92 KU).

Çizelge 4.14’te hazırlanan boyların örtme gücü, yüzey kuruma, dip kuruma, aşınma direnci değerleri istenilen limit değerleri ile beraber verilmiştir. şekil 4.34’te ise boyların kromatiklik koordinatları gösterilmektedir. Limit değerleri, Türkiye Cumhuriyeti Karayolları Genel Müdürlüğü’nün belirlediği değerlerdir. Test sonuçlarına bakıldığında elde edilen her 3 boyanın da limit değerlerinde olduğu görülmüştür. Sentezlenen bağlayıcılar, su bazlı yol çizgi boyası hazırlanmasında kullanılabilecek ve dolayısıyla ticari değeri olabilecek niteliktedir. Ancak montmorillonit katkıları herhangi bir gelişme sağlamamıştır. Na-Mt ve O-Mt katkıları polimer filmin özellikle mekanik mukavemetini iyileştirmiştir. Bu sebeple aşınma dayanımının artabileceği öngörülmüştür. Normalde boylarda aşınmaya karşı direnci kalsiyum karbonat sağlamaktadır ve kalsiyum karbonat en az % 30 oranında

kullanılarak boyanın iskeletini oluşturmaktadır. Na-Mt ve O-Mt oranları çok az olduğu için polimerde gösterdiği etki boyada görülememiştir.

Çizelge 4.14 : Boya testleri.

Boya Testleri	Saf Bağlayıcı	Na-Mt katkıli bağlayıcı	O-Mt katkıli bağlayıcı	Limit değerleri
Örtme gücü (%)	96	96	96	> 92
Yüzey kuruma (dak.)	11	12	11	9 - 15
Dip kuruma (dak.)	32	38	34	30 - 45
Aşınma direnci (lt)	225	225	225	> 100



Şekil 4.34 : Yol çizgi boyalarının kromatiklik özellikleri.

Karşılaştırma amaçlı Tg değeri 9-10° gibi olan nanokompozit bağlayıcılar kullanılarak su bazlı yol çizgi boyaları hazırlanıp Taber testi ile aşınma dirençleri araştırılmıştır (Çizelge 4.15). Testin yapılış kolaylığından dolayı kum ile aşındırma testi yerine ASTM-D4060-01'e göre CS17 teker ile 500 gr ağırlıkla 500 devirde Taber testi uygulanmıştır [305]. Taber test sonuçlarına da bakıldığında katkıların kayda değer bir değişiklik oluşturamadığı anlaşılmıştır.

Çizelge 4.15 : Taber test sonuçları.

Boyanın hazırlanmasında kullanılan bağlayıcı	Çalışma Şartları	Test Sonucu	
		Ağırlık Kaybı (mg)	Taber Wear Index
L0	500 gr-500 devir-CS17 teker	60	120
DMDOD(1.8)-L10	500 gr-500 devir-CS17 teker	64	128
DMDOD(1.8)-L15	500 gr-500 devir-CS17 teker	60	120
TMOD-L15	500 gr-500 devir-CS17 teker	58	116
Na-L20	500 gr-500 devir-CS17 teker	57	114

Son olarak O-Mt'lerin kopolimer filminin parlaklığını arttırdığı belirlenmiş olduğundan boyalarda da parlaklık testi uygulanmıştır (Çizelge 4.16). Katkısız bağlayıcı ile hazırlanan boyanın 60° ışık geliş açısına göre belirlenen parlaklığı 1.1 iken DMDOD(1.8)-L10 ve DMDOD(1.8)-L15 ile hazırlanan boyalarda bu değer sırası ile 3.2 ve 3.4'e yükselmiştir. TMOD-L15 bağlayıcısı da parlaklığı 1.8'e çıkarmıştır.

Çizelge 4.16 : NKS/nanokompozitlerin parlaklıkları.

Örnek	Parlaklık Testi		
	20°	60°	85°
L0	0.8	1.1	1.1
DMDOD(1.8)-L10	1.4	3.2	2.8
DMDOD(1.8)-L15	1.4	3.4	2.7
TMOD-L15	1.0	1.8	1.4
Na-L20	0.8	1.1	1.1

Bu tez kapsamında yapılan çalışma, özellikle su bazlı sistemlerde O-Mt kullanımı için pratik bir yöntem geliştirmiş ve bunun haricinde dünyada yeni yeni araştırılmaya başlanılmış nanoselüloz katkısının etkilerini incelemiştir. Poli(BA-ko-MMA) kopolimeri özelinde ise polimer filminde önemli gelişmeler kaydedilse de bu kopolimerlerin bağlayıcı olarak kullanıldığı boyaların parlaklık haricindeki özellikleri katkı ile önemli değişiklikler göstermemiştir. Diğer yandan, poli(BA-ko-MMA) kopolimerin kullanım oranının yüksek olduğu yapıştırıcı, vernik v.b. ürünlerde yapılacak çalışmalarda montmorillonit katkısının son ürün özelliklerinde de gelişme sağlayacağı öngörülmektedir.

Tez kapsamında sentezlenmiş ve çok farklı alanlarda kullanım alanına sahip bağlayıcının Ülkemizde ticari ölçekte sentezlenebileceği sonucu ortaya çıkmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında çeşitli kaplama malzemelerinde, yapıştırıcılarda, verniklerde ve özellikle su bazlı yol çizgi boyalarında bağlayıcı olarak kullanılan poli(BA-ko-MMA) kopolimerinin sentezi çalışılmıştır. AB kriterleri ve çevresel kaygılar sebebi ile su bazlı malzemelerin kullanımı zorunlu hale geldiği için Türkiye’de üretimi bulunmayan poli(BA-ko-MMA) bağlayıcısı ticari olarak da önem arz etmektedir. Poli(BA-ko-MMA) bağlayıcısının kullanım alanı olarak su bazlı yol çizgi boyaları hedeflenmiştir. Farklı kullanım alanları ve koşulları, farklı camsı geçiş sıcaklığına ve molekül ağırlığına sahip bağlayıcıları gerekli kılabilir. İstenilen camsı geçiş sıcaklığında ve molekül ağırlığında bağlayıcıların sentezlenebilmesi için gerekli koşullar belirlenmiştir. Ticari uygulamalarda bağlayıcıların katı madde oranının en az % 45 olması gerekmektedir. Katı madde oranının yüksek olması için kopolimerin sentezi yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma sonucunda sentezlenen % 49 katı madde içeriğine sahip, camsı geçiş sıcaklığı 44.8°C olan poli(BA-ko-MMA) kullanılarak yol çizgi boyası hazırlanmıştır. Laboratuvar testleri sonucunda hazırlanan yol çizgi boyasının performansının, TC Karayolları Genel Müdürlüğü’nün belirttiği standartlarda olduğu anlaşılmıştır.

Poli(BA-ko-MMA) kopolimerinin film özelliklerini geliştirmek için Türkiye’nin önemli kaynaklarından olan Na-Mt ve Na-Mt’nin modifikasyonu ile elde edilen O-Mt nano katkı olarak kullanılmıştır. Sonuç itibarıyla son 25 yılda birçok araştırmacının öncelikli çalışma alanı haline gelen nanokompozit sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar tüm su bazlı polimer sistemler için yol gösterici nitelik taşımaktadır.

- Nano katkı oranı % 1-3 arasında değişen nanokompozit sentezleri gerçekleştirilmiştir. Mekanik testlerin ortam sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi için Tg değeri 9°C civarında nanokompozitler sentezlenmiştir. Yarı kesikli bir sistem kullanılarak yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen nanokompozitlerin yanı sıra nano katkıların doğrudan kopolimer ile karıştırıldığı harmanlama yöntemiyle elde edilen

nanokompozitlerin de özellikleri incelenmiştir. Yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen nanokompozitlerin katı madde oranı % 47'dir. % 3 katkı oranında ortamın akışkanlığı azaldığı için katkıların homojen dağılımı güçleşmektedir. Bu sebeple % 3 nano katkı oranlarında katı madde içeriği % 35 olan nanokompozitler de sentezlenmiştir.

- Bu çalışmada, literatürde ilk defa yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile hidrofobik O-Mt'nin katkı olarak kullanıldığı eksfoliye nanokompozitler elde edilmiştir. Katı madde oranının % 47 olduğu düşünüldüğünde bu durum daha iddialı bir hale gelmektedir. Su bazlı polimer matrisinde O-Mt'nin eksfoliye olabilmesi, O-Mt'nin Na-Mt modifikasyonunun hemen akabinde süspansiyon halinde polimerizasyon işleminde kullanılması ile sağlanmıştır. Normalde literatürdeki çalışmalar O-Mt'yi kurutulduktan sonra kullandığı için çeşitli zorluklarla karşılaşmıştır. Bu çalışmada kullanılan yöntemle, O-Mt'yi kurutma zorlukları ve dolayısıyla üretim maliyeti azaltılmıştır.
- O-Mt'nin elde edilmesinde kullanılan organik tuzların farklılığının nanokompozit özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Bu kapsamda;
 - ✓ TEM-Mt kodlu 4 adet metil zinciri içeren,
 - ✓ TMTD-Mt kodlu 3 metil 1 tetradecil zinciri içeren,
 - ✓ TMOD-Mt kodlu 3 metil 1 oktadecil zinciri içeren,
 - ✓ DMBOD-Mt kodlu 2 metil, 1 benzen ve bir oktadecil zinciri içeren ve
 - ✓ DMDOD(1)-Mt kodlu 2 metil, 2 oktadecil zinciri içeren O-Mt'ler

kullanılmıştır. Bu O-Mt'ler, Na-Mt'nin katyon değiştirme kapasitesine eşdeğer oranda organik tuzun kullanılması ile elde edilmiştir. Organik tuz miktarının etkisini görmek amacıyla, organik tuz miktarının Na-Mt katyon değiştirme kapasitesinin 1.8 katı olduğu DMDOD(1.8)-Mt kodlu örnek de hazırlanmıştır. Elde edilen O-Mt'lerin, aromatik yapıda olan tolüen ve polimer/nanokompozit sentezinde kullanılacak BA-MMA monomer karışımında (eşit kütleli) ne kadar şiştiği tespit edilmiştir. BA ve MMA alifatik yapılardır. Şişme testinin sonucunda KAT'ın dört yapısal etkisinin şişmeyi arttırdığı tespit edilmiştir.

(1) Daha uzun alkil zinciri,

(2) Bir alkil zinciri yerine iki alkil zinciri,

(3) Alifatik ortamlar için alifatik KAT yapıları,

(4) Mt yapısında KDK eşdeğerinde KAT yerine aşırı doz KAT kullanılması

şişmeyi arttırmaktadır. MMA-BA monomer karışımındaki şişme sıralaması düşükten yükseğe doğru aşağıdaki şekildedir.

TEM-Mt<TMTD-Mt<TMD-Mt<DMBOD-Mt<DMDOD(1)-Mt<DMDOD(1.8)-Mt

Sentezlenen O-Mt/nanokompozitlerin ısı dayanımı, mekanik mukavemet, bariyer özellik ve parlaklık performansları içerdiği O-Mt'ye göre düşükten yükseğe sıralanmasının da, şişme sıralamasındaki gibi olduğu bulunmuştur. Bu durum açık bir şekilde şişme testinin nanokompozit performansı için doğru bir öngörü oluşturduğunun kanıtıdır.

- Na-Mt ve O-Mt nanokompozitlerin FTIR ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. XRD analizi ile eksfoliyasyon yapılarının elde edildiği belirlenmiştir. Katı madde ve kil oranının yüksek olduğu durumlarda XRD'de görülen pikler interkale yapının ve/veya aglomerlerin göstergesidir. XRD sonuçları ile uyumlu olarak TEM mikrograflarında eksfoliyasyon yapıları ile interkale yapılar ve aglomerler tespit edilmiştir.
- Na-Mt/nanokompozitlerin tane boyutu saf kopolimerinkine yakinken O-Mt/nanokompozitlerin tane boyutu daha büyüktür ve artan O-Mt oranı ile tane boyutu da artmıştır. O-Mt'lerin ortamdaki yüzey aktif maddeleri plakalar arasında hapsedilmiş olmasının böyle bir sonucu doğurduğu düşünülmektedir.
- Her iki tür nanokompozitin molekül ağırlıkları saf kopolimerinkine yakındır. ¹H-NMR grafiklerinde son ürünlerdeki MMA:BA oranının değişmemesi ile molekül ağırlıklarının aynı kalması birbiriyle uyumlu sonuçlardır. Jel fraksiyonları iki tür nanokompozit için de çok düşüktür. Koagülasyon oranları ise genelde % 1'in altındadır. Ancak katı madde ve kil oranının yüksek olduğu örneklerde koagülasyon artmıştır. Hidrofobik O-Mt'den dolayı O-Mt/nanokompozitlerin koagülasyonu Na-Mt/nanokompozitlere göre biraz yüksektir.
- DSC ve TGA ile incelenen ısı özelliklerine göre Na-Mt ve O-Mt katkıları ısı dayanımını arttırmıştır. TGA'ya göre Na-Mt, kopolimerin ısı bozunma sıcaklıklarını O-Mt'ye göre daha fazla arttırmıştır.

