



**POLİMER/KİL NANOKOMPOZİTLERİN
HAZIRLANMASI MEKANİK VE TERMAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kübra GÜNEŞ

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

Prof. Dr. Semra KARACA

2015

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**POLİMER/KİL NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI
MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kübra GÜNEŞ

**KİMYA ANA BİLİM DALI
Fizikokimya Bilim Dalı**

**ERZURUM
2015**

Her hakkı saklıdır



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



TEZ ONAY FORMU

**POLİMER/KİL NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI MEKANİK VE
TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Ahmet GÜRSES danışmanlığında, Prof. Dr. Semra KARACA ortak danışmanlığında Kübra GÜNEŞ tarafından hazırlanan bu çalışma 10/08/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı – Fizikokimya Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak oybirliği/oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mahir ALKAN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

İmza :

Üye : Prof. Dr. Semra KARACA

İmza :

Üye : Prof. Dr. Yavuz ONGANER

İmza :

Üye : Prof. Dr. Nurtaç CANPOLAT

İmza :

Üye : Doç. Dr. Kadem MERAL

İmza :

Üye : Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 05.05.2016 tarih ve 19.11.27 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

POLİMER/KİL NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kübra GÜNEŞ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES
Ortak Danışman: Prof. Dr. Semra KARACA

Polimer/Kil nanokompozitler saf polimer veya konvansiyonel mikro ve makro kompozitlerle kıyaslandığında genellikle materyal özelliklerinde ciddi iyileştirmeler sergilemelerinden dolayı bilimsel ve endüstriyel araştırmalar bakımından yoğun bir ilgi çekmektedir.

Bu çalışma apolar polietilen ve polar polistirenin ham kil, organokil ve uzun zincirli bir hidrokarbon Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve tabakalı kilin sulu dispersiyonlarını kullanarak çözelti interkalasyon metoduyla sentezlenmiş hidrokarbonkatkılı organokile eriyik interkalasyonunu amaçlar. Sentezlenmiş organokil ve polimer/kil nanokompozitler XRD, HRTEM, FTIR ve DSC teknikleri ile karakterize edilmiştir.

PE ve PE/Kil nanokompozitlerinin XRD desenleri ve HRTEM görüntüleri polimer zincirlerinin organokilin tabakalar arası boşluğuna interkale olabildiğini ve ayrıca kil levhacıklarının küçük nanopartikül iyonları şeklinde heterojen bir dağılımının ortaya çıktığını gösterir. Özellikle HRTEM görüntüleri basit CTA⁺ iyonlarının hidrofobik kuyruklarının hidrokarbon zincirlerinin hidrofobik etkileşimler üzerinden bağlanmak suretiyle oluşturmuş daha uzun hidrofobik kuyrukların polimer zincirlerinin kil levhacıklarıyla daha etkin etkileşimlerine yol açtığını ortaya koyar. Bu zincir konformasyonunda meydana gelen uygun değişmelerin ve arayüzey enerjisindeki nispeten büyük düşüşün sonucu olarak yorumlanabilir. Ayrıca hidrokarbon katkı organokil kullanılarak hazırlanmış nanokompozitlerin % uzama değerlerinin artan kil oranı ile daha kararlı ve arttığı, fakat sertlik değerlerinin ham kil ve organokille hazırlanmış kompozitlere kıyasla daha düşük olduğu bulunmuştur.

Diğer yandan polistiren kullanılarak hazırlanmış nanokompozitlerin yapısal mekanik ve termal özelliklerinde kil oranının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. PS/Kil nanokompozitlerinin XRD desenleri ve HRTEM görüntüleri organokil levhacıklarının ağırlıklı olarak taktoidler (yaklaşık 100 nm ayrımlar halinde paralel kil levhacıklarının oluştuğu yığınlar) dağıldığı ve polimer matriksi içerisinde kısmen eksfolie olduğunu göstermiştir. Ayrıca hazırlanan nanokompozitlerin mekanik ve termal özelliklerinde saf polimere kıyasla önemli ölçüde iyileştiği bulunmuştur. İki farklı organokil kullanılarak hazırlanmış kompozitlere ait FTIR spektrumları organokil levhacıkları ve polimer zincirleri arasındaki etkin etkileşimlerin varlığını ortaya koymuştur. Ayrıca DSC sonuçları hidrokarbon katkı organokil kullanılarak hazırlanmış kompozitlerin termal kararlılıklarının ve camı geçiş sıcaklıklarının saf polimer, ham kil ve organokil içeren kompozitlerin termal kararlılığı ve camı geçiş sıcaklıklarından daha yüksek olduğunu göstermiştir.

2015, 150 sayfa

Anahtar Kelimeler: Organokil, Hidrokarbon Katkılı Organokil, Nanokompozit, Polimer/Kil Nanokompozit, Mekanik özellikler, Termal özellikler, Polietilen (PE), Polistiren (PS).

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE PREPARATION OF THE POLYMER / CLAY NANOCOMPOSITES AND THE EXAMINATION OF MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES

Kübra GÜNEŞ

Ataturk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Physical Science

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

Co Supervisor: Prof. Dr. Semra KARACA

Polymer/clay nanocomposites (PCNs) have attracted much attention in terms of scientific and industrial researches, because they often exhibit remarkable improvements in material properties when compared with virgin polymer or conventional micro- and macro-composites. This study aims the melt intercalation of non-polar polyethylene and polar polystyrene into raw clay, organo clay and the hydrocarbon doped organo clay which has been synthesized using aqueous dispersions of a long-chain hydrocarbon, Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB), and layered clay via the solution intercalation method. The organo clay and the PCNs synthesized were characterized via XRD, HRTEM, FT-IR and DSC techniques.

The XRD micrographs and HRTEM patterns of PE and PE/Clay nanocomposites show that the intercalation of polymer chains into the interlayer spacing of organo clay and also a heterogeneous distribution of the clay platelets in form of small nanoparticle stacks emerged. In particular, the HRTEM images indicate that the longer hydrophobic tails formed by attaching the hydrocarbon chains to the hydrophobic tails of simple CTA^+ ions via hydrophobic interactions caused to the more effective interactions of the polymer chains with the clay platelets. This may be attributed to favorable changes occurring in the chain conformation and relatively large reduction at the interfacial energy. It was also found that the mechanical and thermal properties of the nanocomposites were significantly improved compared with virgin polymer. From mechanical tests, it also was determined that the % elongation values of the nanocomposites prepared by using the hydrocarbon doped organo clay are more stable and increased with the increased clay ratio, but their hardness values are lower, compared to the composites including raw clay and organo clay.

On the other hand, the structural, mechanical and thermal properties of the nanocomposites prepared using PS were also investigated as a function of the ratio of clay. The XRD patterns and HRTEM images of PS/Clay nanocomposites show that the organo clay platelets have predominantly dispersed in tactoids (stacks of parallel clay platelets at about 100 nm separations) and also partially exfoliated into polymer matrix. It was also found that the mechanical and thermal properties of the nanocomposites were significantly improved compared to virgin polymer. The FTIR spectra belonging to the composites which were prepared using two different organoclay have emerged the presence of the effective interactions between the organo clay platelets and the polymer chains. DSC results also show that the thermal stability and glass transition temperatures of the composites prepared by using hydrocarbon doped organoclay are higher than those of the virgin polymer and the composites including raw clay and organoclay.

2015, 150 pages

Keywords: Organoclay, Hydrocarbon doped organoclay, Nanocomposite, Polymer/Clay Nanocomposite, Mechanical Properties, Thermal Properties, Polystyrene (PS), Polyethylene (PE).

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında, yürütülmesinde, doktora çalışmam sırasında hep yanımda olan, benden her konuda destek, ilgi ve sabrını esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım, fizikokimya dalında farklı gözlem ve bilgiye sahip olmamı sağlayan Sayın Hocam Prof. Dr. Ahmet GÜRSES'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında FTIR analizleri yanında bilgi ve tavsiyeleri için Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e, çalışmalarım süresince göstermiş oldukları yakın ilgi ve yardımlarından ötürü hocalarım Sayın Prof. Dr. Semra KARACA ve Sayın Prof. Dr. Nurtaç CANPOLAT'a,

XRD ve HRTEM analizleri için değerli vaktini harcayan Sayın Prof. Dr. Selçuk AKTÜRK'e, DSC analizleri yanında desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Çetin DOĞAR'a,

Laboratuvar çalışmalarımda bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Metin AÇIKYIDIZ ve Yrd. Doç. Dr. Mehtap EJDER KORUCU'ya deneysel çalışmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan laboratuvar sorumlusu Ahmet Arslan'a,

Yakın arkadaşlık ve moral destekleriyle beni hiçbir konuda yalnız bırakmayan hep yanımda olan arkadaşlarım Elif Şahin, Yrd. Doç. Dr. Ferda MİNDİVAN, Zafer EROĞLU ve Sunay Gök'e teşekkürü borç bilirim.

Ve en büyük destekçilerim, bugünlerimin mimarları, hiçbir zaman sevgilerini esirgemeyen sevgili ailem'e sonsuz sabır, hoşgörü ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Kübra GÜNEŞ

Ağustos, 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	i
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nanokompozitler	3
1.2. Polimerik Nanokompozitler	3
1.3. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitler.....	5
1.3.1. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerin tarihçesi	6
1.4. Kil Mineralleri.....	7
1.4.1. Kristal yapı	8
1.4.2. Kilin özellikleri.....	11
1.4.3. Kil minerallerinin sınıflandırılması	12
1.4.4. 1:1 tabakalı kil tipi.....	12
1.4.5. 2:1 tabakalı kil tipi.....	13
1.4.6. Montmorillonit	13
1.4.7. Killerde değişebilir katyonlar	13
1.5. Killerle Organik Maddeler Arasındaki Etkileşimler	14
1.6. Organokiller.....	16
1.6.1. Organokillerin Sentezi.....	17
1.6.2. Katı hal etkileşimleri	18
1.6.3. Katyon değişim reaksiyonu	18
1.6.4. Organokillerin Yapısı	20
1.7. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozit Türler	22
1.7.1. Faz ayrışık mikrokompazit yapı.....	23
1.7.2. Aralanmış tabakalı nanokompazit yapı.....	23

1.7.3. Dağılmış tabakalı (Eksfoliye) nanokompozit yapı	24
1.8. Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Sentezi	24
1.8.1. In-situ (Eş-anlı) polimerizasyon	24
1.8.2. Çözeltide harmanlama (Solution interkalasyon)	25
1.8.3. Eriyik harmanlama	25
1.8.4. Altlık sentezi (Sol-jel teknolojisi).....	27
1.9. Nanokompozitlerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Teknikler	28
1.9.1. XRD analizi	28
1.9.2. FTIR spektroskopisi	30
1.9.3. ^1H (^{13}C) NMR (DEPR-135 ve 90) spektroskopisi.....	31
1.9.4. Eşzamanlı termogravimetrik analiz (TGA) ve Diferansiyel termal gravimetrik (DTG) analizleri	31
1.9.5. DSC analizi.....	31
1.10. Polimer/ Kil Nanokompozitlerin Kullanım Alanları.....	34
1.11. Polimerler	35
1.11.1. Katılma (Zincir) polimerizasyonu	40
1.11.2. Basamaklı (Kondenzasyon) polimerizasyon	41
1.11.3. Yığın polimerizasyon	41
1.11.4. Çözelti polimerizasyonu.....	42
1.11.5. Süspansiyon polimerizasyonu	42
1.11.6. Emülsiyon polimerizasyonu	43
1.12. Polietilen (PE)	43
1.12.1. Lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE).....	45
1.13. Polistiren.....	46
1.14. Ekstrüzyon Üretim Yöntemi	48
2. KAYNAK ÖZETLERİ	50
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	73
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	73
3.2. Kil.....	73
3.3. Deneysel Kısım	77
3.3.1. Organokil örneklerinin hazırlanması.....	77
3.3.2. Hidrokarbon katkili organo-killerin hazırlanması	78

3.3.3. Polimer kil nanokompozitlerinin hazırlanması	79
3.4. Yapısal, Termal, Mekanik ve Elektrokinetik Analizler	81
3.4.1. Morfolojik analiz	81
3.4.1.a. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM).....	81
3.4.2. Spektroskopik analiz	81
3.4.2.a. UV–Vis spektrofotometresi (UV)	81
3.4.2.b. X-ray difraksiyonu (XRD)	82
3.4.2.c. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR).....	82
3.4.3. Diferensiyel taramalı kalorimetri (DSC)	82
3.4.4. Elektrokinetik (Zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik) ve temas açısı ölçümleri	83
3.4.4.a. Zeta potansiyel ve iletkenlik ölçümleri	83
3.4.4.b. Temas açısı ölçümleri.....	83
3.4.5. Mekanik analiz	84
3.4.5.a. Çekme (Gerilme) testi	84
3.4.5.b. Çizik testi.....	88
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	89
4.1. Organokil Örneklerinin Karakterizasyonu	89
4.1.1. Organokil örneklerinin zeta potansiyeli değerleri ve adsorplanan miktarlarının CTAB denge konsantrasyonlarıyla değişimi	89
4.2. Kil Örneklerinin XRD Analizi	91
4.3. Polimer-Kil Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu	93
4.4. PE/Kil Nanokompozitlerine ait FTIR Spektrumları.....	97
4.4.1. PE/Kil nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları	99
4.4.2. PE/Organokil nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları	100
4.4.3. PE/Hidrokarbon katkılı organokil nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları	102
4.5. PS/Kil Nanokompozitlerine ait FTIR Spektrumları.....	103
4.5.1. PS/Kil nanokompozitlere ait FTIR spektrumları.....	103
4.5.2. PS/ Organokil nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları	105
4.5.3. PS/Hidrokarbon katkılı organokil nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları	106

4.6. PE/Kil Nanokompozitlerin DSC Analizi	107
4.6.1. PE/Kil Nanokompozitlerinin DSC Analizi	109
4.6.2. PE/ organokil nanokompozitlerinin DSC analizi	110
4.6.3. PE/ hidrokarbon katkılı organokil nanokompozitlerinin DSC analizi	111
4.7. PS/Kil Nanokompozitlerin DSC Analizi.....	112
4.7.1. PS/ Kil Nanokompozitlerinin DSC analizi.....	114
4.7.2. PS/ organokil nanokompozitlerinin DSC analizi	115
4.7.3. PS/ hidrokarbon katkılı organokil nanokompozitlerinin DSC analizi.....	116
4.8. Polimer-Kil Nanokompozit Örneklerine ait HRTEM Analizleri	117
4.8.1. Saf kil ve organokil örneklerinin HRTEM analizi	117
4.8.2. Polietilen ile hazırlanan nanokompozit örneklerine ait HRTEM analizleri ...	119
4.8.3. Polistiren ile hazırlanan nanokompozit örneklerine ait HRTEM analizleri ...	121
4.9. Polimer-Kil Nanokompozitlerinin Mekanik Özellikleri	124
5. SONUÇLAR.....	132
KAYNAKLAR	141
ÖZGEÇMİŞ	151

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

C_{denge}	Adsorbatın denge konsantrasyonu
C_o	Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu
d	Bazal mesafe
q	Adsorplanan miktar
m	Adsorbent miktarı
T_i	Başlangıç sıcaklığı,
T_f	Bitiş sıcaklığı,
ζ	Zeta potansiyel
θ	X ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı
E	Çekme modülü
F	Kuvvet
L_o	Başlangıç uzunluğu
T_c	Kristallenme sıcaklığı

Kısaltmalar

CEC	Katyon değişim kapasitesi
CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
FTIR	Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi
HOMMT	Hidrokarbon katkılı Organomontmorillonit
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
MMT	Montmorillonit
OMMT	Organomontmorillonit
PE	Polietilen
PS	Polistiren
UV	UV–VİS spektrofotometresi
XRD	X-ışını kırınım difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi.....	5
Şekil 1.2. Kil minerallerinin yapı taşları.....	8
Şekil 1.3. Montmorillonit mineralinin katmanları	10
Şekil 1.4. Herhangi bir kuaterner amonyum tuzu ile hidrofilik kilin iyon değişimi tepkimesinin şematik gösterimi.	17
Şekil 1.5. Silikat ve alkil amonyum tuzları arasındaki katyon değişim mekanizmasının şematik gösterimi	20
Şekil 1.6. Alkil amonyum iyonunun tabakalı killerde farklı tabakalar halinde yönlenmesi.....	21
Şekil 1.7. Silikat galerilerindeki alkil zincir konformasyonları.....	22
Şekil 1.8. Termodinamik olarak mümkün üç farklı polimer tabakalı silikat nanokompozitin şematik gösterimi.....	23
Şekil 1.9. İn-situ polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi	25
Şekil 1.10. Çözeltide harmanlama yönteminin şematik gösterimi	25
Şekil 1.11. Eriyik harmanlama yönteminin şematik gösterimi.....	26
Şekil 1.12. Eriyikle harmanlama prosesinde organokil dispersiyonu ve eksfoliasyon mekanizması.....	27
Şekil 1.13. Nanokompozitlerin yapılarına göre X-Işınları difraktogramları	29
Şekil 1.14. DSC analiz çıktısı	32
Şekil 1.15. Polimerizasyon tepkimesi.....	38
Şekil 1.16. Zincir yapılarına göre polimerler.....	39
Şekil 1.17. a) Etilen b) Polietilen	45
Şekil 1.18. Stirenin Polimerizasyonu	46
Şekil 3.1. MMT'nin XRD difraktogramı	74
Şekil 3.2. Tek vidalı ekstruderin şematik gösterimi	79
Şekil 3.3. Gerilme–uzama eğrisi	85
Şekil 3.4. Çekme testi için örnek şekli ve gerilme testinin şematik gösterimi	86
Şekil 3.5. Bazı polimerik malzemelerin gerilme-uzama (stress-strain) eğrileri	87

Şekil 4.1. 293 K’de CTAB denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi	90
Şekil 4.2. Taneciklerin zeta potansiyellerinin ve süspansiyonun iletkenlik değerlerinin yüzey aktif maddenin denge konsantrasyonuyla değişimi	91
Şekil 4.3. Ham kil, organokil ve hidrokarbon katkılı organokile ait XRD difraktogramları.	92
Şekil 4.4. PE, Ham kil ve polietilen kullanılarak hazırlanmış farklı bileşimlerdeki nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramları	93
Şekil 4.5. Organo-kil örneği ve polietilen kullanılarak hazırlanmış farklı bileşimlerdeki nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramları.....	94
Şekil 4.6. Hidrokarbon katkılı organo-kil örneği ve polietilen kullanılarak hazırlanmış farklı bileşimlerdeki nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramları	95
Şekil 4.7. Ham kil örneği ve polistiren kullanılarak hazırlanmış farklı bileşimlerdeki nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramları.....	96
Şekil 4.8. Organo-kil örneği ve polistiren kullanılarak hazırlanmış farklı bileşimlerdeki nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramları.....	96
Şekil 4.9. Hidrokarbon katkılı organo-kil örneği ve polistiren kullanılarak hazırlanmış farklı bileşimlerdeki nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramları	97
Şekil 4.10. PE ve PE/Kil nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumları	99
Şekil 4.11. PE ve PE/Organokil nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumları	100
Şekil 4.12. PE ve PE/ Hidrokarbon katkılı organokil nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumları	102
Şekil 4.13. PS ve PS/Kil nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumları	104
Şekil 4.14. PS ve PS/Organokil nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumları	105
Şekil 4.15. PS ve PS/ Hidrokarbon katkılı organokil nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumları	106
Şekil 4.16. PE ve PE/Kil nanokompozit örneklerine ait DSC termogramları	109
Şekil 4.17. PE ve PE/Organokil nanokompozit örneklerine ait DSC termogramları ...	110
Şekil 4.18. PE ve PE/ Hidrokarbon katkılı organokil nanokompozit örneklerine ait DSC termogramları	111

Şekil 4.19. PS ve PS/Kil nanokompozit örneklerine ait DSC termogramları.....	114
Şekil 4.20. PS ve PS/Organokil nanokompozit örneklerine ait DSC termogramları....	115
Şekil 4.21. PS ve PS/ Hidrokarbon katkılı organokil nanokompozit örneklerine ait DSC termogramları	116
Şekil 4.22. Saf kil (a1 ve a2) ve 160mg/L CTAB konsantrasyonlarında sentezlenen organokil (b1 ve b2) ve aynı CTAB konsantrasyonunda hidrokarbon eklenmiş organokil (c1 ve c2) örneklerine ait HRTEM görüntüleri	118
Şekil 4.23. Saf polietilen (a) ve uzun kuyruklu CTA ⁺ iyonları kullanılarak sentezlenen organokillerin farklı oranlarda hazırlanan nanokompozitlerine ait HRTEM görüntüleri.	120
Şekil 4.24. Saf polistiren (a) 160mg/L CTAB konsantrasyonlarında sentezlenen organokil ve aynı CTAB konsantrasyonunda uzun kuyruklu CTA ⁺ iyonları kullanılarak sentezlenen organokillerin farklı oranlarda hazırlanan nanokompozitlerine ait HRTEM görüntüleri.	123
Şekil 4.25. Ham kil, organo-kil ve hidrokarbon katkılı organo-kil kullanılarak hazırlanmış Polietilenli örneklerin sertlik değerlerinin kil içerikleri ile değişimi	127
Şekil 4.26. Ham kil, organo-kil ve hidrokarbon katkılı organo-kil kullanılarak hazırlanmış Polistirenli örneklerin sertlik değerlerinin kil içerikleri ile değişimi	127
Şekil 4.27. Ham kil, organo-kil ve hidrokarbon katkılı organo-kil kullanılarak hazırlanmış polietilenli örneklerin çizik sertliği değerlerinin kil içerikleri ile değişimi.....	128
Şekil 4.28. Ham kil, organo-kil ve hidrokarbon katkılı organo-kil kullanılarak hazırlanmış polietilenli örneklerin çekme dayanımı değerlerinin kil içerikleri ile değişimi.....	128
Şekil 4.29. Ham kil, organo-kil ve hidrokarbon katkılı organo-kil kullanılarak hazırlanmış polietilenli örneklerin akma dayanımı değerlerinin kil içerikleri ile değişimi.....	129
Şekil 4.30. Ham kil, organo-kil ve hidrokarbon katkılı organo-kil kullanılarak hazırlanmış polietilenli örneklerin elastisite modülü değerlerinin kil içerikleri ile değişimi.....	129

Şekil 4.31. Ham kil, organo-kil ve hidrokarbon katkılı organo-kil kullanılarak hazırlanmış polietilenli örneklerin % uzama değerlerinin kil içerikleri ile değişimi 130



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Kil-polimer nanokompozitlerin kullanım alanları	35
Çizelge 1.2. Bazı polimerlerin ticari üretimlerinin başladığı yıllar	37
Çizelge 1.3. Polistirenin kullanım alanları.....	48
Çizelge 3.1. Kil örneğinin fiziksel özellikleri.....	74
Çizelge 3.2. Montmorillonit'in XRF analiz sonuçları	75
Çizelge 3.3. Montmorillonit'in tane boyutu dağılımı	75
Çizelge 3.4. Tüm kayaç ve kil fraksiyon analizi.....	76
Çizelge 3.5. CTAB'ın kimyasal Özellikleri.....	76
Çizelge 3.6. Hidrokarbon örneğinin kısa analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri ...	77
Çizelge 3.7. Sentezlenen nanokompozit örneklerin kodları	80
Çizelge 4.1. Farklı başlangıç CTAB konsantrasyonlarında (C_o); CTAB'ın denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), iletkenlikleri ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar	89
Çizelge 4.2. Ham kil ve organokil örneklerinin XRD difraktogramlarından elde edilmiş (d_{001}) değerlerindeki değişim	92
Çizelge 4.3. Saf PE'ye ait bağ titreşim değerleri	98
Çizelge 4.4. Saf PS'ne ait bağ titreşim değerleri	104
Çizelge 4.5. Saf PE ve PE/Kil örnekleri için DSC analizlerinden elde edilen sonuçlar	108
Çizelge 4.6. Saf PS ve PS/Kil örnekleri için DSC analizlerinden elde edilen sonuçlar	112
Çizelge 4.7. Ham kil, organo-kil ve hidrokarbon katkılı organo-killerle üretilmiş polietilenli örneklerin bazı mekanik özellikleri ve temas açısı değerleri	126

1. GİRİŞ

Günümüzde bilişim ve iletişim teknolojilerindeki gelişmeler nanoteknolojiye olan ilginin artmasına sebep olmuştur. Bu ilgiye bağlı olarak pek çok araştırmaya konu nanoteknolojinin hayatımızı önemli ölçüde etkileyeceği düşünülmektedir. "Nano" Yunanca ve Latince cüce anlamına gelen bir sözcüktür. Nanoteknolojinin ortaya çıkışı, 1959 yılında fizikçi Richard Feynman'ın malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile açılacak ufuklar üzerine yapmış olduğu ünlü konuşmasına kadar dayandırılabilir. Sağlık, otomotiv, savunma sanayi, plastik, vb. gibi farklı birçok alanda uygulanmakta olan nanoteknolojinin gelişim süreci devam etmektedir. Polimerlere sertlik kazandırmak ve dayanıklılıklarını geliştirmek, bariyer özelliklerini arttırmak, elektronik özelliklerini değiştirmek, yanmaya karşı dirençlerini arttırmak ve maliyeti düşürmek amacıyla bazı katkı maddeleri eklenmektedir. Bu katkı maddeleri polimer içinde nanometre boyutunda dağıtıldığında, oluşan kompozitlerin sıradan polimerik kompozitlerden farklı özellikler gösterdiği belirlenmiştir. Bu yeni kompozit türü *polimerik nanokompozitler* olarak ifade edilmektedir.

Nanoteknolojiye bağlı olarak gelişen ve geniş bir uygulama alanına sahip olan polimerik nanokompozitler, bugün tüm dünyada büyük şirketler tarafından ele alınmış ve büyük yatırımlarla ciddi bir ilerleme göstermiştir. Polimerik nanokompozitler nanometre boyutunda az miktarda (<%10) inorganik partiküllerin içeren, mineral dolgulu plastiklerin yeni bir sınıfıdır. Nanokompozit çeşitleri içinde, doğal kil ve silikat tabakası ile hazırlananlar en çok kullanılan türlerdir ve killer çok kolay bulunabildikleri için "araya girme" (intercalation) kimyası üzerinde uzun zamandır çalışılan bir konu olmuştur. Nanokompozit oluşumların gelişmiş yanma geciktirici özellikleri, arttırılmış eğilme modülleri ve ısıl şekil değiştirme sıcaklıkları ile düşük geçirgenlik özellikleri avantaj sağlamaktadır (Chigwada 2005).

Nanokompozit çeşitleri içerisinde kil ve tabakalı silikatlara dayalı olanlar kapsamlı ve yaygın bir şekilde araştırılmıştır (Pavlidou ve Papaspyrides 2008). Son zamanlarda Polimer/tabakalı silikat (PTS) nanokompozitler, saf polimer veya geleneksel mikro ve

makro kompozitlerle karşılaştırıldığında gösterdikleri yüksek performans nedeniyle hem endüstriyel hem de akademik araştırmalar yönünden oldukça önemli hale gelmektedir (Grigoriadi *et al.* 2013)

Bir polimer ve silikatın (ya da genel olarak inorganik madde) herhangi bir fiziksel karışımı nanokompozit anlamına gelmez. Polimer, interkale olmak için silikat tabakaları arasına girdiği zaman özellikleri geleneksel mikro kompozit ile aynı olan bir faz ayrılmış kompozit elde edilir (Pavlidou ve Papaspyrides 2008). Nanokompozitler fazlardan birinin, diğerinin içinde nano ölçekte dağıldığı, iki fazdan oluşan yeni bir kompozit çeşitidir (Antwi 2012).

Polimer/kil nanokompozitlerde kullanılan yaygın tabakalı silikatlar 2:1 yapısındaki fillosilikatlardır. Tabaka kalınlığı, yaklaşık 1 nm'dir ve tabakalı silikata bağlı olarak boyları 30 nm ile birkaç mikrometre arasında değişebilir (Célini *et al.* 2007)

Nanokompozit yapının oluşabilmesi, doğrudan doğruya en-boy oranı ile polimer matriksi içinde kil katmanlarının dispersiyonu ile ilgilidir. Organik modifiye edicilerin uzun zincirleri ve polimer matrisi arasındaki tam uyumluluk kilin daha iyi dağılımı için tercih edilebilir. Polimer matrisi ile tabakalı silikat (organik olarak modifiye edilmiş ya da edilmemiş) arasında ara yüzey etkileşimleri gücüne bağlı olarak, üç farklı kompozit termodinamik olarak elde edilebilir: (i) geleneksel kompozitler (ii) interkale nanokompozitler (iii) eksfoliye nanokompozitler (Giannakas *et al.* 2008).

Nanokompozit üretimine yönelik olarak yapılan ilk çalışmalar, 1985 yılında Toyota araştırma grubu tarafından maleik anhidrit ile modifiye edilmiş poliamit (Naylon-6) içerisinde smektit türü killerin kullanılmasıyla başlamıştır. Toyota araştırma grubu, poliamidin sentezlenmesi için gerekli olan organik grupların in-situ polimerizasyon esnasında ortama ilave ettikleri smektit minerallerinin etkisini incelemiştir ve sonuçta japonya'daki laboratuvarlar 1989 yılında, PA6 dayanan ve bir reaktörde üretilen nanokompozitlere öncülük etmişlerdir (Wei 2006; Rooj *et al.* 2012).

Nanokompozit üretimindeki temel amaç, yığın halde birbirlerine tutunup kalmaya yatkın olan silikat tabakalarını sadece polimer matriksde homojen şekilde dağıtmak olmayıp aynı zamanda silikat tabakalarının tek tek ayrışmasını da sağlamaktır. Bu durumda ayrılmış silikat tabakalarının polimer matriks ile etkileşim ihtimali artmakta ve oluşan ürün farklı özellikler kazanmaktadır. Sonuçta, %5 oranına kadar düşük miktardaki bir silikat (kil) katkısı bile malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde önemli iyileşmelere yol açmaktadır (Gao 2004).

1.1. Nanokompozitler

Nanokompozitler en az bir boyutta nanometre ölçeğinde dağılmış partiküllerden oluşan kompozitler olarak tanımlanır (Alshabanat *et al.* 2013). Nanokompozitler, son yıllarda oldukça büyük ilgi gören bir konudur. Bu malzemeler şeffaflık, düşük yoğunluk, azaltılmış yanıcılık, düşük geçirgenlik özellikleri nedeniyle otomotiv, havacılık, telekomünikasyon, konut, kaplama, elektronik ve paketleme alanlarında kullanılmaktadır. (Yeniova 2009). Matriks yapısına göre, nanokompozitler polimerik, seramik, metalik olmak üzere üç kategoride toplanabilir.

Bu çalışmanın konusu olması bakımından sadece polimerik nanokompozitler üzerinde durulacaktır.

1.2. Polimerik Nanokompozitler

Polimer kompozit üretilmesi için dolgu maddeleri ya da katkı maddeleri olarak kullanılan inorganik ya da organik madde ile polimer modifikasyonu, kimya endüstrisinde polimer mühendisliğinin en başarılı örneklerinden biridir. Geleneksel olarak, polimerik malzemeler özelliklerini geliştirmek için, ya da sadece maliyeti azaltmak amacıyla sentetik veya doğal organik bileşikler ile katkılanmıştır. Geleneksel dolgu parçacıkları, elyaflar ya da plaka şeklindeki tanecik biçiminde malzemelerdir (Pavlidou ve Papaspyrides 2008). Polimer nanokompozitlerin, geleneksel mikro

kompozitlere kıyasla modül, mukavemet, tokluk ve bariyer gibi üstün özellikler sergilemesiyle akademik ve endüstriyel alanda dünya çapında büyük ilgi çekmiştir.

Polimerik nanokompozitlerin sınıflandırılmasında çeşitli metotlar bulunmaktadır ve polimer matrise dağıtılan partiküllerin nanometrik ölçekte boyut sayısına göre şu şekilde sınıflandırılır:

a) Tek boyut:

Bu yapıda partiküllerinin sadece tek boyutu nanometrik ölçektedir. Bu nanopartiküller bir ya da birkaç nanometre kalınlığı ile yüzlerce ya da binlerce nanometre uzunluğundaki yapıya sahip maddelerdir ve polimer silikat tabakalı nanokompozitler bu kompozit sınıfının en önemli örnekleridir (Utracki 2004).

b) İki boyut:

Bu tür kompozitlerde kullanılan partiküllerin iki boyutu nanometrik ölçekteyken diğer boyutu ise daha büyüktür. Lifler, karbon nanotüpler ya da kil kristalleri bu tür kompozitlerde kullanılan partiküllere örnek olarak verilebilir (Ebbesen 1997).

c) Üç boyut:

Tüm boyutların nanometrik ölçekte olduğu nanopartiküllerdir. Çözelti-jel ve in situ polimerizasyon yöntemleriyle elde edilen küresel silika nanopartiküller gibi izo-boyutsal küresel partiküllerle ilgilenirler. Polimerizasyon yöntemleriyle doğrudan yüzeylerinden elde edilirler (Alexandre and Dubois 2000).

takviye edilmiş polimerlerden oluşan iki fazlı materyallerdir. Bu nanokompozitler başlıca iki ya da üç ana bileşenden oluşur. Bu bileşenlerden ilki ana yük taşıyan bir bileşen olarak, malzemenin mekanik özelliklerini düzenleyen polimer matri; ikincisi ise takviye edicilerdir. Polimer nanokompozitlerin bileşenleri arasındaki etkileşimler ve uyumluluk, nanokompozit ürünlerin şekillendirilmesi ve bu malzemelerin fiziksel performansları üzerinde doğrudan etkilidir. Bu anlamda, polimer nanokompozitlerde, farklı yapıdaki bileşenler için, “polimer-dolgu”, “polimer-uyumlaştırıcı” ve “uyumlaştırıcı-dolgu” arasındaki etkileşimlerin bilinmesi, malzemenin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde oldukça önemlidir (Durmuş 2006).

Polimer nanokompozitlerin geliştirilmesi ile birlikte, geleneksel dolgular (cam elyafı, kalsit, karbon siyahı, vb.) ile hazırlanan plastik kompozit malzemelerde karşılaşılan bazı problemler büyük ölçüde ortadan kaldırılmıştır. Bu bakımdan polimer nanokompozitlerin, ticari kompozit ürün tasarımıındaki önemi hızla artmaktadır. Endüstriyel termoplastik ve termoset polimerlerden nanokompozitlerin üretilmesi için yürütülen araştırmalar, hızla artarak devam etmektedir (Şen *et al.* 2010). Termoset ve termoplastik polimerler kullanarak hazırlanan polimer nanokompozitlerin, endüstriyel/ticari polimer işleme yöntemleri ile kolaylıkla şekillendirilebilir olmaları ayrıca geleneksel kompozit ve saf polimerlere göre gelişen mekanik, termal, optik, bariyer özellikler göstermeleri bu yeni malzemelerin en önemli avantajları olup plastik sektöründeki kullanımı da yaygınlaşmaktadır (Soyubol *et al.* 2010).

1.3.1. Polimer/tabakali silikat nanokompozitlerin tarihçesi

İlk polimer/kil kompozit çalışmaları 1930’larda kilin bazal mesafesinin su ile genişlediğinin farkedilmesi ile başlamıştır. 1950’lerde ise kuarterner amonyum tuzlarıyla bazal mesafenin daha fazla arttığı gözlemlenmiştir. 1950’de Carter vd. elastomerik lateks içine organokil karıştırmış, 1961’de ise Blumstein organokil ortamında vinil monomerlerini polimerize etmiştir. 1963’de Nahin ve Backlund yürüttükleri çalışmada gama ışını bağlayıcısı olarak kili düşük yoğunluklu polietilene (1:1) oranında ilave ederek; tabakalanma yöntemi, sıcak karıştırma, nanokompozit

kavramlarını tartışmışlardır. 1976'da Fujiwara ve Sakamoto amonyum tuzuyla tabakalar arası genişletilmiş kili monomer ile karıştırdıktan sonra polimerizasyonu başlatmış ve ilk kil-polimer nanokompozitini üretmiştir. Birkaç yıl sonra Toyota araştırma grubu birkaç vinil monomerinin polimerizasyonu ile ürettiği polimer-kil nanokompozitinin polimere göre mekanik dayanıklılığının arttığını bulmuş ve bu bulgu bir patentle tescillenmiştir. Takip eden yıllarda kil miktarı azaltılarak yapılan çalışmalar da dikkat çeken sonuçlara erişilmiştir (Ejder Korucu 2010).