- Mekanik özelliklerde çekme mukavemeti, kopma uzaması ve elastisite modülü incelenmiştir. Mt katkıları çekme mukavemetini % 75 oranında arttırmıştır. Çekme mukavemetine katkı açısından Na-Mt ile O-Mt arasındaki açık bir fark tespit edilmemiştir. Ancak O-Mt kopma uzamasını arttırırken Na-Mt azaltmıştır. Bu durum O-Mt ile kopolimer arasındaki uyumun göstergesi sayılmaktadır. Elastisite modülü, çekme mukavemetinin kopma uzamasına oranı ile orantılı olduğu için Na-Mt/nanokompozitlerin elastisite modülü daha yüksektir.
- Su buharı ve oksijen geçirgenliği Mt katkıları ile gelişmiştir. O-Mt katkılı nanokompozitlerin su buharı ve oksijen geçirgenlikleri daha düşüktür. Bu durumun muhtemel sebebi O-Mt'nin kopolimer içerisinde daha homojen dağılmasından dolayı “dolambaçlı yol” un daha uzun olmasıdır.
- Nanokompozitlerde parlaklık testleri de gerçekleştirilmiş ve Na-Mt katkısı ile parlaklık azalırken, O-Mt katkısı ile artmıştır. O-Mt ile kopolimer arasındaki uyumdan dolayı yüzey pürüzsüzlüğü artmıştır. Hidrofilik Na-Mt ile kopolimer arasındaki uyum yetersiz olduğu için Na-Mt/nanokompozit filmlerin yüzey morfolojisi daha dalgalıdır. SEM görüntüleri ile de bu durum ispatlanmıştır. Ayrıca farklı dalga boylarındaki reflektivite oranlarını veren renk ölçüm testi de O-Mt'nin kopolimer içinde daha homojen dağıldığını göstermektedir. Bu durum da O-Mt ile kopolimer arasındaki uyumun bir başka göstergesidir.
- Isıl, mekanik ve bariyer özellikler, eksfoliye yapının elde edilemediği örneklerde diğerlerine kıyasla daha düşüktür Performansın daha yüksek olduğu örneklerde eksfoliye derecesinin daha yüksek olduğu yorumu yapılabilir.
- % 3 kil (Na-Mt ve O-Mt) katkı oranlarında katı madde oranı da yüksek olduğu için eksfoliye yapı elde edilememiştir. Ancak katı madde içeriği azaltılınca (% 35) eksfoliye yapı kendini göstermiştir ve performans testlerinde en yüksek sonuçlar genelde bu örneklerde elde edilmiştir. Eksfoliye yapı sağlanabildiği sürece Mt oranı artıkça nanokompozitlerin özellikleri gelişmiştir.

- Harmanlama yöntemi ile hazırlanan Na-Mt/nanokompozitler, yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan örnekler ile aynı özellikleri göstermiştir. Ancak O-Mt/nanokompoziti harmanlama yöntemi ile hazırlandığında su ile O-Mt arasındaki uyumsuzluk montmorillonit plakalarının delamine olmasını engellemiş ve eksfoliye yapı elde edilememiştir.
- Montmorillonit ile kıyaslamak için mikrokristalin selülozun asit hidrolizi ile elde edilmiş nanokristalin selülozun katkı olarak kullanıldığı nanokompozitler de hazırlanmıştır. NKS/nanokompozitlerin hazırlanmasında harmanlama yöntemi kullanılmıştır. NKS katkısı saf kopolimerin ısı ve bariyer özelliklerini geliştirmiştir. Ancak NKS katkılı nanokompozitlerin ısı mukavemetleri ve bariyer özellikleri Na-Mt veya O-Mt nanokompozitlerden daha düşüktür. Diğer taraftan % 3'lük NKS katkısı ile çekme mukavemeti % 162.5 artmıştır. Bu sonuç Na-Mt ve O-Mt katkısı ile sağlanan çekme mukavemetinden açık bir şekilde daha yüksektir. Sonuç olarak en yüksek mekanik mukavemeti NKS sağlamıştır.
- NKS ve Na-Mt'nin eşit oranda beraber katkı olarak kullanıldığı nanokompozitin mekanik mukavemeti Na-Mt/nanokompozitlerden yüksek, ısı ve bariyer özellikleri de NKS/nanokompozitlerden yüksek bulunmuştur. NKS ve Na-Mt'nin beraber katıldığı durumda optimum değerlerin elde edildiği söylenebilir.
- Çalışmanın son bölümünde sentezlenen kopolimer örneklerinin bağlayıcı olarak kullanıldığı yol çizgi boyaları hazırlanmıştır. Ticari olarak kullanılan bağlayıcının Tg değeri 45°C civarında olduğu için aynı Tg değerinde nanokompozit sentezlenmiştir. Ayrıca Tg değeri 48 °C civarında % 2 Na-Mt ve O-Mt katkısı ile nanokompozitler de sentezlenmiş ve bu nanokompozitlerin bağlayıcı olarak kullanıldığı boyalar hazırlanmıştır. Boya testleri öncelikle bu üç nanokompozit ile hazırlanan boyalar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Boya testlerinin sonucunda katkıların boya özelliklerinde olumlu veya olumsuz bir değişiklik oluşturmadığı gözlenmiştir. Sadece Na-Mt'nin kullanıldığı boyada dispersant kullanılmasına gerek kalmamıştır.

- Mt katkıları kopolimer filmlerinin özellikle mekanik mukavemetini arttırdığından dolayı, karşılaştırma amaçlı Tg değeri 9°C civarında saf kopolimer ve nanokompozitlerin bağlayıcı olarak kullanıldığı boyaların sadece aşınmaları incelenmiştir. Kil katkı oranları düşük olduğu için aşınma değerlerinde bir gelişme görülmemiştir. Ancak O-Mt nanokompozitlerinin bağlayıcı olduğu boyalarda parlaklık değerleri biraz artmıştır.
- Bu çalışmanın devamı niteliğinde Na-Mt ve O-Mt katkılı kopolimerlerin yüksek oranda bağlayıcı olarak kullanıldığı alanlarda (vernük, yapıştırıcı v.b.) çalışmalar yapılabilir.
- Ayrıca nano selülozun yüzey özellikleri değiştirilebilir. Yüzeyi hidrofobikleştirilmiş selüloz kopolimerin özelliklerini daha da geliştirebilir. Nano selüloz katkılı kopolimerlerde bağlayıcı olarak kullanılan çeşitli alanlarda denenebilir.
- Sonuç olarak bu çalışma kapsamında sentezlenmiş ve çok farklı alanlarda kullanım alanına sahip bağlayıcının Ülkemizde ticari ölçekte sentezlenebilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] **Wicks, Z. W., Jones, F. N., Pappas, S. P., Wicks, D. A.** (2007). *Organic coatings, science and technology* (3rd ed., s. 1-6). New York : John Wiley & Sons Inc.
- [2] **Zorll, U.** (2000). *European Coatings Handbook*. Hannover, Germany.
- [3] **Muller, B. ve Poth, U.** (2006). *Coatings formulation*. Hannover : Vincentz Network Gmbh & Co. KG.
- [4] **Berendsen, A. M., ve Berendsen, A. M.** (1989). *Marine painting manual*. London : Graham & Trotman,.
- [5] **Zeno, W. W., Frank N. J., Pappas, S. P., Douglas Wicks, A.** (2007). *Organic coatings: Science and technology* (3rd ed). New York : Wiley Interscience.
- [6] **Yamak, H. B.** (2013). Emulsion polymerization: Effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers, polymer science. In F. Yilmaz (Ed.), *Polymer science*. InTech, doi: 10.5772/51498
- [7] **Url-1** <<http://www.mpi.net/mpitraining/level1/Coatings/Binders.asp>>, erişim tarihi 01/01/2015.
- [8] **Url-2** <<http://www.slideshare.net/ahmetdoganergin/polimerik-film-oluum-mekanizmalar>>, erişim tarihi, 23.12.2014.
- [9] **Liu, Y., Haley, J. C., Deng, K., Lau, W., Winnik, M. A.** (2007). Effect of polymer composition on polymer diffusion in poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) latex films. *Macromolecules*, 40, 6422-6431.
- [10] **Soleimani, M., Khan, S., Mendenhall, D., Lau, W., Winnik, M. A.** (2012). Effect of molecular weight distribution on polymer diffusion during film formation of two-component high-/low-molecular weight latex particles. *Polymer*, 53, 2652-2663.
- [11] **Jovanovic, R., Ouzineb, K., McKenna, T. F., Dube, M. A.** (2004). High solids content butyl acrylate/methyl methacrylate mini- and classical emulsions: Adhesive properties of dry films. *Macromolecular Sympos.*, 206, 43-56.
- [12] **Tomba, J. P., Ye, X., Li, F., Winnik, Lau, M. A., W.** (2008). Polymer blend latex films: miscibility and polymer diffusion studied by energy transfer. *Polymer*, 49, 2055-2064.
- [13] **Sirapanichart, S., Monvisade, P., Siriphannon, P., Nukeaw, J.** (2011). Poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate)/organophosphate-modified montmorillonite composites. *Iranian Polym. J.*, 20, 803-811.
- [14] **Billmeyer, F. W.** (1990) *Text book of polymer science*, Wiley, New York.

- [15] **Savasçı, Ö. T., Uyanık, N., Akovalı, G.** (1998). *Ana Hatları ile Plastikler ve Plastik teknolojisi* (2. Bs.). Ankara : Çantay Kitabevi.
- [16] **İnan, T. Y.** (1999) *UV ışınları ile sertleşebilen polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu* (doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [17] **Saçak, M.** (1998). *Polimer kimyasına giriş*. Ankara : A.Ü.F.F. Döner Sermaye işletmesi yayınları.
- [18] **Stevens, M. P.** (1998) *Polymer chemistry: An introduction* (3rd ed.). Oxford University Press.
- [19] **Nicholson, J. W.** (2006). *The chemistry of polymers*. UK : Henry Ling Ltd.
- [20] **Asua, J. M.** (2002). Miniemulsion polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, 27, 1283-1346.
- [21] **Houillot, L., Nicola, J., Save, M., Charleux, B.** (2005). Miniemulsion polymerization of styrene using a ph-responsive cationic diblock macromonomer and its nonreactive diblock copolymer counterpart as stabilizers. *Langmuir*, 21, 6726-6733.
- [22] **Yang, W., Ko T. H., Wang, S. C., Shih P., Chang M. J., Jiang G. J.** (2008). Preparation of polystyrene/clay nanocomposite by suspension and emulsion polymerization, *Polym. Com.*, 29, 1-6.
- [23] **Aizpurua, I., Amalvy, J. I., Cal, J. C., Barandiaran, M. J.** (2001). High solids content miniemulsion polymerization of vinyl acetate in a continuous stirred tank reactor. *Polymer*, 42, 1417–1427.
- [24] **Aizpurua, I., Barandiaran, M. J.** (1999). Comparison between conventional emulsion and miniemulsion polymerization of vinyl acetate in a continuous stirred tank reactor. *Polymer*, 40, 4105–4115.
- [25] **Lamprou, A.** (2006). *Study of the emulsion and the miniemulsion polymerization of styrene in the presence of a chain transfer agent*. Swiss Federal Institute of Technology Zurich Internal Report, Zürih.
- [26] **Crespy, D. ve Landfester, K.** (2010). Miniemulsion polymerization as a versatile tool for the synthesis of functionalized polymers. *Beilstein J. Org. Chem.*, 6, 1132–1148.
- [27] **Schork, F. J., Luo, Y., Smulders, W., Russum, J. P., Butte, A., Fontenot K.** (2005). Miniemulsion polymerization. *Adv. Polym. Sci.*, 175, 129–255.
- [28] **Mazumdar, S. K.** (2002). *Composites manufacturing: Materials, product and process engineering*. CRC Press.
- [29] **Hongmei, G. Z., Baoquan, L., Menka, S., Peng, J., H.** (2012). Nanocomposites 2012. *Journal of Nanotechnology* (Cilt 2012), Article ID 267135, 2 pages.
- [30] **Paul, D. R., Robeson, L. M.** (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49, 3187–3204

- [31] **Camargo, P. H. C., Satyanarayana, K. G., Wypych F.** (2009). Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Mat. Res.*, 12, 1-39
- [32] **Pomogailo, A. D.** (2000). Hybrid polymer-inorganic nanocomposites. *Russ. Chem. Rev.*, 69, 53-80
- [33] **Haldorai, Y., Shim, J. J., Lim, K. T.** (2012). Synthesis of polymer–inorganic filler nanocomposites in supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids*, 71, 45-63.
- [34] **Jeon, I. ve Baek J. B.,** (2010). Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles, *Materials*, 3, 3654-3674.
- [35] **Li S., Lin, M. M., Toprak, M. S., Kim, D. K., Muhammed M.** (2010). Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications. *Nano Rev.*, 1, 1-22.
- [36] **Sayo, K., Deki, S., Hayashi, S.** (1999). Supported gold catalysts prepared by using nano-sized gold particles dispersed in nylon-11 oligomer. *J. Mater. Chem.*, 9, 937-942.
- [37] **Javangula, S., Ghorashi, B., Draucker, C.** (1999). Mixing of glass fibers with nylon 6,6. *J. Mater. Sci.*, 34, 5143-5151.
- [38] **Mucha, M., Marszalek, J., Fidrych, A.** (2000). Crystallization of isotactic polypropylene containing carbon black as a filler. *Polymer*, 41, 4137-4142.
- [39] **Watari, T., Yamane, T., Moriyama, S., Torikayi, T., Imaoka, Y. Suehiro, K.** (1997). Fabrication of (expandable mica)/nylon 6 composites. *M. Mater. Res. Bull.*, 32, 719-724.
- [40] **Ruiz, E. ve Aranda, P.** (1990). Polymer-salt intercalation complexes in layer silicates. *Adv. Mater.*, 2, 545-547 (1990).
- [41] **Messersmith, P. Giannelis, E.** (1995). Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites. *J. Polym. Sci.*, 33, 1047-1057.
- [42] **Hawley, G. ve Jaworski, B.** (1998). Improved impact resistance of nylon 66 with wollastonite microfibril reinforcement. *Ann. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng.* 56th. Atlanta : 29 Nisan.
- [43] **Biswas, M. ve Sinharay, S.** (1999). Preparation and evaluation of composites from montmorillonite and some heterocyclic. *Polymers Mat. Res. Bull.*, 34, 1187-1194.
- [44] **Choudalakis, G. A., Kalo, H., Breu, J., Gotsi, A. D.** (2014). CO₂ gas barrier properties in polymer nanocomposite coatings containing Li-hectorite clays. *J. Appl. Polym. Sci.*, 131, 1-12, 2014.
- [45] **Sandi, G., Kizilel, R., Carrado, K. A., Saavedra, R. F., Castagnola, N.** (2005). Effect of the silica precursor on the conductivity of hectorite-derived polymer nanocomposites. *Electrochimica Acta*, 50, 3891-3896.

- [46] **Tong, Z. ve Deng Y.** (2013). The formation of asymmetric polystyrene/saponite composite nanoparticles via miniemulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 127, 3916-3922.
- [47] **Zhen, W., Li J., Xu Y.** (2014). *In situ* intercalation green polymerization, characterization, and kinetics of poly(lactic acid)/zinc oxide pillared saponite nanocomposites. *Polym. Composite.*, 35, 1023-1030.
- [48] **Camino, G., Costa, L., Luda, D. M. P.** (1991). Overview of fire retardant mechanisms. *Polym. Degrad. Stabil.*, 33, 131–154.
- [49] **Skinner, G. A.** (1998) Flame retardancy: the approaches available. In: Pritchard G. (Ed.), *Plastics additives, an A-Z reference* (s. 260-267). London : Chapman and Hall.
- [50] **Levchik, S. V. ve Weil, E. D.** (2000). Combustion and fire retardancy of aliphatic nylons. *Polym. Int.*, 49, 1033–1073.
- [51] **Zanetti, M., Camino, G., Canavese, D., Morgan, A. B., Lamelas, F. J., Wilkie, C. A.** (2002). Fire retardant halogen–antimony–clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposites. *Chem. Mater.*, 14, 189–193.
- [52] **Hu, Y. ve Song, L.** (2007). Nanocomposites with halogen and nonintumescent phosphorus flame retardant additives. In: Morgan A. B., Wilkie C. A. (Ed.), *Flame retardant polymer nanocomposites* (s. 191-233). Hoboken : John Wiley & Sons Inc.
- [53] **Lee, J. H., Nam, J. H., Lee, D. H, Kim, M. D., Kong, J. H, Lee Y. K.** (2003). Flame retardancy of polypropylene/montmorillonite nanocomposites with halogenated flame retardants. *Polym-Korea*, 27, 569–575.
- [54] **Hu, Y., Wang, S., Ling, Z., Zhuang, Y., Chen, Z., Fan, W.** (2003). Preparation and combustion properties of flame retardant nylon 6/montmorillonite nanocomposite. *Macromol. Mater. Eng.*, 288, 272–276.
- [55] **Akıncı, Ö.** (1968). *Seramik Killeri ve Jeolojisi*. Ankara : Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü.
- [56] **Amman, L.** (2003). *Cation Exchange and Adsorption on Clays and Clay Minerals* (doktora tezi). Christian-Albrechts-Universität Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kiel.
- [57] **Küçükçelebi, H., Taser, M., Armağan, N.** (2000). Ilgıt-Harami kömür yatağı kilinin kristal yapısı, *S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 17, 59-66.
- [58] **Liu, W. P.** (2005). *Epoxy clay nanocomposites for structural applications* (doktora tezi). Concordia University, Canada.
- [59] **Jacob, A.** (2008). *Rubber-layered clay nanocomposites* (doktora tezi). Department of Polymer Science and Rubber Technology Cochin University of Science and Technology, India.
- [60] **Zulfikar, S.** (2008). *Organoceramic nanocomposites derived from polyamides and clay* (doktora tezi). Department of Chemistry Quaid-i Azam University, Pakistan.

- [61] **Yaylalı, G., Değirmenci, S., Sirin, B., Akarlar, N.** (2001). Türkiye’de döküm bentonitlerinin 2000’lerde iyileştirilmesi, *T.M.M.O.B. Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji*, 126, 13-19.
- [62] **Weaver, C. E. ve Pollard, L. D.** (1973). *The chemistry of clay minerals*. New York : Elsevier.
- [63] **Pluart, L. L., Duchet, J., Sautereau, H., Halley, P., Gerard, J. F.** (2004). Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors. *Appl. Clay Sci.*, 25, 207-219.
- [64] **Brindley, G. W., Wiewiora K., Wiewiora A.** (1968). Intracrystalline swelling of montmorillonite in some water-organic mixtures (Clay-Organic Studies. XVII), *The American Mineralogist*, 54, 1635-1644.
- [65] **Malla, P. B., ve Komarneni, S.** (1990). Synthesis of highly microporous and hydrophilic alumina-pillared montmorillonite: Water-sorption properties. *Clay. Clay Miner.*, 38, 363-372.
- [66] **Segad, M., Hanski, S., Olsson, U., Ruokolainen, J., Akesson, T., Jönsson B.** (2012). Microstructural and swelling properties of ca and na montmorillonite: (In Situ) observations with Cryo-TEM and SAXS. *J. Phys. Chem.*, 116, 7596-7601.
- [67] **Martin, A., Bustamante, P., Chun, A. H.** (1993). *Colloids physical pharmacy*. Philadelphia : Lea & Febiger.
- [68] **Nash, R. A.** (1998). Pharmaseutical suspensions. In Ueberman, H. A., Rieger, M. M., Banker, G. S (Ed.). New York : Marcell Dekker Inc.
- [69] **Lagaly, G. ve Ziesmer, S.** (2003). Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 100-102, 105-128.
- [70] **Li, S. P., Hou, W. G., Xiao, J. C., Hu, J. F, Li, D. Q.** (2003). Influence of measuring conditions on the thixotropy of hydrotalcite-like/montmorillonite suspension. *Colloids Srf. A.*, 224, 149-156.
- [71] **Li, S. P., Hou, W. G., Sun, D. J., Guo, P. Z., Jia, C. X.** (2003). The thixotropic properties of hydrotalcite-like/montmorillonite suspensions. *Langmuir*, 19, 3172-3177.
- [72] **Akbulut, A.** (1996). *Bentonit*. Ankara : Bilimsel Dökümantasyon ve Tanıtma Dairesi Nesriyat Servis Sefliği.
- [73] **Van, O. H.** (1977). *An introduction to clay colloid chemistry*. New York : John Wiley&Sons.
- [74] **Sarioglan, S., Yuzer, H., Koral, M.** (2010). Acid activation and bleaching performance of Turkish (somas) bentonite in crude soybean oil. *Particul. Sci. Technol.*, 28, 298-308.
- [75] **Hassan, M. S. ve Abdel-Khalek, N. A.** (1998). Benefication and application of an Egyptian bentonite. *Appl. Clay Sci.*, 13, 99-115.
- [76] **Maciej, K., Ludwik, D., Andrzej S.** (2002). Adsorbtion of quaternary ammonium compounds on bentonite. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 36, 299-306.

- [77] **Asman, H. O., Zayani, M. B., Geiger, S., Fraisse, B., Ariguib, N. K., Ayadi, M. T., Ghermani, N. E., Grossiord, J. L.** (2007). Physico-chemical characterizaion of Tuisian organophilic bentonites. *J. Phys. Chem.* 111, 10867-10877.
- [78] **Krishnamoorti, V., R., Giannelis, E., P.** (1996). Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites. *Chem Mater*, 8, 1728–1734.
- [79] **Bergaya, F. ve Lagaly, G.** (2001). Surface modification of clay minerals. *Appl. Clay Sci.*, 19, 1-3.
- [80] **Patel H. A., Somani R. S., Bajaj H. C., Jasra R. V.** (2007). Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability. *Appl. Clay Sci.*, 35, 194-200.
- [81] **Silva, A. A., Dahmouche, K., Soares, B. G.** (2011). Nanostructure and dynamic mechanical properties of silane-functionalized montmorillonite/epoxy nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 54, 151-158.
- [82] **Arjan, P. H.** (2008). *Synthesis and characterization of nanoclays for polymeric nanocomposites, paints and adsorption applications* (doktora tezi). Discipline of Inorganic Materials and Catalysis in Bhavnagar University, India.
- [83] **Lagaly, G.** (1981). Characterization of clays by organic compounds. *Clay Miner.* 16, 1-21.
- [84] **Gao, Y., Dai, Y., Zhang, H., Diao, E., Hou, H., Dong, H.** 2014. Effects of organic modification of montmorillonite on the performance of starch-based nanocomposite films. *Appl. Clay. Sci.*, 99, 201-206.
- [85] **Chen, B., Zhu, L., Zhu, J.** (2005). Configurations of the bentonite-sorbed myristylpyridinium cation and their influences on the uptake of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6093-6100.
- [86] **Siddiqui, M. N., Redhwi H. H., Gkinis K., Achilias D. S.** (2013). Synthesis and characterization of novel nanocomposite materials based on poly(styrene-co-butyl methacrylate) copolymers and organomodified clay. *Eur. Poly. J.*, 49, 353–365
- [87] **Hoidy, W. H., Ahmad, M. B., Emad, A., Al Mulla, J., Ibrahim, N. A. B.** (2009). Synthesis and characterization of organoclay from sodium montmorillonite and fatty hydroxamic acids. *American Journal of Applied Sciences*, 6, 1567-1572.
- [88] **Srinivasan, K., R. ve Fogler H. S.** (1990). Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: adsorption of benzo(a)pyrene and chlorophenols from aqueous solutions. *Clay. Clay Miner.*, 38, 287-293.
- [89] **Meneghetti, P. ve Qutubuddin, S.** (2004). Synthesis of poly(methyl methacrylate) nanocomposites via emulsion polymerization using a zwitterionic surfactant. *Langmuir*, 20, 3424-3430.
- [90] **Vaia, R. A., Price, G., Ruth, P. N., Nguyen, H. T., Lichtenhan J.** (1999). Polymer/layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials. *Appl. Clay Sci.*, 15, 67-92.