1.4. Kil Mineralleri

Kil mineralleri tarım, seramik, inşaat ve diğer kullanım alanlarında (interkalasyon, iki-boyutlu yarı manyetizma, yapısal faz geçişi, fraktal özellikleri ve karışık kristal davranış) çok önemli bir yere sahip olduğu için antik çağlardan bu yana incelenmiştir. Son birkaç yıl içerisinde montmorillonit, kaolinit ve poligorskit gibi doğal kil mineralleri, katalizde adsorbent olarak, nanokompozitlerde, sensörlerde, elektrotlarda, antibakteriyel madde olarak, nükleer atık depolamada, pestisit taşıyıcı olarak kullanılmıştır (Gürses 2015).

Kil mineralleri, volkanik kül ve kretase (kireçtaşı, tebeşir) döneminde (85-125 milyon yıl önce) kayaların hidrotermal değişimi ile meydana gelmiştir. Külün kile dönüşüm mekanizmaları hakkında çeşitli fikirler ileri sürülmüştür. Bu fikirlerin en önemlisi, dönüşümün yeterli miktarda Mg^{2+} ve Na^+ içeren deniz suyu ile başlamış olan reaksiyonlardır (Gürses 2015). Kil su ile taşınan ve daha sonra biriken jeolojik bir malzeme olan tortudur. Tortular, çaplarının 630mm'den daha büyük çapa sahip taneciklerden $2\mu m$ 'den daha küçük killere kadar değişebilen tanecik boyutuna göre kısımlara ayrılır. Kayalar, taşlar, çakıl ve kum bu iki uç sınır arasında bulunmaktadır (Bormans 2003).

Kil mineralleri, hidrate oksitler, hidroksitler, başlıca Si, Al, Fe, Mn ve bazı organik polimerler, organik maddelerin adsorpsiyonunu içeren yeryüzündeki çoğu yüzey ve kolloid reaksiyonlarından sorumludur (Tombácz *et al.* 1998).

1.4.1. Kristal yapı

Kil minerallerinin kristal yapıları kimyasal analiz, X-ışınları difraksiyonu, elektron mikroskopi ve benzeri teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır (Grim 1969). Kil mineralleri, sulu tabakalı alüminosilikatlar veya magnezyum-alüminosilikatların bir grubu için kullanılan terimdir.

Kil mineralleri tetrahedral (düzgün dört yüzlü) ve oktahedral (düzgün sekiz yüzlü) olarak isimlendirilen Şekil 1.2’de görülen kafes şeklinde kristal bir yapıya sahiptir.



Şekil 1.2. Kil minerallerinin yapı taşları

- a) Silika tetrahedronu
b) Alumina oktahedronu

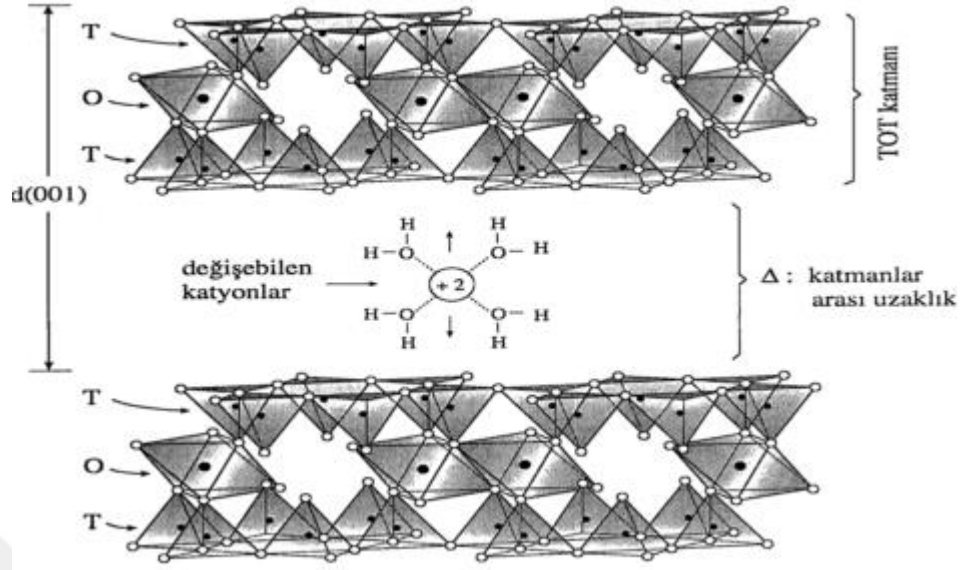
Düzgün dört yüzlü (Tetrahedral) tabakada her silisyum atomu dört oksijen atomu ile çevrilidir ve tetrahedral koordine silisyum katyonları ortak kullanılan oksijen atomları sayesinde kovalent bağlanmayla birbirine bağlanır. Bu paylaşılan oksijenler bazal düzlemi oluşturur ve tepede kalan oksijenler katyonların başka bir katmanı ile paylaşılır. Kimyasal formülü SiO_4^{4-} şeklinde yazılabilen bu düzgün dörtyüzlülerin birleşmesinden tetrahedral tabakası (T) veya diğer adıyla silika tabakası ortaya çıkmaktadır. Tetrahedral birimler bu bazal düzlem boyunca bir altıgen ağ olarak sıralanmaktadır. Tetrahedral tabakanın yan görünümü sırasıyla oksijen, silisyum ve oksijenden oluşan üç atomlu paralel düzlemin varlığını göstermektedir. Bu düzgün dörtyüzlüler aynı düzlemde tabanları ve tepe noktaları aynı doğrultuda olacak şekilde sıralanmıştır (Uskarcı 2006).

Düzgün sekizyüzlü (oktahedral) tabakada 6 oksijen atomu veya hidroksil ile koordine edilmiş katyonlar (genellikle alüminyum veya magnezyum) vardır aynı zamanda bu birimler kovalent bağla tabaka yapısına bağlıdırlar. Kimyasal formülü AlO_6^{6-} şeklinde

yazılabilen düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden oksijen köprüsü ile birleşmesinden oktahedral tabakası (O) ortaya çıkmaktadır. Bu tabakaya alümina tabakası denildiği gibi gipsit tabakası da denilmektedir.

Doğal mineraller, sadece gipsit $\text{Al}(\text{OH})_3$ and brunit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ içeren oktahedral tabakadan oluşmaktadır. Oktahedrallerden yalnızca $2/3$ 'ünün merkezinde alüminyum iyonu bulunmaktadır. Bu yüzden, gipsit kil türevleri, dioktahedral adlandırılır. Öte yandan oktahedraller magnezyum atomu ile doldurulduğundan, brunit ve onun kil türevleri ise trioktahedral olarak adlandırılır (Auerbach *et al.* 2004).

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



Şekil 1.3. Montmorillonit mineralinin katmanları (Toprakezer 2009)

Şişen killer arasında en yaygın görülen, dioktahedral simektit olan montmorillonittir. Montmorillonit iki tetrahedral ve bir oktahedral tabakadan oluşmaktadır. Tabakalar içinde izomorfik yerdeğiştirmeden (örneğin oktahedral tabakada Al^{3+} yerine Mg^{2+} veya Fe^{2+} , tetrahedral tabakada ise Si^{4+} yerine Al^{3+}) dolayı montmorillonit minerali negatif yüklüdür (Liu *et al.* 2008). Bu negatif yükler katmanları arasında yer alan Na^+ , Ca^{2+} gibi kationlar tarafından dengelenmektedir (Kornmann 2000). İnorganik ya da organik her türden kation ile yer değiştirebildiklerinden dolayı Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi iyonlara, değişebilen kationlar adı verilir. Montmorillonit mineralinin ve diğer kil minerallerinin 100 gramında bulunan değişebilir inorganik kationların mili eşdeğer molar kütle sayısına “Kation Değişim Kapasitesi” (KDK) denir. Bu değer tabakadan tabakaya değişmekle beraber ortalama bir değer olarak kabul edilir (Durmuş 2006).

İnorganik ve organik tüm kationlarla yer değiştirebilen Na^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi kationlar, doğal olarak katmanlar arasında bulunan su ile sarılıdır. Tabakalar arasında sodyum kationunda genellikle bir moleküler su katmanı bulunurken, kalsiyum kationunda iki moleküler su katmanı bulunur (Murray 1999). Sodyum iyonunun bu özelliğinden dolayı katmanlar arasında çok miktarda suyun girerek mineralin fazla şişmesine yol açarken, kalsiyum iyonu daha az miktarda suyun girmesine ve mineralin

de daha az şişmesine yol açmaktadır. Bu nedenle de Na-Montmorillonit, Ca-Montmorillonit'e göre çok daha uzun ömürlü süspansiyonlar verir (Yalçın 2010). X-ışınları difraksiyonu ile belirlenen katman kalınlıkları Na-M'de $d_{(001)}=1,2$ nm iken Ca-M'de 1,5 nm civarındadır. İyon değişimi ile Na-M ve Ca-M birbirine tersinir olarak dönüştürülebilmektedir (Uzan 2011).

1.4.2. Kilin özellikleri

Kilin başlıca dört tane fiziksel karakteristiği vardır. Bunlar plastisite, kohezyon, renk ve büzüşme (rötre)'dir.

Plastisite: Öğütülmüş kile uygun miktarda su karıştırıldığı zaman işlenebilme ve şekillendirme özelliği kolaylaşır, böylece kil kolayca şekil alır. Kilin plastisite özelliği kazanabilmesi için mutlaka su ile karıştırılması gerekir. Su dışında hiçbir madde kile plastisite özelliği kazandırmaz. Bu konuda yapılmış deneylerde birçok sıvı (alkol, gaz yağı, terebentin, amonyak, aseton vb.) kullanılmışsa da hiçbirisi ile bu özellik elde edilememiştir.

Kohezyon: Bu özellik kil hamuruna kuruduğu zaman kendisine verilmiş olan şekli muhafaza etme kabiliyeti sağlar. Kilin kohezyona sahip olabilmesi için mutlaka su ile yoğrulması gereklidir. Su dışında kalan diğer sıvılarla kil kohezyon kazanmaz.

Renk: Killer metal oksitlerle ve organik maddelerle karışık bir şekilde bulunduklarından doğal olarak renklenmiş durumdadırlar. Kilin saf olması halinde rengi beyaz olur ve kaolin adını alır. Kilde limonit (kahverengi doğal hidratlı demir oksit) bulunması halinde rengi esmerdir, demirperoksit bulunması halinde rengi kırmızıdır, mangandioksit bulunması halinde rengi siyahtır, organik maddeler bulunması halinde menekşe rengindedir.

Büzüşme (Rötre): Kil hamurunun kuruma sırasında hacmi küçülür. Bu olaya kilin rötre yapması denir. Rötre kilin kuruması sırasında olduğu gibi pışmesi sırasında da olur.

1:1 tabakalı kil türünde tetrahedral katyon merkezleri genellikle Si^{4+} ve oktahedral merkezleri ise Al^{3+} veya Mg^{2+} ile işgal edildiği için, tabakalar ya çok az yüklüdür yada

herhangi bir yüke sahip değildir. Eğer 1:1 tabakalı silikatın tek katmanında yer değiştirme varsa, diğer tabakada bunu dengeleyecek bir yer değiştirme her zaman vardır böylece nötrallik korunmuş olur. 1:1 tabakalı silikatın dioktahedral ve trioktahedral gibi çeşitleri de vardır ve bu alt grupların kendi içinde türleri de bulunmaktadır.

1.4.5. 2:1 tabakalı kil tipi

2:1 tabakalı tür iki tetrahedral tabaka arasına yerleşmiş oktahedral tabakadan oluşmaktadır (Meunier 2005). Sık kullanılan tabakalı silikatlar aynı aileye ait olan 2:1 tabakaları veya filosilikatlardır.

1.4.6. Montmorillonit

Montmorillonit (MMT); smektit, sodyum-montmorillonit, sodyum bentonit veya şişen bentonit gibi çeşitli isimlerle bilinmektedir (Unnikrishnan *et al.* 2011). MMT, her birini iki silisyum-oksijen tetrahedral arasında sıkıştırılmış bir alüminyum-oksijen-hidroksil oktahedral tabakalı nanotabakaların oluşturduğu üç tane atomik örgü tabakasına sahip 2:1 yapıda bir smektittir (Işık 2007). MMT kristal yapısı Şekil 1.3'de gösterilmiştir (Toprakezer 2009). Bağımsız nanotabakalar 1 nm kalınlığında ve yaklaşık olarak 100 nm uzunluğundadır. Pirofilit formülü $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_2$ 'dir. MMT ve profillitin kristal yapısı arasındaki fark izomorfik yerdeğiştirmeden dolayı MMT yüklü tabaka iken, profillit nötrdür. İzomorfik yerdeğiştirme kristal yapıdaki farklı değerlikteki bazı atomların, kristal yapısını bozmadan yerdeğiştirmesiyle meydana gelir (Liu *et al.* 2008).

1.4.7. Killerde değişebilir katyonlar

Kil mineralleri bazı iyonları çekme daha sonrada bunları tekrar itme yeteğine sahiptir. Bu durumda iyonlar birbirinin yerini alabilmektedir. Montmorillonitin; tetrahedral tabakasında Si^{+4} ile Al^{+3} , oktahedral tabakasında ise Al^{+3} ile Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} ve Li^{+1} gibi katyonlar birbirleriyle yer değiştirebilirler (van Oss and Giese 1995).

Oktahedral tabaka da katyon değişim kapasitesi anlamlı bir değere sahipken, terahedral tabakada için bu değişim düşüktür. Katyon değişimi sonunda, pozitif ve negatif yükler ortaya çıkar. İki tabakalı killer elektriksel yüklerine rağmen nötr yüzeye sahipken, üç tabakalı killer yüklü yüzeylere sahiptir. Pozitif yük eksikliği birim alanın, su tabakası kristal kafesine Na^+ , K^+ , Li^+ veya Ca^{2+} iyonlarının bağlanması ile aşılabılır. Doğal olarak bu koşullar katyonları geri verebilir. Değiştirilebilir pozisyonda kil mineralleri tarafından yakalanan iyonlar "değiştirilebilir iyonlar" olarak adlandırılır. Bu iyonları çoğunlukla katyonlar oluşturur ve iyon değişim yeteneği ya da katyon değişim kapasitesi belirli değerlerden daha yüksektir. Bu katyonlar sayesinde kil mineralleri şişme derecesi ve jelleşme gibi özellikler gösterirler. Katyon değişim kapasitesi 100 gr kil için değişebilen katyonlarının miktarı olarak tanımlanır. Bu yüklenme bölgesel olarak sabit değildir ve tabakadan tabakaya farklılık gösterir fakat tüm kristal üzerinde ortalama bir değerden bahsedilebilir. Kil mineralinde değişebilen katyonlar H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} 'dur. (Eriman 2008). Montmorillonit için değişebilen katyon kapasitesi 80–150 meq/100g kil (Grim 1969). Doğal ya da sentetik killi minerallerin genel katyon değişim kapasitesi, 100 gr kil için 20-50 meq arasındadır. Katyon değişim kapasitesi 200'den daha yüksek olduğu zaman, tabakalar arasında ki kuvvetler kil katmanlarının ayrılmasını önler. Diğer yandan katyon değişim kapasitesi 100 gr kil için 50 meq'dan küçük olan kil minerallerinde kil tabakaları ayrılamaz. Bu sebepten dolayı montmorillonitin katyon değişim kapasitesi 100 gr kil için 50-150 meq arasındadır ve nanokompozitlerde şişme ajanı olarak kullanılır (Eriman 2008).

1.5. Killerle Organik Maddeler Arasındaki Etkileşimler

Kil minerallerinin ve organik maddeler arasındaki etkileşimlerle ilgili çalışmalar XX. yüzyılın başından itibaren artarak yapılmaya başlanmıştır. Kil minerallerinin ara katman boşluklarına organik moleküllerin interkalasyonu, 1913 yılında X-ışını difraksiyonu kullanılmasıyla başladı. Killerin, biyomedikal ve kişisel bakım ürünleri için nanokompozit materyaller gibi pek çok uygulama alanlarında potansiyel kullanımı hatırı sayılır ilgi görmüştür. Killer negatif yüklü alüminosilikat tabakalarının değiştirilebilir tabaka katyonları ile birlikte bulunmasından dolayı eşsiz bir özelliğe

sahiptirler. Bu durum killere, tabakalar arası boşluk içine alkilamonyum ya da alkil fosfonyum gibi katyonik yüzey aktif maddelerin interkalasyonu ile yüzey modifikasyonunu sağlayan iyon değişiminin gerçekleştirilmesini sağlar.

Alkil amonyum ve kuaterner amonyum katyonları ile hazırlanan organokiller Lewis asiti ya da bazı gibi davranış göstermektedir. Kristal yapıdaki oktet boşlukları Lewis asitliğinin nedenidir (Toprakezer 2009). Organik moleküller ve silikat yüzeyi arasındaki etkileşim elektrostatik olmasına rağmen fiziksel ve Koulombik olmayan kuvvetler de bu etkileşmeye katkıda bulunmaktadır. Kil minerali ve adsorplanan organik madde arasındaki kimyasal etkileşim, organik molekülün yapısı (molar kütle ve zincir uzunluğu gibi) yanında organik moleküldeki hidrofobik gruplar (-C-C-), pozitif yüklü gruplar ($-\text{NH}_3^+$) negatif yüklü gruplar ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$), elektronegatif gruplar (-C=O-C-O-C, OH) ve π bağları (-C=C-, aromatik halkalar) gibi fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişmektedir (Kowalska 1994).

Kil mineralleri ile organik maddeler arasındaki etkileşim doğrudan iyon değişimi, kil yüzeyinde organik moleküllerin protonlanması, yarı tuz (hemisalt) oluşumu, hidrojen bağı oluşumu, π elektronlarının verilmesi, iyon-dipol oluşumu ve koordinasyon yanında zayıf fiziksel kuvvetlerin etkisiyle meydana gelmektedir (Grim 1969; Mortland 1970).

Kil mineralleri ile organik moleküller arasındaki etkileşim ile oluşan hidrojen bağı, kil mineralindeki bir su molekülü üzerindeki değişebilen metal katyonuna bir polar organik molekülün bağlanmasıyla olabildiği gibi kil mineralinin alümina (Al-OH) ve silika (Si-O) tabaklarının dıştaki hidroksillerine ya da oksijenlerine polar bir organik molekülün bağlanmasıyla da olmaktadır. Ayrıca kil mineralindeki değişebilen bir organik katyon başka bir organik bileşikle hidrojen bağı oluşturmaktadır (Kowalska 1994). π elektronlarının verilmesiyle meydana gelen adsorpsiyon, adsorplanacak organik moleküller elektronca zengin aromatik gruplar içerdiğinde ve adsorplayıcılar kuvvetli pozitif merkezlere sahip olduğunda meydana gelmektedir (Kowalska 1994).

Zayıf fiziksel kuvvetler ya da van der Waals kuvvetleri bütün atomlar, iyonlar ya da moleküller arasında bulunduğundan dolayı kil minerallerindeki değişebilen iyonlar ile organik moleküller arasında bu kuvvetlerin etkisi görülmektedir (Mortland 1970).

1.6. Organokiller

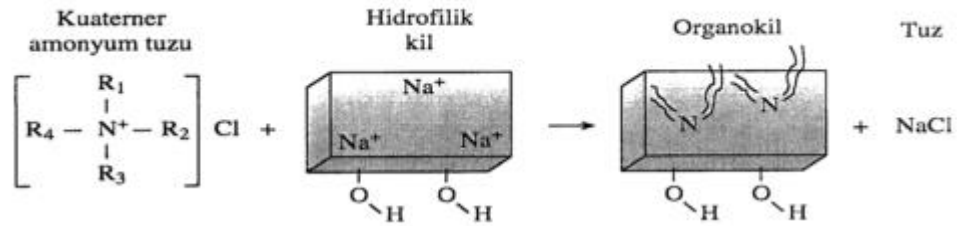
Killer, doğada tabakaları arasında bulunan sodyum ve kalsiyum gibi değişebilir katyonlarıyla yüklü olmaları nedeni ile yüksek hidrofilik özellik gösterirler. Kil mineralleri, genellikle 6 ile 18 karbon atomu içeren alkilamonyum, dialkilamonyum ya da kuaterner amonyum katyonları ile değişebilen katyonların yer değiştirme işlemi sonucu organofilik forma dönüştürülebilir. Killer, su fazında oldukça iyi dağılım gösterirler; ancak endüstride kullanılmaları için organik fazlarda dağılan yani organofilik yapıya sahip olmaları gerekmektedir.

Organofilik killer, büyük alkil katyonlar kullanılarak ve adsorplayıcı organokiller küçük alkil ya da küçük bir aromatik organik katyon kullanılarak oluşturulur. Organik katyon alkil grupları kil yapısının ara katman bölgesinde bulunmaktadırlar (Jaynes 1999). Büyük organik katyonlar kil yüzeyine yerleştiğinde, hidrokarbon alkil gruplarından (R) türeyen bir organik faz oluşmaktadır. Bu organik faz iyonik olmayan organik maddeler ve özellikle organik kirleticiler için dağılım ortamı oluşturmaktadır. Bu proses, hekzan ya da oktanol gibi bulk fazdaki organik çözücüler içinde iyonik olmayan organik bileşiklerin sudan ekstraksiyonuna benzemektedir (Jaynes and Boyd 1991).

Organokillerin üretilmesinde alkilamonyum ve dialkilamonyum türlerinden çok kuaterner amonyum katyonları kullanılmaktadır (Barrer 1989). Bu katyonların farklı alkil ya da aromatik hidrokarbon grupları içermesi farklı reolojik ve yüzey özelliklerine sahip organokillerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Uzun zincirli alkil amonyum katyonları kil üzerine adsorbe olur ve yüzeyin doğasını hidrofilikten hidrofobiğe çevirirler (Mortland 1986). Organokillerin hazırlanmasında kullanılan organik katyonların büyüklüğü ve kilin tabakaları arasındaki moleküler diziliş şekline göre organokilin adsorplama özellikleri değişmektedir. Alkil zincir uzunluğuna ya da

hidrofobik karakterine göre killer organofilik ve yüzeye adsorplayıcı killer olmak üzere iki bölümde incelenmektedir (Jaynes ve Boyd 1991). İnorganik değişebilen katyonlar ile yerine R'in büyük alkil hidrokarbon olduğu (C12 ya da daha büyük) $[(CH_3)_3NR]^+$ ya da $[(CH_3)_2NR_2]^+$ formundaki organik katyonların yer değiştirmesiyle organokiller organofilik özellik kazanmış olur (Jaynes 1999).

Kil tabaka yüzeylerinin yük yoğunluğuna bağlı olarak organik molekül ya da iyonlar farklı doğrultularda yönelerek killerin (bentonitlerin) şişmesine yol açarlar (Mortland 1970). Kil katmaları arasına giren alkilamonyum, dialkilamonyum ya da kuaterner amonyum katyonlarının yönelme şekilleri katyonun büyüklüğüne yani alkil zincir uzunluğuna ve mineralin yük yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 1.4. Herhangi bir kuaterner amonyum tuzu ile hidrofilik kilin iyon değişimi tepkimesinin şematik gösterimi.

1.6.1. Organokillerin Sentezi

Organokillerin sentezi organik bileşiklerle kil minerallerinin etkileşim mekanizmasına dayanmaktadır (de Paiva *et al.* 2008). 2:1 tip kil minerallerini modifiye etmek için bir çok farklı yol bulunmaktadır. Bunlar: hidrojen bağları, iyon-dipol etkileşimi, koordinasyon bağları, asit baz reaksiyonları, yük transferi, van der Waals kuvvetleri, inorganik ve organik iyonlar ve katyonik komplekslerin iyon değişimi, farklı tiplerdeki poli (hidroksi metal) katyonları ile organik bileşiklerin aşılınması, tabakalar arası veya tanecikler arası polimerizasyon ve smektit kil minerallerinin dehidroksilasyon, kalsinasyon, liyofilizasyondan, ultrason, ve plazma gibi bazı fiziksel teknikleri ve termal süreçleri ile birlikte katmanlarına ayrılma ve yeniden biçimlendirmesidir. Organokiller genellikle katyon değişim işlemi ve katı hal etkileşimi ile

hazırlanmaktadır. Ancak, bu yöntemlerin etkinliğini artırmak için, yeni çalışmalar yapılmaktadır. Örneğin, Baldassari ve diğ. (2006), mikro-dalga destekli prosedürle düşük-yükümlü fluorophlogopit tipi killerin altı farklı organo türevini sentezlenmiştir. Doğal sodyum montmorillonit (Na-MMT) ya da reaktif gibi düşük-yükümlü mika kullanarak, geleneksel yöntemlerle düşük sıcaklıkta interkalasyonun başarılı bir şekilde tamamlandığını belirlemişlerdir.

1.6.2. Katı hal etkileşimleri

Organik moleküller kil minerallerinde çözücü kullanılmaksızın katı hal etkileşimleriyle interkale olabilirler. Organokil hazırlık aşamasında çözücü kullanılmaması prosesin çevresel açıdan tercih edilmesini ve endüstrileştirilebilmesini sağlar. Nötr bileşiklerin kuru montmorillonit ve vermikülitde interkalasyonu için katyonların silikat tabakaları arasına hareketi gerekmemektedir (Dış yüzey kompleksleri). Katyonlar bir silikat tabakasıyla temasta kalabilir ki bu durumda silikat yüzeyindeki oksijen atomları katyonların koordinasyon merkezlerini kullanır.

Kil mineralleri ve amonyum katyonları arasındaki ilk katı hal etkileşimi Ogawa *et al.* (1990) tarafından incelenmiştir. Daha sonra Breakwell *et al.* (1995) yüksek karıştırma hızında 60 °C’de kuaterner alkil amonyum tuzlarıyla killerin etkileşimini içeren çözücü metot kullanmışlardır. X-ışınları kırınımı ve X-ışınları fotoelektron analizi sonuçları, kuru prosesin 1,24-1,27 nm aralığında bazal mesafe sağladığını ve ayrıca %68-78 oranında kuaterner alkil amonyum iyon değişimi sağladığını ortaya koymuştur.

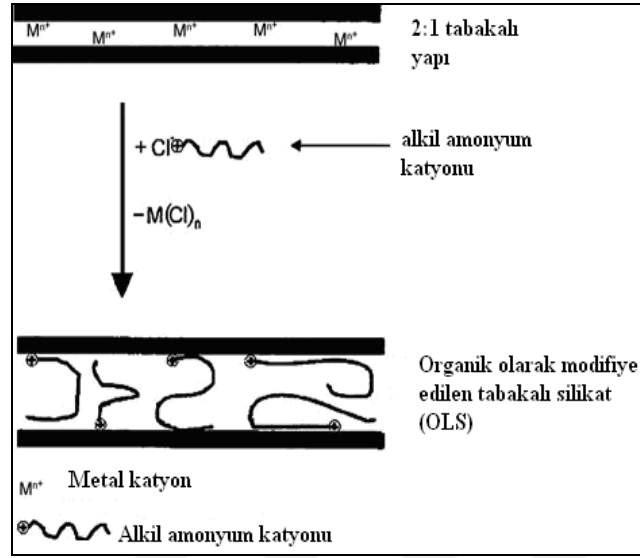
1.6.3. Katyon değişim reaksiyonu

Kil mineralleri, silisyum-oksijen tetrahedral tabakalar ve alüminyum veya magnezyum iyonlarının altı oksijen ya da hidroksil ile koordine olduğu oktahedral tabakalar içeren küçük kristalin partiküller içerir. Oktahedral tabakalar iki silisyum tetrahedral tabakasının arasında konumlanmıştır. Organokiller ya da organomontmorillonitler, tekli ve çiftli katyonik, non-iyonik ve zwitter iyonik gibi farklı türlerde organik yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş killerdir. Katyon değişimi yaklaşık 50 yıldır

kullanılmaktadır. Bu metot sulu çözeltide kuaterner amonyum katyonlarının kil minerallerinin tabakalar arası bölgesinde bulunan katyonlarla yer değiştirmesi esasına dayanır (Mandalia and Bergaya 2006). Genellikle bu işlemde primer, sekonder, tersiyer ve kuaterner alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonlarıyla iyon değişimi gerçekleştirilir. Organosilikatteki alkilamonyum ya da alkilfosfonyum iyonları inorganik matrikste yüzey enerjisinin azalmasına, polimer matriksin ıslanma özelliklerinin iyileştirilmesine ve tabakalar arası mesafenin artmasına yol açar.

Oluşan organokillin yapısı ve özellikleri hem kil mineralinin hem de yüzey aktif maddenin özelliklerinden etkilenir. İyon değişimi ile tabakalar arası mesafe genişler ve bu durum uzun zincirli organik katyonların adsorpsiyonunu iyileştirir ve her bir tabakanın hidrofilik yüzey özelliğinin hidrofobik ya da organofilik karaktere dönüşmesine sebep olur.

Tabakalar arası katyon veya alkil amonyum iyonlarının istiflenme yoğunluğu ve organik iyonların zincir uzunluğu tabakalar arasında organik moleküllerin düzenlenmesini belirleyen önemli faktörlerdir. Ayrıca alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonları inorganik ve polimer matriks arasındaki bağlanmayı güçlendirecek şekilde polimer matriksiyle etkileşebilecek fonksiyonel gruplar sağlayabilir veya bazı durumlarda polimerizasyonu başlatabilir (Ray and Okamoto 2003). Silikat ve alkil amonyum tuzları arasındaki katyon değişim mekanizması Şekil 1.5’de şematik olarak gösterilmiştir.

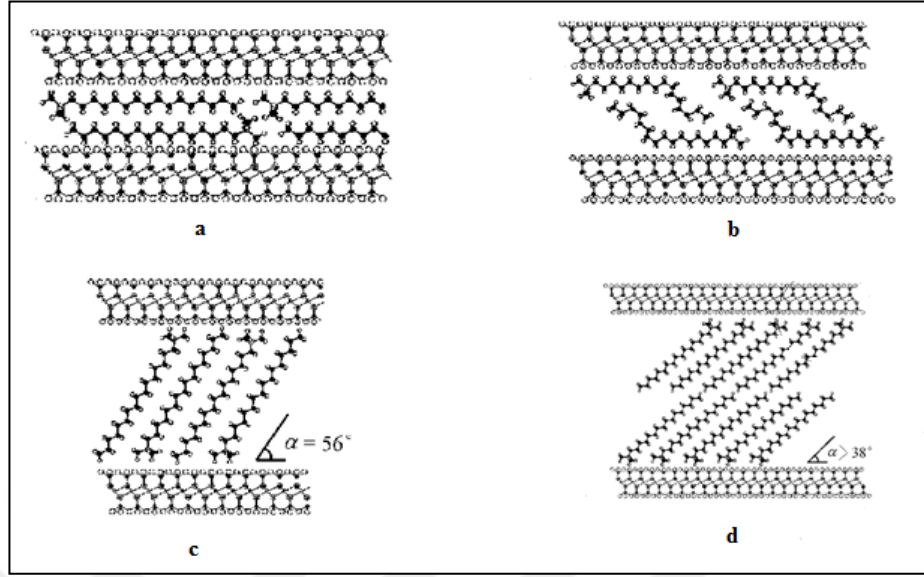


Şekil 1.5. Silikat ve alkil amonyum tuzları arasındaki katyon değişim mekanizmasının şematik gösterimi (Zanetti 2000)

1.6.4. Organokillerin Yapısı

Lagaly and Weiss (1969) kil mineralleri içerisinde organik madde moleküllerinin yönelim şekilleri ile ilgili modeller geliştirmişlerdir (De Paiva *et al.* 2008). Alkil zincirinin düzenlenme ve yönelimini belirlemek için geniş açılı X-ray difraksiyonu (WAXD) kullanılmıştır. Kil minerallerinin alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonları ile organik olarak modifiye edilmesi sonucu bu katyonlar silikat tabakaları arasında alkil zincir uzunluğuna, sıcaklığa, kil tabakalarının yük ve istiflenme yoğunluğuna bağlı olarak yatay çift tabaka (lateral bilayer), pseudo üçlü tabaka veya parafinik yapı oluşturacak şekilde farklı yönelimler gösterebilmektedir (Sinha Ray and Okamoto 2003; Park *et al.* 2011).

Alkil amonyum veya alkilfosfonyum katyonlarının silikat tabakaları arasındaki yönelimleri Şekil 1.6'da şematik olarak gösterilmiştir.

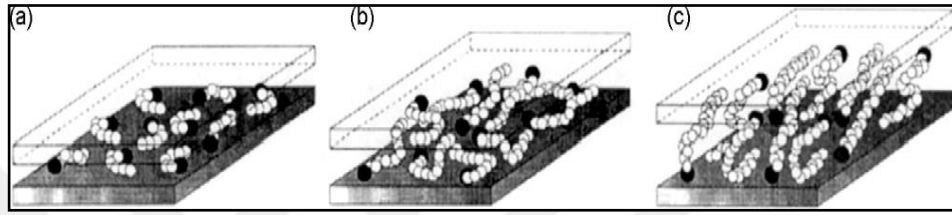


Şekil 1.6. Alkil amonyum iyonunun tabakalı killerde farklı tabakalar halinde yönelmesi (Lagaly 1986)

*a) yatay çift tabaka (lateral bilayer), b) pseudo üçlü tabaka, c) parafinik tek tabaka, d) parafinik çift tabaka yönelmesi.

Organik iyonlar silikat yüzeyinde monomoleküler tek tabaka veya çift tabaka ve istiflenme yoğunluğu ile zincir uzunluğuna bağlı olarak, parafin tipi bir yapılanmayla yönelenebilmektedir. Pseudo üçlü moleküler tabakalı bazı yapılarda molekülün kuyruk kısmı bağlı diğer molekülün kuyruklarıyla etkileşebilmekte, böylece tabakalar arası mesafe üç alkil zincirinin kalınlığı ile tanımlanabilmektedir (Bergaya *et al.* 2006; De Paiva *et al.* 2008). Tek tabakalı yapı yaklaşık 1,35 nm'lik bir bazal mesafeyle karakterize edilmektedir. Düz ikili tabakada bazal mesafe yaklaşık 1,75 nm'dir. Parafin tipi yapılanmada silikat tabakaları ve zincir eksenleri arasındaki açılar tabaka yüküyle artmakta bu nedenle katyonların artan zincir uzunluğuyla bazal mesafedeki ortalama artış yük yoğunluğu ile değişmektedir. Bazı durumlarda alkil zincirlerinin yapılanması pseudo üçlü moleküler yapıdan ziyade parafin tipi yapılanmaya değişebilmektedir. Çünkü parafin tipi yapılanmalarda, amonyum grupları pseudo üçlü moleküler tabakadaki sıkıştırılmış zincirlere göre yüzeydeki oksijen atomları ile daha iyi etkileşebilmektedir (De Paiva *et al.* 2008).

Bununla birlikte Vaia *et al.* (1994) tarafından FTIR sonuçlarından bu yapıların gerçeği yansıtmadığı, tabakalar arası molekül yoğunluğu veya molekül zincir uzunluğu azaldıkça ya da sıcaklık arttıkça tabakalar arasında daha düzensiz hareket eden sıvı kristal benzeri bir davranışın baskın olduğu gösterilmiştir. Bunun yanında, alkil zincir uzunluğu arttıkça, tabakalar arası yapılanma eriyik veya sıvı kristal davranışa daha fazla benzerlik göstermektedir. Bu üç durum Şekil 1.7’de şematik olarak gösterilmiştir



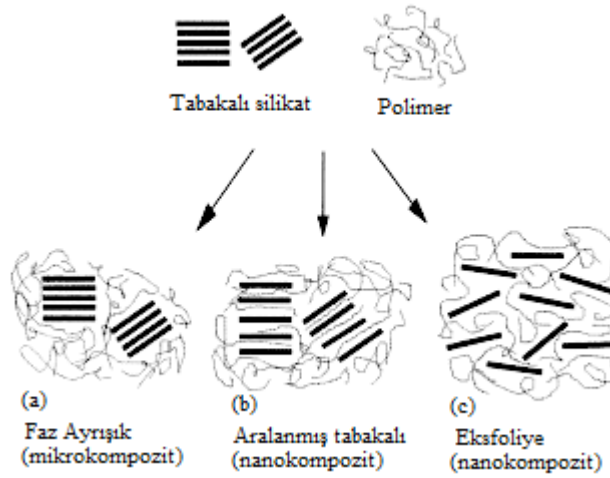
Şekil 1.7. Silikat galerilerindeki alkil zincir konformasyonları (Vaia *et al.* 1994)

*a) Kısa alkil zincirleri: izole moleküller, yatay tek tabaka b) Orta uzunluktaki alkil zincirleri: düzensiz yapı ve yalancı-çift tabaka c) Uzun zincirler: Daha düzenli ve sıvı kristalin benzeri bir yapılanma.

Yüzey aktif madde olarak kullanılan değişik alkil zincir uzunluklarına sahip alkilamonyum iyonları ile yapılan deneylerde alkil zincirleri uzun (C_{18-20}) olan alkilamonyum iyonlarının silikat tabakaları arasındaki mesafeyi, kısa (C_{9-10}) zincirlere sahip iyonlara oranla daha fazla artırdığı tespit edilmiştir (Xiao *et al.* 2003).

1.7. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozit Türler

Genelde tabakalı silikatlar, 1 nm tabaka kalınlığına ve çok yüksek en/boy oranına sahiptir (10-1000). Tabakalı silikatların küçük bir yüzdesinin polimer matriks boyunca düzenli olarak dispers edilmesi geleneksel kompozitlere kıyasla polimer-dolgu maddesi etkileşimleri için daha yüksek yüzey alanı oluşturur. Kullanılan bileşenlerin (tabakalı silikat, organik katyon ve polimer matriks) doğasına ve üretim metoduna bağlı olarak üç tür tabakalı kil-polimer kompozitinden bahsedilebilir (Şekil 1.8) (Alexandre and Dubois 2000; Sinha Ray and Okamoto, 2003):



Şekil 1.8. Termodinamik olarak mümkün üç farklı polimer tabakalı silikat nanokompozitin şematik gösterimi (Alexandre and Dubois 2000)

1.7.1. Faz ayrışık mikrokompozit yapı

Organik polimer, herhangi bir işleme tabi tutulmamış inorganik kil ile etkileştiği zaman polimer kil tabakaları arasına giremez ve kil, polimer matriks içinde agregatlar ya da istiflenmiş tabaka yığınları halinde dispers olur. Elde edilen kompozit yapısı “faz ayrışık yapı” olarak adlandırılır ve bu yapı geleneksel mikrokompozit aralığındadır (Olad 2011).

1.7.2. Aralanmış tabakalı nanokompozit yapı

Aralanmış yapılar, bir veya daha fazla uzun polimer zinciri silikat tabakaları arasındaki bazal boşluğa yerleştiği zaman oluşur. Sonuç olarak polimerik ve inorganik tabakaların ardışık dizilişiyle ve tabakalar arası mesafenin artışıyla oluşmuş düzenli çok tabakalı bir yapıdır. İnterkalasyon tabakaların 20-30 Å'dan daha az ayrılmasına neden olur (Pavlidou and Papaspyrides 2008; Alexandre and Dubois 2000; Chin *et al.* 2001; Beyer 2002; Kim *et al.* 2001; Dennis *et al.* 2001).

1.7.3. Dağılmış tabakali (Eksfoliye) nanokompozit yapı

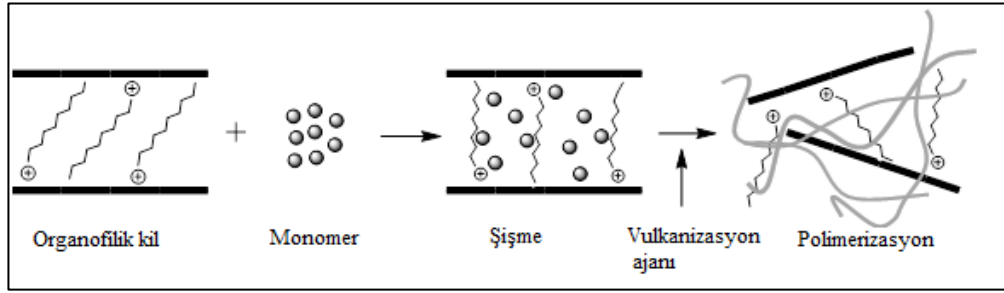
Bu tür nanokompozitler kil tabakaları birbirinden ayrıldığı ve bağımsız olarak sürekli polimer matriksinde dispers olduğu zaman elde edilir. Bu durumda polimer, kil tabakalarının 80-100 Å veya daha fazla ayrılmasına yolaçar (Dennis *et al.* 2001). Tabakalar arası genleşmenin düzeyi, interkale hibritlerde olduğu gibi polimer zincirinin uzunluğundan ziyade polimerin dönüş çapıyla ilişkilendirilebilir (Pavlidou and Papaspyrides 2008).

1.8. Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Sentezi

Geliştirilmiş özelliklere sahip interkale ve eksfoliye polimer-kil nano-kompozitlerinin hazırlanmasına yönelik çok sayıda araştırma yürütülmüştür. Yük yoğunluğu, polarite ve modifiye edilen yapı gibi kil karakteristikleri yanında polarite, molar kütle, hidrofobisite ve reaktif gruplar gibi bir takım polimer özellikleri kil galerileri arasında polimer zincirlerinin interkalasyonu üzerinde etkilidir. Bu yüzden polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanması için eriyikle interkalasyon, yerinde interkalatif polimerizasyon, çözelti interkalasyonu, yerinde altlık sentezi gibi farklı yaklaşımlar izlenmiştir (Tjong 2006; Hwang *et al.* 2009; Olad 2011).

1.8.1. In-situ (Eş-anlı) polimerizasyon

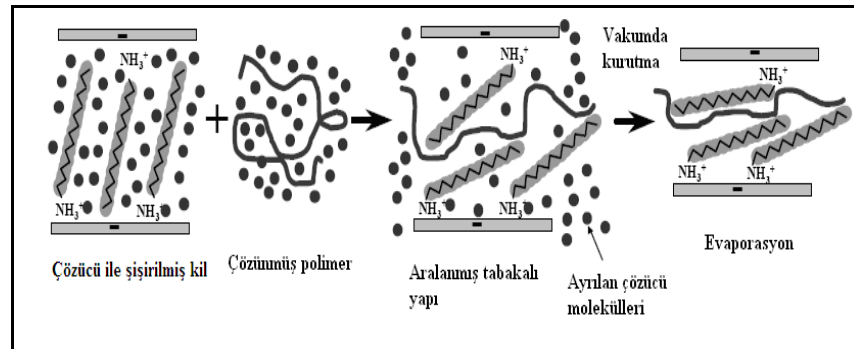
In-situ polimerizasyon, naylon-6 temelli polimer-kil nanokompozitlerinin sentezi için kullanılan ilk metottur. Bu metotta polimer oluşumunun interkale tabakalar arasında gerçekleşmesi için, tabakalı silikat sıvı monomer ya da monomer çözeltisinde ıslatılır. Polimerizasyon; ısı ya da ışık yoluyla, uygun bir başlatıcının difüzyonu ile, organik bir başlatıcı yardımıyla veya ıslatma prosesi öncesinde tabakalar arası bölgede katyon değişimi ile tutturulmuş katalizör ile başlatılabilir. Yöntem şematik olarak Şekil 1.9'da gösterilmiştir.



Şekil 1.9. İn-situ polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi (Gürses *et al.* 2011)

1.8.2. Çözeltide harmanlama (Solution interkalasyon)

Bu metot polimer ya da monomerin çözündüğü ve silikat tabakalarının ıslanabildiği bir çözücü sisteminin kullanımına dayalıdır. Öncelikle tabakalı silikat su, kloroform ya da toluen gibi bir çözücüde ıslatılır. Polimer ve tabakalı silikat çözeltide karıştırıldığı zaman polimer zincirleri interkale olur ve silikat tabakaları arasındaki çözücü ile yer değiştirir. Çözücü uzaklaştırıldığında geriye interkale olmuş yapı kalır ve sonuç olarak polimer-tabakalı silikat nanokompozitleri üretilmiş olur (Ray ve Bousima, 2005). Bu proses şematik olarak Şekil 1.10'da gösterilmiştir (Pavlidou ve Papaspyrides, 2008).

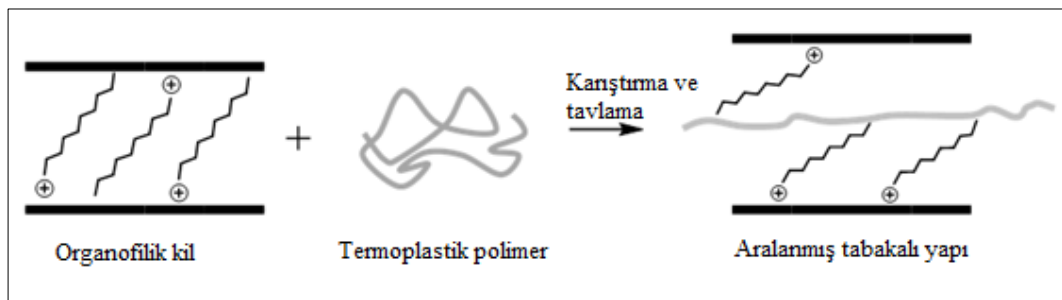


Şekil 1.10. Çözeltide harmanlama yönteminin şematik gösterimi (Gürses *et al.* 2011)

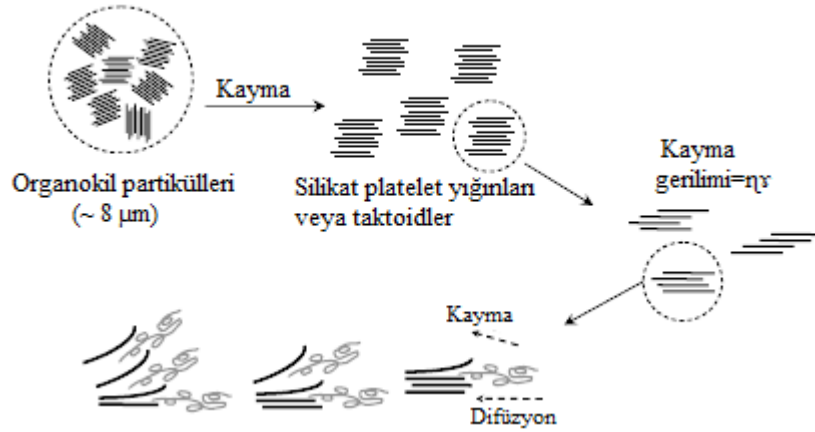
1.8.3. Eriyik harmanlama

Eriyik interkalasyonu, polimerin yumuşama sıcaklığının üzerinde organik olarak modifiye edilmiş tabakalı silikat ve polimer karışımının statik olarak veya bir kayma

gerilimi altında tavllanması (ısıtıl işlem) esasına dayanır. Bu metot, yerinde interkalatif polimerizasyon ve çözelti interkalasyon metotlarına göre oldukça büyük avantajlara sahiptir. Bu avantajlardan ilki organik bir çözücü kullanımına gerek olmadığı için çevre dostu olmasıdır. İkinci avantajı ise çekme ve enjeksiyon kalıplama gibi mevcut endüstriyel proseslerle uyumlu olmasıdır. Ayrıca bu yöntem diğer yöntemlerde kullanılamayan polimerlerin kullanımına imkan tanır (Ray and Okamoto 2003). Şekil 1.11’de şematik olarak gösterilen bu teknikte çözelti kullanımına gerek yoktur ve endüstriyel uygulamalarındaki potansiyelinden dolayı giderek yaygınlaşmaktadır. Bu konudaki ilk çalışmalar interkalasyonun yararlı ve hatta eksfoliasyon için öncü olacağını ortaya koymaktadır. Sonraki çalışmalar ise erime sırasında eksfoliasyon prosesinin nasıl gerçekleşeceği, karışım ekipmanı ve karıştırma koşullarının elde edilecek dispersiyon halini nasıl etkileyeceği hakkında alternatif fikirler ortaya koymuştur (Fornes *et al.* 2001). Bu fikirler tam boyutlu bir taslak ile Şekil 1.12’de özetlenmiştir. Ticari olarak yapıldığı gibi, toz organokil partikülleri yaklaşık 8 µm boyutunda olup taktoit agregatlarından veya tabaka yığınlarından ibarettir. Şekil 1.12’de önerildiği gibi eriyikle karıştırma esnasında gerilim uygulandığında agregatlar dağılabilir ve kayma gerilimi sayesinde yığınlar daha küçük parçacıklara dönüşebilirler. Bununla birlikte kilin mekanik kuvvetlerle çok iyi dispers olabilmesi oldukça sınırlı şartlarda gerçekleşebilir. Bu durum Şekil 1.11’de önerildiği gibi ancak polimer ve organokil arasında güçlü etkileşim olmasıyla ve karıştırma için kullanılan araçta, yeteri kadar süre verilmesi halinde, yığınları oluşturan tabakaların tek tek ayrılmasına yetecek kadar polimer-organokil teması sağlandığında gerçekleşebilir.



Şekil 1.11. Eriyik harmanlama yönteminin şematik gösterimi (Gürses *et al.* 2011)



Şekil 1.12. Eriyikle harmanlama prosesinde organokil dispersiyonu ve eksfoliasyon mekanizması (Fornes *et al.* 2001)

1.8.4. Altlık sentezi (Sol–jel teknolojisi)

Bu teknikte kil minerali, polimer ve silikat birimleri içeren sulu bir çözelti ya da jel kullanılarak polimer matriks içerisinde sentezlenir (Kim *et al.* 2007). Kil için başlangıç olarak silika sol, magnezyum hidroksit sol ve lityum florit kullanılır. Proses boyunca inorganik kristallerin çekirdeklenmesine ve büyümesine yardımcı olan polimer, inorganik yapı gelişirken tabakalar arasında hapsolür. Teorik olarak, bu yöntem, karşı iyonların varlığına gerek kalmadan tek aşamalı bir işlemde silikat katmanlarının dispersiyonunu destekleme potansiyeline sahip olmasına rağmen ciddi dezavantajlar da barındırır. Bu dezavantajlardan ilki, kil minerallerinin sentezi genellikle polimerlerin bozunabileceği yüksek sıcaklıklara çıkılmasını gerektirir. Bununla birlikte nispeten ılıman koşullar gerektiren hektorit türü kil minerallerinin sentezi bu duruma bir istisna oluşturmaktadır. Kil sentezi ile ilgili diğer bir problem ise sentez sırasında büyüyen silikat tabakalarının agregasyon eğilimidir. Bu yüzden çift tabakalı hidroksit esaslı nanokompozitlerinin sentezi için yaygın olarak kullanılmasına rağmen bu teknik, tabakalı silikatların geliştirilmesi için daha az uygundur. Bununla birlikte bazı nanokompozit materyallerin hazırlanması için bu tekniğin başarı ile uygulandığını ifade eden çalışmalar da mevcuttur (Pavlidou and Papaspyrides 2008).

1.9. Nanokompozitlerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Teknikler

Nanokompozitlerin özelliklerinin iyileştirilmesi, polimer içerisinde tabakalı silikatın dağılım derecesine ve nanoyapısına bağlıdır. Bu nedenle, ham tabakalı silikatın eksfoliye veya interkale olup olmadığının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Literatürde polimer tabakalı silikatlarda bunu belirlemek için birkaç analiz yöntemi belirtilmiştir (Morgan and Gilman 2003; Jacob 2008). Bu amaçla kullanılabilecek yaygın yöntemler şunlardır.

- X-Işını Kırınım Difraktometresi (XRD)
- Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
- Küçük Açılı X-Işının Saçılması (SAXS)
- Eşzamanlı Termogravimetrik Analiz (TGA)
- Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)
- Dinamik Mekanik Termal Analiz (DMTA)
- Koni Kalorimetri (CC)

Diğer Teknikler Şunlardır:

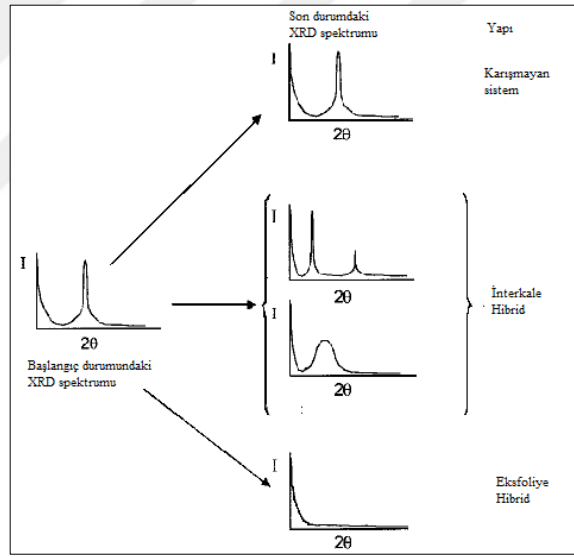
- Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)
- Taramalı Prob Mikroskobu (SPM): Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM)
- Nötron Saçılması
- Optik Mikroskopi

1.9.1. XRD analizi

X-Işını kırınım difraktometresi (XRD) spektroskopisi Bragg yasasını kullanarak organokilin sıralı kristal katmanları arasındaki mesafeyi ölçer.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

burada d kristal fazda atomik düzlemler arasındaki mesafe iken λ ise kullanılan X-ışını dalga boyudur. X-ışını kırınım yoğunluğu, bir kırınım açısı olan 2θ fonksiyonu ve türlerin yönlendirmesi olarak ölçülür. Farklı tipteki hibridlerden üretilen difraktogramlar Şekil 1.13’de gösterilmiştir. Silikat tabakaları üzerine polimerin interkalasyon etkisi bazal yansımaların yoğunluğu ve şekil değişiklikleri ile gösterilmiştir (Vaia and Giannelis 1997). Mesafe değişimi (artış veya düşüş) ile ilgili bilgiler, oluşturulan polimer nanokompozit türünü belirlemek için kullanılabilir.



Şekil 1.13. Nanokompozitlerin yapılarına göre X-Işınları difraktogramları

Karışmayan polimer / organik olarak modifiye edilmiş tabakalı silikat (OMLS) karışımlar için, silikat yapısı etkilenmez ve dolayısıyla, OMLS bazal yansımaların özellikleri (mikrokompozit) değişmez. Öte yandan, kullanılan organokilin d mesafesi ile karşılaştırıldığında, Bragg yasasına göre polimer zincirlerinin interkalasyonu ara tabakanın mesafesini ve kırınım pikinin daha düşük açığa doğru kaymasını artırmış olur. Bu tür interkale nanokompozitlerde, tekrarlayan katmanlı yapı iyi korunmuştur böylece ara tabaka mesafesinin tanımlanmasına izin verilmiş olur. Bunun aksine,

eksfoliye yapıları ile bağlantılı geniş tabaka ayrılması eş fazlı tabaka istiflenmesi ile bozulur ve özelliksiz kırınım örneği ile sonuçlanır. Bu yüzden XRD difraktogramlarında tabakalar arasında daha çok mesafe aralığı nedeniyle (örneğin, sıralı eksfoliye yapılarda 8 nm'yi aşması) eksfoliye yapılar için daha fazla kırınım piki görülebilir (Vaia and Giannelis 1997; Beyer 2002; Pavlidou and Papaspyrides 2008).

1.9.2. FTIR spektroskopisi

FTIR, nanokompozitlerin bileşimin belirlemek için en yaygın olarak kullanılan analiz yöntemlerinden biridir. FTIR analizi ile karışım içinde bağlanma ve nanokompozit ile ilgili bağlanma arasındaki farklılıkları tespit etmek mümkün olabilir ancak bu varyasyonlar interkalasyon mevcut yer yapılmış olsa bile, son derece küçük olduğu gibi, FTIR karakterizasyonu çoğu durumda güvenilir bir yöntemdir. FTIR tekniği atomların veya bir molekülün içinde atomların belirli gruplarının hem titreşim hem de dönme enerjilerine karşılık gelir. FTIR analizi referans spektrumları ile bir numunenin spektrumunun karşılaştırılmasıyla bileşenleri tanımlar. Bir IR spektrumu genellikle bir numuneden kızılötesi radyasyon geçirilmesi ve belirli bir enerji absorbe eden radyasyonun fraksiyonunun ne olduğu belirlenmesiyle elde edilmektedir. Absorpsiyon spektrumunda beliren herhangi bir pikin enerjisi, numune molekülleri tarafından sergilenen herhangi titreşim modu sıklığına karşılık gelmektedir. Spektral etkileşim elektriksel dipol momentte belirli bir değişime yol açarsa bir molekül tarafından IR radyasyonunun absorpsiyonu meydana gelir. Madde ile IR radyasyonunun etkileşimleri, titreşim modları ile ilgili moleküler dipollerde ki değişimler açısından dikkate alınabilir. Gerilme ve eğilme titreşimleri, molekülleri oluşturan atomların diğer bir atom ile hareketi olarak tarif edilebilir. Yani, bağ uzunlukları değişebilir veya bir atom, mevcut düzlem üzerinde hareket edebilir. Titreşimler bağ uzunluğu (gerilme) ya da bağ açısında (eğilme) bir değişime yol açabilir. Bazı bağlar faz içerisinde (simetrik gerilme) ya da faz dışında (asimetrik gerilme) gerilebilir. Bir molekül farklı son atomlara sahip ise, birleştirme miktarı değişecektir. Her bir grubun gerilme hareketi değişen oranlarda görülmektedir (Stuart 2002).

1.9.3. ^1H (^{13}C) NMR (DEPR-135 ve 90) spektroskopisi

Katı-faz nükleer manyetik rezonans (NMR) (^1H ve ^{13}C) tekniği, polimer tabakalı silikat nanokompozitlerin karakterizasyonu için ilk defa VanderHart ve arkadaşları (2001). tarafından kullanılmıştır. Bu teknik çok sınırlı ölçüde eksfoliye polimer kil nanokompozit enerjisi, morfolojisi ve yüzey kimyasını kavramak, daha fazla fikir kazanmak için bir araç olarak kabul edilebilir. VanderHart ve arkadaşları (2001), kil eksfoliasyon seviyesini ve nanokompozitlerin karakterizasyonunun çok önemli bir yönünü belirlemek için NMR methodunun gelişimi ile özellikle ilgilenmişlerdir. Katı-hal NMR ölçümünde temel amaç, kilin dispersiyon derecesi ile birlikte ^1H ve ^{13}C çekirdeklerin uzunlaöasına ölçülen relaksasyonunu birbirine bağlamaktır. Fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için polimer matrisi içerisindeki silikat katmanlarının dağılma derecesi ve homojenliği çok önemlidir (VanderHart *et al.* 2001).

1.9.4. Eşzamanlı termogravimetrik analiz (TGA) ve Diferansiyel termal gravimetrik (DTG) analizleri

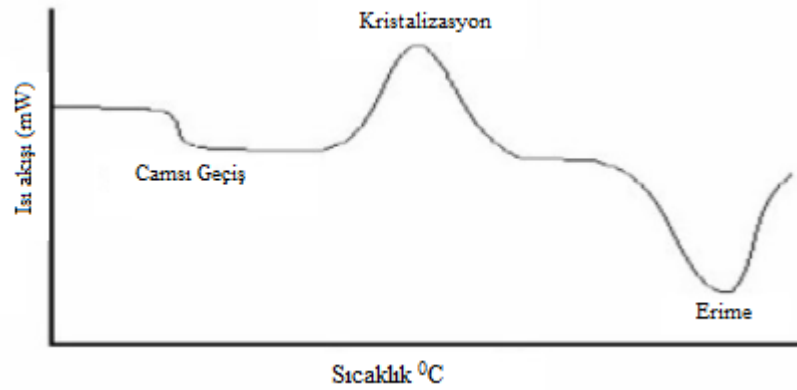
TGA / DTG eşzamanlı bir tekniktir. Polimerik malzemelerin termal stabilitesi genellikle TGA ile incelenmiştir. Yüksek sıcaklıkta bozunma sonrası uçucu ürünlerin oluşumuna bağlı kütle kaybı, sıcaklık ve/veya zamanın bir fonksiyonu olarak izlenir. Isıtma inert bir gaz akımı altında gerçekleştiğinde hava ya da oksijen kullanımı örnekleri oksidatif bozunmasına izin verirken oksitleyici olmayan örneklerde de bozulma meydana gelir (Hunt and James 1993; Bower 2002).

1.9.5. DSC analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetre, polimerik malzemelerin ısı analizleri için en yararlı dolaylı bir yöntemdir. DSC, kristalizasyon, erime, camsı geçiş gibi hem termodinamik hemde kinetik proseslerle ilişkili kantitatif olayları ölçmek için kullanılır. Bir karışım içindeki polimerler arasındaki etkileşimler, karışımdaki yapısal değişmelerden dolayı bazı termal karakteristikleri değiştirecektir (Simon 2003). Birkaç önemli karışım

niteliklerinin anlaşılması gerekir; her durumda, DSC prosesin ısı akışı aracılığıyla bir ölçü verebilir. DSC, sıcaklık ya da zamana karşılık, füzyon ısısının ölçülmesi, kristalin ve sıvı kristalin fazlarının tanımlanması, kristallik derecesi ve benzeri özellikler ile ısı kapasitesinin belirlenmesini sağlar.

Diferansiyel taramalı kalorimetrede (DSC), polimer örneğinin bulunduğu kap ile boş veya bir referans maddesinin bulunduğu ikinci metal kap özel elektrik ısıtıcısı ile ısıtılırlar. Numune ve referans malzeme aynı test sıcaklığı içindedir ve bir ısı sensörü ile her bir kabın sıcaklığı izlenir. Test sırasında genellikle sistemin sıcaklığı zamanın fonksiyonu olarak lineer biçimde artırılır (Işık 2005). Geçiş (transition) sırasında numune aniden ısı absorplar, bu ısı sensör tarafından belirlenir. Bulunan sonuç DSC eğrisinin tepe noktasıdır. Şekil 1.14’de analiz çıktısı üzerinde kristalizasyon, erime ve camsı geçiş sıcaklıkları belirtilmiştir.



Şekil 1.14. DSC analiz çıktısı

DSC kullanımının en önemli avantajlarından biri hızıdır. Ayrıca çok küçük numunelerin dikkatli ölçümleri için uygundur.

1.9.6. TEM Analizi

TEM polimer morfolojisi çalışmaları için çok etkili bir tekniktir. Hem XRD hem de TEM nanokompozit yapısının değerlendirilmesi için gerekli tekniklerdir. Ancak, TEM

atom düzenlemesi, fazların uzaysal dağılımı ve örnek seçilmiş bir alanın yapısal kusurları gibi doğrudan görsel morfoloji hakkında bilgi sağlar (Zanetti *et al.* 2000). TEM doğrudan gözlem yoluyla kusur yapısının görünümü, bir polimer matrisi içinde nanopartiküllerin dispersiyonu, uzaysal dağılımını ve iç yapısının anlaşılması için nitel bir fikir vermektedir (Journet *et al.* 1997; Kumar *et al.* 2009).

TEM’de genellikle örneklerin farklı elektronlar absorbe etmesiyle oluşan farklı fazlar da ki malzemelerin ince örnekleri kullanılır. TEM bir aydınlatma sistemi, numune basamakları, objektif bir lens sistemi, büyütme sistemi, veri kayıt sistemi ve bir kimyasal analiz sistemi içerir. Elektron tabancası kullanılan aydınlatma sistemi iyi bir elektron probu oluşturmak için çok önemli olan yoğunlaştırıcı lenslerden oluşmaktadır. Objektif lens görüntü çözünürlüğü sınırını belirler. Büyütme sistemleri içinde 1,5 milyona kadar büyütme sağlayan projeksiyon lensleri ve ara lensler vardır. Veri kayıt sistemi sayısal veri işleme ve ölçümü sağlar. Modern TEM donanımları, yazılım, parçacıkların ortalama büyüklüğünün ve dağılımının elde edilmesi için yararlı olan parçacıkların istatistiksel hesaplamalarını yapmak için eklenir. Genellikle, istatistiki hesaplamalar için 100 partikül ölçülür. Modern TEM ekipmanlarında, parçacık kristalit çapı-parçacık sayısı eğrisi genellikle nihai sonuçların elde edilmesini sağlar. Bu eğri tanecik dağılımı modeli olarak adlandırılır (Ke ve Stroeve 2005). TEM, bir polimer ile nanokompozit örneğinde tüm organokil dispersiyonunu gözlemlemeye izin verir. Mikroskop altında gözlenen kil dağılımı ve yapısını, kil nanokompozit doğasını aşağıdaki gibi tanımlayabiliriz:

Karışmayan: Genellikle uzun kil taktoidleri ve disperse olmamış kil partikülleri

İnterkale: Düzenli yığınlar içerisinde ki kil tabakaları

Eksfoliye: Tek tek kil tabakaları

Küresel mikroskala dispersiyon, nano ölçekli dispersiyonu ve yapı gibi tanımlanabilir.

TEM’in bir çok sınırlaması vardır. Bunlar:

- Örneklemede, heterojen örnekler yanlış sonuçlar verecektir.
- Pahalı analitik araçlar içeren yoğun-emek analizi gereklidir.

- TEM ile kilin d-mesafesi ölçülemez; Bu nedenle, interkale olmuş kil nanokompozit ve iyi dağılmış, karışmayan nanokompozit arasındaki fark kolayca belirlenemez (Koo 2006).

TEM analizi ile kil dispersiyonunun homojenliği, taktoidler ve çeşitlilik gibi tüm karakteristiği ölçülebilir. TEM ölçümlerinin nanomalzemenin ayrıntılı analizi için WAXD verileri ile kombine edilmesi önerilir.

1.10. Polimer/ Kil Nanokompozitlerin Kullanım Alanları

1960 yılından bu yana gelişmiş kompozit malzemelerin, uzay, deniz ve otomobil endüstrisinde yüksek spesifik mukavemet ve sertlik, düşük yoğunluk, yüksek yorulma dayanımı, yüksek nem dayanımı ve iyileştirilmiş termal özellikler gibi üstün mühendislik özelliklerinden dolayı yaygın bir kullanım potansiyeli ortaya çıkmıştır. Son zamanlarda, inşaat mühendisleri ve inşaat sektörü, altyapılarının bozulma ile ilişkili pek çok sorun için malzeme güçlendirilmesi gibi kompozit malzemelerin potansiyelini gerçekleştirmeye başlamıştır. Polimer kompozitler, yaygın olarak ulaşım, inşaat, elektronik ve biyomedikal ürünlerin üretimi gibi uygulamalarda da kullanılır (Çizelge 1.1). Nanokompozitler, geleneksel kompozitler ile karşılaştırıldığında birçok avantaja sahiptirler. İnorganik nanopartiküllerin küçük miktarlarda yüklenmesiyle genellikle nanokompozitlerde üstün özellikler ortaya çıkar. Teorik açıdan bakıldığında, bu kompozitlerin içindeki nanopartiküllerin etkileri petrokimya ve ilgili materyalleri değiştirmek ve böylece geleneksel sanayi reformunda önemli bir rol oynayacak bir pencere sunmaktadır (Ke and Stroeve 2005).

Çizelge 1.1. Kil-polimer nanokompozitlerin kullanım alanları (Canbaz 2008)

Endüstri alanı	Katkı	Kullanım alanı
Otomobil	Mekanik dayanım	Yakıt tanklarında, iç ve dış panellerde
İnşaat	Mekanik ve termal dayanım	Dış cephe, panel ve borularda
Elektrik-Elektronik	İletkenlik, Termal ve ateşe dayanıklılık	Devrelerde, elektrik bileşenlerinde
Gıda	Düşük gaz geçirgenliği, termal ve mekanik dayanımı	Kutu, şişe ve kaplarda, gıda paketlemede
Biyomedikal	Düşük gaz geçirgenliği	Yapay bağırsak olarak
Boya	Mekanik ve termal dayanım	Dış cephe boyalarında
Kozmetik	Düşük UV geçirgenliği	Bakım kremleri ve güneş ürünlerinde

1.11. Polimerler

Polimer, kovalent bağlarla bağlanmış yapısal tekrar birimlerinden oluşan bir makromoleküldür. DNA, plastik, ve proteinler polimerlerin iyi bilinen örnekleridir. Popüler kullanımında polimerler plastikler olarak ifade edilir, ama aslında plastik terimi, çeşitli özellikleri ve kullanım alanları bakımından doğal ve sentetik malzemelerin büyük sınıfına karşılık gelir. Şellak ve kehribar gibi doğal polimer malzemeler yüzyıllardır kullanılmaktadır. Odun ve kağıdın ana bileşeni olan selüloz gibi çok sayıda başka doğal polimerler de vardır. Proteinler ve nükleik asitler gibi biyo-polimerler, biyolojik süreçlerde önemli roller oynar. Bakalit, neopren, naylon, polivinil

klorür (PVC), polistiren, poliakrilonitril, poli (vinil bütiral) (PVB), bazı yaygın sentetik polimer örnekleridir.

Hermann Staudinger 1920'lerde makromoleküller kavramını geliştirmiştir. Staudinger'in önerisine önde gelen bilim adamları tarafından açıkça karşı çıkmıştır, ancak verilerle sonunda makromoleküllerin varlığını teyit edilmiştir. Günümüzde makromolekül terimi ile polimer kelimesi neredeyse birbirinin yerine kullanılmaktadır. Fakat yine de, bu iki terimin tam olarak eş anlamlı olduğu iddia edilemez. Bu farkın üç ana nedeninden söz edilebilir.

İlk olarak, çözelti içerisindeki birçok makromoleküler bileşik, kolloidler gibi davranırlar. Bu nedenle, inorganik kolloidler makromoleküler bileşik olmamasına rağmen makromoleküler bileşikler inorganik kolloidlerle özdeş varsayılmıştır ve aslında zayıf ikincil interpartiküler etkileşimleri tarafından agrega olan çok sayıda küçük moleküllerden oluşmaktadır. Kauçuk molekülü üzerinde çalışan alman kimyager C. D. Harries, 20. yüzyılın ilk yıllarında böyle düşünülmesine öncülük etmiştir (Bernal 2006).

Staudinger'in hipotezine karşı ikinci neden ise, tek bir bileşik için tek bir formül kavramının kaybolması demektir. Makromoleküller için büyük sayıda olduğu $(CH_2CHX)_n$ şeklinde yazılması gerekmektedir. Şimdilerde, hem fiziksel hem de kimyasal yorumlama sahip bir formül kullanılarak " bir bileşik bir formül" kavramı geliştirilmiştir.

Üçüncü olarak, karşı görüşün nedeni polimerik malzemenin doğasına dayanmaktadır. Organik kimyacılar için kristalize maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyi karakterize edilmesi olanaklı hale gelmiştir.

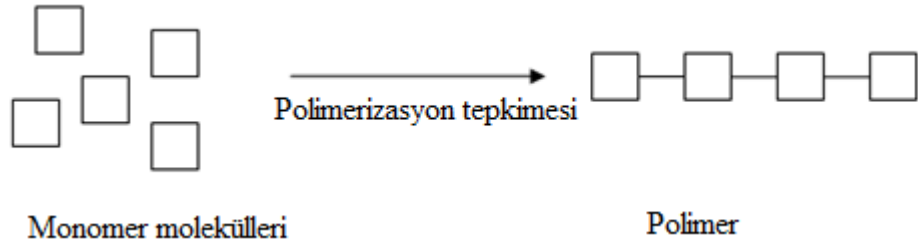
Çizelge 1.2'de yaygın olarak kullanılan polimerlerin hangi yıllarda ticari üretime başlandığı görülmektedir.

Çizelge 1.2. Bazı polimerlerin ticari üretimlerinin başladığı yıllar

Polimer	Yıl
Poli (metil metakrilat)	1935
Poli (vinil asetat) ve poli (vinil butiral)	1936
Polistiren	1937
Naylon 6	1938
Düşük yoğunluklu polietilen	1939
Epoksi reçineler	1947
Poliester	1950
Yüksek yoğunluklu polietilen, polipropilen	1957
Poliimitler	1965
Aramitler	1971

Gelişen teknolojiyle birlikte çok önemli polimerler sentezlenmiştir. Ticari adı Kevlar olan aramitten kurşun geçirmez yelekler, polimetilmetakrilattan ise camdan daha iyi optik özelliklere sahip plakalar üretilmiştir. Bu konuda en yeni gelişme ise son yıllarda hız kazanan polimerik kompozitlerdir. Normal polimerlerin özellikleri, eklenen takviye maddeleriyle çok daha iyi değerlere çıkabilmektedirler.