- [91] Carrado, K. A. ve Xu L. Q. (1998). In situ synthesis of polymer–clay nanocomposites from silicate gels. *Chem. Mater.*, 10, 1440-1445.
- [92] Wang, Z. ve Pinnavaia, T. J. (1998). Hybrid organic–inorganic nanocomposites: exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer. *Chem. Mater.*, 10, 1820-1826.
- [93] Zilg, C., Mulhaupt, R., Finter, J. (1999). Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates. *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 661-670.
- [94] Gao, F. (2004). Clay/polymer composites: the story. *Mater. Today*, 7, 50-55.
- [95] Durmuş, A. (2006). *Poliolefin nanokompozitlerin hazırlanması* (doktora tezi). İstanbul Üniversitesi
- [96] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito O. (1993). Synthesis of nylon 6–clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 31, 983.
- [97] Kojima, Y., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito O. (1993). Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 31, 2493–2498,
- [98] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito O. (1993). One-pot synthesis of nylon 6–clay hybrid. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 31, 1755–1758.
- [99] Kojima, Y., Kawasumi, M., Usuki, A., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O. (1993). Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.*, 8, 1185-1189.
- [100] Kojima, Y., Fukumori, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T. (1993). Gas permeabilities in rubber-clay hybrid. *J. Mat. Sci. Lett.*, 12, 889-890.
- [101] Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., A., Okada, Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito O. (1993). Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.*, 8, 1179-1184
- [102] Usuki, A., Kato, M., Okada, A., Kurauchi, T. (1997). Synthesis of polypropylene-clay hybrid. *J. App Polym. Sci.*, 63, 137–138.
- [103] Giannelis, E. P. (1996). Polymer layered silicate nanocomposites. *Adv. Mater.*, 8, 29-35.
- [104] Giannelis, E. P., Krishnamoorti, R., Manias, E. (1999). Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes. *Adv. Polym. Sci.*, 138, 107-147.
- [105] Messersmith, P. B. ve Giannelis, E. P. (1994). Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites. *Chem. Mater.*, 6, 1719-1725.
- [106] Giannelis, E. (1998). Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications. *Appl. Organomet. Chem.*, 12, 675-680.

- [107] **Vaia, R. ve Giannelis, E.** (1997). Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates macromolecules. *Macromolecules*, 30, 7990-7999.
- [108] **Ogawa, M., Kuroda K.** (1997). Preparation of inorganic–organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions into layered silicates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70, 2593-2618.
- [109] **Li, H., Yunzhao, Y., Yukun, Y.** (2005). Synthesis of exfoliated polystyrene/montmorillonite nanocomposite by emulsion polymerization using a zwitterion as the clay modifier. *Eur. Polym. J.*, 41, 2016-2022.
- [110] **Kong, Q., Hu, Y., Yang, L., Fan, W., Chen Z.** (2006). Synthesis and properties of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites using natural montmorillonite and synthetic Fe-montmorillonite by emulsion polymerization. *Polym. Compos.*, 27,49-54.
- [111] **Villanuev, M. P., Cabed, L., Lagaro, J. M. GimeneE.** (2010). Comparative study of nanocomposites of polyolefin compatibilizers containing kaolinite and montmorillonite organoclays. *J. Appl. Polym. Sci.*, 115, 1325-1335.
- [112] **Manorathne, C. H., Rajapakse, R. M. G., Dissanayake, M. A. K. L.** (2006). Ionic conductivity of poly(ethylene oxide) (PEO)-montmorillonite (MMT) nanocomposites prepared by intercalation from aqueous medium. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 1, 32-46.
- [113] **Yang, Q. Q., Guo, Z. X., Yu, J.** (2008). Preparation and characterization of polyamide 66/montmorillonite nanocomposites with methyl methacrylate as cointercalation agent. *J. Appl. Polym. Sci.*, 108, 1-6.
- [114] **Lan, T. ve Pinnavaia, T. J.** (1994). Clay reinforced epoxy nanocomposites. *Chem. Mater.*, 6, 2216-2219.
- [115] **Alexandre, M. ve Dubois, P.** (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng.*, 28, 1-63.
- [116] **Lan, T., Kaviratna, P. D., Pinnavaia, T. J.** (1994). On the nature of polyimide-clay hybrid composites. *Chem. Mater.*, 6, 573-575.
- [117] **Vaia, R. A., Ishii H., Giannelis, E. P.** (1993). Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem. Mater.*, 5, 1694-1696.
- [118] **Vaia, R. A., Giannelis, E. P.** (1997). Lattice Model of Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromolecules*, 30, 7990-7999.
- [119] **Vaia, R. A. ve Giannelis, E. P.** (1997). Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. *Macromolecules*, 30, 8000-8009.
- [120] **Ganter, M., Gronski, W., Reichert, P., Mülhaupt, R.** (2001). Rubber nanocomposites: morphology and mechanical properties of br and sbr vulcanizates reinforced by organophilic layered silicates. *Rubber Chem. Tech.*, 2, 221-235.

- [121] **Larson, B. K., Parker, D. K., Yang X.** (2003). Preparation and use of a nanocomposite of elastomer and exfoliated clay platelets formed in situ within an elastomer host and articles of manufacture, including tires, having at least one component comprised thereof, European Patent No. 1321489.
- [122] **Tran, N. H., Wilson, M. A., Milev, A. S., Dennis, G. R., McCutcheon, A. L., Kannangara, G. S., Lamb, R. N.** (2006). Structural-chemical evolution within exfoliated clays. *Langmuir*, 22, 6696-700
- [123] **Kuila, T., Tripathy, T., Lee, J. H.** (2012). *Polyolefin based polymer nanocomposites, Advances in Polymer Nanocomposites: Types and Applications*. USA : Woodhead publishing Ltd.
- [124] **Voorn, D. J.** (2006). *Polymer/platelet nanocomposite particles (doktora tezi)*. Technische Universiteit Eindhoven, Hollanda.
- [125] **Ying, Z., Du, J. H., Bai, S., Li, F., Liu, C., Cheng, H. M.** (2002). Mechanical properties of surfactant-coating carbon nanofiber/epoxy composite. *Int. J. Nanosci.*, 1, 425-430.
- [126] **Sandler, J., Shaffer, M. S. P., Prasse, T., Bauhafer, W., Schulte, K., Windle, A. H.** (1999), Development of a dispersion process for carbon nanotubes in epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer*, 40, 5967- 5971.
- [127] **Eastman, M. P., Bain, E., Porter, T. L., Manygoats, K., Whitehorse, R., Parnell, R. A., Hagerman, M. E.** (1999). The formation of poly(methyl-methacrylate) on transition metal-exchanged hectorite. *Appl. Clay Sci.*, 15, 173–185.
- [128] **Okamoto, M., Moritaa, S., Taguchia, H., Kima, Y. H., Kotakaa, T., Tateyamab, H.** (2000). Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization. *Polymer*, 41, 3887–3890.
- [129] **Aydın, İ.** (2009). *Polimer nanokompozitlerin özelliklerine değişik nanopartiküllerin etkisinin incelenmesi (doktora tezi)*. İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim dalı, İstanbul.
- [130] **Billingham, J., Breen, C., Yarwood, J.** (1997). Adsorption of polyamine, polyacrylic acid and polyethylene glycol on montmorillonite: An in situ study using ATR-FTIR. *Vibr. Spectrosc.*, 14, 19–34.
- [131] **Ogata, N., Kawakage, S., Ogihara, T.** (1997). Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent. *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 573-581.
- [132] **Liu,L., Qi, Z., Zhu, X.** (1999). Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process. *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, 1133-1138.
- [133] **Kato, M., Usuki, A., Okada, A.** (1997). Synthesis of polypropylene oligomer—clay intercalation compounds. *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 1781-1785.
- [134] **Lim, Y. T., Park, O. O.** (2000). Rheological evidence for the microstructure of intercalated polymer/layered silicate nanocomposites. *Macromol. Rapid. Commun.*, 21, 231–235.

- [135] **Lee, D. C. ve Jang, L.W.** (1996). Preparation and characterization of PMMA-clay composite by emulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 1117-1122
- [136] **Chen, C. H. Chen, C. C., Chen C. Y., Sun H. C.** (2008). Mechanical and Thermal Properties of PMMA/Montmorillonite Nanocomposites. *Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University*, 22, 31-38,
- [137] **Noh, M. W. ve Lee, D. C.** (1999). Synthesis and characterization of ps-clay nanocomposite by emulsion polymerization. *Polym. Bull.*, 42, 619-626.
- [138] **Hasegawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Usuki, A., Okada, A.** (1998). Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 87-92.
- [139] **Wang, Z. ve Pinnavaia, T. J.** (1998). Hybrid organic-inorganic nanocomposites: exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer. *Chem. Mater.*, 10, 1820-1826.
- [140] **Ha, S. R., Rhee, K. Y., Kim, H. C., Kim, J. T., Park, S. J.** (2007). Study on fracture behavior of surface treated montmorillonite/epoxy nanocomposites. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7, 4210-4213.
- [141] **Işık, I., Yilmazer, U. ve Bayram, G.** (2003). Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and characterization. *Polymer*, 44, 6371–6377.
- [142] **Kaynak, C., Nakas, G. İ, Işıtman, N. A.** (2009). Mechanical properties, flammability and char morphology of epoxy resin/montmorillonite nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 46, 319–324.
- [143] **Thomas, S., Joseph, K., Malhotra, S. K., Goda, K., Sreekala, M. S.** (2013). *Polymer Composites (Sf. 127), Volume 2*, Wiley, Almanya.
- [144] **Joshi, M., Banerjee, K., Parasanth, R.** (2006). Polymer-Clay Nanocomposites: Design and Application of Multi-Functional Materials. *Indian J. Fibre. Text.*, 31, 202-214.
- [145] **Ray, S. S.** (2013). *Clay containing polymer nanocomposites* (Sf. 190), Elsevier.
- [146] **Beall, G. W. ve Powel, C. E.** (2011). *Fundamentals of polymer-clay nanocomposites* (Sf. 58), Cambridge University Press, England.
- [147] **Manias, E., Polizos, G., Nakajima, H., Heidecker, M. J.** (2007). Fundamentals of polymer nanocomposite technology. In Morgan, A. B. ve Wilkie, C. A. (Ed.), *Flame retardant polymer nanocomposites* (s. 51). Hoboken : John Wiley & Sons Inc.
- [148] **Samakande, A., Sanderson, R. D., Hartmann, P. C.** (2009). Rheological properties of RAFT-mediated poly(styrene-co-butyl acrylate)-clay nanocomposites [P(S-co-BA)-PCNs]: Emphasis on the effect of structural parameters on thermo-mechanical and melt flow behaviors. *Polymer*, 50, 42–49.

- [149] **Mulhaupt, Z. C. R. ve Finter, J.** (1999). Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposite based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates. *Macromol. Chem. Phys.* 200, 661-670.
- [150] **Kornmann, X. T., Maulhaupt, R., Finter, R., Berglund, J.** (2002). High performance epoxy layered silicate nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, 42, 1815-1826.
- [151] **Brown, J. M., David, C., Richard, A. V.** (2000). Thermoset layered silicate nanocomposites. Quaternary ammonium montmorillonite with primary diamine cured epoxies. *Chem Mater.*, 12, 3376-3384.
- [152] **Becker, O., Varley, R., Simon, G.** (2002). Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins. *Polymer*, 43, 4365-4373.
- [153] **Tong, X., Zhao, H., Tang, T., Feng, Z., Huang, B.** (2002). Preparation and characterization of poly(ethyl acrylate)/bentonite nanocomposites by in situ emulsion polymerization. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 40, 1706-1711.
- [154] **Lee, H. T., Lin, L. H.** (2006). Waterborne polyurethane/clay nanocomposites: novel effects of the clay and its interlayer ions on the morphology and physical and electrical properties. *Macromolecules*, 39, 6133-6141.
- [155] **Leszczynska, A., Njuguna, J., Pielichowski, K., Banerjee, J. R.** (2007). Polymer/ montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. *Thermochim. Acta*, 453, 75-96.
- [156] **Xiaoa, J., Wang S., Lua P., Hu, Y.** (2013). Effect of organically modified montmorillonite on thermal degradation mechanism of polycarbonate nanocomposites. *Procedia Engineering*, 62, 791-796.
- [157] **Leszczynskaa, A., Njugunab, J., Pielichowskia, K., Banerjee, J. R.** (2007). Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part II: Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes. *Thermochim. Acta*, 454, 1-22.
- [158] **Peng, Z., Kong, L. X.** (2007). A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silika nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, 92, 1061-1071.
- [159] **Wei, P., Han, Z., Xu, X., Li, Z.** (2006). Synergistic flame retardent effect of SiO₂ in LLDPE/EVA/ATH blends. *J. Fire Sci.*, 24, 487-498.
- [160] **Knauert, S. T., Douglas, J. F., Starr, F. W.** (2007). The effect of nanoparticle shape on polymer-nanocomposite rheology and tensile strength. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 45, 1882-1897.
- [161] **Magaraphan, R., Lilayuthalert, R., Sirivat, A., Schwank, J. W.** (2001). Preparation, structure, properties and thermal behavior of rigid-rod polyimide/montmorillonite nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 61, 1253-1264.

- [162] **Kuduğ, H.** (2013). *Mikrobiyal Kaynaklı Selüloz Enziminin E.Coli'de Rekombinant Olarak Üretilmesi* (yüksek lisans tezi). Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı, Tokat.
- [163] **Url-3** <http://www.tapdk.gov.tr/pitoc_seluloz_lifi.asp>, erişim tarihi 02.02.2015.
- [164] **Deguchi, S., Tsujii, K., Horikoshi, K.** (2006). Cooking cellulose in hot and compressed water. *Chem. Commun.* 31 3293-3299.
- [165] **Url-4** <<http://www.solverkimya.com/site/makaleler/endustriyel-urunler-makaleleri/seluloz-ve-kimyasal-yapisi.html>>, erişim tarihi 01.03.2015.
- [166] **Bogati, D. R.** (2011). *Cellulose based biochemicals and their applications* (lisans tezi). Saimaa University of Applied Sciences Faculty of Technology, Finladiya.
- [167] **Url-5** <<http://dennisliu-biology.blogspot.com.tr/2011/02/macromolecules-carbohydrates.html>>, erişim tarihi 04.02.2015.
- [168] **Abdulkhalil, H. P. S., Bhat, A. H., Yusra, A. F. I.** (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydr. Polym.*, 87, 963– 979.
- [169] **Turbak, A. F., Snyder, F. W., Sandberg, K. R.** (1983). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, 37, 815-827.
- [170] **Herrick, F. W., Casebier, R. L., Hamilton, J. K., Sandberg, K. R.** (1983). Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility. *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, 37, 797-813.
- [171] **Klemm, D., Kramer F., Moritz S., Lindström T., Ankerfors M., Gray D., Dorris, A.** (2011). Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 5438-5466.
- [172] **Siqueira G., Bras J., Dufresne, A.** (2010). Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. *Polymers*, 2, 728-765.
- [173] **Habibi, Y., Lucia, L. A., Rojas, O. J.** (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chem. Rev.*, 110, 3479-500.
- [174] **Araki,J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T.** (1998). Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids Surf. A.*, 142, 75-82;
- [175] **Kimura, F., Kimura, T., Tamura, M., Hirai, A., Ikuno, M., Horii, F.** (2005). Magnetic Alignment of Chiral Nematic Phase of Cellulose Microfibril Suspension. *Langmuir*, 21, 2034-2037.
- [176] **Dong, X. M., Kimura, T., Revol, J. F., Gray, D. G.** (1996). Effects of ionic strength on the isotropic-chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites. *Langmuir*, 12, 2076-2082.

- [177] **Capadona, J. R., Shanmuganathan, K., Trittschuh, S., Seidel, S., Rowan, S. J., Weder, C.** (2009). Polymer nanocomposites with nanowhiskers isolated from microcrystalline cellulose. *Biomacromolecules*, 10, 712-716.
- [178] **Çoban, E. P., Bıyık, H. H.** (2008). Asetik asit bakterilerinden elde edilen alternatif selüloz. *Elektronik Mikrobiyoloji Dergisi*, 6, 19-26.
- [179] **Favier, V., Chanzy, H., Cavaille, J. Y.** (1995). Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*, 28, 6365-6367.
- [180] **Nakagaito, A. N. ve Yano, H.** (2004). The effect of morphological changes from pulp fibre towards nanoscale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fibre based composites. *Appl. Phys. A.*, 78, 547-552
- [181] **Nakagaito, A. N., Yano, H.** (2005). Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Appl. Phys. A Mater.*, 80, 155-159.
- [182] **Hayashi, H., Shimo, T.** (2006). Automobile outside plates with good surface smoothness from cellulose fibre prepregs. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 2005, 1360, 53-59.
- [183] **Nogi, M. ve Yano, H.** (2009). Optically transparent nanofibre sheets by deposition of transparent materials: a concept for roll- to-roll processing. *Appl. Phys. Lett.*, 94, 1-3.
- [184] **Nogi, M., Iwamoto, S., Nakagaito, A. N.** (2009). Optically transparent nanofibre paper. *Adv. Mater.*, 21, 1595-1598.
- [185] **Nogi, M., Handa, K., Nakagaito, A. N.** (2005). Optically transparent bionanofibre composites with low sensitivity to refractive index of the polymer matrix. *Appl. Phys. Lett.*, 87, 1-3.
- [186] **Nogi, M., Abe, K., Handa, K.** (2006). Property enhancement of optically transparent bionanofibre composites by acetylation. *Appl. Phys. Lett.*, 89, 1-3.
- [187] **Nogi, M., Ifuku, S., Abe, K.** (2006). Fibre-content dependency of the optical transparency and thermal expansion of bacterial nanofibre reinforced composites. *Appl. Phys. Lett.*, 88, 1-3.
- [188] **Sirapanichart, Sanit., Monvisade, P., Siriphannon, P., Nukeaw, J.** (2011). Poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate)/ organophosphate-modified montmorillonite composites. *Iranian Polym. J.*, 20, 803-811.
- [189] **Hakim, M., Verhoeven, V., McManus, N. T., Dube, M. A., Penlidis, A.** (2000). High-temperature solution polymerization of butyl acrylate/methyl methacrylate: reactivity ratio estimation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, 602-609.
- [190] **Mollet, C. C., Butler C. E., Burstall, M. L.** (1985). Treatment of archival material. *World Patent* No. 1985003961.
- [191] **Unzueta, E. ve Forcada J.** (1997). Colloidal and electrokinetic behaviour of poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate) latex particles. *Polymer*, 38, 6097-6102.

- [192] **Url-6**, <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/polymers/10C.pdf>, erişim tarihi 08.03.2015.
- [193] **Schroeder, W. F., Liu Y., Tomba, J. P., Soleimani, M., Lau, W., Winnik, M. A.** (2011). Effect of a coalescing aid on the earliest stages of polymer diffusion in poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) latex films. *Polymer*, 52, 3984-3993.
- [194] **Soleimani, M., Haley, J. C., Lau, W., Winnik, M. A.** (2010). Effect of hydroplasticization on polymer diffusion in poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) and poly(2-hylhexyl acrylate-co-tert-butyl methacrylate) latex films. *Macromolecules*, 43, 975–985.
- [195] **Liu, Y., Haley, J. C., Deng, K., Lau, W., Winnik, M. A.** (2007). Effect of polymer composition on polymer diffusion in poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) latex films. *Macromolecules*, 40, 6422-6431.
- [196] **Liu, Y., Schroeder, W. F., Haley, J. C., Lau, W., Winnik, M. A.** (2008). Effect of branching on polymer diffusion in branched poly(butyl methacrylate) latex films. *Macromolecules*, 41, 9104-9111.
- [197] **Schroeder, W. F., Liu, Y., Tomba, J. P., Soleimani, M., Lau, W., Winnik, M. A.** (2010). Influence of ethylene glycol and propylene glycol on polymer diffusion in poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) Latex Films. *J. Phys. Chem. B*, 114, 3085-3094.
- [198] **Haraguchi, K. ve Takada, T.** (2014). Polymer–clay nanocomposite microspheres and their thermosensitive characteristics. *Macromol. Chem. Phys.*, 215, 295-305.
- [199] **Haraguchi, K., Farnworth, R., Ohbayashi, A., Takehisa, T.** (2003). Compositional effects on mechanical properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(*N,N*-dimethylacrylamide) and clay. *Macromolecules*, 36, 5732-5741.
- [200] **Huang, X. ve Brittain, W. J.** (2001). Synthesis and characterization of PMMA nanocomposites by suspension and emulsion polymerization. *Macromolecules*, 34, 3255-3260.
- [201] **Nobel, M. L., Picken, S. J., Mendes, E.** (2007). Waterborne nanocomposite resins for automotive coating applications. *Prog. Org. Coat.*, 58, 96-104.
- [202] **Lee, D. C. ve Jang, L. W.** (1996). Preparation and characterization of PMMA–clay hybrid composite by emulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 1117-1122.
- [203] **Noh, M. H. ve Lee, D. C.** (1999). Comparison of characteristics of SAN–MMT nanocomposites prepared by emulsion and solution polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 2811-2819.
- [204] **Noh, M. H., Jang, L. W., Lee, D. C.** (1999). Intercalation of styrene–acrylonitrile copolymer in layered silicate by emulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 179-188.
- [205] **Noh, M. H. ve Lee, D. C.** (1999). Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization. *Polym. Bull.*, 42, 619-626.

- [206] **Jang, L. W., Kang, C. M., Lee, D. C.** (2001). A new hybrid nanocomposite prepared by emulsion copolymerization of ABS in the presence of clay. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 39, 719-727.
- [207] **Choi, Y. S., Choi, M. H., Wang, K. H., Kim, S. O., Kim, Y. K., Chung, I. J.** (2001). Synthesis of Exfoliated PMMA/Na-MMT Nanocomposites via Soap-Free Emulsion Polymerization. *Macromolecules*, 34, 8978-8985.
- [208] **Choi, Y. S., Wang, K. H., Xu, M., Chung, I. J.** (2002). Synthesis of exfoliated polyacrylonitrile/Na-MMT nanocomposites via emulsion polymerization. *Chem. Mater.*, 14, 2936-2939.
- [209] **Kim, Y. K., Choi, Y. S., Wang, K. H., Chung, I. J.** (2002). Synthesis of exfoliated PS/Na-MMT nanocomposites via emulsion polymerization. *Chem. Mater.*, 14, 4990-4995.
- [210] **Choi, Y. S., Xu, M., Chung, I. J.** (2005). Synthesis of exfoliated acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) clay nanocomposites: role of clay as a colloidal stabilizer. *Polymer*, 46, 531-538.
- [211] **Yeh, J. M., Liou, S. J., Lai, M. C., Chang, Y. W., Huang, C. Y., Chen, C. P., Jaw, J. H., Tsai, T. Y., Yu, Y. H.** (2004). Comparative studies of the properties of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposite materials prepared by *in situ* emulsion polymerization and solution dispersion. *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 1936-1946.
- [212] **Zhang, Z., Zhao, N., Wei, W., Wu, D., Sun, Y.** (2005). Synthesis, characterization and application of poly (butyl acrylate-co-methyl methacrylate)/clay nanocomposites via emulsion polymerization. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 156, 529-534.
- [213] **Li, H., Yu, Y., Yang, Y.** (2005). Synthesis of exfoliated polystyrene/montmorillonite nanocomposite by emulsion polymerization using a zwitterion as the clay modifier. *Eur. Polym. J.*, 41, 2016-2022.
- [214] **Park, B. J. ve Choi, H. J.** (2006). Effect of surface characteristics on polystyrene/clay nanocomposite via emulsion polymerization. *Solid State Phenom.*, 111, 187-190.
- [215] **Wang, T., Wang, M., Zhang, Z., Ge, X., Fang, Y.** (2006). Preparation of core (PBA/layered silicate)-shell (PS) structured complex via γ -ray radiation seeded emulsion polymerization. *Mater. Lett.*, 60, 2544-2548.
- [216] **Yilmaz, O., Cheaburu, C. N., Durraccio, D., Gulumser, G., Vasile, C.** (2010). Preparation of stable acrylate/montmorillonite nanocomposite latex via *in situ* batch emulsion polymerization: Effect of clay types. *Appl. Clay Sci.*, 49, 288-297.
- [217] **Houillot, L., Nicola, J., Save, M., Charleux, B.** (2005). Miniemulsion polymerization of styrene using a pH-responsive cationic diblock macromonomer and its nonreactive diblock copolymer counterpart as stabilizers. *Langmuir*, 21, 6726-6733.