Polimerizasyonun iyi anlaşılabilmesi için bazı temel kavramların bilinmesi gerekmektedir. Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu büyük molekülün adıdır (Saçak 2002). Monomerler Şekil 1.15’de görüldüğü gibi polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde yüzlerce hatta binlerce monomer bulunabilir.



Şekil 1.15. Polimerizasyon tepkimesi (Saçak 2002)

Örneğin;

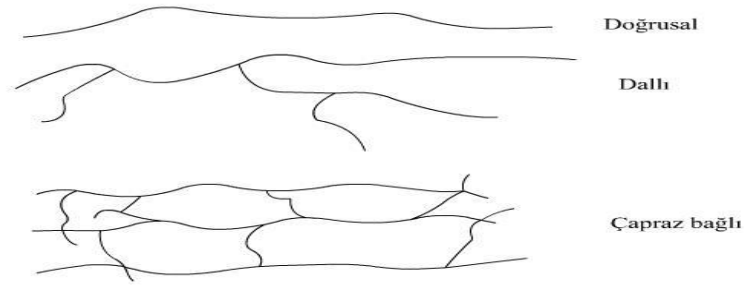
etilen: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow$ polietilen: $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$

vinilklorür: $\text{CH}_2=\text{CHCl} \rightarrow$ polivinilklorür: $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$

stiren: $\text{CH}_2=\text{CHPh} \rightarrow$ polistiren: $(-\text{CH}_2-\text{CHPh}-)_n$

Polimerler sentezlendiği monomerin işlevselliğine bağlı olarak üç farklı konfigürasyon sergileyebilir. Bu konfigürasyonlar doğrusal (lineer), dallanmış (branched) ya da çapraz bağlı (crosslinked) polimerler olmak üzere üçe ayrılırlar (Şekil 1.16).

Uygun bir çözücü içinde çözünür olan doğrusal polimerler, herhangi bir dallanma olmadan, tek bir uzun zincirli yapıdan oluşur. Dallanmış polimerler moleküllerin ana zincirinde küçük zincirli bölümlerin bağlı olduğu bir omurgaya sahiptirler. Dallanmış polimerler, daha düşük bir kristalleşme eğilimi ve yoğunluğa sahiptirler. Dallanma, polimerizasyon işlemi sırasında meydana gelen çeşitli kontrol edilemez yan reaksiyonlar sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Dallanmış polimerler, zincirler arasındaki zayıf molekül içi etkileşimlerden dolayı doğrusal polimerlere göre daha kolay çözünür. Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu bir ağ oluşturmak üzere çapraz bağlarla birbirine bağlı polimer zincirlerinden oluşan geniş bir omurga yapısına sahiptirler. Polimerlerde çapraz bağlanma, ayrı polimer zincirlerinin birbirleriyle kimyasal olarak bağlanmış olması durumunda meydana gelir.



Şekil 1.16. Zincir yapılarına göre polimerler

Termoset polimerler erime davranışını engelleyen sınırlayıcı yapı ile, çapraz bağlıdır. Bazı çapraz bağlı polimerler kauçuk benzeri karakteristik özellik gösterebilir ve bu polimerler elastomerler olarak bilinir. Bu tür malzemeler, geniş olarak uzatılabilir, ancak hızlı bir şekilde orjinal boyutlarını geri kazanılabilir (Stuart 2002).

Genel olarak polimerler termal ve mekanik özelliklerine göre termoplastikler, termosetler ve elastomerler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.

Termoplastik; yumuşatma veya ısıtma esnasında eriyebilen ve soğutma esnasında katılaştıran amorf veya yarı kristalin polimerlerdir. Isıtma ve soğutma prosesi termoplastiklerin termal ve mekanik özelliklerinde algılanabilir değişiklik olmadan tekrar edilebilir. Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıdadır. London kuvvetleri, polar etkileşimler ve hidrojen bağı türü kuvvetler polimer zincirlerini bir arada tutar. Moleküller arasındaki sözü edilen etkileşimlerin hepsine birden van der Waals kuvvetleri, ikincil kuvvetler veya moleküller arası kuvvetler denir. Plastik bardaklar, çöp ve alışveriş poşetleri, oyuncaklar, tükenmez kalem gövdeleri, şişe kapakları, ambalaj amaçlı filmler bu tip polimerlerden yapılır (Saçak 2002).

Termoset; zincirler arası yoğun çapraz bağı içeren, polimerlerdir. Termosetler ısıtma sırasında kimyasal değişikliklere uğrarlar ve bu süreç geri döndürülemez. Çapraz bağlı yapıları nedeniyle serttirler, çözünmezler, yeniden şekillendirilemezler, yüksek sıcaklıklarda ise bozunurlar (Fenol formaldehit, üre-formaldehit, melamin-formaldehit polimerleri gibi). Telefon kutuları, bilgisayar klavyesi, televizyon kabinleri, mutfaklarda

kullanılan melamin tabaklar termoset polimerlerden yapılmış malzemelerdir (Saçak 2002). Ayrıca bu plastiklerde polimerizasyon işlemi, malzemeyi içeren monomerlerin bir araya getirildiği reaktörde başlar ve kalıplama işlemi sırasında biter (Ejder Korucu 2010).

Elastomerler; termosetler gibi çapraz bağlı bir yapıya sahiptirler ve uzun zincirli yapıdadırlar. Maruz kaldıkları çok küçük gerilmeler sonrasında bile çok büyük elastik deformasyonlara uğrarlar. Bazı elastomerler ilk boyutlarına nazaran % 500 ve üzerinde uzama gösterebilirler. Sonrasında ise eski boyutlarına dönebilirler. Yüksek elastikiyet ve şekil değiştirme kabiliyetine sahip olmalarının nedeni; polimer zincirlerinin birbirine zayıf çapraz bağlarla bağlı olmasıdır. En çok bilinen elastomer kauçuk'tur. Çapraz bağların sayısının artırılması elastomerin daha dayanımlı ve rijit bir yapı kazanmasını sağlar (Ekşi 2007).

Polimerlerin sentezinde değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılır ve bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından; **basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon** ve **katılma polimerizasyonu** adı verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar (Saçak 2002).

1.11.1. Katılma (Zincir) polimerizasyonu

Bu tip polimerizasyonda, monomerler aktif merkezlere tek tek katılarak polimer zincirini oluştururlar. Tepkime boyunca zincir büyümekte olduğu için ortamda yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Katılma tepkimesini başlatmanın iki yolu vardır. Birinde serbest radikallerin ısı, ışık ya da ultrasonikasyon gibi etkilerden yararlanılarak tepkime ortamında oluşturulmalarıyla polimerizasyon gerçekleştirilir. Diğer bir yol ise iyonik karakterli aktif merkezler üzerinden polimerizasyon tepkimesinin başlatılmasıdır.

Zincir polimerizasyonu ile üretilen polimerlerin bazıları şunlardır: polietilen, polistiren, poliakrilonitril ve polipropilen.

1.11.2. Basamaklı (Kondenzasyon) polimerizasyon

Kondenzasyon tepkimelerinde, fonksiyonel grupları bulunan iki molekül, aralarından küçük bir molekülü ayırarak birleşirler. Genelde tepkimelere giren fonksiyonel gruplar $-OH$, $-NH_3$, $-COOH$ türü olduğu için tepkime sonunda ortaya çıkan küçük moleküller H_2O , HCl ve NH_3 'tür. Kondenzasyon polimerizasyonu ile üretilen polimerlerin bazıları şunlardır: poliester, poliamit, poliüretan ve polikarbonat (Saçak 2002; Sarıkaya 2003).

Bu mekanizmaların geçerli olduğu dört temel teknik vardır.

1.11.3. Yığın polimerizasyon

İlk bakışta, bu yöntemin, bir başlatıcı girişi ve olası bir zincir transfer ajanı kullanılarak sadece eser miktarda saf polimerden oluşan başlangıç karışımı ve zincir reaksiyonları ile yüksek mol kütleli polimer üretmek için çok uygun bir yöntem olduğu anlaşılmaktadır. Ancak, bu süreç ile ilgili bazı sorunlar vardır; Örneğin, polimerizasyon sırasında yüksek viskozite ürününün işlenmesi zorluklara yol açar. Zincir tepkimeleri genel olarak ekzotermiktir ve artan viskozite, ısı dağılımını engellediğinden, ayrıca, kavrulma ve ürünün muhtemel bozulması aşırı ısınmayı lokalize edilebilir.

Sonuç olarak, belirgin avantajlara ve genellikle, vinil polimerlerin laboratuvar ölçekli üretimi için tercih edilen bir yöntem olmasına rağmen, yığın polimerizasyon tekniği, endüstride yaygın olarak kullanılmamaktadır.

1.11.4. Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonu polimerizasyon esnasında ekzotermik davranışı ile ilgili zorlukların üstesinden gelmek için yığın polimerizasyona göre iyi bir alternatif gibi görünmektedir.

Yığın polimerizasyon ile ilişkili sorunların bazılarının üstesinden gelmenin bir yolu, uygun bir çözücü içinde monomerin çözülmesidir. Doğru çözücü seçilir ise, ürün, döküm veya eğirme için uygun olan bir çözelti vermek üzere oluşturabilir. Ayrıca çözelti polimerizasyonu vinil asetat içeren kopolimerlerin üretimi için özel olarak kullanılan bir yöntemdir.

1.11.5. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu için, monomerler, bir başlatma maddesi ile karıştırılır ve uygun küresel parçacıkların oluşmasını sağlamak için, stabilizatörler gibi yüzey aktif maddeler veya deterjanlar içeren su ile karışmayan faz içerisine damlatılır. Çözelti, başlatıcı aktivasyonunu ve radikal polimerizasyon reaksiyonunun başlangıcını indüklemek için ısıtılır. Polimerizasyon reaksiyonu sonlandıktan sonra mikroküreler toplanabilir ve stabilize ediciler tarafından yıkanabilir.

Yöntem, oldukça basit ve monomer karışımlarıyla da kullanılabilir. Bazı durumlarda daha karmaşık bir stabilizör çözeltisi gerekli olmasına rağmen ayrıca, su içinde kısmen çözünür olan monomerler de kullanılabilir. Bu yöntem ile, yaklaşık 40-1000 mikron arasında değişen bir aralıkta boyuta sahip mikroküreler elde edilebilir (Saralidze *et al.* 2010).

1.11.6. Emülsiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyon yönteminin gelişiminden bir sonraki aşamayı temsil eden ve çok yönlü ve yaygın olarak kullanılan bir yöntem olan emülsiyon polimerizasyonu, heterojen bir sistemde radikal katılma polimerleşmesinin olduğu karmaşık bir süreçtir. Bu işlem, bir yağ-içinde-su emülsiyon yapıcı ile su içinde nispeten hidrofobik monomerin emülsiyonlaşmasını içerir (Yamak 2013; Fried 2014).

Emülsiyon polimerizasyonu küçük parçacıklar, nanoküreler, ve mikrokürelerin (0,1-10 µm) sentezi için özellikle yararlıdır. Elde edilen mikroküreler düşük poli dispersite gösterir ve yüksek verimle elde edilebilir (Saralidze *et al.* 2010). Monomerin küçük bir miktarını içeren bu mikro-küreler ya da miseller geri kalan herhangi bir yüzey aktif maddenin yardımı olmadan su içinde asılı halde bırakılır. Bu çözelti içinde bazı zincir büyümesini başlatabilen serbest radikallerin oluşumu meydana getirilir. Bu radikaller ya da büyüyen zincirler, bunların kararlı damlacıklar halinde olduğu yığın polimerizasyonuna neden olan miselleri geçmek için onlara nüfuz ederler.

Emülsiyon polimerizasyonu sentetik dien elastomerlerin ticari üretiminde ve boyalarda kullanılan ticari latekslerinin üretiminde kullanılır.

1.12. Polietilen (PE)

Polietilen, basit moleküler yapıya sahip ($[-CH_2CH_2-]_n$), en çok üretilen plastik maddedir ve ilk kez 1939 yılında elektrik yalıtımı için kullanılmıştır. Bu polimerin adlandırılması ile ilgili sıkıntı vardır. Polietilenin monomerinin adı IUPAC tarafından eten olarak tavsiye edilmiştir. Ancak, bu karışıklığa rağmen, kimyagerler, dünya çapında "polietilen" ismini kullanmayı tercih etmişlerdir.

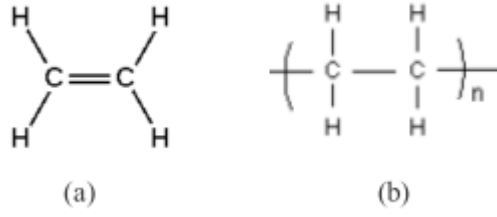
Polietilenin sentezlenmesi için kısmen farklı özellikleri olan ürünlerin ortaya çıkmasına rağmen dört farklı proses kullanılmıştır; yüksek basınç, Ziegler, Phillips ve standart yağ prosesleri (Whiteley 2012).

Yüksek basınç prosesinde, benzoil peroksit gibi serbest radikal başlatıcılarla ile, 1000-3000 bar basınç ve 80-300°C arasında sıcaklıklar kullanır. 1950'li yıllarda, birbirinden bağımsız bir şekilde çalışan üç araştırma grubu, düşük basınç ve sıcaklıkta lineer polietilen üretimine olanak sağlayan üç farklı katalizör keşfetmiştir. Bu polimerler 940-960 kg/m³ aralığında yoğunluğa sahiptirler ve kapsamlı ticari yüksek basınç prosesi ile üretilen düşük yoğunluklu polietilenler (LDPE) olarak adlandırılan polimerlerin aksine yüksek yoğunluklu polietilenler (HDPEs) olarak bilinmektedir. Bu keşifler, çeşitlendirmeye devam edilmiş olan etilen polimerizasyonunun koordinasyon kataliz temelini atmıştır.

Ziegler prosesi Almanya'da Ziegler tarafından keşfedilen ve 1950'lerin başında Milan Natta tarafından geliştirilen metal alkil sistemleri kullanılarak katalizörlü koordinasyon reaksiyonlarına dayanmaktadır. Tipik bir Ziegler-Natta katalizörü, titanyum tetraklorür ve trietilalüminyum kullanılarak hazırlanır ve reaksiyon, düşük basınçlarda ve 70°C' den daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

Son olarak, Phillips ve Standart Oil (Indiana) proseslerinde nispeten daha düşük basınç ve sıcaklıklar kullanılarak, HDPE üretilmiştir. Bu polimer, ambalaj, ev eşyaları, ev aletleri, ulaşım, haberleşme, elektrik, tarım, inşaat, tel ve kablo yalıtımı, kaplama ve enjeksiyon kalıplı ürünlerden oluşan geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir.

Polietileni öne çıkaran başlıca özellikleri, tiplerine göre değişiklik gösterse de; dış ortam koşulları ve neme karşı yüksek direnç, esneklik, zayıf mekaniksel kuvvet ve üstün kimyasal direnç genel özellikleri olarak sayılabilir. Kaplar, kutular, mutfak eşyaları, kaplamalar, boru ve tüp, oyuncak, kablolarda yalıtkan tabakalar, paketleme ve ambalaj filmi gibi yaygın kullanım alanına sahip PE sanayi için düşük maliyetiyle cazip bir malzeme olarak dikkat çekmektedir.



Şekil 1.17. a) Etilen b) Polietilen

Polietilen yoğunluk ve kimyasal özelliklerine göre çeşitli kategorilerde sınıflanır ve mekanik özellikleri, moleküler ağırlığı, kristal yapısı ve dallanma tipine bağlıdır.

- Ultra yüksek moleküler ağırlıklı PE (UHMWPE, ultra high molecular weight PE)
- Yüksek yoğunluklu PE (HDPE, high density PE)
- Yüksek yoğunluklu çapraz bağlı PE (HDXLPE, high density cross-linked PE)
- Çapraz bağlı PE (PEX, cross-linked PE)
- Orta yoğunluklu PE (MDPE, medium density PE)
- Alçak yoğunluklu PE (LDPE, low density PE)
- Lineer düşük yoğunluklu PE (LLDPE, linear low density PE)
- Çok düşük yoğunluklu PE (VLDPE, very low density PE)

1.12.1. Lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE)

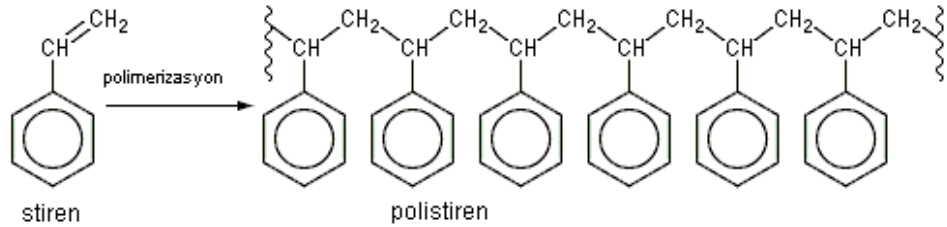
Yoğunluğu 0,915-0,945 g/cm³ arasında değişen lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) düşük basınçlarda elde edildiği için maliyeti oldukça düşüktür. Özellikle saydamlığı sayesinde film üretiminde çok fazla kullanılmaktadır. LLDPE'nin yaklaşık %76'sı paketleme ve ambalaj uygulamalarında tüketilmektedir. LLDPE'nin üstün esneklik özellikleri, düşük sıcaklıklarda ısı etkisine karşı dayanıklılığı, yüksek saflık derecesi, berraklık ve üstün optik geçirgenliği sayesinde çok fazla ilgi görmektedir.

LLDPE'nin kullanım alanları;

- a) Film ekstrüzyon ürünleri; çöp torbaları, zirai amaçlı ağır hizmet torbaları, branda, market torbaları ve tekstil ürün ambalajları.
- b) Enjeksiyon kalıplama ürünleri; ev eşyaları, oyuncak, kırtasiye malzemeleri, elektronik sanayi bağlantı parçaları.
- c) Döner kalıplama ürünleri; çeşitli büyüklükte konteynerler, çöp bidonları, portatif kulübeler.
- d) Şişirme ile kalıplama ürünleri; çeşitli hacimde şişeler, su kapakları.

1.13. Polistiren

Polistiren (PS), monomer halindeki stirenin polimerizasyonu ile üretilen bir polimerdir. Ticari üretimi genelde yığın polimerizasyon ya da süspansiyon polimerizasyon ile yapılmaktadır. Tepkime radikalik katılma mekanizması şeklinde gerçekleşir (Şekil 1.18). Elde edilen polistiren; şeffaf, ucuz, sert, kırılğan ve kokusuz bir termoplastiktir.



Şekil 1.18. Stirenin Polimerizasyonu

Polistiren isli alevle yanar ve 1,054 g/mL olan düşük bir özgül ağırlığa sahiptir. Düşük maliyet, çok iyi kalıplanabilir olması, boyutsal stabilite, elektriksel yalıtım, düşük nem tutma, boyanabilirlik ve yüksek kimyasal direnç gibi özelliklerinden dolayı yaygın olarak enjeksiyon kalıplama ve vakum oluşturulmasında kullanılır (Brydson 1999).

Stiren monomeri benzenin bir türevi olan, vinil benzendir. E.Simon stirol dedikten sonra dönüşümü tanımladığında, polimerizasyon reaksiyonunun ilk raporu 1839'da gelmiştir. E. simon malzemenin okside olduğuna inanıyordu ve ürünü stirol oksit diye

adlandırdı. Daha sonra ürünün hiç oksijen içermediğini anlayınca ürün metastiren olarak tanındı. Bu ürün esas olarak zincirdeki her karbon atomuna bağlı bir hidrojen grubu yerine bir fenil grubu bağlı olan polietilendir. Polietilendeki metil grubunun aksine herhangi bir yönde eklenen benzen halkası polimeri sert, kırılğan fakat amorf yapmaktadır ve polimer düşük kimyasal dirence sahiptir. Polistiren, özellikle düşük bir maliyetli uygulamalar için kullanılır. Polistirenin darbe mukavemeti, kademeli bir kauçuk (stiren bütadien veya polibütadien) veya stiren-akrilonitril (SAN) meydana getirmek üzere akrilonitril ve akrilonitril-butadien-stiren (ABS) kopolimeri üretmek için hem butadien kauçuk hemde akrilonitril ile meydana gelen alaşım ile geliştirilebilir. İyileştirilmiş tokluk büyük ölçüde uygulamaları artırmıştır ve ABS önemli ölçüde düşük maliyetli mühendislik plastikleri ile yarışıyor hale gelmiştir (Wyatt *et al.* 1994). Ayrıca, stiren polimerizasyonu, doymamış poliesterlerin çapraz bağlanması için kullanılır. Bunun için, tipik olarak çift bağ içeren bir polyester, ön-polimer olarak üretilir. Bu ön-polimer daha sonra viskoz bir çözelti elde etmek için stiren ile karıştırılmıştır ve bu çözelti, daha sonra, bir cam elyafı malzeme içine işlenir. Elde edilen ürün, homopolimerizasyona uğrayan, aynı zamanda ön-polimer molekülünden ara sıra meydana gelen çift bağ içeren stiren polimerizasyonu ile nihai özelliklerini geliştirmiştir.

Bu durum cam takviyesi ile iç içe geçmiş büyük bir üç boyutlu ağ oluşmasına neden olur. Oluşan bu kompozit malzemeler mükemmel özelliklere sahiptir ve yaygın olarak sandal tekneleri, duş üniteleri ve banyolarda kullanılmaktadır (Nicholson 2006).

Çizelge 1.3’de polistirenin yaygın şekilde kullanıldığı alanlar görülebilir.

Çizelge 1.3. Polistirenin kullanım alanları

Kullanım Alanı	Kullanıldığı Yer
Mutfak	Buzdolabı rafları, fırın ve mutfak robotlarının düğmeleri,
Tüketici Elektroniği	Bilgisayar kasaları, klavyeler, video oyun konsolları, CD ve DVD kapları
Spor	Bisiklet kaskları, yüzme tahtaları
Paketleme	İlaç ve tıbbi malzeme kutuları, yoğurt kapları, taşınabilir yemek kapları
İnşaat	Isı ve ses yalıtımı

1.14. Ekstrüzyon Üretim Yöntemi

Ekstrüzyon temelde hammaddenin bir kalıp boyunca sürekli olarak özel bir şekilde ürüne dönüşümüne dayanır. Ekstruder bir pompadır ve pompalama fonksiyonu ile diğer işlemleri gerçekleştirebilen çok yönlü bir makinedir. Ekstrudere katı polimer parçaları veya granül konulursa, erime işlemi ile ürün, besleme girişinden aşağı doğru bir kaç cm çapında elde edilir.

Bu işlem, çoğu zaman plastikleştirme olarak adlandırılır ve böyle bir ekstrüder, plastikleştirici ekstruder diye adlandırılır. Besleme ünitesinde erimiş polimer bir sıvı ise, ekstrüder eriyik ekstrüzyon olarak adlandırılır (Uçar 2007).

Ekstrüzyon üretim yöntemi kullanılarak boru, profil, levha, film ve kapalı tel örgü(covered wire fence) yapıdaki ürünlerin eldesi mümkündür. Plastik ekstrüzyon üretim yöntemiyle elde edilen ürünlerde genellikle termoplastikler kullanılmaktadır. Kullanılan termoplastiklere örnek olarak;

- Polietilen(PE)
- Polipropilen(PP)
- Polivinilklorür(PVC)

- Polistiren(PS)
- Naylon(PA)

verilebilir. Plastik ekstrüzyon üretim yönteminde hammadde olarak hazır plastik granüller (preg granules) kullanılmaktadır. Bununla birlikte içerisinde takviye malzemesi içeren “in-stu” granüllerde kullanılmaktadır. Bu da göstermektedir ki; plastik ekstrüzyon üretim yöntemi saf hammadde şeklindeki plastiklerin işlenmesine olanak sağlarken, aynı zamanda in-stu granüllerin kullanılmasıyla da takviyeli plastik üretimine yani kompozit malzeme üretimine imkân vermektedir (Yılmazoğlu 2004).



2. KAYNAK ÖZETLERİ

Polimerlerin kullanım alanlarının artmasıyla birlikte özelliklerinin geliştirilmesi çalışmaları da artmış ve nano ölçekli dolgu maddelerinin polimer özelliklerini geliştirdiğinin bulunmasıyla hangi katkı malzemelerinin daha etkili olduğu yönünde çalışmalar başlamıştır. Tabakalı yapıya sahip olan kil minerallerinin polimer matriks içerisinde dağılabilmeleri nedeniyle çok iyi katkı malzemesi olabilecekleri anlaşılmıştır. Böylece polimer/kil nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar başlamıştır. Bu konuyla ilgili yapılan çalışmalardan bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

Zhang and Wilkie (2003) tarafından maleik anhidritli veya maleik anhidritsiz killer ile polietilen nanokompozitlerin eriyik harmanlamayla hazırlanması amaçlanmıştır. Hazırlanan nanokompozitler X-ray difraksiyonu (XRD), termogravimetrik analiz, (TGA), geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ve koni kalorimetre ile karakterize edilmiştir. Tüm nanokompozitler 170°C’de, ilk 5 dakika düşük vıda dönme hızında (30 rpm) daha sonra 25 dakika 60 rpm dönme hızında, kil içeriğı kütlece %3 (kütle fraksiyonu) olacak şekilde hazırlanmıştır. XRD sonuçlarından modifiye edilmemiş killer kullanıldığı zaman, MA varlığının d-mesafesi üzerinde herhangi bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Kilin tamamen interkale olduğunu yüksek çözünürlüklü TEM görüntülerinden anlaşılırken, nanokompozit oluşumunun PE’nin termal bozulmasına hemen hemen hiç etkisi olmadığını termogravimetrik analiz sonuçları göstermiştir. Sonuç olarak %3 kil oranının ısı salınımını %30-40 oranında azaltması her durumda nanokopozit oluşumunun gerçekleşmesiyle açıklanmıştır.

Zanetti *et al.* (2004), yaptıkları çalışmada organik olarak modifiye edilmiş kil (organokil), polietilen ve uyumlaştırıcı olarak poli (etilen-co-vinil asetat)’ı kullanarak eriyik harmanlama prosesine göre polietilen/kil nanokompozitleri hazırlamışlardır. İnterkalasyon derecesi X-ray difraksiyonuyla, termal bozunma davranışı termogravimetrik analizle ve kildeki kimyasal değişim infrared spektroskopisi ile araştırılmıştır. Oksijen atmosferinde nanokompozitlerin termal bozunması sırasında

polimer yüzeyinde koruyucu tabakanın oluşmasının, normalde yanıcı olmayan polimerin yanmasına sebep olduğu gözlemlenmiştir.

Osman *et al.* (2005) tarafından farklı katyon değişim kapasitesine (KDK) sahip killerde bulunan sodyum iyonlarını alkil amonyum iyonları ile yer değiştirmişlerdir. Polimer ve organik tek tabaka aynı kimyasal yapıya sahip olmasına rağmen tamamen eksfoliye yapıya erişilememiştir. Çekme testleri sonucunda organomontmorillonitin toplam hacminden ziyade inorganik kısmının hacmi ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Elastikiyet modül verilerinin Halpin-Tsai denkleminin uyarlanması ile bu denklemdeki parametrelerin nanokompozite ilave edilen oranlarla da ilişkili olduğu ortaya konulmuştur. Düşük kil miktarlarında hazırlanan nanokompozitlerin elastik modülü değerlerinde kayda değer bir artış gözlemlenmiştir.

Zhao *et al.* (2005) polietilen/kil kompozitleri farklı interkalasyon maddeleri ile modifiye edilmiş montmorillonit ve polietilen, çift vidalı extruder kullanılarak eriyik harmanlama metodu ile hazırlanmıştır. Kili organolaştırmak için dioktadesildimetilamonyum klorid ve oktadesildimetilamonyum klorid gibi farklı surfaktant kullanmıştır. Elde edilen nanokompozitler geniş açılı X-ray difraksiyonu (WAXD) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. Mekanik testler takviye edilmiş nanokompozitlerin geleneksel mikrokompzitlere göre daha üstün özellik gösterdiğini tespit edilmiştir. PE/kil nanokompozitlerin termal kararlılığı ve yanıcılığı termogravimetrik analiz (TGA) ve koni kalorimetresi ile ölçülmüştür. PE/kil nanokompozitlerin polimerizasyon sıcaklıklarının saf polietilene göre daha yüksek olduğu ve artan kil miktarı azaldığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak organokillerin bariyer etkisinden dolayı termal kararlılığı geliştirdiği ve yanma esnasında çarlaşmayı koruyan kil zenginliğinden dolayı da yanabilirliği azalttığı görülmüştür.

Silan-aşlanmış-polietilen/OMT nanokompozitlerini lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE), peroksit başlatıcısı viniltrimetoksisilan (VTMS) ve organolaştırılmış montmorillonit (OMT) matriksinden reaktif ekstrüzyon ile hazırlayan Lu *et al.* (2006) nanokompozitlerin karakterizasyonunu X-ray difraksiyonu XRD, geçirimli elektron

mikroskobu (TEM), Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile gerçekleştirmiştir. Çalışmada nanokompozitlerin saf lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) ve viniltrimetoksisilan aşılınmış lineer düşük yük yoğunluklu polietilen'den (VTMS-grafted-LLDPE) daha yüksek termal oksit kararlılığı gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca termal özelliklerdeki iyileşmenin, silan aşılama prosesinde polietilen makromolekülleri ile organomontmorillonit arasındaki kimyasal bağlara ve termal oksidasyon bozunma süresince organomontmorillonit üzerine polietilen makromoleküllerinin in situ aşılmasına bağlı olduğu tespit edilmiştir.

Yang *et al.* (2006) tarafından eriyik ekstrüzyonuyla karıştırma esnasında düşük yoğunluklu polietilen içerisinde organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit (organokil) kilinin dispersiyonuna uyumlaştırıcı olarak kullanılan etilen vinil asetat kopolimerinin etkisi araştırılmıştır. Etilen vinil asetat kopolimerinin varlığında dağılmış tabakalı düşük yoğunluklu polietilen/organokil nanokompozit numuneler çift vidalı bir ekstruder kullanılarak 140-180°C sıcaklık aralığında 50 rpm vida dönme hızında iki basamaklı eriyik harmanlama metoduyla hazırlanmıştır. X-ray difraksiyonundan elde edilen sonuçlar düşük yoğunluklu polietilene kıyasla düşük organokil içerikli kompozitlerde organokil galerileri içerisine etilen vinil asetat kopolimerinin daha kolay girebileceğini belirlenmiştir. Geçirimli elektron mikroskop (TEM) analiz sonuçları %3 veya %5 organokil içeren nanokompozitlerdeki montmorillonit tabakalarının polimer matriks içerisinde iyi dispers olduğunu ve eksfoliye tabakaların paralel yığınlarının kaybolduğunu göstermiştir.

Zhang *et al.* (2006) tarafından alkil amonyum iyonları kullanılarak %1 %3 ve %5 oranlarında kil içeren organokil/polietilen nanokompozitleri polimer eritme (melt intercalation) yöntemiyle hazırlanmıştır. Üretilen nanokompozitler X-ray difraksiyonu, geçirimli elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Yapılan analiz sonuçlarından kilin galerileri arasındaki boşluğa polietilen gibi polar olmayan polimerlerin girişini sağlamak için, kilin organofilik hale getirilmesi gerektiğinin üzerinde durmuşlardır.

Araújo *et al.* (2007) tarafından polietilen ile dört farklı alkil amonyum tuzu ile modifiye edilmiş organokillerle eriyik interkalasyonu metodu ile hazırlanmış polietilen/kil nanokompozitlerde XRD sonuçları kuaterner amonyum tuzlarının montmorillonit $d_{(001)}$ düzlemlerinin bazal mesafesinde bir artış meydana getirdiğini göstermiştir. Fourier transformation infrared spektroskopisi ile karakterize edilen nanokompozitlerde kil katmanları arasında kuaterner amonyum tuzu ve interkalasyonun varlığını doğrulamıştır. Elde edilen DSC termogramları ise nanokompozitlerin termal kararlılığının saf polietilene göre daha yüksek olduğunu göstermiştir.

Cui *et al.* (2007) polietilen (PE)/kil nanokompozitleri interkalasyon katalizörü (titanyum-montmorillonit) eşliğinde in situ polimerizasyonu ile hazırlayarak, X-ray difraksiyonu (XRD), termogravimetrik analizi, (TGA), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), fourier transform infrared spektroskopi, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve çekme (gerilme) testleri gibi teknikleri kullanarak karakterize etmişlerdir. TEM görüntüleri kilin nanoboyutta eksfoliye ve polietilen matriksi içerisinde tamamen dispers olduğunu, DSC termogramları da polietilen ve (PE)/kil nanokompozitlerin PE kristalliliğinin %15-30 oranında azaldığını göstermiştir. Saf polietilen ile kıyaslandığında PE/kil nanokompozitlerin yüksek termal, fiziksel ve mekanik özellik gösterdiği ve kilin tabakalı yapısında polimerizasyon etkinliğinin azaldığı gözlemlenmiştir. Kütlece %7,7 kil varlığında hazırlanan PE/kil nanokompozit örneğinde en yüksek çekme mukavemet değeri 33,4 MPa ve elastisite modülü 477,4 MPa olarak ölçülmüştür. Maksimum termal bozunma sıcaklığı 110°C'den daha fazla ve PE/kil nanokompozitlerde termal bozunma sıcaklığının polietilen matriksindeki kil miktarının artışıyla azaldığı belirlenmiştir.

Durmuş ve Kaşgöz (2007) LLDPE/organokil nanokompozitlerini iki farklı uyumlaştırıcı kullanarak (Maleik anhidrit aşılanmış polietilen (PE-g-MA) ve oksitlenmiş polietilen (OxPE)) eriyik harmanlama metodu ile hazırlayarak X-ray difraksiyon ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize etmişlerdir. Oksitlenmiş polietilen ile hazırlanan nanokompozitlerde polimer faz ve kil tabakaları arasında ara yüzey etkileşimlerinin önemli ölçüde olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca maleik anhidrit

aşlanmış polietilen ile hazırlanan örneklerde oksitlenmiş polietilen ile hazırlanan örneklere göre kilin daha iyi dispers olduğu belirlenmiştir.

Golebiewski *et al.* (2008) tarafından yapılan çalışmada düşük yoğunluklu polietilen ile farklı modifiye edilmiş montmorillonit (MMT) ve farklı uyumlaştırıcılar kullanılarak nanokompozit materyallerin hazırlanması amaçlanmıştır. Montmorillonit ile hazırlanan nanokompozit örneklerinde kil galeri arasındaki mesafenin ($d_{001}=3,15$ nm) en fazla olduğu, bir uyumlaştırıcı ile hazırlanan nanokompozitde ise düşük erime akış indeksi (MFR=1,5 g/10 dk) temel polimerin akış indeksine yakın olduğu tespit edilmiş ve bu iki nanokompozitin termal ve mekanik özelliklerinde iyileşme gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ve düşük vida dönme hızında ($N1=250$ min⁻¹) hazırlanan nanokompozitlerin en iyi mekanik özellik ve termal kararlılık gösterdiği belirlenmiştir.

Grecu *et al.* (2008) tarafından polipropilen, düşük yoğunluklu polietilen ve organo modifiye montmorillonit nanokili yardımıyla, %4 ve %6 oranında organokil içeren nanokompozitler tek vidalı ekstruder kullanılarak hazırlanıp karakterize edilmiştir. XRD sonuçları kompozitlerin hazırlanma süresince polietilenden ve polipropilenden oluşan nanokompozitlerde organo-bentonitlerin eksfoliasyonunun gerçekleştiğini göstermiştir. Saf polipropilen ve polipropilenli nanokompozitler için mekanik analizler daha iyi bir termal kararlılık, çekme ve eğilme modülünde artış göstermiştir. %6 nanokil kullanılarak hazırlanmış polietilenli nanokompozitde direnç ve uzama değerleri aynı kalırken çekme elastisite modülünde %24,47'lik bir artış elde edilmiştir. Polipropilen ile hazırlanmış nanokompozitlerde olduğu gibi polietilen ile hazırlanmış nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde de iyileşme gerçekleştiği mekanik testlerden anlaşılmaktadır.