- [218] Mouran, D., Reimers, J., Schork, F. J. (1996). Miniemulsion polymerization of methyl methacrylate with dodecyl mercaptan as cosurfactant. *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.*, 34, 1073-1081.
- [219] Cauvin, S., Colver, P. J., Bon, S. A. F. (2005). Pickering stabilized miniemulsion polymerization: preparation of clay armored latexes. *Macromolecules*, 38, 7887-7889.
- [220] Sun, Q., Deng, Y., Wang, Z. L. (1996). Synthesis and characterization of polystyrene-encapsulated laponite composites via miniemulsion polymerization. *Macromol. Mater. Eng.*, 289, 288-295.
- [221] Khezri, K., Asl, V. H., Mamaqani, H. R., Kalajahi, M. S. (2012). Synthesis of well-defined clay encapsulated poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposite latexes via reverse atom transfer radical polymerization in miniemulsion. *J. Polym. Eng.*, 32, 111-119.
- [222] Khezri, K., Asl, V. H., Mamaqani, H. R., Kalajahi, M. S. (2012). Encapsulation of organomodified montmorillonite with PMMA via in situ SR&NI ATRP in miniemulsion. *J. Polym. Res.*, 19, 9868-9877.
- [223] Li, D., Zhang, M., Wang, G., Xing, S. (2014). Toward modulation of the naphthopyran photochromism: a miniemulsion copolymerization strategy. *New. J. Chem.*, 38, 2348-2353.
- [224] Diaconu, G., Asua, J. M., Paulis, M., Leiza, J. R. (2007). High-solids content waterborne polymer-clay nanocomposites. *Macromol. Symp.*, 259, 305-317.
- [225] Diaconu, G., Micusik, M., Bonnefond, A., Paulis, M., Leiza, J. R. (2009). Macroinitiator and macromonomer modified montmorillonite for the synthesis of acrylic/Mt nanocomposite latexes. *Macromolecules*, 42, 3316-3325.
- [226] Diaconu, G., Paulis, M., Leiza, J. R. (2008). High solids content waterborne acrylic/montmorillonite nanocomposites by miniemulsion polymerization. *Macromol. React. Eng.*, 2, 80-89.
- [227] Diaconu, G., Paulis, M., Leiza, J. R. 2008. Towards the synthesis of high solids content waterborne poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate)/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 49, 2444-2454.
- [228] Chanda, M. (2013). *Introduction to polymer science and chemistry: A problem-solving approach* (2nd ed., s. 592). USA : CRC Press.
- [229] Chern, C. S. (2006). Encyclopedia of surface and colloid science. In: Somasundaran, P. (Ed.), *Polymerization of monomer emulsions* (2nd ed., Vol. 6, s. 4990-5012). USA : CRC Press.
- [230] Chern, C. S. (2008). *Principles and Applications of emulsion polymerization* (s. 145). New Jersey : John Wiley & Sons.
- [231] Reichert, P., Nitz, H., Klinke, S., Brandsch, R., Thomann, R., Mulhaupt, R. (2000). Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification. *Macromol. Mater. Eng.*, 275, 8-17.

- [232] **Lan, T. ve Pinnavaia, T. J.** (1994). Clay-reinforced epoxy nanocomposites. *Chem. Mater.*, 6, 2216-2219.
- [233] **Gao, Y., Dai Y., Zhang H., Diao E., Hou H., Dong H.** (2014). Effects of organic modification of montmorillonite on the performance of starch-based nanocomposite films. *Appl. Clay Sci.*, 99, 201–206.
- [234] **Fornes, T. D., Yoon, P. J., Hunter, D. L., Keskkula, H., Paul, D. R.** (2002). Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer*, 43, 5915-5933.
- [235] **Liauw, C. M., Lees, G. C., Rothon, R. N., Wilkinson, A. N., Limpanapittayatorn, P.** (2007). Evaluation of an alternative modification route for layered silicates and synthesis of poly(styrene) layered silicate nanocomposites by in-situ suspension polymerization. *Compos. Interface.*, 14, 361-386.
- [236] **Moraes, R. P., Valera, T. S., Pereira, A. M. C., Demarquette, N. R., Santos, A. M.** (2011). Influence of the type of quaternary ammonium salt used in the organic treatment of montmorillonite on the properties of poly(styrene-co-butyl acrylate)/layered silicate nanocomposites prepared by in situ miniemulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 119, 3658-3669.
- [237] **Arioli, R., Goncalves, O. H., Castellares, L. G., Costa, J. M., Araujo, P. H., Machado, R., Bolzan, A.** (2006). Effect of foster swelling degree in polystyrene/clay nanocomposites obtained by in situ incorporation. *Macromol. Symp.*, 245-246, 337-342.
- [238] **Timochenco, L., Grassi, V. G., Pizzol, M., Dal, J. M., Costa, L. G., C. Sayer, Castellares, R. A. F., Machado, Araujo, P. H. H.** (2010). Swelling of organoclays in styrene. Effect on flammability in polystyrene nanocomposites. *Express Polym. Lett.*, 8, 500-508.
- [239] **Fu, X. A., Qutubuddin, S.** (2005). Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites. *J. Colloid Inter. Sci.*, 283, 373–379.
- [240] **Volzone, C., Rinaldi, J. O., Ortega, J.** (2000). Swelling of TMA(tetramethylammonium)- and HDP(hexadecylpyridinium)-montmorillonites in water and toluene Media: Influence of the type montmorillonites. *Materials Research*, 3, 115-118, 2000.
- [241] **Helbert, W., Cavaille, J. Y., Dufresne, A.** (1996). Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: Processing and mechanical behavior. *Polym. Compos.*, 17, 604–611.
- [242] **Favier, V., Canova, G. R., Cavaille, J. Y., Chanzy, H., Dufresne, A., Gauthier, C.** (1995). Nanocomposites materials from latex and cellulose whiskers. *Polym. Adv. Tech.*, 6, 351–355.
- [243] **Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Lucia, L. A., Sain, M.** (2008). Cellulosic nanocomposites: A review. *Bioresources*, 3, 929–980.
- [244] **Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., YOUNBLOOD, J.** (2011). Cellulose nanomaterials review: Structure properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, 40, 3941–3994.

- [245] **Saxena, A., ve Raguskas, A. J.** (2009). Water transmission barrier properties of biodegradable films based on cellulosic whiskers and xylan. *Carbohydr. Polym.*, 78, 357–360.
- [246] **Saxena, A., Elder, T. J., Kenvin, J., Ragauskas, A. J.** (2010). High oxygen nanocomposites barrier films based on xylan and nanocrystalline cellulose. *Nano-micro Lett.*, 2, 235–241.
- [247] **Fortunati, E., Peltzer, M., Armentano, I., Torre, L., Jimenéz, A., Kenny, J. M.** (2012). Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites. *Carbohydr. Polym.*, 90, 948–956.
- [248] **Li, Q., Zhou, J., Zhang, L.** (2009). Structure and properties of the nanocomposite films of chitosan reinforced with cellulose whiskers. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 47, 1069–1077.
- [249] **Azeredo, H. M. C., Mattoso, L. H. C., Avena-Bustillos, R. J., Ceotto Filho, G., Munford, M. L., Wood, D.** (2010). Nanocellulose reinforced chitosan composite films as affected by nanofiller loading and plasticizer content. *J. Food Sci.*, 75, 1–7.
- [250] **de Mesquita, J. P., Donnici, C. L., Pereira, F. V.** (2010). Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan. *Biomacromolecules*, 11, 473-480.
- [251] **Angles, M. N., ve Dufresne, A.** (2000). Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 1. Structural analysis. *Macromolecules*, 33, 8344–8353.
- [252] **Angles, M. N., ve Dufresne, A.** (2001). Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 2. Mechanical behavior. *Macromolecules*, 34, 2921–2931.
- [253] **Lu, Y., Weng, L., Cao, X.** (2005). Biocomposites of plasticized starch reinforced with cellulose crystallites from cottonseed linter. *Macromol. Biosci.*, 5, 1101–1107.
- [254] **Dufresne, A., Kellerhals, M. B., Witholt, B.** (1999). Transcrystallization in Mcl- PHAs/cellulose whiskers composites. *Macromolecules*, 32, 7396–7401.
- [255] **Chauve, G., Heux, L., Arouini, R., Mazeau, K.** (2005). Cellulose poly(ethylene-covinyl acetate) nanocomposites studied by molecular modelling and mechanical spectroscopy. *Biomacromolecules*, 6, 2025–2031.
- [256] **Dong, H., Strawhecker, K. E., Snyder, J. F., Orlicki, J. A., Reiner, R. S., Rudie, A. W.** (2012). Cellulose nanocrystals as a reinforcing material for electrospun poly(methyl methacrylate) fibers: Formation properties and nanomechanical characterization. *Carbohydr. Polym.*, 87, 2488–2495.
- [257] **Liu, H., Liu, D., Yao, F., Wu, Q.** (2010). Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/ cellulose nanocrystals composites. *Bioresource Technology*, 101, 5685–5692.

- [258] **Lu, P., ve Hsieh, Y. L.** (2009). Cellulose nanocrystal-filled poly(acrylic acid) nanocomposite fibrous membranes. *Nanotechnology*, 20, 1–9.
- [259] **Ljungberg, N., Bonini, C., Bortolussi, F., Boisson, C., Heux, L., Cavaille, J. Y.** (2005). New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: Effect of surface and dispersion characteristics. *Biomacromolecules*, 6, 2732–2739.
- [260] **Ljungberg, N., Heux, L., Cavaille, J. Y.** (2006). Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers. *Polymer*, 47, 6285–6292.
- [261] **Chazeau, L., Cavaille, J. Y., Canova, G., Dendievel, R., Bouterlin, B.** (1999). Viscoelastic properties of plasticed PVC reinforced with cellulose whiskers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, 1797–1808.
- [262] **Chazeau, L., Cavaille, J. Y., Perez, J.** (2000). Plasticed PVC reinforced with cellulose whiskers II: Plastic behaviour. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 38, 383–392.
- [263] **Chazeau, L., Cavaille, J. Y., Terech, P.** (1999). Mechanical behaviour above Tg of a plasticed PVC reinforced with cellulose whiskers, a SANS structural study. *Polymer*, 40, 5333–5344.
- [264] **Rojas, O. J., Montero, G. A., Habibi, Y.** (2009). Electrospun nanocomposites from polystyrene loaded with cellulose nanowhiskers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 113, 927–935.
- [265] **Auad, M. L., Richardson, T., Hicks, M., Mosiewicki, M. A., Aranguren, M. I., Marcovich, N. E.** (2012). Shape memory segmented polyurethanes: Dependence of behavior on nanocellulose addition and testing conditions. *Polym. Int.*, 61, 321–327.
- [266] **Marcovich, N. E., Auad, M. L., Bellesi, N. E., Nutt, S. R., Aranguren, M. I.** (2006). Cellulose micro/nanocrystals reinforced polyurethane. *J. Mater. Res.*, 21, 870–881.
- [267] **Zhao, Q. ve Yan, K.** (2013). Preparation and viscoelastic properties of waterborne polyurethane/cellulose nanocrystals composites. *Adv. Mater. Res.*, 771, 105–108.
- [268] **Zoppe, J. O., Peresin, M. S., Habibi, Y., Venditti, R. A., Rojas, O. J.** (2009). Reinforcing poly(-caprolactone) nanofibers with cellulose nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interface.*, 1, 1996–2004.
- [269] **Habibi, Y., ve Dufresne, A.** (2008). Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharides nanocrystals. *Biomacromolecules*, 9, 1974–1980.
- [270] **Habibi, Y., Goffin, A. L., Schiltz, N., Duquesne, E., Dubois, P., Dufresne, A.** (2008). Bionanocomposites based on poly(ε-caprolactones)-grafted cellulose nanocrystals by ring opening polymerization. *J. Mater. Chem.*, 18, 5002–5010.
- [271] **Url-7** <<http://iufost.org.br/sites/iufost.org.br/files/anais/10901.pdf>>, erişim tarihi 29.01.2015.

- [272] **Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Rezaei, M., Behrooz, R.** (2013). Comparing physico-mechanical and thermal properties of alginate nanocomposite films reinforced with organic and/or inorganic nanofillers. *Food Hydrocolloid*, 32, 416-24.
- [273] **Brinchia, L., Cotanaa, F., Fortunatib, E., Kenny, J. M.** (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. *Carbohydr. Polym.*, 94, 154– 169.
- [274] **Trovatti, E., Oliveira, L., Freire, C. S. R., Silvestre, A, J. D., Neto C. P., Pinto, J. J. C. C., Gandini A.** (2010). Novel bacterial cellulose–acrylic resin nanocomposites. *Compos. Sci. Tech.*, 70, 1148–1153.
- [275] **Kiersnowski, A., Trelinska-Wlazlak, M., Dolega, J., Piglowski, J.** (2006). One-pot synthesis of PMMA/montmorillonite nanocomposites. *E-Polymers*, 6, 912-922.
- [276] **Kahr, G. ve Madsen F. T.** (1995). Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. *Appl. Clay Sci.*, 9, 327–336.
- [277] **Oggermüller, H. ve Reiter, S.** (2014). Reduced titanium dioxide content. *Hoffmann Mineral Report*. Erişim adresi <http://www.hoffman-mineral.com/content/titaniumdioxidecontent>
- [278] **ASTM E 96-05.** *Standard test method for water vapor transmission of materials.*
- [279] **ASTM 523-14.** *Standard test method for specular gloss.*
- [280] **Köker, N., Şen, H.** (2010). *Karayolları fizik laboratuvarı şefliği laboratuvar el kitabı*. Ankara : Teknik Araştırma Dairesi Başkanlığı Malzeme Laboratuvarı Şubesi Müdürlüğü.
- [281] **Micusik, M., Bonnefond, A., Paulis, M., Leiza, J. R.** (2012). *Eur. Polym. J.*, 48, 896- 905.
- [282] **Mirzataheri, M., Mahdavian, A. R., Atai, M.** (2009). *Colloid Polym. Sci.*, 287, 725–732.
- [283] **Vyazovkin, S., Dranca, I., Advincula, R.** (2004). *J. Phys.Chem. B*, 108, 11672-11679.
- [284] **Jang B. Z.** (1994). *Advanced Polymer Composites: Principles and Applications*. Materials Park, OH : ASM International,.
- [285] **Samakande, A., Sanderson, R. D., Hartmann, P. C.** (2009). Rheological properties of RAFT-mediated poly(styrene-co-butyl acrylate)–clay nanocomposites [P(S-co-BA)-PCNs]: Emphasis on the effect of structural parameters on thermo-mechanical and melt flow behaviors. *Polymer*, 50, 42–49.