Dintcheva *et al.* (2009) tarafından yapılan çalışmada organik olarak modifiye edilmiş ve ham tabakalı silikatlar, saf ve maleik anhidrit aşılanmış polietilen ile birlikte çift vidalı ekstruderde polimer eritme metoduyla polime/kil nanokompozit elde edilmiştir. Polimer matrisindeki OMMT kilinin morfolojisi ve dispersiyon derecesi birbirini tamamlayan dört teknik (XRD, TEM, SEM ve ATR-FTIR) ile değerlendirilmiştir. Elde edilen

sonuçlar PEGMA uyumlaştırıcı ile hazırlanan nanokompozitlerin, interkale ve eksfoliye nanoyapılardaki silikat tabakalarının morfolojisinde belirgin gelişmeler olduğunu göstermiştir. Eriyik harmanlama prosesi ile hazırlanan nanokompozitlerdeki alkil amonyum yüzey aktif maddelerin termal bozunması NaMMT içeren polimere göre organolaştırılmış kil ihtiva eden örneklerden oluşmuş vinil doymamışlık konsantrasyonunun belirlenmesiyle incelenmiştir. OMMT-PEGMA içeren nanokompozitlerin foto-oksidatif kararlılığı MA aşılammamış polietilen ile yapılanlara göre daha düşük olduğu saptanmıştır. Böylece saf polimer ya da PE- PEGMA polimer harmanının daha düşük kararlılık sergilediği belirlenmiştir. PEGMA içeren OMMT numunelerin foto-oksidasyonunun daha yüksek düzeyde olmasının sebebi anhidrid parçası ve kil arasında istenmeyen etkileşimler olduğu belirtilmiştir.

Abdullah *et al.* (2011) tarafından termal olarak kararlı katyonik alkilfosfonyum ile Na^+ -MMT modifiye edilmiş ve bu organokilin lineer düşük yoğunluklu polietilen/kil kompozitlerin termal özelliklerine etkisi incelenmiştir. LLDPE, Na^+ -MMT veya OMMT ile 180°C ve 80 rpm karıştırma hızında 20 dakika karıştırılarak LLDPE/kil nanokompozitleri hazırlanmıştır. Modifiye MMT içinde alkilfosfonyum iyonunun varlığı elementel analiz ile desteklenmiştir. XRD sonuçlarından ağırlıkça %1 OMMT içeren LLDPE/OMMT örneğinde kile ait pikin diğerlerine göre tamamen ortadan kaybolduğu görülmüştür ve bu sebeple %1 OMMT içeren LLDPE/OMMT nanokompozitinde kilin eksfoliye olduğu ifade edilmiştir. Yüksek kil oranına sahip nanokompozit örnekleri ise interkale yapı sergilemiştir. Montmorillonitin bazal mesafe değeri LLDPE matriksi içerisinde (yaklaşık 1,5 nm) ile farklılık göstermemiştir. Bu yüzden bu materyali kompozit olarak adlandırmanın daha doğru olacağını ifade etmişlerdir. Ağırlıkça %3 oranında OMMT ilavesi, bazal mesafeyi 2,29 nm'den 2,76 nm'ye, %5 oranında OMMT ilavesi ise 2,29 nm'den 2,65 nm'ye önemli ölçüde artırmıştır. LLDPE/OMMT bozunma sıcaklığının saf LLDPE matriksinden daha yüksek olduğu TGA analizinden görülmüştür. Ağırlıkça %5 OMMT içeren LLDPE/OMMT nanokompozit örneği için maksimum termal bozunma sıcaklığının $470,09^\circ\text{C}$ 'dan $484,20^\circ\text{C}$ 'ye çıktığı tespit edilmiştir.

Liu and Tu (2011), düşük yoğunluklu polietilenin zayıf mekanik özelliklerini anlamak ve geliştirmek amacıyla takviye malzemesi olarak bilinen silan değiştirici MMT ve iki farklı surfaktant (termoplastik poliefin elastomerleri (TPO) veya maleik anhidrit) polietilene katılmıştır. HDPE/MMT standart şekilli örnekleri çift vidalı bir plastograph mikser kullanılarak karıştırma metodu ile hazırlanmıştır. Farklı ağırlık yüzdelerde (%1, %3 ve %5 ağırlıkça) MMT ve 2:1 oranında MA (veya TPO) ve MMT ekleyerek, montmorillonitin tabakalar arası mesafesi ve nanokompozitlerin mekanik özellikler incelenmiştir. Sentezlenen bu polimer kil nanokompozit örneklerinin kimyasal yapısı ve polimer morfolojisi X-ray difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca mekanik özellikleri araştırmak için çekme, akma ve sertlik testleri yapılmıştır. XRD sonuçları, ağırlıkça %1 MMT içerisindeki TPO miktarı arttıkça tabakalar arası mesafenin 2,11nm'den 3,14 nm'ye genişlediğini göstermiştir. TPO aşılınmış numunelerin çekme testinde en iyi sonuç ağırlıkça %1 oranında MMT içeren numunede %3.08, aynı oranda Maleik anhidrit aşılınmış numunelerde ise %5,39 kadar artma olduğu tespit edilmiştir. Mukavemet testinde ağırlıkça %3 oranında MMT içeren TPO aşılınmış numunede %11,53, aynı oranda maleik anhidrit aşılınmış numunelerde ise %19,71 oranında artış ile güçlendirilmiştir. Sertlik testinde ağırlıkça %5 oranında MMT içeren TPO aşılınmış numune etkisini %2,60 kadar, aynı oranda maleik anhidrit aşılınmış numunelerde ise %10,85 güçlendirmiştir.

Mohagheghian *et al.* (2011) tarafından yapılan çalışmada polietilen karbon siyahı (CB) ve daha sonrada nanokil (NC) ile çift vidalı ekstruder kullanılarak elde edilen harmanlanmış karışım yan uzunluğu 130 mm ve kalınlığı 2,6 mm kare plakalar şeklinde kalıplanmıştır. Kalıp basıncı ve sıcaklığı sürekli kontrol edilmiştir. Çekme testleri için nanokompozitlerde dolgu yüzdesi karbon siyahı için kütlece %0,5 ve nanokil için kütlece %1 olarak belirlenmiştir. Tek eksenli çekme testlerinden her üç örnek (LLDPE, LLDPE+1%CB, LLDPE+0,5%NC) içinde boyun oluşumuna eşlik eden bir yük düşüşü ve ardından bir elastik tepki tespit edilmiştir. Üç örnek kıyaslandığında LLDPE+1%CB'nin toplam enerji emilimi üzerinde pozitif bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. LLDPE enerji emme kapasitesi yarı-statik çekme yükü altında nano-dolgu ilave edildiğinde bir gelişme gösterirken, hem dinamik çekme yükleme hem de yarı-

statik delinme testinde ise bu gelişmenin ortadan kaybolduğu gözlenmiştir. Bu nanodolguların sağladığı potansiyel yararları kullanabilmek için darbe yüklenmesi sırasında ısıtma etkilerini en aza indirmenin önemli olduğu ve bunu başarmak içinde polimer matriksinin sertleşmesinin artırılması gerektiği belirtilmiştir.

Hong and Rhim (2012) lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE)/kil nano filmleri, iki farklı organokili eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak hazırlamıştır. Bu kompozitlerin ve optik, çekme, su buharı ve oksijen gaz bariyeri ve antimikrobiyal aktivite gibi özellikleri test edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan nanokompozit filmleri, LLDPE filmlere göre pürüzsüz, homojen, esnek fakat daha az saydam olduğu açıkça görülmüştür. XRD sonuçları her iki organokilin kullanıldığı örneklerde nano yapıların nispeten interkale olduğunu göstermiştir. Nanokompozitin oluşturulmasından sonra oksijen bariyer özellikleri geliştirilmiş olsa da, çekme dayanımı (TS) ve su buharı geçirgenliği (WVP) geliştirilememiştir. Bu durumu muhtemelen polar olmayan, hidrofob LLDPE polimer matrisi ve kil partikülleri arasındaki düşük uyum ile açıklamışlardır.

Grigoriadi *et al.* (2012) tarafından yapılan çalışmada iki çeşit kil (laponit ve montmorillonit) ve düşük yoğunluklu polietilen kullanarak hazırlanan LDPE'li nanokompozitlerin dinamik mekanik analizi (DMA) ile termomekanik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Termomekanik analizlerden nanosilicate eklenmesi ortam sıcaklığının altında depolama modülünde anlamlı (%40-50) bir artışa yol açtığı sonucuna varılmıştır. Dolgu maddesi içeriğindeki artış, daha uygun bir kompozit elde edilmesine yol açmıştır. Laponit ile takviye edilmiş LDPE tüm sıcaklık aralıklarında en iyi performansı göstermiştir. Deneysel yönde tercih edilen tabakaların oryantasyonu ve düşük kil oranlarındaki laponite kıyasla nispeten yüksek oranlardaki montmorillonit kil tabakalı LDPE'de üstün dinamik mekanik özelliklere yol açabildiği ileri sürülmüştür. Elde edilen kompozitler, XRD ile karakterize edilip interkalasyon/eksfoliasyon dereceleri saptanmıştır.

Silvano *et al.* (2013) montmorillonit/maleik anhidrit aşılınmış polipropilen (PP-g-MA) ve montmorillonit/akrilik asit aşılınmış polipropilen (PP-g-AA) nanokompozitlerini eriyik interkalasyonu yöntemleriyle hazırlayıp hem X-ray difraksiyonu hem de Fourier transform infrared analizlerini yaparak karşılaştırmıştır. Monmorillonit oranı (kütlece) %1'den %5'e kadar değiştirilerek çift vidalı ekstruderde nanokompozit örnekleri hazırlanmıştır. X-ray difraktogram analiz sonuçları PP-g-MA için kilin interkale ve eksfoliye olması sebebiyle kil tabakaları arasındaki mesafelerdeki artıştan dolayı yeniden işleme sürecinde kırılma açısındaki azalmayı göstermiştir. FT-IR analizleri, kil miktarının azalmasıyla doymamış karbonil gruplarının konsantrasyonunda bir artış olduğunu gösterirken, kolorimetri ölçümleri, MMT içinde mevcut olan demir iyonlarının oksidasyonundan kaynaklanan renk değişimini ortaya koymuştur.

Redhwi *et al.* (2013) montmorillonit kil, silika ve çinko oksit takviyeli üç farklı tip LDPE bazlı nanokompozitler reçineli nano-dolgu ile eriyik harmanlama ile hazırlamıştır. Yüksek bir BET yüzey alanına ($750 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip MMT kil örneği, kimyasal olarak uzun hidrokarbon zincirine sahip bir kuaterner amin ile modifiye edilmiştir. Kompozitler üretilirken polietilen matrisinde anlamlı kimyasal modifikasyon gözlenmemiştir. Tüm nanokompozitler, LDPE ile karşılaştırıldığında benzer gerilme mukavemeti göstermiştir.

Zapata *et al.* (2013) tarafından organo-heteroyapıdaki iki farklı kil tetrametoksisilan ile modifiye edilerek, dolgu maddeleri ve katalizör olarak kullanılarak, polietilen-kil, nanokompozitlerin geliştirilmesi için kullanılmıştır. Daha önce bildirilen heteroyapıların aksine organik kısımları ısıtılarak kaldırılamaz ve bu yapıların varlığı kilin ara katman bölgesine hidrofobik özellik sağlar. Bu organo-heteroyapılar metalosen katalizörü ile birlikte in situ polimerizasyonlarında kil-polietilen nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Polimerler, organo-heteroyapılar homojen koşullar altında oluşturulmuş olan standart bir polietilenden daha yüksek molekül ağırlıklarına sahip katalizör için destek olarak kullanıldığında oluşur. Polimerizasyonda kullanılan kil ile polimer parçacıklarının morfolojisi iyileştirilmiştir. Siloksan ağı katılmasıyla gerçekleşen organokilin modifikasyonu heteroyapıların yapısal özelliklerinin gelişmesine neden

olduğu belirlenmiştir. Metalosen katalizörlerin destekleyici olarak heteroyapılarda kullanılmasıyla polimer morfolojisi ve parçacıklarının yapısal görünümü geliştirilmiştir.

Zazoum *et al.* (2013) tarafından çift-vidalı ekstruder kullanılarak eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan PE/kil nanokompozitlerin yapısı ve dielektrik tepkiye nanokil ve uyumlaştırıcının etkisi ile bu iki özellik arasındaki ilişki araştırılmıştır. PE/kil nanokompozitlerin mikroyapısı, geniş-açılı X-ışını kırınımı (WAXD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiş ve susuz modifiye polietilen ile hazırlanan PE/Organo-montmorillonit nanokompozitlerin daha iyi dispers olduğu görülmüştür. Daha iyi dispers olmasının sebebi susuz modifiye polietilenin polimer zincirlerinin organokil galerilerine kolayca nüfuz etmesine atfedilmiştir. Kompozitlerin termal özellikleri ise diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak incelenmiştir. DSC sonuçları erime sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı ve PE/O-MMT ve PE/O-MMT/PE-MA kristalleşmesinin hemen hemen düzgün bir PE ile aynı olduğunu göstermiştir ve organokil varlığının nükleasyon etkisine yol açmadığı da tespit edilmiştir.

Organofilik montmorilloniti, sulu çözeltide MMT'nin inorganik iyonları ve vinilbenzildimetildodesilamonyum klorid (VDAC)'in amonyum kationları arasında kation değişimi ile hazırlayan Fu ve Qutubuddin (2001), polistiren-kil nanokompozitleri, serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlamıştır. VDAC asetonitril içerisinde polimerize edilirken stiren ve VDAC bulk polimerizasyonu, farklı mol oranlarında kopolimerize edilmiştir. Polistiren matriksi içerisinde dağılmış MMT ve nanokompozit örnekleri X-ışını difraksiyonu (XRD) ve geçirimli elektron mikroskobu ile (TEM) karakterize edilmiştir. $d_{(001)}$ mesafesi ham NaMMT için 0,99 nm iken CaMMT için 1,32 nm ölçülmüştür. Kationların değişiminden sonra bu mesafe NaMMT için 1,92 nm'ye CaMMT içinde 2,22 nm'ye yükselmiştir. Ayrıca XRD sonuçlarından ağırlıkça %5,6 VDAC–MMT içeren nanokompozitte MMT'nin karakteristik pikine rastlanılmamıştır. Buda VDAC–MMT'nin polimer matriksi içerisinde tamamen eksfoliye olduğunun göstergesidir. Ayrıca eksfoliye kil tabakaları TEM görüntüleri ile de tespit edilmiştir. Dinamik mekanik özellikler, üç-noktalı bükme aparatlı bir dinamik

mekanik analiz cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Dinamik modülünün MMT ilavesiyle arttığı görülmüştür. Polistiren matrisin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) artan MMT miktarı ile nispeten azalmıştır. Nanokompozitlerin polimerizasyon sıcaklıkları ve termal kararlılıkları polistirene göre daha yüksektir. Eksfoliye nanokompozitler saf polistirene göre daha yüksek dinamik modülü ve bozunma sıcaklığı göstermişlerdir.

Zhu *et al.* (2001) tarafından bulk polimerizasyon tekniği kullanılarak polistiren-kil nanokompozitleri hazırlanmıştır. Üç yeni amonyum tuzlarını nanokompozit hazırlamak için kullanmıştır. Bunlardan ikisi işlevsel hale getirilmiş amonyum tuzları iken üçüncüsü de fosfonyum tuzlarıdır. Termogravimetrik analiz ve Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi sonuçlarından hem amonyum hem de fosfonyum tuzları yükseltilmiş sıcaklıklarda Hofmann eliminasyon mekanizması ile bozunma gösterdiği belirlenmiştir. Bu analiz sonuçlarına göre fosfonyum örnekleri diğer iki amonyum tuzlarına göre, daha iyi termal kararlılık göstermiştir. Daha iyi polimer karışımı için kilin nispeten yüksek sıcaklıklarda işleminden geçirilmesinin yararlı olabileceği vurgulanmıştır. Nanokompozitler, kopma anında bir mekanik özelliklerinin ölçüsü olan mukavemet ve uzama, X-ışını kırınımı, geçirimli elektron mikroskobu termogravimetrik analizi ve koni kalorimetre ile karakterize edilmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçları nanokompozitlerin termal bozunmaya başlama sıcaklığının saf polimerinkine göre daha yüksek bir sıcaklıkta meydana geldiğini göstermiştir. Koni kalomertisi analiz sonuçları ise ısı salınım oranının nanokompozit oluşmasıyla önemli ölçüde azaldığını göstermiştir. Bozunma başlangıç sıcaklığı mevcut kil miktarına bağlı olarak, yaklaşık 50°C 'de artırılırken, en yüksek ısı salım oranı ise %27-58 oranında azaltılmıştır. Kütle kaybı oranı da kil varlığında önemli ölçüde azaltılmıştır.

Tseng *et al.* (2002) tarafından polimerleşebilen katyonik surfaktant vinilbenzildimetiletanolamonyum klorid (VBDEAC) montmorilloniti işlevselleştirmek için kullanılmış ve bu organokil ile eksfoliye polistiren-kil nanokompozitleri hazırlanmıştır. Organofilik montmorillonit sulu çözeltide Na^+ iyonları ile VBDEAC'nın amonyum iyonlarının yer değiştirmesiyle hazırlanmıştır. Polistiren-kil nanokompozitler interkale organofilik MMT içeren stiren serbest-radikal polimerizasyonu ile

hazırlanmıştır. X-ışını kırınımı ile polistiren matris içinde interkale montmorillonit dağılımı ortaya konmuştur ve bazal aralığı 17,6 nm'den daha yüksek olduğunu tespit edilmiştir. Bu nanokompozitler, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), termogravimetrik analiz (TGA) ve mekanik özellikler ile karakterize edilmiştir. Dispers olmuş nanokompozitler saf polistirene göre daha yüksek termal kararlılık ve daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. Kil ihtiva eden PS nanokompozitin saf PS'e göre daha yüksek eğilme modülü, esneme mukavemeti ve akma mukavemetine sahip olduğu belirlenmiştir.

Polistiren-Organo montmorillonit (PS-MMT) nanokompozitleri, organofilik montmorillonit içerisinde dağılmış stirenin süspansiyon serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlayan Xie *et al.* (2003) sentezlenen nanokompozitlerin özelliklerine organik değiştiricilerin (sürfaktantlar) etkisini incelenmiştir. X-ışını difraksiyonu (XRD) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) nanokompozitlerin eksfoliye olduğunu kanıtlamıştır. Kuaterner amonyum tuzu, saflaştırılmış montmorillonite ilave edilmiş ve topaklanan ürün, süzülerek çıkarılmış, kurutularak öğütülmüştür. Böylece MMT modifiye edilmiştir. Benzoil peroksit (BPO) başlatıcısı önce oda sıcaklığında stiren monomeri ile karıştırılmış ve organo-montmorillonit iyice karışınca kadar karışıma ilave edilmiş, daha sonra stiren karışımı polivinil alkol (PVA) çözeltisine ilave edilerek reaksiyon sıcaklığı 80°C'de muhafaza edilerek 8 saat boyunca karıştırılarak nanokompozit elde edilmiş. Saf polistirene kıyasla % 5 oranında organomontmorillonit içeren polistiren-MMT nanokompozitleri en iyi termal kararlılığı gösterirken, %7,5 organokil içeren örnek ise mekanik özelliklerde en iyi gelişmeyi göstermiştir. Organo-MMT üretiminde kullanılan surfaktantın alkil zinciri uzunluğu PS nanokompozitlerin sentezlenmesini etkilemiştir. Surfaktantın alkil zincir uzunluğu ne kadar uzunsa PS nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığının da o kadar yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Essawy *et al.* (2004) tarafından Na-montmorillonit, iki farklı katyonik surfaktant olan setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve setilpiridinyum klorür (CPC) kullanılarak Na⁺ iyonlarının katyon değişimi ile hidrofob haline getirilmiştir. CPC'nin interkalasyonu montmorillonitin tabakalar arası d-mesafesi 12,19'dan 21,47Å'a genişlemişken CTAB

kullanıldığında ise sadece 19,35 Å genişletilmiştir. Farklı yapılar, hazırlama koşulları değiştirilerek elde edilmiştir. Eksfoliye ve interkale nanokompozitler, X-ışını difraksiyonu (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile karakterize edilmiştir. Üretilen nanokompozitler, özellikle interkalasyonun olduğu MMT-CPC'den oluşan nanokompozitlerde, saf polistiren ile karşılaştırıldığında 400°C'nin üzerinde, geliştirilmiş termal kararlılık sergilemiştir. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) hazırlanan nanokompozitler için DSC ile ölçülememiştir bu durumun, polimer zincirlerinin kısıtlı moleküler hareketi sonucu olduğu varsayılmıştır.

Kim *et al.* (2004) tarafından sindiotaktik polistiren (sPS)/organofilik kil nanokompozitleri direkt eriyik harmanlama yöntemi ile üretilmiştir. Organofilik kilin termal kararsızlık problemini önlemek için, sPS'nin yüksek erime sıcaklığında, kil alkil amonyum iyonları yerine termal kararlılığı olan alkil fosfonyum iyonları ile modifiye edilmiştir. Üretilen organofilik kil (PMMT) sPS'nin yüksek erime sıcaklığında yeterli termal kararlılık göstermiştir. Yeni sentezlenen kil kullanılarak sPS dağılmış ara tabakalı nanokompozitler üretilmiştir. Nanokompozitlerin mikro yapıları X-ray difraksiyonu (XRD) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile teyit edilmiştir. X-ray difraksiyonu (XRD) sonuçlarından Na montmorillonitin karakteristik pikinin $2\theta=7^\circ$ iken hegzadesiltribütil fosfonyum iyonu ile modifiye edildikten sonra bu pik $2\theta=3.7^\circ$ ye kaydığı ve kilin tabakalar arası d- mesafesinin ise 1,26 nm'den 2,40 nm'ye genişlediği görülmüştür. Nanokompozitlerin kristalleşme hızı kil varlığına rağmen artmadığı diferansiyel tarama kalorimetrisi analiz sonuçlarından görülmüştür. Nanokompozitlerin saf polimere göre mukavemet ve sertlik gibi mekanik özelliklerinin geliştiği gözlemlenmiştir. Termal kararlılığın arttığı ise termogravimetrik analiz (TGA) ile doğrulanmıştır. Kil miktarı arttıkça, nanokompozitlerin çekme özelliklerinin ve eğilme modülünün de arttığı yapılan mekanik analizlerden görülmüştür.

Aphiwantrakul *et al.* (2005) tarafından Polistiren-kil nanokompozitlerin oluşumuna kation değişim kapasitesinin (CEC) etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla farklı kation değişim kapasitesindeki (KDK) 2:1 tabakalı silkatlardan Wyoming bentonit (SWY) ve

bentonit H (BNH) kullanılmıştır. Organokil, saflaştırılmış kil ve oktadesildimetilamonyum klorürün (ODA) sulu çözelti içerisinde karıştırılması ile hazırlanmıştır. İnterkale olmuş ODA surfaktantının istiflenmesi katyon değişim kapasitesi ve çözücü ekstraksiyonuna bağlı olduğu belirlenmiştir. İç tabakadaki istiflenme de muhtemel iki faz (sıvı ve katı faz) olduğu tespit edilmiştir. XRD analizlerinden d_{001} -mesfesi ODA-BNH için 40,2 Å ve ODA-SWY için 17,7 Å olarak ölçülmüştür. Kil tarafından tutulan surfaktantın miktarı, termogravimetrik analizi ile belirlenmiştir. ODA-BNH için 100-600°C aralığında gerçekleşen kütle kaybı yüzdesi %44, ODA-SWY içinse % 25 olarak bulunmuştur. ODA-SWY-PS nanokompozitin mikrogramı bir kil plateletlerinin, polimer matrisinin boyunca ince bir istif halinde dağılmış olduğunu göstermiştir. Organokil ilavesindeki artış stiren monomeri içindeki organokilin sınırlı seviyede genişlemesiyle sonuçlanmıştır. Bu durum PS matris içinde organokil tabakalarının genişlemesini engellenmiştir.

Dazhu *et al.* (2005) organomontmorillonit (organokil) ve yüksek darbe dayanımlı polistiren (HIPS) içeren nanokompozitleri çift vidalı ekstruder kullanarak polimer eritme yöntemiyle elde etmiştir. Organo-MMT ve HIPS eşit oranda karıştırılmış daha sonra karışım, 190-210°C sıcaklık aralığında ve 145 rpm karıştırma hızında daha fazla eriyik harmanlama için çift vidalı bir ekstrüzyon presine konulmuştur. Son olarak da elde edilen ürünler, bir granülatörde küçük granüller halinde kesilmiştir. Nanokompozitlerindeki Organo-MMT miktarı sırasıyla 0, 2, 5 ve 10 phr (ağırlıkça yüzde HIPS) olarak belirlenmiştir. Organomontmorillonitin tabakalar arası mesafesi 2,05 nm iken HIPS'in galerine yerleşmesi sonucu bu mesafe 4,14 nm'ye çıkmıştır. Kılcal reometre ile yapılan reolojik ölçümlerden HIPS/Organo-MMT nanokompozitlerin yapısında belirgin incelleme olduğu gözlenmiştir. Artan Organo-MMT miktarı ile, bir sabit sıcaklık ve kesme hızında görünür viskozitenin (η_a) hafif arttığı, ancak akış davranış indeksinin (η) azaldığı görülmüştür. Ayrıca organomontmorillonit miktarı arttıkça eriyik elastisitesinin azaldığı görülmüştür.

Yüksekçe interkale olmuş polistiren/organomontmorillonit nanokompozitlerini Ding *et al.* (2005) bir emülsiyon polimerizasyonu ve polimer eritme metodundan oluşan iki

adımlı bir prosedüre göre hazırlamıştır. Emülsiyon polimerizasyon ürünü kolayca çözünebilir, saydam tabaka oluşturmak üzere açık düzeni tarafından kolayca işlenebilen bir ince tozdur. Polimer eritme işleminde polistiren taktoidler arasındaki boşluğu daraltmış ve interkale nanokompozitle sonuçlanmıştır. Bu iki adımlı prosedüre göre hazırlanan nanokompozitlerin tipik interkale yapılar olduğu görülmüştür. Dinamik mekanik termal analiz (DMTA) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) sonuçları PS segmentlerinin kooperatif hareketleri nanokompozitler içinde oluşan interkale yapının önemli ölçüde depresif olduğunu göstermiştir. XRD sonuçlarına göre nanokompozitlerin d-mesafesi 1,81 nm (emülsiyon polimerizasyonu sonucu elde edilen nanokompozit tozu) ve 3,61 (kalıplanmış levha halindeki nanokompozit tabakaları) olarak hesaplanmıştır. Yapılan polimerizasyonla nanokompozit tabakalarının d-mesafesi sırasıyla 1,94 nm ve 3,97 nm'ye artırılmıştır. d-mesafesindeki bu artış Montmorillonit tabakalarının eriyik interkalasyon işlemi sırasında ısı ve kesme kuvvetinin yardımı ile MMT galerileri dışındaki polistiren tarafından interkale olduğunu göstermiştir. Özetle XRD sonuçları, MMT partiküllerinin interkale bir yapıya sahip olduğunu ve nispeten daha büyük yığınlar oluşturmak için PS zincirleri ile birbirlerine bağlanmış olabileceğini söylemiştir.

Jang ve Wilkie (2005) tarafından yapılan çalışmada, kil varlığının polistirenin bozunma sürecinde değişikliklere neden olup olmadığı araştırılmıştır. Yığın polimerizasyon tekniğinde, 24 saat boyunca 70°C'de, başlatıcı olarak benzoil peroksit, farklı kil içeriği olan PS nanokompozitinin hazırlanması için kullanılmıştır. Koni kalorimetrisi ve X-ışını difraksiyonu (XRD), elde edilen nanokompozitleri karakterize etmek için kullanılmıştır. Nanokompozitlerde kil kullanılması durumunda ısı bariyeri ve kütle transferi gibi özellikleri yani polistirenin bozunma yolu değiştirilmiştir. Kil varlığında, ek ürünler radikal rekombinasyon reaksiyonları ve β -kesilmesi disproporsiyonlaşma ve hidrojen ayrılmasının ardından meydana gelen geniş rastgele kesme ile geliştirilmiştir. Bu reaksiyonlar önemli hale gelmiştir çünkü bozunan polimerler bundan sonraki reaksiyonlar için uygun olan kil tabakaları tarafından tutulmuştur. Polistirenin ısı salınım pikinde çok büyük bir azalma gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca kil varlığında,

katı artıkların renginin kil içeriği arttıkça koyulaştığı gözlemlenmiştir. Bu renk değişiminin kil varlığında oluşan konjüge çift bağlardan kaynaklandığı düşünülmüştür.

Polistiren (PS)-kil nanokompozitleri polimer eritme metodu veya ortak-çözücü yöntemi kullanılarak hazırlayan Sepehr *et al.* (2005), nanokompozitleri hazırlarken ticari polistiren ve biri laboratuvarında hazırlanmış biri de ticari (Cloisite 10A) olmak üzere iki de organokil kil kullanmıştır. Laboratuvarında hazırlanmış olan kil (COPS), stiren ve vinil benzil tri-metil amonyum klorür kopolimeri ile kilin karıştırılması sonucu elde edilen bir üründür. Nanokompozitler iki aşamada hazırlanmıştır: Na-MMT interkalasyonu ve ardından vinil-amonyum bileşiği ile stirenin serbest radikal kopolimerizasyonudur. Eriyik COPS'un PS ile eriyik harmanlama metodu ile karıştırılması sonucu elde edilen nanokompozitler eksfoliasyon yerine iki fazlı dispersiyona neden olmuştur. Ayrıca, ara tabaka aralığı artan sıcaklık ve/veya karıştırma yoğunluğu ile azalmıştır. Bir sonraki aşamada ortak çözücü metodu, kil tabakalarının polimer matrisinde homojen bir şekilde dispers olması için kullanılmıştır. Elektron mikroskopisi ile iki fazlı yapı doğrulanmıştır. X-ray difraksiyonu sonuçlarından COPS ve onunla hazırlanmış olan nanokompozitte kil tabakalarının nispeten daha iyi dispers (tabakalar arası mesafe $d_{001}=7-8$ nm) olduğu görülmüştür. Buna karşılık C10A ile hazırlanan polimer nanokompozitlerde bu mesafenin sadece 4 nm olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte PS/COPS nanokompozit örneğinde her bir yığın başına düşen kil plate sayısının PS/C10A nanokompozitine göre önemli ölçüde fazla olduğu da belirlenmiştir.

Bhiwankar and Weisse (2006) tarafından yapılan çalışmada sülfonatlı polistirenin (SPS) kuaterner amonyum tuzları, PS ve Na-montmorillonit eriyik interkalasyonu için uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Nanokompozitlerin morfolojisi X-ray difraksiyonu (XRD) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir. Görüntü analizleri eksfoliasyonun yüzdesini ölçmek için kullanılmıştır. SPS iyonomerinin amonyum karşı-iyonunun alkil zincirinin uzunluğu artmasıyla eksfoliasyon artmıştır. İyonomer içeren nanokompozitler iyonomsız olanlarla karşılaştırıldığında yüksek bir depolama modülü sergilemiştir. %60-80 eksfoliye kil içeren iyonomer/PS/kil nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığında herhangi bir artış olmazken, interkale olmuş kilin bulunduğu

nanokompozitte ise 8-9°C artış gözlemlenmiştir. Dinamik depolama modülü, tüm uyumlaştırılmış nanokompozitler için kil ilavesi ile artmıştır. PS/kil nanokompozitleri uyumlaştırılmamış polimerle kıyaslandığında PS/kil nanokompozitler doldurulmamış polimer ile karşılaştırıldığında, modülünde bir artış sergilemiştir. Burada incelenen kuaterner tuzlardan tetra-oktil amonyum karışımının mekanik özelliklerinin iyileştirilmesini ve eksfoliasyonun dengesini sağladığı ortaya çıkmıştır.

Ganguly *et al.* (2006) tarafından yapılan çalışmada poli [stiren-(etilen-co-bütlen)-stiren] üç bloklu kopolimer (SEBS) bazlı termoplastik elastomer (TPE)-kil nanokompozitler ekstruder kullanarak hazırlamıştır. Doğal sodyum montmorillonit kili amin modifiyeli nanokil üretmek için oktadesilaminle modifiye edilmiştir. XRD sonuçlarından modifiye edilmemiş montmorillonitte 7,6°'de tabakalar arası mesafe 1,16 nm iken organolaştırılmış monntmoriilonitte 4,5°'de bu mesafe 1,96 nm'ye genişlemiştir. Atomik kuvvet mikroskopu mikrogramlarında killerin bulundukları konumlar açıkça görülmüştür. AFM çalışmaları çözelti ve nano kil-SEBS sistemlerinin eriyik morfolojilerinde belirgin farklılıklar olduğunu göstermiştir.

Yılmaz ve Özden (2006), polistiren (PS) /montmorillonite nanokompozitleri, in situ polimerizasyonu, polimer eritme ve masterbatch metodu ile hazırlamıştır. Masterbatch yönteminde, ilk adım olarak, yüksek bir kil içeriğine sahip PS-organokil (masterbatch) kompozitleri in situ polimerizasyonu ile hazırlanmış ve daha sonra hazırlanan masterbatch çift vidalı bir ekstruderde ticari PS ile istenen oranlarda seyreltilmiştir. Nanokompozitlerin yapısı ve mekanik özellikleri incelenmiştir. X-ışını difraksiyonu (XRD) in situ polimerizasyon ile hazırlanmış nanokompozitlerin d- mesafesinin 32,9 Å'dan ağırlıkça %0,73 ve %1,6 organokil içeren nanokompozitler için sırasıyla 36,3 ve 36,8 Å'a arttığını göstermiştir. Ancak saf organokil ile karşılaştırıldığında, diğer hazırlanan malzemelerin d-mesafesi neredeyse değişmemiştir. Bu nedenle, düşük kil varlığında, çekme, darbe mukavemeti ve Young modülü gibi mekanik özelliklerde en yüksek gelişmeyi in situ olarak hazırlanan nanokompozitler göstermiştir. In situ polimerizasyon yöntemi interkalasyon ve mekanik özellikleri açısından yüksek kil

oranlarında verimli olmadığını ispat etmiştir. Yüksek kil ilavesinde, mekanik özelliklere etkileri açısından bu üç yöntemin birbirinden farkı olmadığı ifade edilmiştir.

Zheng *et al.* (2006) tarafından yapılan çalışmada maleik anhidrit içeren oligomerik modifiye kil eriyik harmanlama ile, polistiren-kil nanokompozitleri hazırlamak için kullanılmış ve bu modifiye kilin termal kararlılık ve yanma performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Hazırlanan nanokompozitler X-ışını difraksiyonu (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), termogravimetrik analiz (TGA) ve koni kalorimetrisi ile karakterize edilmiştir. Oligomerik modifiye kil, maleik anhidrit (MA), stiren (ST) ve vinilbenziltrimetil amonyum klorür (VBTACl) terpolimeri ile hazırlanan oligomerlerin iyon değişimi ile hazırlanmıştır. XRD sonuçları interkale yapının oluşmasıyla 2θ değerinin meydana gelen azalma ile d- mesafesindeki artmayı göstermiştir. TEM mikrogramları taktoidlerin varlığı ve boya varyasyonları durumunda kilin iyi bir şekilde disperse olduğunu doğrulamıştır.

Giannakas *et al.* (2008) tarafından polistiren/organo-montmorillonit nanokompozitler, çözücü olarak kloroform (CHCl_3) ve karbon tetra klorür (CCl_4) kullanılarak, ağırlıkça %2 ve 10 MMT ilave edilmesiyle solüsyon karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Kullanılan kil, heksadesiltrimetil-amonyum bromür'ün (CTAB) çeşitli oranlarda eklenmesiyle modifiye edilmiştir. X-ışını difraksiyonu sonuçları çözücü olarak CHCl_3 kullanıldığında interkale nanokompozit yapılarının elde edildiğini göstermiştir. Ayrıca surfaktant ilavesi ile kil minerallerin tabakalar arası bazal (d_{001}) mesafesinin arttığı da görülmüştür. Saf polimere kıyasla PS-organokil nanokompozitlerin termal kararlılık ve su bariyeri özelliklerinin artış gösterdiği termogravimetrik analiz ve su buharı transmisyon ölçümlerinden tespit edilmiştir.

Yalçinkaya *et al.* (2010), tarafından polistiren-montmorillonit nanokompozitleri üç basamakta hazırlanmıştır: kilin saflaştırılması ve kation değişim kapasitesinin belirlenmesi, organokil sentezi ve nanokompozitlerin hazırlanması. Organokil sentezinde uzun zincirli setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), kısa zincirli tetraetilamonyum bromür (TEAB) ve halkalı benziltriethylamonyum bromür (BTEAB)

olmak üzere 3 farklı yüzey aktif madde kullanılmıştır. X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi saf kil ve organokillerin (CTAB-O, TEAB-O ve BTEAB-O) galeriler arası mesafeleri sırasıyla 1,25, 2,09, 1,52 ve 1,63 nm, olarak belirlenmiştir. Nanokompozitlerin hazırlanması in situ polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Kütlece %2, %4 ve %6 organokil içeren kompozitler, XRD, termogravimetrik analiz (TGA), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen nanokompozitler saf PS ile karşılaştırıldığında, eksfoliye bir yapı ve daha yüksek bir bozunma sıcaklığı göstermiştir. Termal özellikler kil içeriğinin artmasıyla iyileşme göstermiştir. Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM) polimerizasyon sistemini modellemek için kullanılmıştır. Bunun için, kil ve yüzde polimerizasyon süresi değişkenleri bağımsız değişkenler olarak seçilirken, %50 kütle kaybı sıcaklığı yanıt değişkeni olarak seçilmiştir. Sonuçlar sistemin başarılı bir şekilde modelleme yapıldığını göstermiştir.

Üç farklı surfaktant (tetraetilamonyum bromür (TEAB), tetrabütilamonyum bromür (TBAB), and setiltrimetilamonyum bromür (CTAB)) kullanarak katyon değişim prosesi ile organokil hazırlayan Arora *et al.* (2011), polistiren (PS) / kil nanokompozitleri ticari nanokil ve organokilleri kullanılarak eriyik harmanlama ile hazırlamıştır. XRD sonuçları organokildeki d-mesafesinin 3,3 nm'den TEAB'le modifiye edildiğinde 3,8'e, TBAB ve CTAB kullanıldığında 4,3 ve 3,7 nm'ye arttığını göstermiştir. TBAB'la modifiye edilmiş kil ile hazırlanan PS / kil nanokompozitlerde kil tabakalarının kalınlığı minimum 6-7 nm olduğu belirlenmiştir. TBAB modifiyeli kilin polistiren matrisi içerisindeki eksfoliye yapıda daha etkili olduğu görülmüştür. %2 nanokil takviyeli örnekte kopma anında gerilim modülü %30, gerilme mukavemeti ise %18 iyileşme göstermiştir. TEAB ile modifiye edilmiş kil ile hazırlanan polistiren/ kil nanokompozit için çekme modülü %42, TBAB ile %54, CTAB ile %44 olduğu, çekme mukavemeti sırasıyla %20, %21, %25 arttığı tespit edilmiştir. Akma mukavemeti aynı yığılma nedeniyle, ticari kil ilavesiyle iyileşme göstermemiştir. Termal kararlılık iyileşme göstermemiştir. Bu durum kil dağılımından çok surfaktantın termal kararlılığı ile açıklanmıştır. En iyi termal kararlılığı %2 kil ilaveli polistiren-organokil (CTAB) nanokompozit örneği göstermiştir. Bariyer özellikleri artan kil miktarı ile artan bir

eğilim göstermiştir. Sonuç olarak en iyi interkalasyon ve eksfoliasyon %2 oranında kil içeren TBAB/kil/Polistiren nanokompozit sisteminde gözlenmiş olsa da, tamamen eksfoliyasyon sağlamak için yöntemin değiştirilmesi gerektiğini vurgulanmıştır.

Alshabanat *et al.* (2013) tarafından %10 organo-montmorillonit (organo-MMT) ve polistiren matrisi içeren polimerik nanokompozitler, 0,5, 1, 1,5, 2 saat sonikasyon süreleri ile çözelti yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Setiltrimetilamonyum bromid (CTAB) Na^+ iyonları ile yüzey doyurulduktan sonra montmorilloniti modifiye etmek için kullanılmıştır. Araştırmacılar, kili Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR), X-ray difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile CTAB'la modifikasyonu öncesi ve sonrasında karakterize etmişlerdir. Hazırlanan nanokompozitler de aynı analiz metotları kullanılarak karakterize edilmiştir. CTAB ile montmorillonit yüzeyinin modifikasyonu başarılı bir şekilde kil galerinin arasına interkale olmuştur. Polistiren nanokompozitin hazırlanması esnasında sonikasyon kullanılması organomontmorillonit ve polistiren matrisinin daha iyi karışmasını sağlamıştır. Hazırlanan polistiren /organo-MMT dağılmış ara tabakalı yapıda olduğu analiz sonuçlarından tespit edilmiştir. Polistiren /organo-MMT nanokompozitlerin termal kararlılığında gelişme kaydedilmiştir. Sonikasyon zamanının nanokompozitlerin termal bozunması üzerinde önemli bir rol oynamadığı belirtilmiştir.

Kurt *et al.* (2013) tarafından yapılan çalışmada, sodyum montmorillonit (Na-MMT) kilinin vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür (VHAC) kuaterner amonyum tuzu ile katyon değişimi gerçekleştirilerek organomodifiye kil (OVHAC) hazırlanmıştır. Polistiren-organokil (PS/OVHAC) nanokompozitleri yerinde polimerizasyon metodu ile hazırlanmış, FT-IR tekniği ile organomodifiye kil ve PS/OVHAC nanokompozitleri karakterize edilmiştir. Organokillerin ve hazırlanan polimer-organokil nanokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları X-ışını difraksiyonu (XRD) ile belirlenmiş ve polimer matrisi içinde kil dağılımının exfoliye dağılım sergilediği görülmüştür. Nanokompozitlerin termal davranışları ve termal bozunma aktivasyon enerjileri termogravimetrik analiz metodu (TGA) ile araştırılmış, spin kaplama tekniği

ile hazırlanan polimer ince filmlerin optik karakterizasyonu UV-VIS spektrofotometre ile 340 nm ile 700 nm dalgaboyu aralığında test edilmiştir. Kilden (3600 cm^{-1} ve 1009 cm^{-1}) ve VHAC'tan ($2850\text{--}2924\text{ cm}^{-1}$ ve 1630 cm^{-1}) kaynaklanan titreşimlerin aynı spektrumda yer alması saf kilin organik modifiye olduğunu ortaya koymuştur. Doğal kil VHAC ile modifiye edildiğinde 2θ açısı daha düşük değerlere kaymakta ve difraktogramda $8,7^\circ$ de küçük bir pik, $3,8^\circ$ de ise oldukça yayvan bir pik şeklinde görülmüştür. Kil tabakaları arasındaki bu interkalasyon değişimi, kil tabakalarının kısmen birbirinden ayrıldığını ve doğal kilin organomodifikasyonunun başarılı olduğunu göstermiştir. %1, %3 ve %5 OVHAC organokili içeren PS-OVHAC nanokompozitlerinde test edilen 2θ aç bölgesinde herhangi bir pikin görülmemesi, kil tabakalarının birbirinden tamamen ayrılarak polimer nanokompozitlerin exfoliye davranış sergilediğini kanıtlamıştır. Polistiren içindeki OVHAC organokil oranı arttıkça, polimerik nanokompozit malzemelerin termal kararlılığında artış görülmüştür. Nanokompozitlerin reflektans değerlerinin artan dalgaboyu ile azaldığı, aynı zamanda nanokompozitlerde kil oranı arttıkça reflektans değerlerinde bir artış tespit edilmiştir.

Ticari bir polistiren (PS) ve kil (laponit) ile polimer kil nanokompozitleri çözelti interkalasyon tekniği ile hazırlayan Paul *et al.* (2013) laponiti iyi bilinen katyonik yüzey aktif madde olan setiltrimetilamonyum bromürle modifiye ederek PS ile karışabilir duruma getirmiştir. X-ray difraksiyonu (XRD) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) farklı oranlarda organo-laponit içeren PS-laponit nanokompozitlerin yapısal ve morfolojik özellikleri hakkında bilgi vermiştir. XRD sonuçları saf laponitin karakteristik pikinin düşük açılara kaydığını ve bu kaymanın da d-mesafesinde 9 nm'lik bir artışa sebep olduğunu göstermiştir. Ayrıca ağırlıkça %2 ve %5 oranında organo-laponit içeren nanokompozitlerde kilin interkale ve eksfoliye olduğu XRD sonuçları ile kanıtlanmıştır. PS zincirlerinin interkalasyonu düşük organo laponit miktarı içeren PS-organo laponit karışımında laponitin iç bölgedeki mesafede oluşmuştur. Ancak, agregasyon ve aglomerasyon yüksek kil konsantrasyonunda meydana gelmiştir. Laponitin ve PS-laponit nanokompozitlerinin moleküler bağ titreşimleri Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile araştırılmıştır. Termogravimetrik analiz

ve Diferansiyel tarama kalorimetrisi sonuçları kil platelerinin dâhil edilmesinden dolayı termal kararlılık ve PS camsı geçiş sıcaklığında gelişme olduğunu ortaya koymuştur.

Turhan *et al.* (2013) tarafından yapılan çalışmada iyi dispers olmuş polivinilalkol (PVA)/bentonit ve polivinilalkol/modifiye bentonit nanokompozitlerin iyileştirilmiş termal özellikleri ile birlikte hazırlanması için etkili bir yol tanımlanmıştır. Nanokompozitler, özelti interkalasyon yöntemiyle PVA matris içinde bentonit inorganik nanotabakaların dağıtılmasıyla sentezlenmiştir. Bentonit 3-aminopropil trimetoksisilan (3-APT), dimetil sülfoksit (DMSO) ve metanol (MeOH) ile modifiye edilmiştir. Bentonit ve modifiye edilmiş bentonit kil örneklerinin yüzey alanı BET yüzey analiz cihazı ile ölçülmüştür. PVA ve nanokompozitlerin termal kararlılığını belirlemek amacıyla, termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) kullanılmıştır. XRD ve TEM sonuçları bentonit tabakalarının nanoölçekte PVA matris içerisinde homojen olarak dağıldığını göstermiştir. DSC ve DTA/TG analizlerinden nanokompozitlerin termal kararlılığı ve camsı geçiş sıcaklığının saf polimere göre daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Temas açısı ölçümleri polimerin hidrofilik özelliğinin bentonit kil ilave edilmesiyle azaldığını göstermiştir. PVA ve PVA / bentonit (% 2,5 kütlece) nanokompozitin bozunma aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve bentonit parçacıkların eklenmesinin PVA'nın termal kararlılığını artırdığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın temel amacı; PE ve PS gibi yaygın polimerlerden, kil, organokil ve hidrokarbon katkılı organokil kullanılarak, polimer/kil nanokompozitlerin sentezi ve bu kompozitlerin karakterizasyonudur. Bunun için öncelikle 2:1 tabaka yapısına sahip olan hidrofilik kil örneğinin katyonik bir yüzey aktif madde olan CTAB (Setiltrimetilamonyum bromür) ile modifiye edilerek kil/polimer arayüzey enerjisinin düşürülmesi sağlanmıştır. Daha sonra, enerjitik olarak polimere uyumlu hale getirilmiş olan kil örneği, polietilen ve polistiren ile eriyik (melt) harmanlama yöntemiyle ekstrude edilmiştir. Son olarak, elde edilen örnekler; X-ray difraksiyonu (XRD), Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) gibi teknikler kullanılarak, morfolojik, yapısal ve düzenlenmeler açısından karakterize

edilmeye çalışılmıştır. Ayrıca, diferensiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve çeşitli mekanik testlerle, sentezlenen kompozitleri termal ve mekanik karakteristikleri, ve bu karakteristiklerin iki farklı polimer için kil oranı ve modifikasyon şekline bağımlılığı incelenmiştir.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasallardan, Lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) ve Polistiren Aldrich firmasından, setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) Merck firmasından temin edilmiş olup tümü analitik saflıktadır.

3.2. Kil

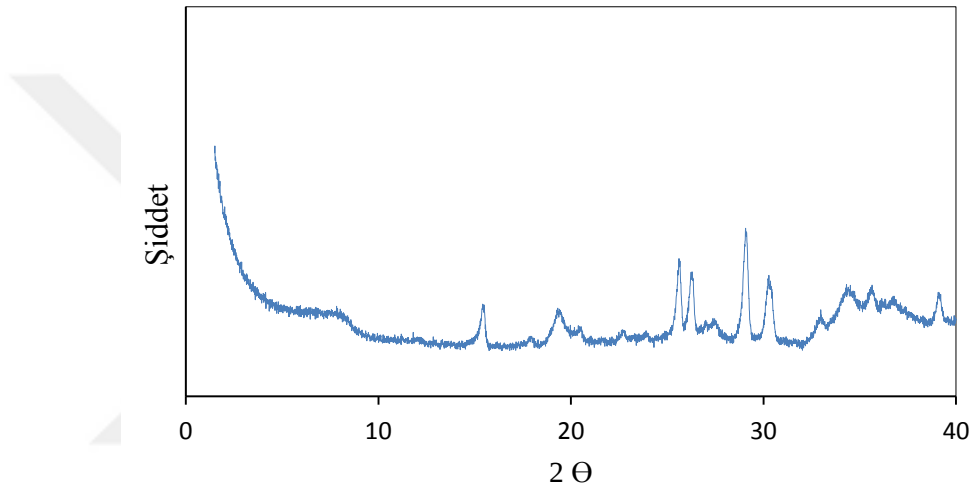
Bu çalışmada adsorbent olarak kullanılan kil örneği Erzurum'un Oltu ilçesinden temin edildi. Ham kil örneği 200 no.lu elekten geçirildikten sonra şu şekilde safsızlığı giderildi: 1,5 kg kil üzerine 12 L saf su ilave edilerek hazırlanan kil süspansiyonu, oda sıcaklığında 1 saat mekanik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra huni yardımıyla mezürlere doldurularak 24 saat beklemeye bırakıldı. Dibe çöken safsızlıklardan ayrılmasını sağlamak için üst kısımdaki faz bir başka kaba aktarıldı ve bu kısım üzerinde aynı işlemler 4 kez tekrar edildi (ilk tekrarda 2 L, diğer tekrarlarında 1 L saf su ilave edilmek suretiyle). Saflaştırılan örnek oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı (Carrado *et al.* 2006). Kurutulmuş örnek öğütüldükten sonra ASTM standartlarındaki elekler kullanılarak elendi. Tane boyutu dağılımı 38–85 μm (-180 +400 mesh) olarak belirlenen kil örneği, adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere kapalı bir kaptaki muhafaza edildi.

Bu çalışmada kullanılan kilin katyon değişim kapasitesi (KDK), metilen mavisi yöntemi ile belirlenmiştir (Wang *et al.* 1996).

Yöntemde, 0,5 gram kil örneği, 0,01M'lık 100 ml metilen mavisi çözeltisiyle 24 saat oda sıcaklığında çalkalandıktan sonra, santrifüj edildi ve süpernatanttan 0,1 mL'lik bir kısım alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. Süpernatant çözeltideki metilen mavisi konsantrasyonu UV-VİS Spektrofotometresi kullanılarak 666 nm dalga boyunda tayin

edildi. Yapılan hesaplamalardan kullanılan kilin katyon değişim kapasitesi (KDK) yaklaşık 48,9 meq/100g olarak bulundu.

Kullanılan kil örneğinin X-ray difraksiyonu (XRD) şekil 3.1’de, kil örneğinin fiziksel özellikleri Çizelge 3.1’de, X-ray Floresansı ile belirlenen kimyasal bileşimi Çizelge 3.2’de, elek analizi sonuçları Çizelge 3.3’de verilmiştir.



şekil 3.1. MMT’nin XRD difraktogramı

Çizelge 3.1. Kil örneğinin fiziksel özellikleri

CEC (meq/100 g)	48,9
Spesifik yoğunluk (g/cm ³)	2,6
Organik madde (%)	5,1
Likit limit, w _L (%)	102
Plastik limit, w _P (%)	35
Plastisite indisi, I _p (w _L - w _P)	67
Temas açısı (°)	23,8
BET (N ₂) yüzey alanı (m ² /g)	64,2

Çizelge 3.2. Montmorillonit'in XRF analiz sonuçları

Bileşen	(%)
SiO ₂	56,77
Al ₂ O ₃	15,16
MgO	8,79
CaO	8,44
Na ₂ O	4,20
K ₂ O	4,04
TiO ₂	0,84
SO ₃	0,91
P ₂ O ₅	0,37

Çizelge 3.3. Montmorillonit'in tane boyutu dağılımı

Kil Yüzdesi (%)	ASTM tane boyutu
5,94	X>85 µm
92,92	38 µm<X<85 µm
1,13	X<38 µm

Hacettepe Üniversitesi Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yapılan tüm kayaç analizi ve kil fraksiyon analizi sonuçları Çizelge 3.4 ve 3.5'de verilmiştir. Bu sonuçlar, tüm kayacın %76 oranında kil minerali içerdiğini ve bu oranın %60'ını smektit ve klorit killerinin oluşturduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.4. Tüm kayaç ve kil fraksiyon analizi

Tüm Kayaç	%	Kil Fraksiyonu	%
Kil	76	Smektit	34
Analsim	11	Klorit	26
Kalsit	7	İllit	22
Kuartz	3	Kaolinit	18
Feldspat	3		

Deneylerde kullanılan yüzey aktif maddenin (CTAB) kimyasal özellikleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.5. CTAB'ın kimyasal Özellikleri

Kimyasal adı	Hexadecyltrimethylammonium bromide
Formülü	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$
Molar Kütlesi	364,48 g/mol
CMC	$9,10^{-4}$ mol/L (328 mg/L)

Deneylerde kullanılan hidrokarbon örneğinin özellikleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Hidrokarbon örneğinin kısa analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri

Bileşen	(%)
C	83,42
H	11,93
N	0,80
S	1,48
Kül	0,031
Yoğunluk(15°C), kg/m ³	990,7
Kalori değeri, MJ/kg	42,74
Parlama noktası, °C	105,8

3.3. DeneySEL Kısım

3.3.1. Organokil örneklerinin hazırlanması

Polimer ve killerin etkileşimlerini arttırmak için kil tabakaları arasındaki bazal mesafeyi açmak ve kili organofilik hale getirmek gerekmektedir. Bu amaçla killer katyonik yüzey aktiflerle modifiye edilmektedirler. Çalışmada MMT kili, yüzey aktif bir madde olan CTAB ile modifiye edilip organofilik hale getirilmiştir. Bunun için farklı konsantrasyonlarda (100, 120, 140, 160, 180, 200 ve 240 mg/L) 100 ml yüzey aktif madde (CTAB) çözeltisine 0,2 g kil eklenerek 30 dakika süreyle sıcaklık kontrollü bir çalkalayıcıda 150 rpm’de karıştırıldı. Yukarıdaki işlemler sonucu oluşan süzüntüden 10 mL alınarak 3500 rpm’de 10 dakika süreyle santrifüj edilerek CTA⁺ iyonlarının

konsantrasyonu 375 nm’de spektrofotometrik olarak belirlendi. Bu amaçla her 1 mL süzüntüye 0,4 mL 1,2-dikloreten eklendi ve bu karışıma 0,002 M NaOH bulunan 0,02 mL %1 pikrik asit çözeltisi eklenerek iyonların ekstraksiyonu sağlandı (Rosen ve Goldsmith 1972).

Kilin birim gramı başına adsorplanmış CTAB miktarı (q);aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$q \text{ (mg/g)} = (C_o - C) \cdot V/m \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte C_o ve C sırasıyla CTAB’ın başlangıç ve denge konsantrasyonlarını (mg/L), V , CTAB çözeltisinin toplam hacmini (L) ve m ise kil örneğinin miktarını (g) göstermektedir.

Zeta potansiyel ve temas açısı ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre apolar polimer zincirleri ile en düşük arayüzey enerjine sahip olacak organo kil için optimum konsantrasyon 160mg/L olarak belirlendi.Böylece çoklu üretim için;50 g ham kil örneği 25 L 160 ppm CTAB çözeltisine eklenerek siklon tipi mekanik karıştırıcıda 60 rpm’lik karıştırma hızında 30 dakika süreyle karıştırıldı. Süspansiyonların süzülmesiyle elde edilen organokil 24 saat süreyle 110°C’de kurutulmuş ve öğütülerek sonraki deneyler için desikatörde saklandı

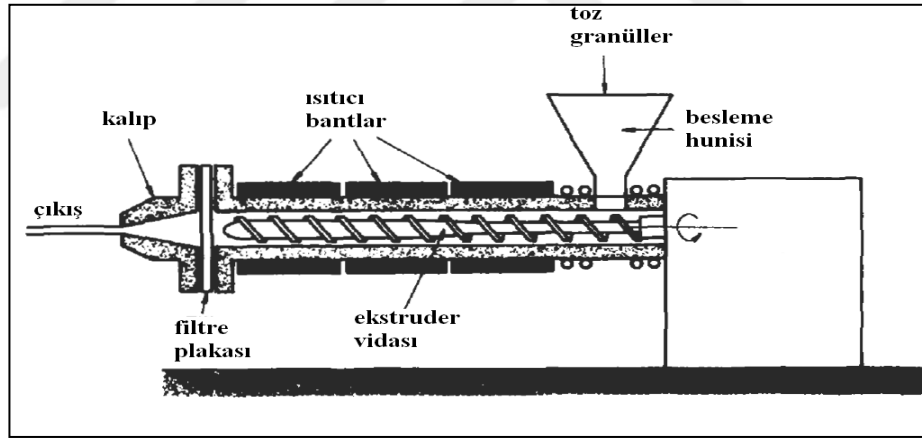
3.3.2. Hidrokarbon katkili organo-killerin hazırlanması

Daha yüksek hidrofobisiteye sahip organo kil elde etmek için Gürses ve diğerleri (2009) tarafından geliştirilen yöntemle, hidrokarbon katkılı organokil hazırlandı. Bunun için; 25 L 160 ppm CTAB çözeltisine 12,5 g hidrokarbon eklendi ve 150 rpm’de 30 dakika süreyle dispers edildi.Daha sonra, bu karışıma 50 g ham kil örneği eklenerek 60 rpm karıştırma hızında 30 dakika süreyle karıştırıldı. Süspansiyonların süzülmesiyle elde

edilen hidrokarbon katkılı organokil 24 saat süreyle 110°C’de kurutuldu ve öğütülerek sonraki deneyler için desikatörde saklandı.

3.3.3. Polimer kil nanokompozitlerinin hazırlanması

Polimer kil kompozitleri, özel imalat tek vidalı ekstruder kullanılarak eriyik halinde karıştırma yöntemiyle (170-190°C) hazırlanmıştır. Bu amaçla; ham kil, organo-kil ve hidrokarbon organo-kil örnekleri farklı oranlarında (%5, 10, 15, 20, 25 w/w), toplam 75 g karışım elde edilecek şekilde lineer düşük yoğunluklu polietilen ve polistirenle karıştırılarak Şekil 3.2’de gösterilen besleme ünitesine yüklenmiştir. Çıkış kısmından alınan örnekler preslenerek analizlerde kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır. Sentezlenen nanokompozit örneklerinin kodları Çizelge 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Tek vidalı ekstruderin şematik gösterimi

Çizelge 3.7. Sentezlenen nanokompozit örneklerin kodları

Örnek Kodu	Polimer	Kil	Kil İçeriği (%w/w)
PERC0	Polietilen	-	0
PERC1	Polietilen	Ham kil	5
PERC2	Polietilen	Ham kil	10
PERC3	Polietilen	Ham kil	15
PERC4	Polietilen	Ham kil	20
PERC5	Polietilen	Ham kil	25
PEOC1	Polietilen	Ogano-kil	5
PEOC2	Polietilen	Ogano-kil	10
PEOC3	Polietilen	Ogano-kil	15
PEOC4	Polietilen	Ogano-kil	20
PEOC5	Polietilen	Ogano-kil	25
PEHOC1	Polietilen	Hidrokarbon katkılı Organo-kil	5
PEHOC2	Polietilen	Hidrokarbon katkılı Organo-kil	10
PEHOC3	Polietilen	Hidrokarbon katkılı Organo-kil	15
PEHOC4	Polietilen	Hidrokarbon katkılı Organo-kil	20
PEHOC5	Polietilen	Hidrokarbon katkılı Organo-kil	25
PSRC0	Polistiren	-	0
PSRC1	Polistiren	Ham kil	5
PSRC2	Polistiren	Ham kil	10
PSRC3	Polistiren	Ham kil	15
PSRC4	Polistiren	Ham kil	20
PSOC1	Polistiren	Ogano-kil	5
PSOC2	Polistiren	Ogano-kil	10
PSOC3	Polistiren	Ogano-kil	15
PSOC4	Polistiren	Ogano-kil	20
PSHOC1	Polistiren	Hidrokarbon katkılı Organo-kil	5
PSHOC2	Polistiren	Hidrokarbon katkılı Organo-kil	10
PSHOC3	Polistiren	Hidrokarbon katkılı Organo-kil	15
PSHOC4	Polistiren	Hidrokarbon katkılı Organo-kil	20

3.4. Yapısal, Termal, Mekanik ve Elektrokinetik Analizler

3.4.1. Morfolojik analiz

Bu çalışmada nanokompozitlerin morfolojik analizleri yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

3.4.1.a. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM)

TEM cihazı cismin içinden geçirilen yüksek enerjili elektronlar yardımıyla görüntü alınması prensibine dayanır. Max Knoll ve Ernst Ruska tarafından 1930'larda yapılan çalışmaların sonucu ortaya çıkan geçirimli elektron mikroskobu, optik mikroskoba kıyasla çok daha küçük ayrıntıları görmeye imkân vermektedir. Özellikle HRTEM atomik ölçekte çözünürlük sağlamaktadır. Kil/polimer nanokompozitlerin morfolojik karakterizasyonunda kullanılan TEM özellikle kilin polimer matrisinde dağılım karakteristiklerini belirlemek için kullanılmaktadır (Canbaz 2008). Bu çalışmada nanokompozitlerin toz hallerinin seçilen segmentleri JEOL JEM-2100F cihazı (HRTEM) ile 200kV altında incelenmiştir.

3.4.2. Spektroskopik analiz

Bu çalışmada nanokompozitlerin spektroskopik analizleri, UV-Vis spektrofotometre, XRD ve FTIR analizleri ile yapılmıştır.

3.4.2.a. UV–Vis spektrofotometresi (UV)

Ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanmaktadır. Absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen türlerdeki bağların tipleriyle ilişkilendirilmektedir. Bu çalışmada

Shimadzu marka UV-3101 model UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak nanokompozitlerin spektrumları alınmıştır.

3.4.2.b. X-ray difraksiyonu (XRD)

Bu yöntem, kristal yapılar içerisinde dizilmiş olan atomların oluşturduğu düzlemlerin X ışınlarını yansıtması ve yansıyan ışınların yoğunluğunun tespit edilmesi esasına dayanır. kompozitlerin XRD difraktogramları Cu K α (λ :1,5404) radyasyon kaynaklı Rigaku marka SmartLab model cihaz kullanılarak alınmıştır. Difraktogramlar $2\theta=1,5-40^\circ$ tarama alanında ve $2^\circ/\text{dakika}$ 'lık tarama hızında toz halindeki örneklerden elde edilmiştir.

3.4.2.c. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

İnfrared (titreşim) spektroskopisi maddenin infrared ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş daha çok yapısal analizde kullanılan bir spektroskopi tekniğidir. Polimer / kil nanokompozitlerin karakterizasyonunda kil ve polimer titreşim piklerinin değerleri ve kaymaları dikkate alınarak kil tabakaları ve polimer zincirleri arasındaki etkileşimler hakkında yorumlar yapılabilmektedir (Canbaz 2008). Nanokompozitlerin FTIR spektrumları, ağırlıkça %1'lik KBr peletleri hazırlanarak, $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında Pelkin-Elmer Spectrum-One cihazı ile alınmıştır.

3.4.3. Diferensiyel taramalı kalorimetri (DSC)

DSC, örneğin sıcaklığı programlandırılmış bir hızda değiştirilirken, örneğe ısı akış hızının zamana ya da sıcaklığa göre değişiminin incelenmesine imkân sağlayan bir tekniktir (Durmuş 2006). Polimerlerin çekirdeklenme ve kristal büyümesi esnasında meydana gelen sıcaklık ve entalpi değişimlerinden dolayı DSC analizi kristallenme prosesi hakkında da bilgi vermektedir. Nanokompozit örneklerine ait termogramlar; DSC7020, Nanotechnology Inc. marka cihaz kullanılarak alınmıştır. 0,7 mg ağırlığındaki örnekler alimünyum numune kabı (pan) içerisine yerleştirilip ve oda sıcaklığından

350°C'ye, dakikada 20°C arttırılarak ısıtılmıştır. Referans olarak boş bir numune kabı (pan) kullanılmıştır.

3.4.4. Elektrokinetik (Zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik) ve temas açısı ölçümleri

3.4.4.a. Zeta potansiyel ve iletkenlik ölçümleri

Kil/CTAB süspansiyonlarındaki katı taneciklerin zeta potansiyeli, Zeta-meter 3 cihazı ile ölçülmüştür. Cihazın çalışma prensibi mikroeletroforez yöntemine dayalı olup, bir kapiler içerisindeki süspansiyon ortamında bulunan parçacıkların elektriksel alanda göç etme hızını dikkate almaktadır. Zeta potansiyel ölçümleri 0,2g/100mL katı/sıvı oranında, 20°C sabit sıcaklıkta ve 60 dakika süreyle farklı başlangıç CTAB konsantrasyonlarında (100, 120, 140, 160, 180, 200 ve 240 mg/L) doğal pH (7,8) ve 150 rpm sabit karıştırma hızında termostatlı çalkalayıcıda karıştırılmış organo kil örnekleri için yapılmıştır. Ayrıca aynı cihaz kullanılarak süspansiyonların elektriksel iletkenlikleri de ölçülmüştür. Ölçümler öncesinde, zetametre cihazı Min-U-Sil standart kolloiti kullanılarak kalibre edilmiştir.

3.4.4.b. Temas açısı ölçümleri

Temas açısı ölçümleri için 0,6 g organo-kil örneği 1,2 ton/cm² basınç altında sıkıştırılarak hazırlanan peletler kullanılmıştır. Ayrıca hazırlanan organokillerin toz hali cam lamel üzerine serilip temas açıları ölçülmüştür. Statik temas açısı ölçümleri CAM-101 (KSV Instruments, Finland) optik temas açısı analiz cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde 3µL hacmindeki su damlası peletler üzerine damlatılarak 1'er saniye aralıklarla 5 görüntü kaydedilmiş ve eşitlik (3.6)'deki Young denklemi kullanılarak bu görüntüler analiz edilmiştir.

$$\cos\theta = \frac{(\gamma_{kb} - \gamma_{ks})}{\gamma_{sb}} \quad (3.6)$$

Bu denklemde; θ , Young temas açısını, γ_{kb} , γ_{ks} ve γ_{sb} sırasıyla katı-buhar, katı-sıvı ve sıvı-buhar ara yüzey gerilimlerini ifade etmektedir.

3.4.5. Mekanik analiz

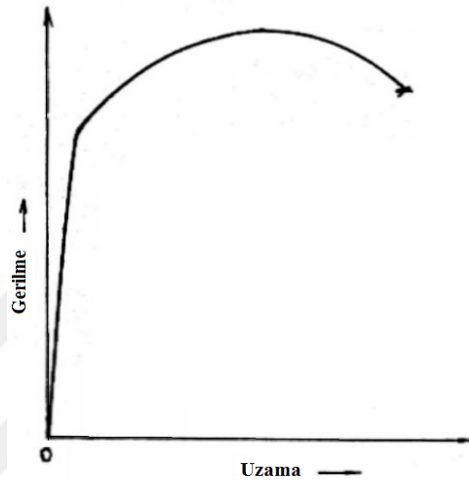
Polimerlere organokil ilave edildiğinde gerilme özellikleri artmaktadır. Bu özellik kilin konsantasyonuna ve bazal boşluk mesafesine bağlı olarak değişmektedir. Polimerlerin mekanik özelliklerini karakterize etmek için kullanılan birçok önemli teknik vardır. Bu çalışmada çekme testleri kullanılmıştır.

3.4.5.a. Çekme (Gerilme) testi

Çekme testi, metalik ve metalik olmayan malzemelerin statik (darbesiz) yükleme koşulları altında çekme mukavemeti, akma mukavemeti, % kopma uzaması gibi mekanik özelliklerini belirlemek ve malzemelerin özelliklerine göre sınıflandırılmasını sağlamak amacıyla kullanılan bir metottur.

Çekme testi, metal ve alaşımlar ile polimer, seramik ve kompozit malzemelere uygulanan en eski ve en çok kullanılan mekanik deneydir. Çekme deneyi, tasarım sırasında ihtiyaç duyulan, malzemenin en temel mekanik özellikleri hakkında bilgi sağlayan bir test yöntemi olması nedeniyle, çeşitli mühendislik uygulamalarında malzeme seçiminde, malzemelerin gerekli kalite standardının sağlanıp sağlanmadığının kontrolünde, yeni malzeme ve proseslerin geliştirilmesinde, farklı malzemelerin kıyaslanmasında ve malzemelerin uygulamadaki davranışlarının tahmin edilmesinde geniş ölçüde kullanılmaktadır.

Çekme testi, standartlara göre hazırlanmış deney numunesinin tek ekseninde, sabit hızla artan bir çekme kuvveti uygulanır. Uygulanan eksenel kuvvet ile bu kuvvetin uygulanması sonucu numunenin boyunda meydana gelen uzama deney cihazı tarafından sürekli olarak kaydedilerek, Şekil 3.3’de görülen gerilme-uzama eğrisi elde edilir.



Şekil 3.3. Gerilme–uzama eğrisi

Çekme-gerilmesi (tensile stress), σ birim kesit alana düşen çekme (tensile) kuvvetidir ve eşitlik (3.2) kullanılarak hesaplanır, çekme uzaması (tensile strain), ε numunedeki uzama miktarının, numunenin başlangıç uzunluğuna oranıdır ve (3.3) eşitliği ile hesaplanır.

$$\sigma = F/A_0 \quad (3.2)$$

$$\varepsilon = \Delta L/L_0 \quad (3.3)$$

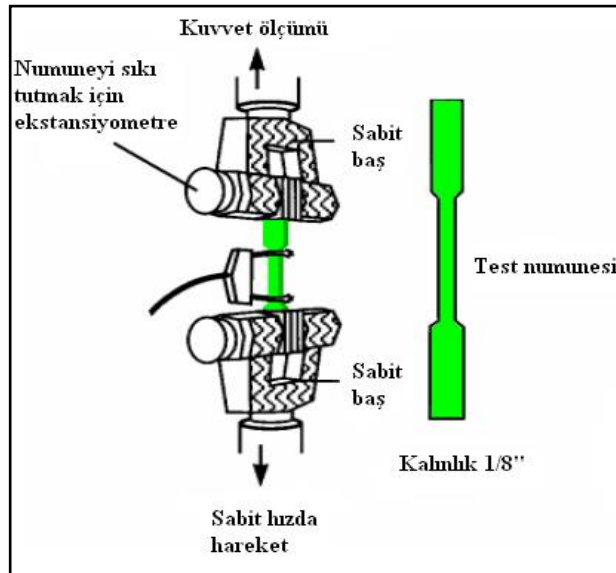
Burada, F kopmanın gerçekleştiği uzamada uygulanmış olan kuvvet değeridir ve birimi Newton (N)’dur. A_0 , kesit alan ölçüsüdür, birimi mm^2 ’dir. ΔL , uzunluk değişimi (mm), L_0 numunenin başlangıç uzunluğudur (mm). Maksimum çekme dayanımı (strenght), σ çekme testinde malzemenin kopmadan önce kaydedilen gerilme direncidir. Kopma

anında maksimum gerilme meydana gelir. Gerilme-uzama eğrisinden hesaplanan gerilme, uzama oranı sertliğin ölçüsünü verir ve çekme modülü olarak adlandırılır.

$$E = \sigma / \epsilon \quad (3.4)$$

Hesaplanan gerilme değerleri, malzemenin yük taşıma kapasitesi yani mukavemeti ile ilgilidir. Birim şekil değişimi değerleri ise, malzemelerin sünekliği yani şekil değiştirme yeteneğiyle ilgilidir. Dolayısıyla, söz konusu dönüşümler, birbirinden farklı kesit alanına ve farklı uzunluklara sahip, dolayısıyla farklı yük ve farklı uzama değerleri veren malzemelerin, mukavemet ve süneklik açısından aynı birimlerle, doğru ve güvenilir bir şekilde kıyaslanmasını sağlar. Çekme deneyi sonuçlarına göre yapılacak hesaplamalarda hangi durum olursa olsun gerilme ve birim şekil değişimi değerlerinin hesaplanması bir zorunluluktur.