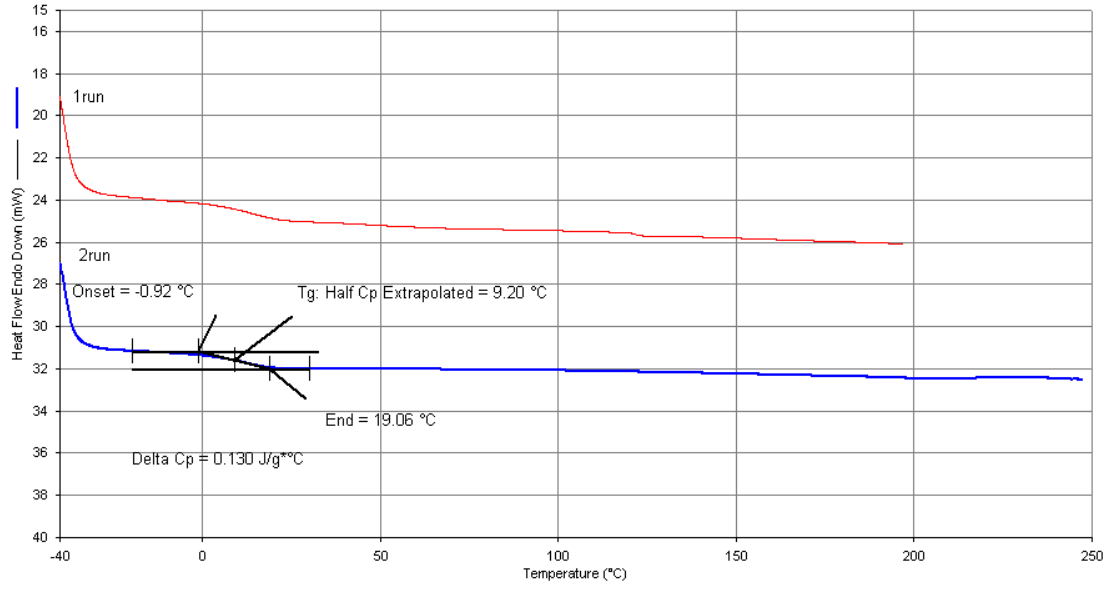
- [286] **Ning, W., Xingxiang, Z., Na, H., Shihe, B.** (2009). Effect of citric acid and processing on the performance of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. *Carbohydr. Polym.*, 76, 68–73.
- [287] **Dean, K., Yu, L., Wu, D. Y.** (2007). Preparation and characterization of meltextruded thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 67, 413–421.
- [288] **Chivrac, F., Pollet, E., Schmutz, M., Averous, L.** (2008). New Approach to Elaborate Exfoliated Starch-Based Nanobiocomposites. *Biomacromolecules*, 9, 896–900.
- [289] **Inceoglu, F., Dalgicdir, C., Menciloglu, Y. Z.** (2009). Effect of Organoclay on the Physical Properties of UV-Curable Coatings, *ACS Symposium Series 1008* (s. 270). Washington DC : American Chemical Society.
- [290] **Tarablsi, B., Delaite, C., Brendle, J., Barghorn, C. C.** (2012). Maghemite Intercalated Montmorillonite as New Nanofillers for Photopolymers. *Nanomaterials*, 2, 413-427.
- [291] **Ogawa, M., Shirai, H., Kuroda, K., Kato C.** (1992). Solid-state intercalation of naphthalene and anthracene into alkylammonium-montmorillonites. *Clay. Clay Miner.*, 40, 485-490.
- [292] **Zhao, Q. ve Burns, S. E.** (2012). Microstructure of single chain quaternary ammonium cations intercalated into montmorillonite: a molecular dynamics study. *Langmuir*, 28, 16393-16400.
- [293] **ChenB., Zhu L., Zhu J.** (2005). Configurations of the bentonite-sorbed myristylpyridinium cation and their influences on the uptake of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6093-6100.
- [294] **Karaca, S., Gürses, A., Korucu, M. E.** (2012). Investigation of the orientation of CTA⁺ ions in the interlayer of CTAB pillared montmorillonite. *E-J. Chem.*, 2013, 545-554.
- [295] **Micusik, M., Bonnefond, A., Paulis, M., Leiza, J. R.** (2012). Synthesis of waterborne acrylic/clay nanocomposites by controlled surface initiation from macroinitiator modified montmorillonite. *Eur. Polym. J.*, 48, 896-905.
- [296] **Zhang, J. P., Wang, A. Q.** (2003). Synergistic effects of Na⁺-montmorillonite and multi-walled carbon nanotubes on mechanical properties of chitosan film. *Express Polym. Lett.*, 3, 302-308.
- [297] **Das G. ve Karak N.** (2009). Vegetable oil-based flame retardant epoxy/clay 558 nanocomposites. *Polym. Degrad. Stabil.*, 94, 1948-1954.
- [298] **Doah, J. G.** (2003). Method of preparing rubber modified polystyrene resin composition with high gloss and impact resistance. *World Patent No.* 03033559, 03.04.2003.
- [299] **Zafar, F., Zafar, H., Sharmin, E.** (2014). Vegetable oil based polyurethanamide/organo-montmorillonite bio-nanocomposite. *J. Appl. Polym. Sci.*, 131, 1-10.

- [300] **Garea, S. A. ve Iovu, H.** (2006).New epoxy coating systems which contain multipurpose additives based on organophilic montmorillonite. *Prog. Org. Coat.*, 56, 319–326.
- [301] **Huanga S., Cena X., Zhua H., Yanga Z., Yanga Y., Tjiub W. W., Liua T.** (2011). Facile preparation of poly(vinyl alcohol) nanocomposites with pristine layered double hydroxides. *Mater. Chem. Phys.*, 130, 890-896.
- [302] **Kumar A., Negi, S. Y., Choudhary, V., Bhardwaj, N. K.** (2014). Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. *J. Mater Physic. Chem.*, 2, 1-8
- [303] **Nigrawal, A., Prajapati, S. C., Chand, N.** (2012).Mechanical and thermal properties of nano-cellulose obtained from sisal fiber reinforced polyvinyl alcohol (PVA) bio-composites. *J. Sci. Res. Rev.*, 1, 40-50.
- [304] **Ribeiro, H. L, Magalhaes, C. P, Rosa, M. F., Cruz, M. R. D, Azeredo, H. M. C.** (2012). Influence of nanocellulose and montmorillonite on physical properties of cassava starch films. *16thIUFoST World Congress of Food Science and Technology*, Brazil. Erişim adresi <http://iofost.org.br/sites/iofost.org.br/files/anais/1091.pdf>
- [305] **ASTM D-4060-01**, *Standard Test Method for Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taber Abrader*.

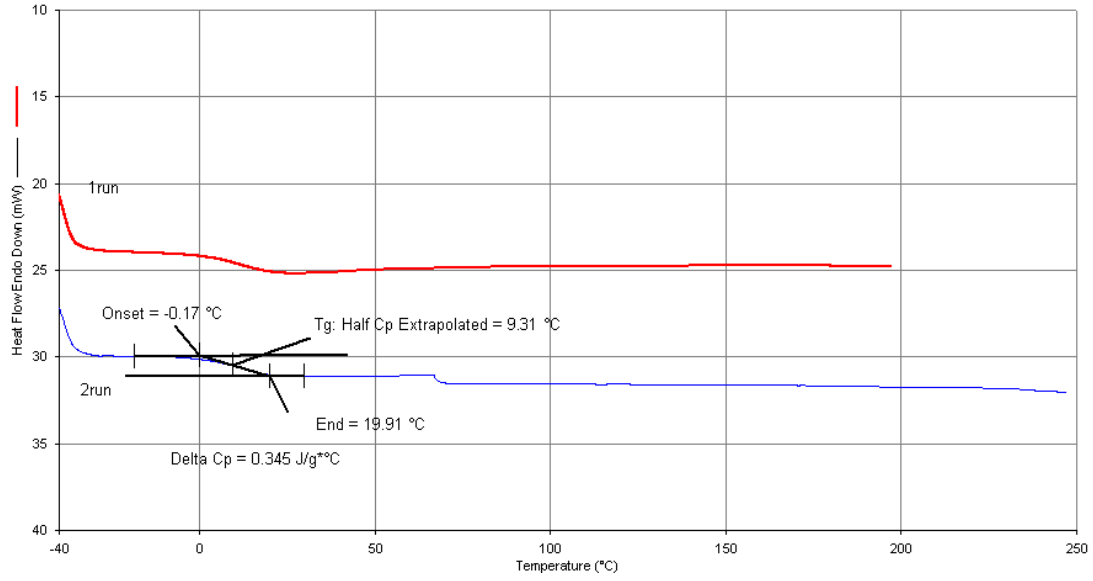
EKLER

EK A: DSC Grafikleri

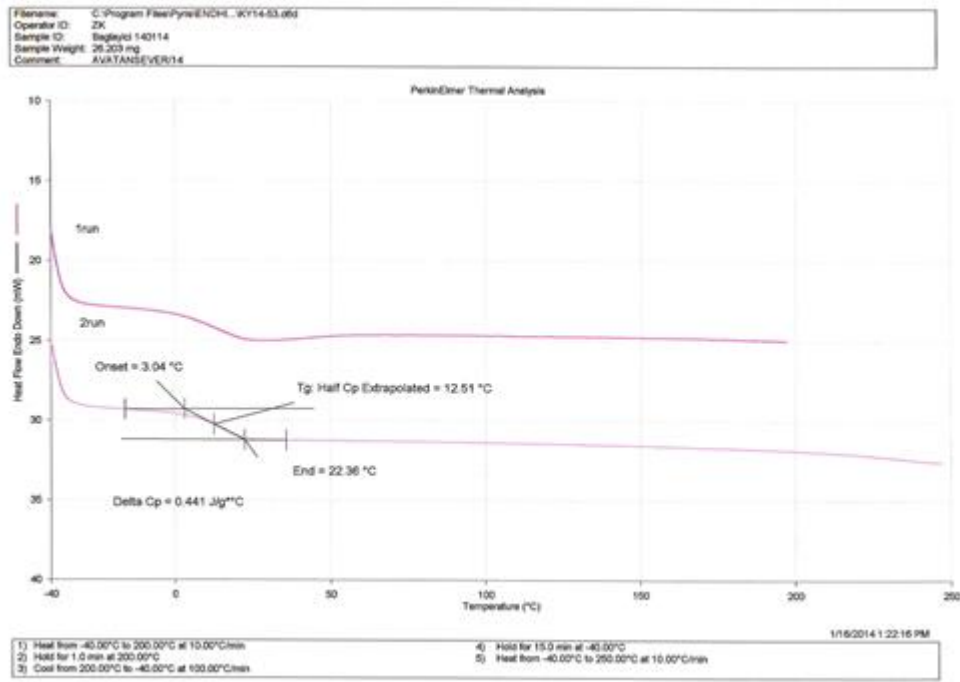
EK A : DSC Grafikleri



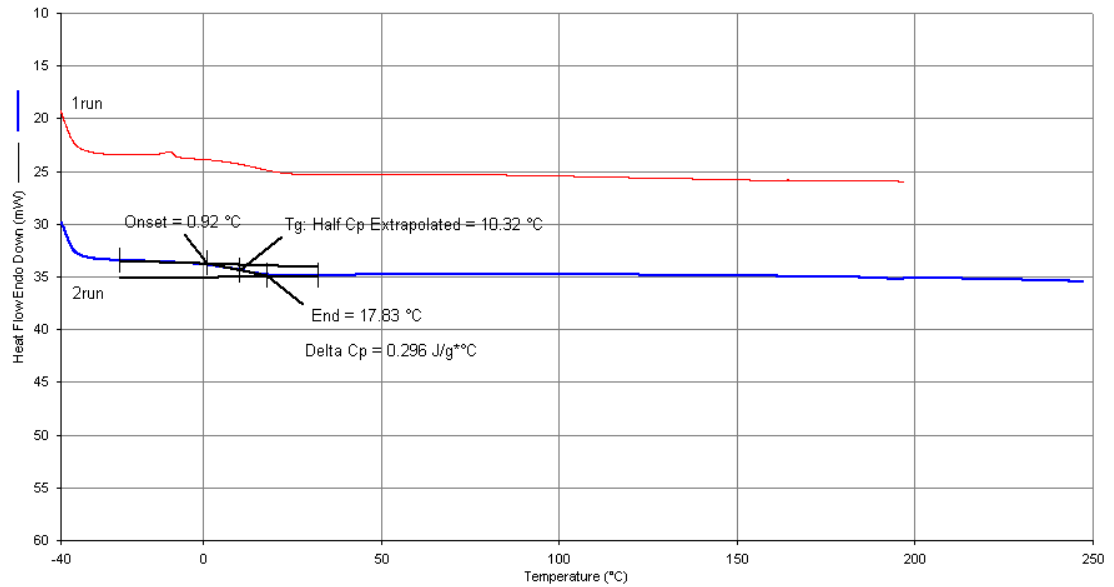
Şekil A.1 : L0'ın DSC grafiği



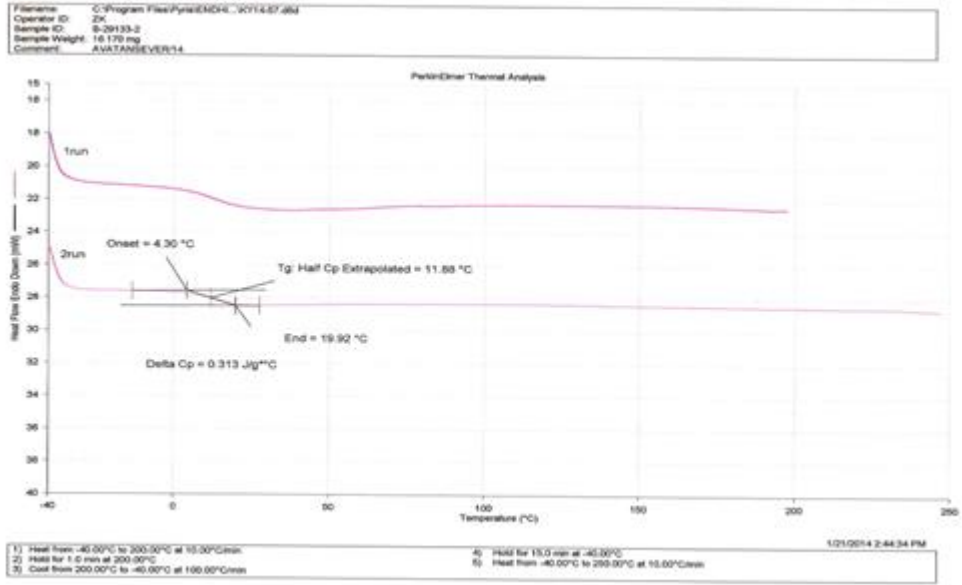
Şekil A.2 : Na-L20'nin DSC grafiği



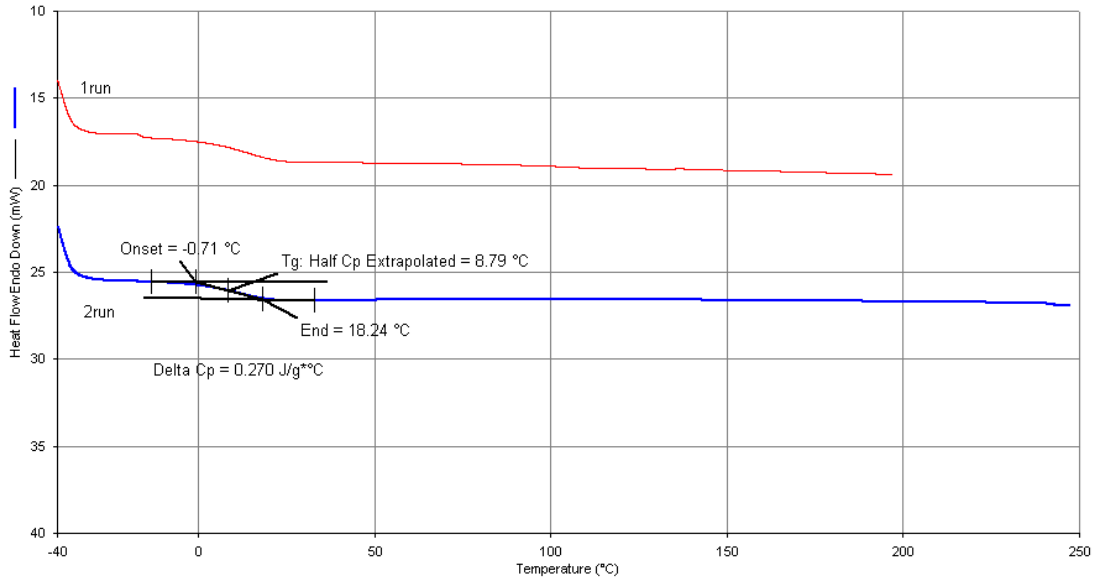
Şekil A.3 : Na-L15'in DSC grafiği



Şekil A.4 : DMDOD(1.8)-L15'in DSC grafiği



Şekil A.5 : DMDOD(1.8)-L30b'nin DSC grafiği



Şekil A.6 : NKS-L10'un DSC grafiği

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Alican VATANSEVER
Doğum Tarihi ve Yeri : Kadıköy 15/10/1984
E-posta : alicanvatansever@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2007, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya ve Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek lisans** : 2009, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

11.2007- Halen *Uzman Araştırmacı* TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi,
Kimya Enstitüsü
Gebze/Kocaeli.

09.2006-10.2006 Novartis Sağlık, Gıda ve Tarım Ürünleri San. ve Tic. A.Ş.,
Üretim Tesisleri, Pendik/İST.

Stajyer

06.2005-07.2005 Ege Kimya San. ve Tic. A.Ş., Kalite Kontrol Laboratuvarı
Kağıthane/İST

Stajyer

- “Türk bentonitlerinden teknolojik ürünlerin elde edilmesi”, TÜBİTAK en iyi ikinci proje ödülü
- “Fotopolimerizasyon ile Üretilen Göz İçi Lens (GİL) Üretim Prosesinin Optimizasyonu ve UV-Işınları ile Sertleşebilen Oligomer Sentezi ve Formülasyonların Hazırlanması”, TÜBİTAK inovasyon ödülü
- LES sınavı 31.’liği, 2006

ÇALIŞTIĞI ARAŞTIRMA PROJELERİ

- Türkiye Yeni Bitümlü Şist Saha Örneklerinde Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları ve Değerlendirilmesi” Endüstriyel Destekli Proje (Türkiye Kömür İşletmeleri Genel Müdürlüğü), *Ocak 2015-Ocak 2018 İş Paketi Sorumlusu*
- “Türkiye Linyit Kömürleri için Uygun Briketleme Koşullarının Belirlenmesi, Briketleme Prosesinin ve Ambalajlama Malzemesinin Geliştirilmesi” Endüstriyel Destekli Proje (Türkiye Kömür İşletmeleri Genel Müdürlüğü), *Mart 2015- Mart 2017, Proje Yürütücüsü*
- “Isıl Değeri Düşük Kömürlerin Ekstraksiyon Yöntemiyle Külsüzleştirilmesi Ve Alternatif Ürünlerin Geliştirilmesi”, Endüstriyel Destekli Proje (Türkiye Kömür İşletmeleri Genel Müdürlüğü), *Ağustos 2013- Şubat 2016, İş Paketi Sorumlusu*
- “Çeşitli Selüloz Türevlerinin Üretilmesi” MAM Destekli Proje 26 Kasım 2013- 26 Kasım 2015, *İş Paketi Sorumlusu*
- “Çeşitli Alanlarda (Boya, Seramik, Kauçuk ve Atık su ve /veya İçme Suyu Arıtımı) Kullanılmak Üzere Pilot Ölçekte Hümik Asit Esaslı Maddelerin Üretimi”, Endüstriyel Destekli Proje (Türkiye Kömür İşletmeleri Genel Müdürlüğü), *Temmuz 2011- Temmuz 2014, Proje Yardımcı Araştırmacısı*
- “Pilot Ölçekte Kömürden Organo-mineral Gübre Üretim Çalışmaları ”Endüstriyel Destekli Proje (Türkiye Kömür İşletmeleri Genel Müdürlüğü), *Temmuz 2011- Ocak 2014, Proje Yardımcı Araştırmacısı*
- "Çevre Dostu Su Bazlı Yol Çizgi Boyası Geliştirilmesi Ve Soğuk Uygulanan Solvent Bazlı Yatay İşaretleme Yol Çizgi Boyası Yol Performans Özelliklerinin Arttırılması”, TARAL 1007 Projesi (Müşteri Kurum : KGM), *1 Ekim 2010- 4 Nisan 2014, Proje Yardımcı Araştırmacısı*
- “Fotopolimerizasyon ile Üretilen Göz İçi Lens (GİL) Üretim Prosesinin Optimizasyonu ve UV-Işınları ile Sertleşebilen Oligomer Sentezi ve Formülasyonların Hazırlanması” Endüstriyel destekli Proje (Anadolu Tıp A.Ş.), *2008-2011, Proje Yardımcı Araştırmacısı*
- “Laboratuvar Ölçekte Hümik Asit Esaslı Adsorban ve Diğer Alternatif Maddelerinin Geliştirilmesi”, Endüstriyel Destekli Proje (Türkiye Kömür İşletmeleri Genel Müdürlüğü), *2009-2010, Proje Yardımcı Araştırmacısı*

- “Türkiye Bentonitlerinden Teknolojik Ürünler Elde Edilmesi” TARAL 1007 Projesi, (Müşteri Kurum: MTA) 2006-2009 *Proje Yardımcı Araştırmacısı*

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Vatansever A.**, Inan T., Dogan, H., Sirkecioglu A., 2014. Synthesis Of Acrylic Copolymer Nanocomposite Binders With Different Glass Transition Temperatures And Molecular Weight And Use In The Water Based Road Marking Paint, *5th EuChem Chemistry Congress*, 31 August – 4 September, 2014 İstanbul, Turkey. (Sunum örneği)
- **Vatansever A.**, Inan T., Dogan, H., Sirkecioglu A., 2015. Synthesis of Poly(Butyl Acrylate-co-Methyl Methacrylate)/Montmorillonite Waterborne Nanocomposite via Semi-Batch Emulsion Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 1-12. (Makale örneği)
- **Vatansever A.**, Inan T., Dogan, H., Sirkecioglu A., 2015. Effect of Organic Modifier Type of Montmorillonite on The Poly (Butyl Acrylate-co-Methyl Methacrylate) /Montmorillonite Nanocomposite, *Polymer Bulletin*. (başvuruldu) (Makale örneği)
- **Vatansever A.**, Dogan, H., Inan T., Sirkecioglu A., 2015. Properties of Na-Montmorillonite and Cellulose Nano Whisker Reinforced Poly(Butyl Acrylate-co-Methyl Methacrylate) Nanocomposites, *Polmer Composites*. (başvuruldu) (Makale örneği)
- **Vatansever A.**, Inan T., Dogan, H., Sirkecioglu A., Köker N., 2015. Poli(Bütıl Akrilat-ko-Metil Metakrilat)/Montmorillonit Sentezi Ve Yol Çizgi Boya Bağlayıcısı Olarak Kullanımı, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*. (Başvuruldu) (Makale örneği)

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Vatansever A.**, Yuzer H., Sarioğlan Ş., Koral M., 2009. Organofilik Reşadiye Bentonitlerinin Eldesi, Test ve Karakterizasyonu, *14. Ulusal Kil Sempozyumu*, 1-3 Ekim 2009, Trabzon.
- **Vatansever A.**, Yuzer H., Sarioğlan Ş., Koral M., 2010. Test and Characterization of Raw Resadiye Bentonite’s Organophilically Modified Products, *Trilateral Meeting on Clays*, 6-12 Haziran 2010, Madrid, Sevilla, İspanya.
- Dogan H., Koral M., **Vatansever A.**, Inan T., Olgun Z., Ziypak M., 2014. Leonardit’ten Amonyum Humat Üretim Koşullarının Optimizasyonu ve Pilot Ölçekte Üretimi, *6. Ulusal Bitki Besleme ve Gübre Kongresi*, 3-7 Haziran.
- Sarioğlan Ş., Yuzer H., **Vatansever A.**, Koral M., 2015. Desiccant Clay, patent no: TR2011/03326.
- **Vatansever A.**, Inan T., Dogan, H., Koral M., Köker N., 2013. Surface modification of glass beads used in road markings, patent başvurusu.
- Inan T., Yıldız E., Karaca B., Dogan H., **Vatansever A.**, Nalbant M., Eken K., 2014. UV curable lens production using molecular weight controlled PEEK

based acrylic oligomer (Ac-PEEK), *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 25, 2027-2039.