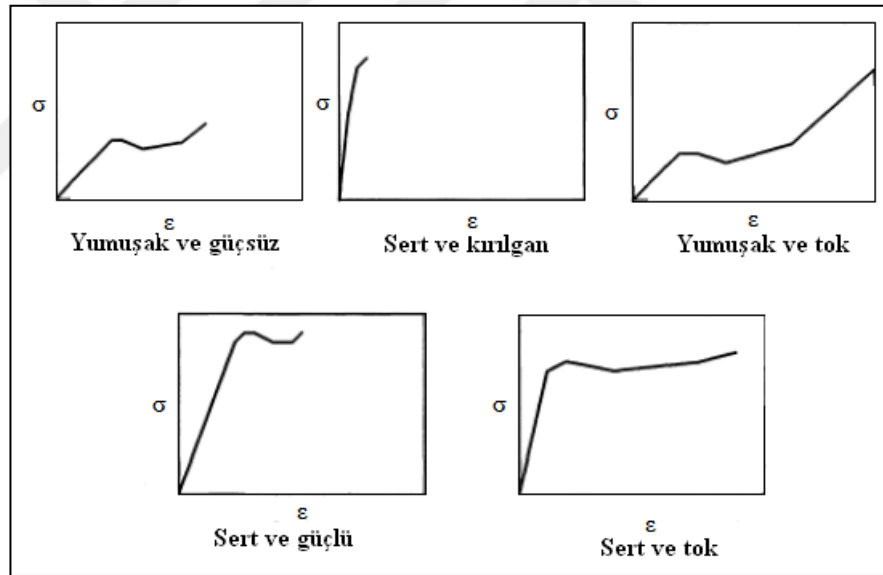
Bu metotta kullanılan örnek biçimi ise Şekil 3.4'de görüldüğü gibi dikdörtgen veya kaşık şeklindedir.



Şekil 3.4. Çekme testi için örnek şekli ve gerilme testinin şematik gösterimi

Numunenin uçları, test makinesinin çenelerine (ekstansiyometre) sıkıştırılır ve bilinen bir kuvvet uygulanarak çeneler ayrılır. Çenelerden birisine kuvvet uygulanarak numune yukarıya doğru çekilir. Numunede önce uzama ve daha sonrada kopma meydana gelir. Çekme testi, gerilme modüllerini belirlemede kullanılan gerilme-uzama (stress- strain) diyagramını verir (Şekil 3.5). Gerilme-uzama (stress-strain) testleri sadece modülleri ve malzemenin direncini göstermekle kalmaz, aynı zamanda malzemenin kırılmadan önce absorpladığı enerjiyi yani dayanıklılığı (toughness) da gösterir.

Şekil 3.5’de bazı polimerik malzemelerin gerilme-uzama eğrilerine göre özellikleri görülmektedir. Aşağıdaki şekiller mekanik özelliklerine dayanarak polimerlerin sınıflandırılmasını gösterir.



Şekil 3.5. Bazı polimerik malzemelerin gerilme-uzama (stress-strain) eğrileri

PE/Kil, PE/Organokil ve PE/Hidrokarbon katkılı organokil nanokompozit malzemelerin çekme özelliklerini belirlemek için elde edilen çekme test örnekleri ASTM 638M-91a standartlarına göre hazırlanmış ve test edilmiştir. Kompozit örnekleri Shimadzu AG-100kNIS test cihazı kullanılarak çekme testi uygulanmıştır. Bütün testler oda sıcaklığında 5 kN’luk yük uygulanarak ve 2 mm/dak. hızla çekilerek gerçekleştirilmiştir.

3.4.5.b. Çizik testi

Bu test, çizici uç olarak standart Rockwell C elmas uçun kullanıldığı çizik test cihazında yapılmıştır. Çizik testleri, her bir numune üzerinde 0,007 m/s çizme hızı, 5 N normal yük altında ve 8 mm çizik mesafesinde yapılmıştır. Çizik testi sonrasında çizik izlerinin derinliği ve genişliği Mahr yüzey profilometre cihazı yardımıyla belirlenmiştir ve Eşitlik (3.5) ile çizik sertliği hesaplanmıştır (Sinha *et al.* 2009).

$$H_C = q \frac{4W}{\pi d^2} \quad (3.5)$$

H_C çizik sertliği, W normal yük (N), d çizik genişliği (mm), q ise malzemenin elastik/plastik davranışını gösteren malzeme sabitidir. Kırılma olmaksızın elastik temas için q=1, yüksek plastik deformasyon durumunda ise q=2 olarak alınır. Bu çalışmada kompozitlerin çizik performansını karşılaştırmak için q değeri 1,5 olarak alınmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Organokil Örneklerinin Karakterizasyonu

4.1.1. Organokil örneklerinin zeta potansiyeli değerleri ve adsorplanan miktarlarının CTAB denge konsantrasyonlarıyla değişimi

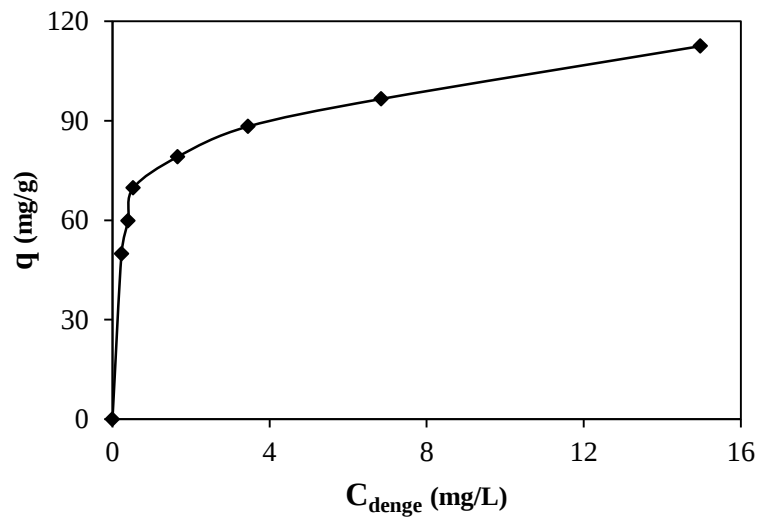
Farklı yüzey aktif madde konsantrasyonlarında (100, 120, 140, 160, 180, 200, 240 mg/L) 30 dakika süreyle 0,2 g/100 mL katı/sıvı oranında 20°C’de yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de topluca gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı başlangıç CTAB konsantrasyonlarında (C_0); CTAB’ın denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), iletkenlikleri ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar

C_0 (mg/L)	C_d (mg/L)	q (mg/g)	ζ (mV)	İletkenlik (μ S/cm)
0	0,00	0,00	-20,5	74,80
100	0,23	49,88	-19,8	96,60
120	0,39	59,80	-13,6	105,50
140	0,53	69,73	-4,86	109,30
160	1,66	79,17	0,00	111,10
180	3,45	88,27	5,99	114,40
200	6,84	96,58	9,60	117,70
240	14,97	112,51	18,00	130,60

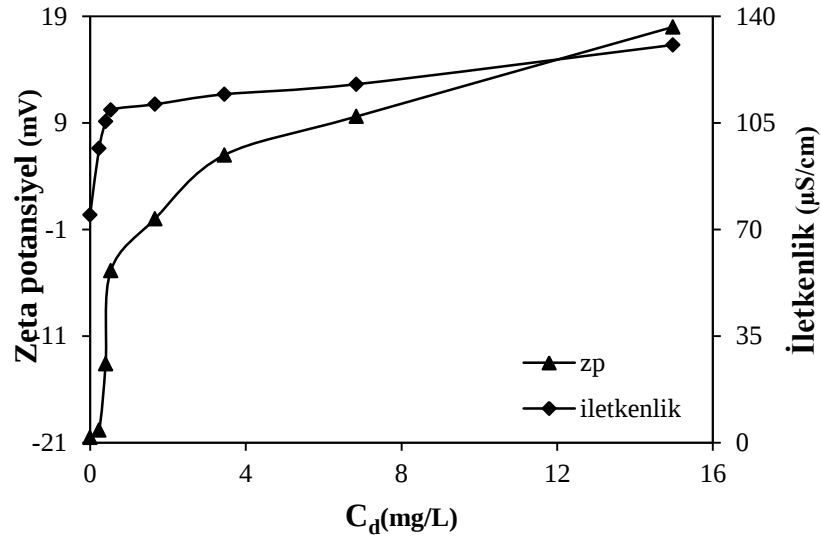
Yüzey aktif maddenin başlangıç konsantrasyonundaki artışla, adsorplanan miktarın, taneciklerin zeta potansiyeli değerlerinin ve süspansiyonunun iletkenlik değerlerinin arttığı görülmektedir. Başlangıç konsantrasyonu 160 mg/L değerine çıkarıldığında

taneciklerin zeta potansiyeli değerinin 0'a eriştiği ve böylece yüzey yükü açısından nötralizasyonun sağlandığı görülmektedir. Bu nedenle sonraki deneyler 160 mg/L başlangıç konsantrasyonu dikkate alınarak yürütülmüştür. Denge CTAB konsantrasyonu ile adsorplanan miktarın ve hem taneciklerin zeta potansiyeli değerlerinin hem de süspansiyon iletkenlik değerlerinin değişimi sırasıyla şekil 4.1 ve 4.2'de gösterilmiştir.



şekil 4.1. 293 K'de CTAB denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi

şekil 4.1 incelendiğinde düşük denge konsantrasyonlarında yüksek bir adsorpsiyon verimi ve daha sonra orta ve yüksek denge konsantrasyonlarında ulaşılan bir plato ile adsorpsiyon dengesine erişildiği ve izoterm şeklinin Tip I izotermine benzediği söylenebilir.



Şekil 4.2. Taneciklerin zeta potansiyellerinin ve süspansiyonun iletkenlik değerlerinin yüzey aktif maddenin denge konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 4.2'den bu eğilimlere karşılık gelen bölgelerden ilkinde yani düşük denge konsantrasyon aralığında taneciklerin zeta potansiyel değerlerinin ve süspansiyonların iletkenlik değerlerinin sarp bir şekilde arttığı, dengeye erişimin gözlemlendiği orta ve yüksek denge konsantrasyonlarında ise daha düşük bir eğimle artışın devam ettiği zeta potansiyel değerlerinde ise işaret değişikliğinin gerçekleştiği görülmektedir.

4.2. Kil Örneklerinin XRD Analizi

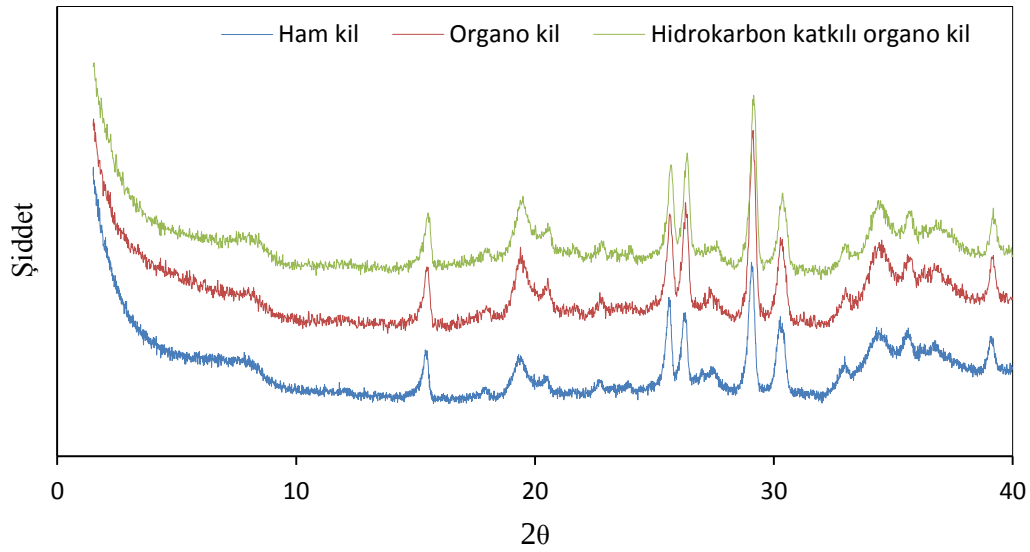
Silikat tabakaları arasındaki mesafe yeterince artırıldığı zaman eksfoliyasyon dağılımları meydana gelir. Bu durumda, tabakalar arası boşluk polimerin dönme yarıçapına yakın olabilir. Böylece, silikat tabakaları organik polimer içerisinde iyi dağılmış olarak kabul edilebilir. Bu karma nanoyapı, tabakalı silikat tabanlı kompozitler için çok yaygındır.

XRD polimer matrisi içerisinde kil/organokil nanodağılımının derecesini karakterize etmek için en yaygın kullanılan tekniklerden birisidir (Biswas and Sinha Ray 2001; Gürses *et al.* 2011).

Ham kil ve iki farklı organokil örneğinin XRD difraktogramı Şekil 4.3’de görülmektedir. Bragg eşitliği ($n\lambda = 2d\sin\Theta$) kullanılarak her örneğin d mesafe (d_{00}) değerleri hesaplanmış ve elde edilen veriler Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Ham kil ve organokil örneklerinin XRD difraktogramlarından elde edilmiş (d_{001}) değerlerindeki değişim

Numune	d_{001} (nm)
Ham kil	1.54
Organokil	1.93
Hidrokarbon katkılı organokil	1.97



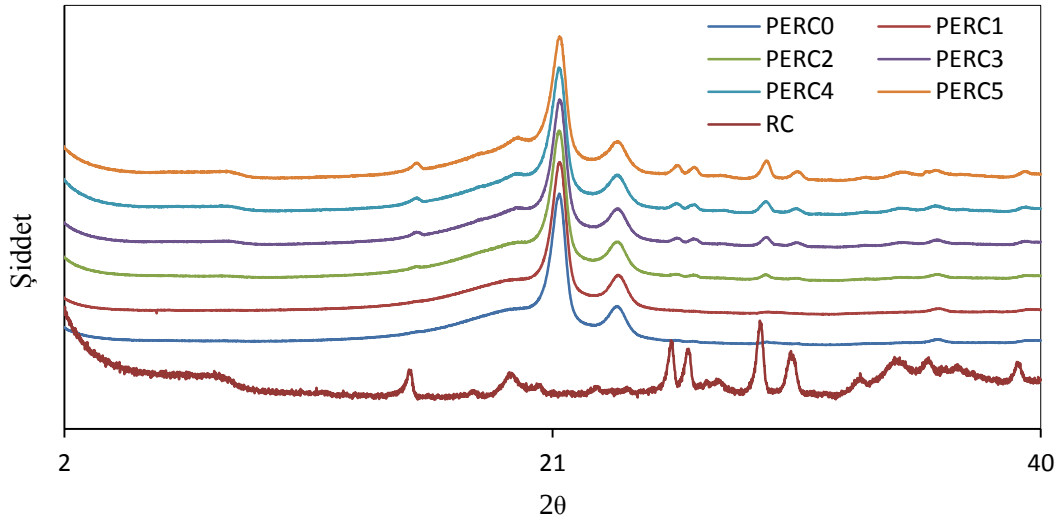
Şekil 4.3. Ham kil, organokil ve hidrokarbon katkılı organokile ait XRD difraktogramları.

Ham kil farklı kil minerallerinin ve kil olmayan minerallerin bir karışımı olduğu için çok sayıda pik gözlenmiştir. Ham kilde gözlenen bu şiddetli piklerin organo kil örneklerinde şiddetleri önemli ölçüde azalmıştır. Bu durum kil tabakaları arasındaki mesafenin açılmasına atfedilebilir. Ayrıca, hidrokarbon bağlı CTA^+ iyonları ile tabakalar arasındaki bölgede bulunan katyonlar arasındaki iyon değişimine dayalı etkileşimlerin sonucu olarak tabakalar arası mesafenin arttığı ve güçlü ve çok sayıda

hidrofobik ve/veya dispersiyon etkileşimleriyle minerallerin organik matrikste dağıldığı söylenebilir. Organo-kil örneğinin spesifik yüzey alanındaki önemli azalma ($1.34 \text{ m}^2/\text{g}$) ham kilin ($64 \text{ m}^2/\text{g}$) porozite kaybı ve hidrokarbon bağlı CTA^+ iyonlarının kil yüzeyindeki aktif merkezlerle yoğun etkileşimiyle ilişkilendirilebilir.

4.3. Polimer-Kil Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

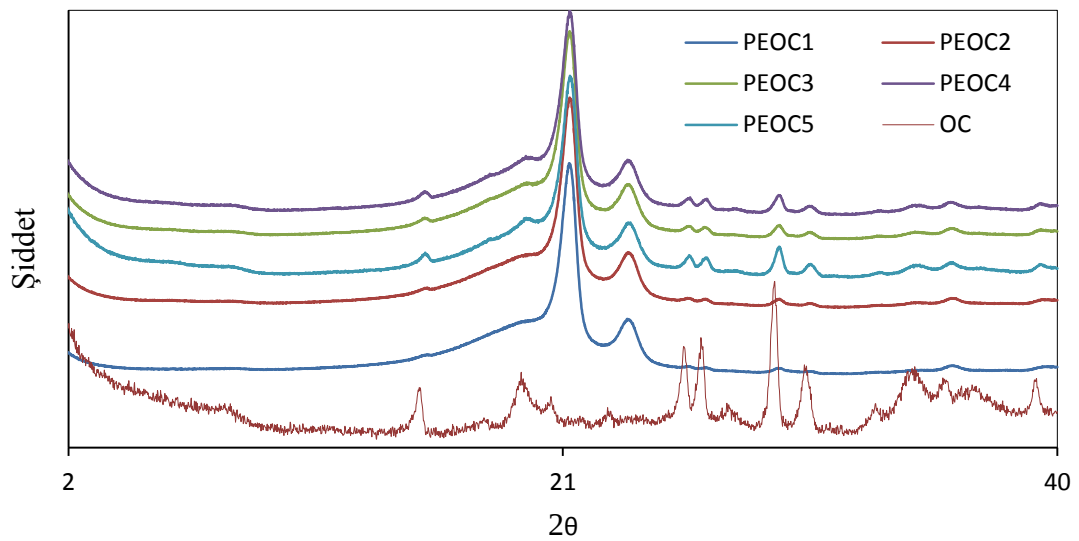
Ham kil ve ham kille üretilen kompozitlere ait XRD paternleri Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.4. PE, Ham kil ve polietilen kullanılarak hazırlanmış farklı bileşimlerdeki nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramları

Tüm kil oranları için PE ile yapılan etkileştirme sonrasında PE’ye ait piklerin konumlarının değişmediği görülmektedir. Ayrıca XRD difraktogramından PERC1 ve PERC2 kodlu nanokompozitlerde kile ait herhangi bir pikin görülmemesi PE’nin kil tabakaları arasına tamamen girerek bazal mesafeyi en az 8 nm değerinde açtığı ve bunun sonucunda kil tabakalarının PE içerisinde tamamen dağıldığını yani eksfoliye olduğunu göstermektedir (Pavlidou and Papaspyrides 2008). Eksfoliye yapıları tabaka ayrılmalarında tabaka yığınları düzenli değildir. Bu yüzden eksfoliye yapılarda tabakalar arası mesafe çok büyük olduğundan dolayı XRD difraktogramında hiçbir difraktogram piki gözlenmez (Beyer 2002).

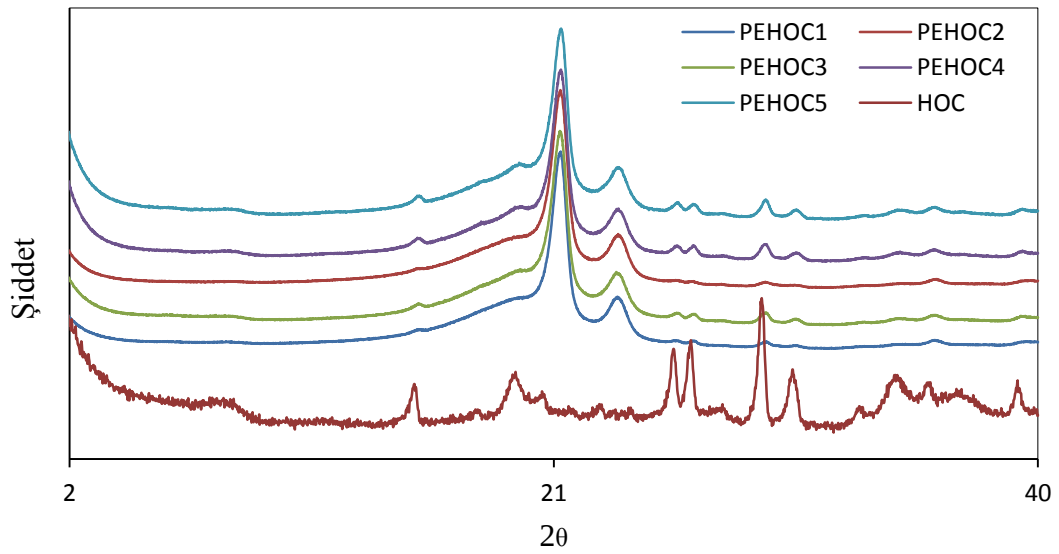
PERC3, PERC4 ve PERC5 kodlu nanokompozitlerde ise kile ait pikler daha büyük 2θ değerlerinde ve daha düşük şiddette görülmektedir. Bu sonuç PE ile kilin etkileştiğini fakat kil tabakalarının bazal boşluğunda azalma olduğunu göstermektedir. Ham kilin modifiye edilmeksizin polietilen ile karışıyor olması, örneğin karışık tabakalı yapısı ve etkin ekstrüzyon şartlarına atfedilebilir.



Şekil 4.5. Organo-kil örneği ve polietilen kullanılarak hazırlanmış farklı bileşimlerdeki nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramları

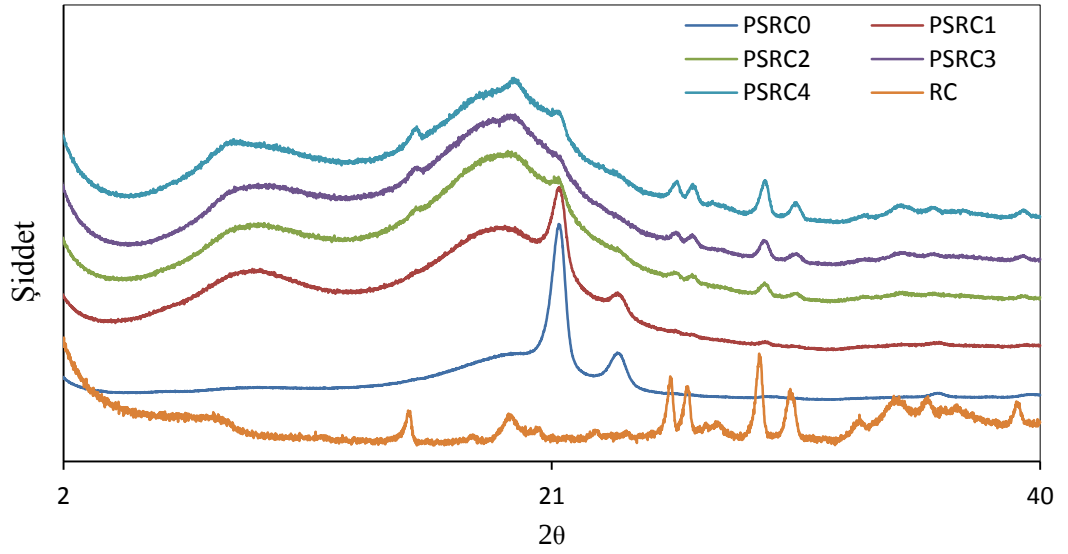
Yüzey aktif madde modifikasyonu ile üretilen organokil ve organokille üretilen nanokompozitlere ait XRD paternleri Şekil 4.5’de verilmiştir. PEOC1 nanokompozit örneğinde organokile ait herhangi bir pikin görülmemesi PE’nin kil tabakaları arasına tamamen girdiğini ve bunun sonucunda eksfoliye bir yapının oluştuğunu göstermektedir. PEOC2 nanokompozit örneğinde organokilin d_{001} ve d_{002} bazal mesafesindeki piklerin görülmemesi kilin polimer matriks içerisinde eksfoliye olduğunu, d_{003} bazal mesafesindeki pikin çok düşük şiddette ve daha büyük 2θ değerinde görülmesi ise kilin bir kısmının PE ile etkileşmeden kaldığını ve taktoidal yapının oluştuğunu yani tabakalar arasında dispersif etkileşmelerle bağlı CTA^+ iyonlarının uzaklaşması sonucu bazal mesafenin azaldığını göstermektedir. PEOC3, PEOC4 ve PEOC5 nanokompozit örneklerinde ise organokile ait pikler daha büyük 2θ

değerlerinde, daha düşük şiddette ve daha geniş olarak görülmektedir. Nanokompozitlere ait piklerin daha büyük 2θ değerlerine kayması organokilin bazal boşluğunda azalma olduğunu, pik şiddetindeki azalma organokilin PE ile etkileşmediğini, pikin geniş olması ise homojen bir yapının oluşmadığını yani organokil tabakalarının kısmi olarak heterojen taktoidal dağılımlar oluşturduğunu göstermektedir.



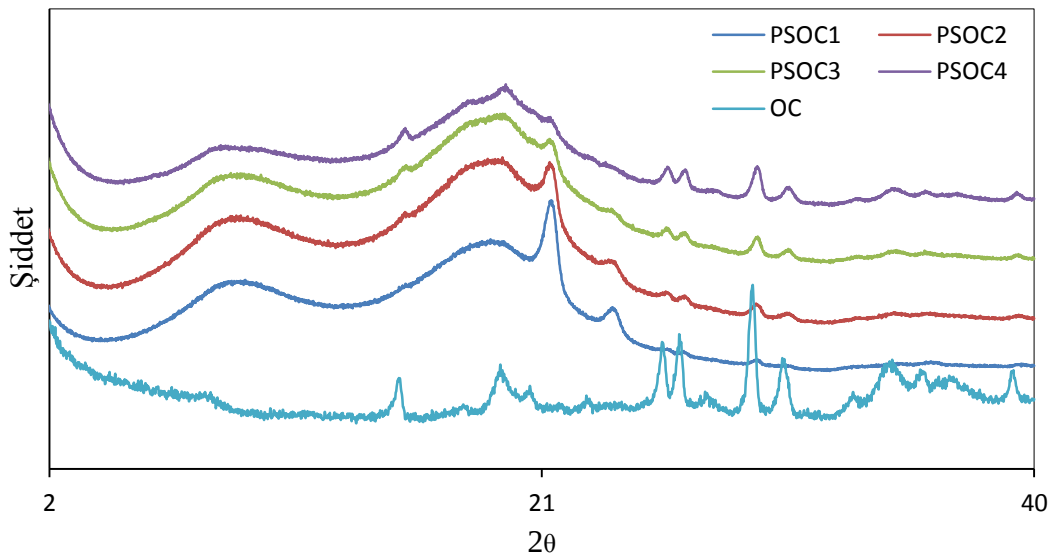
Şekil 4.6. Hidrokarbon katkılı organo-kil örneği ve polietilen kullanılarak hazırlanmış farklı bileşimlerdeki nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramları

Hidrokarbon katkılı organokil/PE nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı Şekil 4.6'da verilmiştir. PEHOC1 ve PEHOC2 kodlu nanokompozit örneklerinde kile ait herhangi bir pikin görülmemesi eksfoliye yapının oluştuğunu, kısmen interkale taktoidal dağılımların meydana geldiğini göstermektedir. PEHOC3 örneğinde eksfoliye ve taktoidal yapılar bir arada bulunmakta, PEHOC4 ve PEHOC5 örneklerinde ise kile ait pikler büyük 2θ değerlerinde ve Şekil 4.4 ve 4.5'e kıyasla çok daha düşük şiddette görülmektedir. Bu durum PE ile etkileşmeyen kil tabakalarının varlığını ve Şekil 4.4 ve 4.5'e göre daha homojen taktoidal yapıların oluştuğunu göstermektedir. Sonuç olarak hidrokarbon katkılı organokil örneği ve PE kullanılarak hazırlanmış nanokompozit örneklerinde hem düşük miktarda taktoidlerin hem de büyük oranda PE ile etkileşmiş eksfoliye yapıların varlığından söz edilebilir.



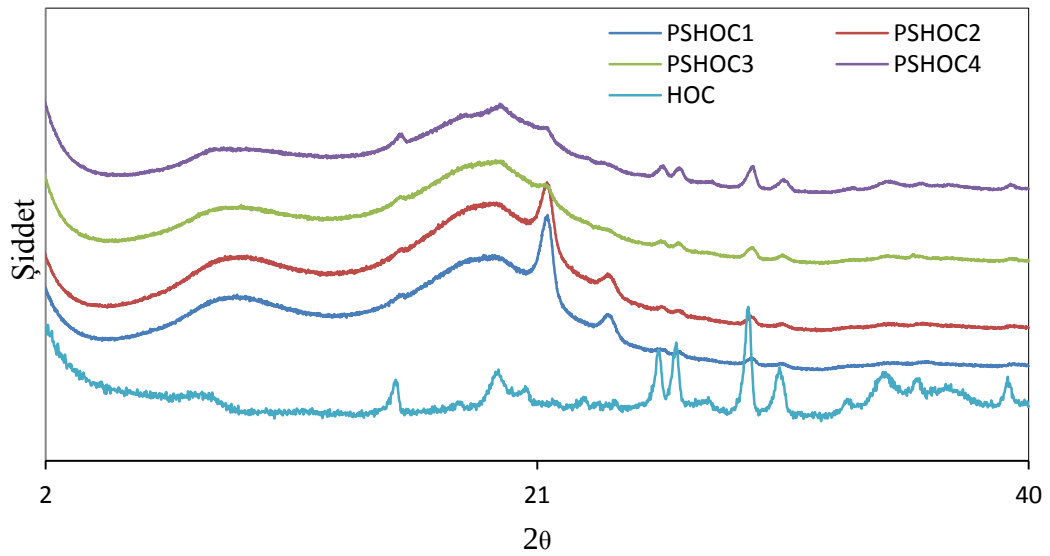
Şekil 4.7. Ham kil örneği ve polistiren kullanılarak hazırlanmış farklı bileşimlerdeki nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramları

Ham kil/PS nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı Şekil 4.7’de verilmiştir. PSRC1, PSRC2, PSRC3 ve PSRC4 nanokompozit örneklerinde ham kile ait piklerin daha büyük 2θ değerlerinde ve çok daha geniş olarak görülmesi nanokompozitlerin yapısında dispers olmamış tabaka yığınlarının olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. Organo-kil örneği ve polistiren kullanılarak hazırlanmış farklı bileşimlerdeki nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramları

Organokil/PS nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı Şekil 4.8’ de verilmiştir. PSOC1-PSOC4 nanokompozit örneklerinde organokile ait pikler daha büyük 2θ değerlerinde ve çok daha geniş olarak görülmektedir. 2θ değerindeki artma tabakalar arası mesafenin azaldığını göstermektedir, geniş pikler ise düzensiz yapıya sahip olan taktoid yığınlarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.9. Hidrokarbon katkılı organo-kil örneği ve polistiren kullanılarak hazırlanmış farklı bileşimlerdeki nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramları

Hidrokarbon katkılı organo-kil ve polistiren kullanılarak hazırlanan nanokompozit örneklerine ait XRD difraktogramı Şekil 4.10’da verilmiştir. PSHOC1-PSHOC4 nanokompozit örneklerinde kile ait pikler daha büyük 2θ değerlerinde, çok daha geniş ve Şekil 4.7 ve 4.8’e kıyasla daha düşük şiddette görülmektedir. 2θ değerindeki artma tabakalar arası mesafenin azaldığını göstermektedir, geniş pikler ise düzensiz yapıya sahip olan taktoid yığınlarından kaynaklanmaktadır.

4.4. PE/Kil Nanokompozitlerine ait FTIR Spektrumları

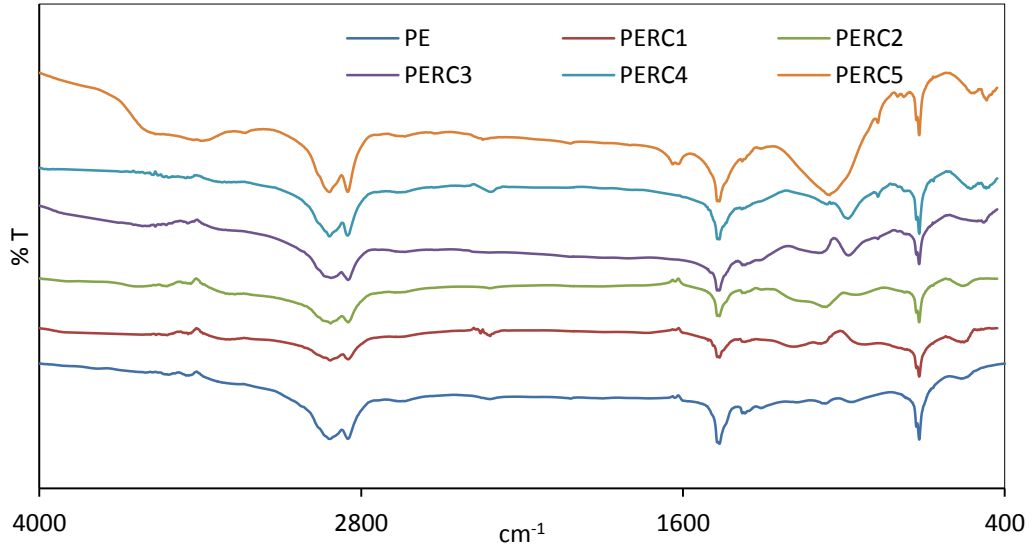
Saf PE’in 4000 cm^{-1} ve 400 cm^{-1} arasındaki dalga sayısı değerlerine karşılık gelen bağ titreşim değerleri Çizelge 4.3’de, PE/Kil (%5; %10; %15; %20 ve %25 kil oranlarında)

nanokompozit örneklerin FTIR spektrumları Şekil 4.10; PE/Organokil (%5; %10; %15; %20 ve %25 kil oranlarında) nanokompozit örneklerin FTIR spektrumları Şekil 4.11; PE/Hidrokarbon katkılı organokil (%5; %10; %15; %20 ve %25 kil oranlarında) nanokompozit örneklerin FTIR spektrumları ise Şekil 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Saf PE’ye ait bağ titreşim değerleri (Gulmine *et al.* 2002)

Bağ titreşim değerleri (cm ⁻¹)	Bağ titreşimi
2929	CH ₂ asimetric gerilme (güçlü)
2851	CH ₂ simetric gerilme (güçlü)
1473 ve 1463	Bükülme deformasyonu (güçlü)
1377	CH ₃ simetric deformasyon (zayıf)
1366 ve 1351	Sallanma (wagging)deformasyonu (orta)
1306	Bükülme(twisting) deformasyonu (zayıf)
1176	Sallanma (wagging)deformasyonu (çok zayıf)
731 ve 720	Sallanma(rocking) deformasyonu (orta)

4.4.1. PE/Kil nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları



Şekil 4.10. PE ve PE/Kil nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumları

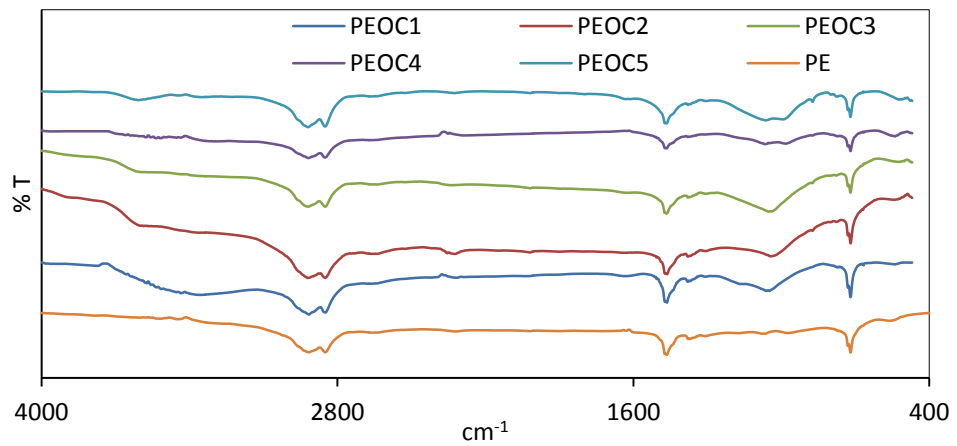
%5, %10, %15, %20, %25 MMT örneği ile hazırlanan PE/Kil nanokompozit örneklerinin örneklerinin (PERC1, PERC2, PERC3, PERC4 ve PERC5) 3560 cm^{-1} ve 3596 cm^{-1} bölgesinde yer alan yapısal simetrik ve asimetrik OH gerilim titreşim pikleri %90 ve %85 PE ilavesinde fazla bir değişikliğe uğramazken, %95, %80, %75 kil ilavesinde pikin kaybolduğu görülmüştür. %5, %10, %15 kil katkılı nanokompozitlerin FTIR spektrumunda dikkat çeken bir değişim görülmemektedir. Bu yüzdelerde polimer ile kilin etkileşiminin zayıf olduğunu düşünebiliriz. Ama PERC4 ile özellikle PERC5 kodlu kompozitlerin 2929 , 2851 , 1476 cm^{-1} 'de sırasıyla CH_2 asimetrik gerilme, CH_2 simetrik gerilme ve bükülme deformasyonu pik şiddetleri hem saf polimere hemde PERC1, PERC2, PERC3 kodlu kompozitlere göre artmıştır. Bu durum kil ile polimerin etkileşiminin bu dalga sayılarına karşılık gelen gerilme ve bükülme titreşimlerini artırdığını yani bu yüzdelerde etkileşimin sağlandığı söylenebilir. PERC5 nanokompozitinde özellikle diğer kompozitlere göre ve saf polimere göre nem içerdiğini 3500 cm^{-1} civarında çıkan geniş pik ile görmekteyiz. Yine aynı nanokompozitte 1000 cm^{-1} dalga sayısında PE ve diğer kompozitlerde çok düşük

şiddette görünen ancak bu kompozitte oldukça şiddetli çıkan bu pik kilin bu yüzdede sallanma deformasyonunu artırdığını düşünebiliriz.

PE'nin 2525 cm^{-1} ve 3090 cm^{-1} 'deki geniş CH_2 asimetric ve simetric gerilim titreşim piki %5 kil ilavesinde fazla bir değişikliğe uğramamış fakat bazı yarılmalar gözlenmiş, %10 %15 %20 ve %25 kil ilavesinde ise hem şiddetinin oldukça azaldığı hem de yarılmaların kaybolduğu görülmüştür. PE'nin 1463 cm^{-1} ve 1473 cm^{-1} de yer alan eğilime titreşiminin tüm kil oranlarında değişmeden kaldığı fakat şiddetinin bir miktar azaldığı görülmektedir. 1355 cm^{-1} 'deki sallanma deformasyon piki, 1314 cm^{-1} 'deki bükülme piki tüm kil oranlarında tamamen ortadan kaybolmaktadır. 994 cm^{-1} 'de yer alan sallama deformasyon piki %5 %10 %15 ve %20 kil ilavesinde daha düşük frekanslara kaymakta, %25 kil ilavesinde ise tamamen kaybolmakta iken 734 cm^{-1} 'deki sallanma deformasyon pikinin ise tüm kil oranlarında kaybolduğu Şekil 4.10'dan görülmektedir.

Bu sonuçlar, polietilenin (PE) organokil örneklerinin bazal boşluklarına girerek etkileştiğini göstermektedir.

4.4.2. PE/Organokil nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları

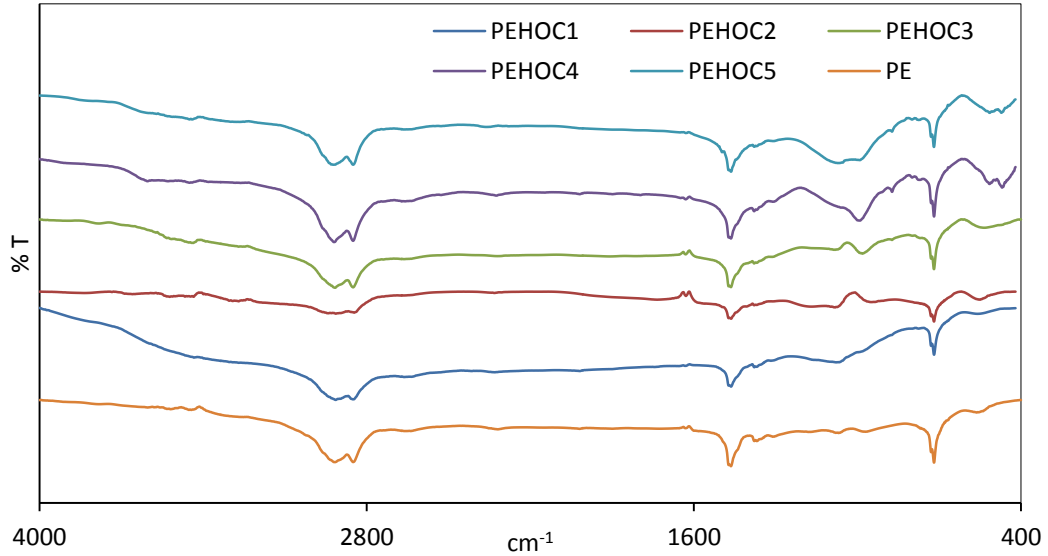


Şekil 4.11. PE ve PE/Organokil nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumları

%5, %10, %15, %20, %25 organokil örneği ile hazırlanan PE/Organokil nanokompozit örneklerinin (PEOC1, PEOC2, PEOC3, PEOC4 ve PEOC5) FTIR spektrumunda $3435,9\text{ cm}^{-1}$ ve $3633,09\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki organokilin simetrik ve yapısal OH gerilim titreşim pik şiddetinde %80 PE ilavesinden sonra bir miktar artma olduğu, 3560 cm^{-1} ve 3596 cm^{-1} bölgesindeki pik yarılmalarının PE ilavesiyle kaybolduğu gözlenmiştir. %5 organokil içeren nanokompozittin 3500 cm^{-1} de yer alan piki diğer nanokompozitlerde görünmemektedir. Bu durum en fazla nem çeken örneğin bu olduğu anlaşılmaktadır. %5, 10 ve 15 kil içeren kompozitlerin diğer dalga sayındaki pikleri aynı görünmektedir. Ancak %20 ve 25 kil içeren kompozitlerin 1500 ve 700 cm^{-1} civarındaki pik şiddetleri diğer üç nanokompozite göre azalmıştır. Bu durum kilin bu yüzdelerinin bükülme ve sallanma deformasyonunu azalttığını düşündürmektedir. %5, 10 ve 15 kil oranlı örneklerde 1070 cm^{-1} civarında görülen tek pik %20 ve 25 de şiddeti azalıp çift pik şeklinde görünmektedir.

Yine PE'nin 1463 cm^{-1} ve 1473 cm^{-1} de yer alan eğilme titreşim piki, 1355 cm^{-1} de yer alan sallanma titreşimi piki ve 1275 cm^{-1} ve 1503 cm^{-1} de yer alan geniş piki; %5 kil ilavesi için belirgin yarılmalar şeklinde bir değişime uğramış, tüm kil oranlarında ise çok daha geniş bir pik haline dönüşmüş ve saf PE'e ait bazı pikler kaybolmuştur. Yine saf PE'nin 994 cm^{-1} deki sallanma deformasyon piki (wagging) ve 734 cm^{-1} deki sallanma (rocking) deformasyon pikinin %5, %10, %15 ve %20 kil ilavesinde tamamen kaybolduğu, %25 kil ilavesinde ise herhangi bir değişimin olmadığı görülmüştür. Bu sonuç PE'nin organokil tabakaları arasına girerek CTAB'ın kuyruk kısımlarıyla etkileştiğini ve bu etkileşimin en fazla %25'lik kil içeriğinde gerçekleştiğini göstermiştir.

4.4.3. PE/Hidrokarbon katkılı organokil nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları



Şekil 4.12. PE ve PE/ Hidrokarbon katkılı organokil nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumları

Hidrokarbon katkılı organokilden elde edilen nanokompozitlerin FT-IR spektrumu Şekil 4.12’de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi PE/Hidrokarbon katkılı organokil nanokompozit örneklerinin (PEHOC1,PEHOC2,PEHOC3,PEHOC4 ve PEHOC5) FTIR spektrumundan 2919 cm^{-1} ve 2851 cm^{-1} bölgesindeki CH_2 asimetrik ve simetrik gerilme piklerinin yarılmasının %10 kil ilavesinde bir miktar kaybolduğu, %20, %25 kil ilavelerinde pik şiddetinin arttığı anlaşılmaktadır. Bu durum % 10 kil ilavesinde oldukça bu grupların şiddetini engellediğini göstermektedir. 1400 ve 700 cm^{-1} bölgesindeki pikler içinde aynı durum sözkonusudur. PEHOC4 kodlu nanokompozit örneğinde ise 1000 cm^{-1} civarında görülen muhtemelen organokilden kaynaklanan tek ve şiddetli bir pik görülmektedir. PEHOC5 nolu nanokompozitte ise bu pik Şekil 4.11’de ki grafikte de görüldüğü gibi ikiye ayrılmış olup, bu durum büyük ihtimalle hidrokarbonun etkisinden ziyade organokilin etkisinden (% 25 kil oranında) kaynaklanmıştır. Ancak %20 oranında kil ilavesiyle hazırlanan nanokompozit örneğinde ise Şekil 4.11’de ki grafikte görülen ikiye ayrılan bu pikin hidrokarbonun etkisi ile Şekil 4.12’de tek bir pik görüntüsünü almıştır.

PE'nin, CH₂ asimetrik ve simetrik gerilim titreşim piklerinin yer aldığı geniş pikinin tüm kil oranında da değişikliğe uğradığı görülmüştür. Diğer yandan PE'nin 1463 cm⁻¹ ve 1473 cm⁻¹'deki eğilme deformasyon, 1355 cm⁻¹'deki sallanma deformasyon ve 1314 cm⁻¹'deki bükülme deformasyon piklerinin yer aldığı geniş pikte %kil ilavesinde son derece belirgin yarılmaların meydana geldiği, %20 ve %25 kil ilavesinde bu yarılmaların kaybolduğu ve pikin 719 cm⁻¹ ve 11627 cm⁻¹ arasında yer alan geniş bir pik haline dönüştüğü anlaşılmaktadır. Bu sonuç PE'nin asimetrik CH₂ gruplarının gerilme titreşimlerinin kil ile etkileşim sonucu değiştiği anlamına gelmektedir. %5 %10 %15 kil oranlarında bu geniş pikin yarılması PE'nin kil tabakaları arasına interkale olduğunu göstermiştir.

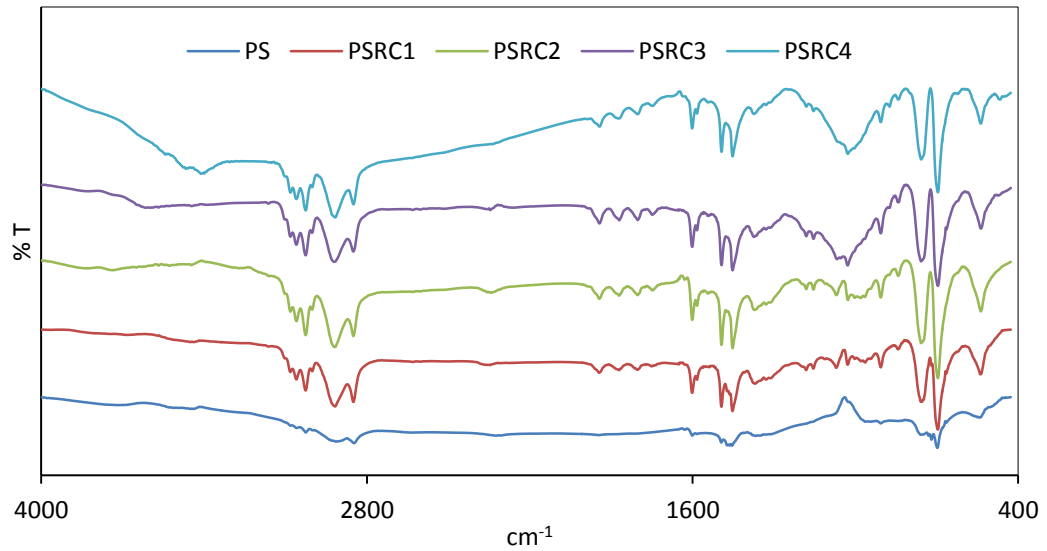
4.5. PS/Kil Nanokompozitlerine ait FTIR Spektrumları

4.5.1. PS/Kil nanokompozitlere ait FTIR spektrumları

Saf PS'in 4000 cm⁻¹ ve 400 cm⁻¹ arasındaki dalga sayısı değerlerine karşılık gelen bağ titreşim değerleri Çizelge 4.4'de, PS/Kil (%5; %10; %15 ve %20 kil oranlarında) nanokompozit örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 4.13; PS/Organokil (%5; %10; %15 ve %20 kil oranlarında) nanokompozit örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 4.14; PS/ Hidrokarbon katkılı organokil (%5; %10; %15 ve %20 kil oranlarında) nanokompozit örneklerinin FTIR spektrumları ise Şekil 4.15'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Saf PS'ne ait bağ titreşim değerleri (Alshabanat *et al.* 2013)

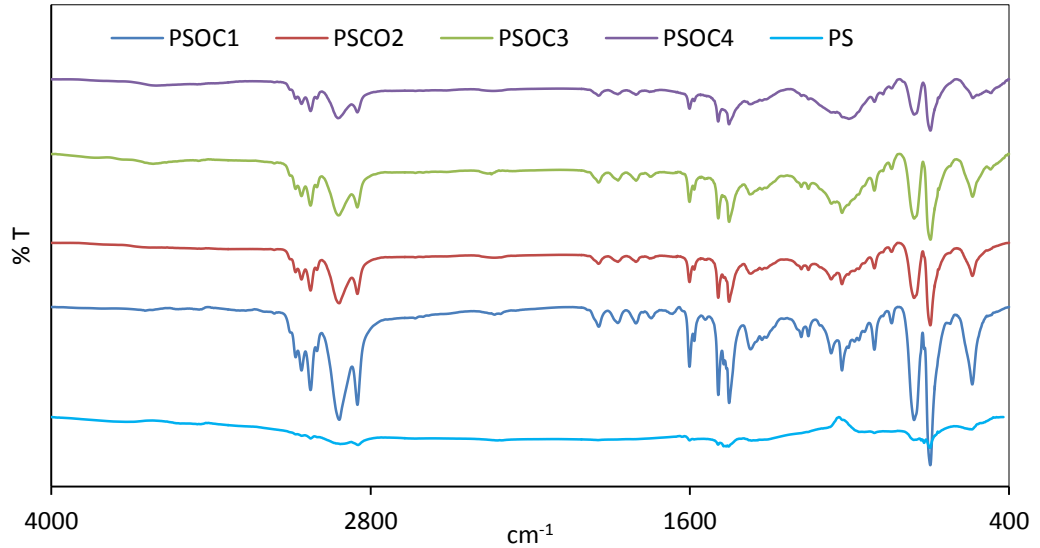
Bağ titreşim değerleri (cm ⁻¹)	Bağ titreşimi
3066 ve 3026	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2922 ve 2851	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1666-1945	Overton ve kombinasyon bantları (mono süstitüe aromatik)
1491, 1449 ve 1599	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1118-1386	Alifatik C-H bükülme titreşimi
1026	Alifatik C-H bükülme titreşimi
698-756,543	Aromatik C-H bükülme titreşimi

**Şekil 4.13.** PS ve PS/Kil nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumları

Tüm nanokompozitlerde 3066, 2900, 2800, 1606, 704 ve 768 dalga sayısına ait piklere karşılık gelen titreşimler kendi içlerinde aynı fakat saf polimerle karşılaştırdığımızda şiddetleri artmıştır. Bu duruma neden olan kil katkısıdır ancak miktarı fazlaca etkilememiştir. %5 ve %10, kil örneği ile hazırlanan PS/Kil nanokompozit örneklerin 2850 cm^{-1} bölgesinde yer alan alifatik C-H gerilme titreşim pikinin %80 ve %85 PS ilavesinde kaybolduğu görülmüştür. PS'nin 3027 cm^{-1} bölgesindeki karakteristik piki %5 kil ilavesinden sonra 3027 cm^{-1} 'e kaydığı gözlemlenmiştir (Radhi *et al.* 2012). Tüm kil oranlarında hazırlanan nanokompozit örneklerinde 1600 cm^{-1} bölgesinde yer alan karakteristik aromatik C=C gerilme titreşim piklerinin kayma gösterdiği gözlenmiştir.

Saf polimer ve PSRC1 ve PSRC2 kodlu nanokompozitlerde 1000 cm^{-1} bölgesinde kile ait Si-O gerilme piki görülmezken; PSRC3 ve PSRC4 nolu nanokompozitlerde bu pik açıkça görülmüştür.

4.5.2. PS/ Organokil nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları



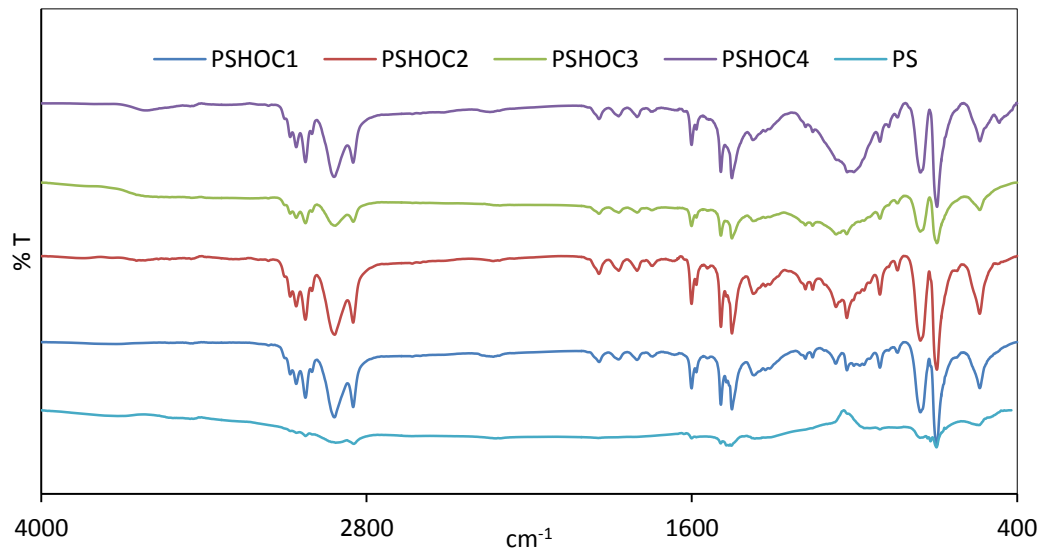
Şekil 4.14. PS ve PS/Organokil nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumları

OH gerilme titreşimine ait 3600 cm^{-1} bölgesinde yer alan pik sadece %15 kil ilavesi ile hazırlanan örnekte görülmüştür. 2849 cm^{-1} bölgesinde yer alan pik alifatik C-H gerilme

titreşimine atfedilmiştir. 1009 cm^{-1} bölgesinde yer alan pik sadece %20 kil ilavesinde ortaya çıkmıştır. 1600 cm^{-1} bölgesinde yer alan pik aromatik C=C gerilme titreşimine aittir. 466 cm^{-1} bölgesinde yer alan kilin Si-O bükülme bandı %15 kil ilavesinden sonra 464 cm^{-1} bölgesine kayarak ortaya çıktığı görülmüştür (Chen *et al.* 2001).

Tüm nanokompozit örneklerine baktığımızda %5 kil ilavesi dışında diğer nanokompozitlerin pik şiddetleri aynı görünmektedir. En iyi etkileşimin polimerle organokil için %5 organokil katkısından olduğu anlaşılmaktadır

4.5.3. PS/Hidrokarbon katkılı organokil nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları



Şekil 4.15. PS ve PS/ Hidrokarbon katkılı organokil nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumları

%5, %10, %15, %20 hidrokarbon katkılı organokil oranlarında hazırlanan PS hidrokarbon katkılı nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumları incelendiğinde 3025 cm^{-1} bölgesinde yer alan pikin aromatik C-H gerilme titreşimine ait olduğu söylenebilir. 2849 cm^{-1} bölgesinde yer alan alifatik gerilme titreşim pikinin %15 kil ilavesiyle kaybolduğu %20 kil ilavesiyle tekrar oluştuğu görülmüştür. OH gerilme titreşimine ait 3600 cm^{-1} bölgesinde yer alan pik %80 PS ilavesiyle ortaya çıkmıştır.

Şekil 4.16'dan da anlaşılabileceği gibi PSHOC1 ve PSHOC2 kodlu nanokompozitlerin hidrokarbon katkılı kil ile PSHOC3 ve PSHOC4 kodlu nanokompozitlere göre daha iyi etkileşimde olduğu pik şiddetlerinden anlaşılmaktadır. En düşük etkileşim PSHOC3 kodlu nanokompozitte iken; PSHOC1, PSHOC2, PSHOC3 kodlu nanokompozitlerde 1089 ve 1076 cm^{-1} 'de görülen pik PSHOC4 nolu nanokompozitte de (%20 Hidrokarbon katkılı organokil ilavesinde) 1000 cm^{-1} bölgesinde tek ve şiddetli bir pik olarak ortaya çıkmıştır.

4.6. PE/Kil Nanokompozitlerin DSC Analizi

Kil yüzey modifikasyonunun ve ağırlıkça kil oranının nanokompozit örneklerin termal özellikleri üzerine etkisini incelemek için PE ve PE/Organokil nanokompozitlerinin DSC analizleri yapılmıştır. Elde edilen termal özellikler Çizelge 4.5'de verilmiştir. Bu çalışmada DSC analizi sonucu elde edilen verilerden camsı geçiş sıcaklığı (T_m), erime entalpisi (ΔH_m), kristallenme oranı (χ) elde edilmiştir. Polimer ve polimer/kil nanokompozitlerinin kristallenme oranı (χ) deneysel olarak elde edilen erime entalpileri (ΔH_m) verileri ve eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır (Sikdar *et al.* 2007).

$$\% \text{ kristallik} = 100 \times (\Delta H_m) / (\Delta H_{mo}) \quad (1)$$

Her bir örnek için kristallenme oranı; örneğin entalpisinin, içerdiği polimerin %100 kristalin referans örneğinin entalpisine (ΔH_{mo}), bölünmesiyle hesaplanabilen bir değerdir. (ΔH_{mo}) %100 kristalin PE için erime entalpisi değeri 293 Jg^{-1} 'dir (Araújo *et al.* 2007).

Polietilen yapısında hiç polar grup içermeyen ve en çok kullanılan poliolefin grubu polimerlerden birisidir (Zhai *et al.* 2004). Yarı-kristalin bir yapıya sahip olan PE ortorombik düzende kristallenmektedir. Polimerlerin kristallenmesini etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar moleküler yapı, molekül ağırlığı, proses şartları, kullanılan çekirdeklenme yardımcı maddesinin (dolgu maddesi) miktarı, türü ve ortamdaki safsızlıklar olarak sıralanabilir.

Kristallenme iki kademede gerçekleşmektedir. Çekirdeklenme (ilk kristal çekirdeklerinin oluşması) ve küresel çekirdek yapı (spherulit) büyümesi. Kristallenmenin iki adımından biri olan çekirdeklenme homojen veya heterojen olabilir. Homojen çekirdeklenmede kristal çekirdekleri uygun şartlarda eriyik haldeki polimerden rastgele oluşurken, heterojen çekirdeklenmede polimer eriyik içerisindeki safsızlıklardan, tam olarak erimemiş bölgelerden veya dolgu maddelerinden oluşur (Guo *et al.* 1999; Durmuş 2001).

PE/Kil (%5; %10; %15; %20 ve %25 kil oranlarında) nanokompozit örneklerinin DSC termogramları Şekil 4.16; PE/Organokil (%5; %10; %15; %20 ve %25 kil oranlarında) nanokompozit örneklerinin DSC termogramları Şekil 4.17; PE/Hidrokarbon katkılı organokil (%5; %10; %15; %20 ve %25 kil oranlarında) nanokompozit örneklerinin DSC termogramları ise Şekil 4.18'de verilmiştir.

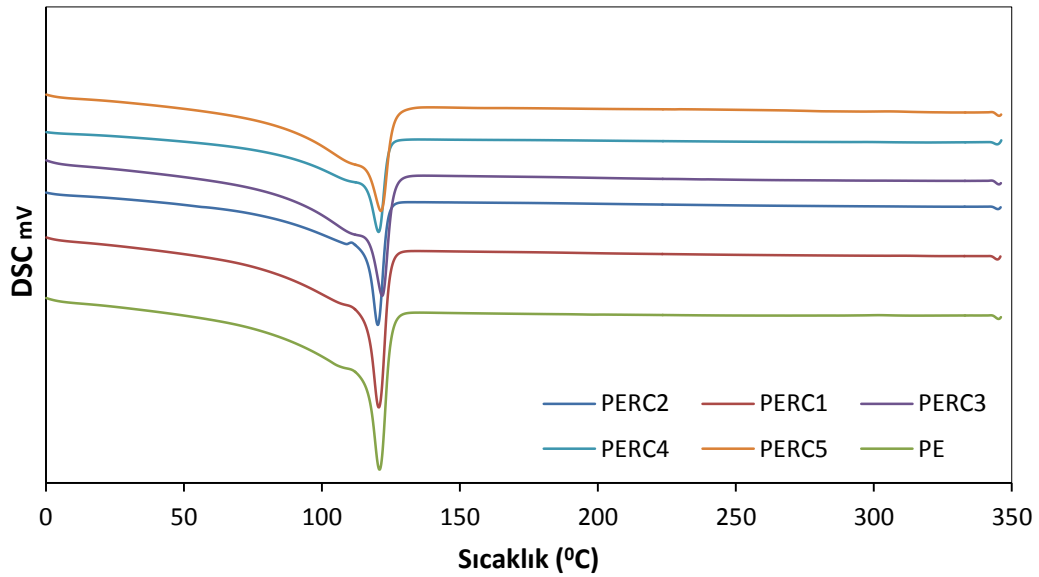
Çizelge 4.5. Saf PE ve PE/Kil örnekleri için DSC analizlerinden elde edilen sonuçlar

Örnek	T _g (°C)	ΔH _m (J/g)	χ(%)
PERC0	40,0	67,5	23.038
PERC1	44,7	89,6	30.580
PERC2	77,1	67,7	23.106
PERC3	67,6	81,8	27.918
PERC4	41,0	76,1	25.973
PERC5	42,3	77,2	26.348
PEOC1	38,9	89,1	30.410
PEOC2	41,8	72,6	24.778
PEOC3	89,1	24,6	8.396
PEOC4	24,4	59,9	20.444
PEOC5	39,8	64,4	21.980
PEHOC1	38,7	69,2	23.618
PEHOC2	39,3	75,1	25.631
PEHOC3	36,0	70,8	24.164
PEHOC4	93,4	45,9	15.666
PEHOC5	39,6	37,2	12.696

*camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime entalpisi (ΔH_m) ve kristallenme oranı (χ).

Çizelge 4.5 incelendiğinde PERC1-5 örneklerine ait T_g , ΔH_m ve χ değerleri saf polimere (PERC0) göre artış göstermiştir. Buda kil ilavesinin polimer matriksin stabilitesini arttırdığını göstermektedir. PEOC1 PEOC2 örneklerinde ΔH_m ve χ değerleri saf polimere göre artmış, PEOC3 ve PEOC4 örneklerinde ise bu değerler saf polimere göre azalmıştır. Yine aynı tablodan PEHOC1, PEHOC2 ve PEHOC3 örneklerinde ΔH_m ve χ değerleri saf polimere göre artarken PEHOC4 ve PEHOC5 örneklerinde bu değerler saf polimere göre azalmıştır. Erime entalpisindeki artış kohezif etkileşimlerin baskın olduğunu gösterirken taktoid parçaları kristallenme oranında artışa yol açmaktadır. Kristal oranında meydana gelen azalma ise örneklerdeki mikro yapıların azalmasına paralel olarak çekirdeklenme yapısı yerine daha fazla amorf yapının oluşmasına yol açmaktadır.

4.6.1. PE/Kil Nanokompozitlerinin DSC Analizi

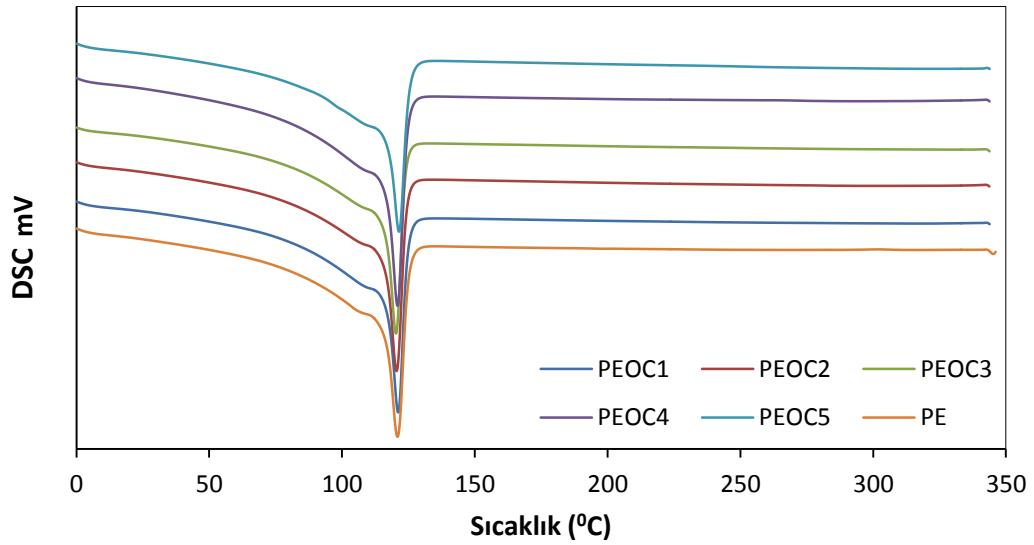


Şekil 4.16. PE ve PE/Kil nanokompozit örneklerine ait DSC termogramları

PE/Kil nanokompozit örneklerine ait DSC termogramları incelendiğinde, kil ilavesinin erime sıcaklığına görülür şekilde etki etmediğini, fakat kristal yüzdesini etkilediğini göstermiştir. Kil polietilen içinde kristallenme başlatıcı bir etki göstermemiştir. Elde

edilen DSC sonuçlarına göre kompozitteki kil miktarı arttıkça kristallenme yüzdesi artmakta olup, bu sonuç kompozitin termal kararlılığının arttığını göstermektedir.

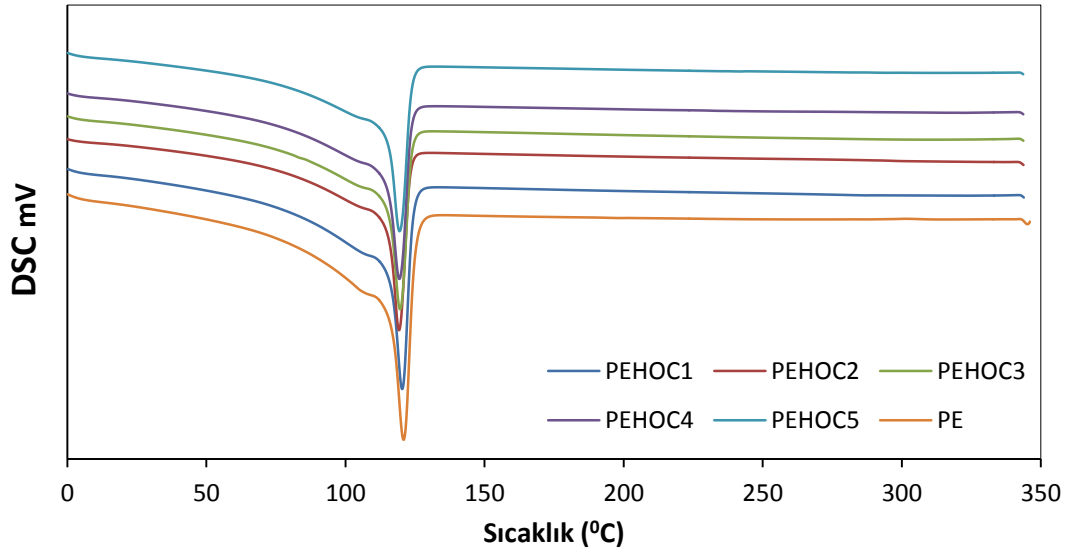
4.6.2. PE/ organokil nanokompozitlerinin DSC analizi



Şekil 4.17. PE ve PE/Organokil nanokompozit örneklerine ait DSC termogramları

PE/Organokil nanokompozit örneklerine ait DSC termogramları sonuçlarına göre, organokil eklenmesi, nanokompozitlerin erime davranışlarını belirgin olarak etkilememiştir. Nano boyuttaki organokiller polietilen zincirlerinin kristal yapı oluşturmalarını engellemiş ve kristallenme derecesini azaltmıştır. Budurum organokillerin polimer matrisi içerisinde çok iyi bir şekilde disperse olduğunu kanıtlar.

4.6.3. PE/ hidrokarbon katkılı organokil nanokompozitlerinin DSC analizi



Şekil 4.18. PE ve PE/ Hidrokarbon katkılı organokil nanokompozit örneklerine ait DSC termogramları

PE/ Hidrokarbon katkılı organokil nanokompozit örneklerine ait DSC termogramlarına bakıldığında hidrokarbon katkısının PE/Organokil nanokompozit örneklerine göre belirgin bir değişikliğe yol açmadığı görülmektedir. PE/HOMMT nanokompozit örneklerinde de erime davranışlarının belirgin olarak etkilenmediği tespit edilmiştir.

Polietilen ile hazırlanan kompozit örneklerinin termal davranışı neredeyse değişmemiştir sonucuna varılabilir ve aynı zamanda organokil ilave edilmesine rağmen polimer kristalin davranışında da önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Saf polimere kıyasla numunelerin erime bölgesinde geçiş önemli ölçüde değişmedi, fakat camı geçiş sıcaklıkları dolgu oranının artması ile biraz daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Bu kristallerin ısı iletimi karşı kil trombositlerin kalkan rolü ile açıklanabilir. Böylece, pullanmış / interkalasyonlu organokil platelerinin polietilen kürecikler büyümesini engel olduğu ileri sürülebilir (Dadbin *et al.* 2008; Khalili *et al.* 2012)

4.7. PS/Kil Nanokompozitlerin DSC Analizi

PS/Kil (%5; %10; %15 ve %20 kil oranlarında) nanokompozit örneklerin DSC termogramları Şekil 4.19; PS/Organokil (%5; %10; %15 ve %20 kil oranlarında) nanokompozit örneklerinin DSC termogramları Şekil 4.20; PS/Hidrokarbon katkıli organokil (%5; %10; %15 ve %20 kil oranlarında) nanokompozit örneklerinin DSC termogramları ise Şekil 4.21’de verilmiştir. DSC deneylerinden elde edilen saf PS ve PS/Kil nanokompozitlerin kristalizasyon davranışları (camsı geçiş sıcaklığı, erime entalpisi) Çizelge 4.6’de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Saf PS ve PS/Kil örnekleri için DSC analizlerinden elde edilen sonuçlar

Örnek	T _g (°C)	ΔH _m (J/g)	χ(%)
PSRC0	23,0	73,5	138.158
PSRC1	95,5	9,68	18.195
PSRC2	95,4	1,86	3.496
PSRC3	95,4	1,01	1.898
PSRC4	97,8	1,08	2.030
PSOC1	95,6	12,8	24.060
PSOC2	95,1	8,04	15.113
PSOC3	95,8	4,22	7.932
PSOC4	95,7	2,28	4.286
PSHOC1	96,7	8,5	15.977
PSHOC2	96,6	15,0	28.195
PSHOC3	94,3	2,51	4.718
PSHOC4	92,2	1,82	2.130

*camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime entalpisi (ΔH_m) ve kristallenme oranı (χ).

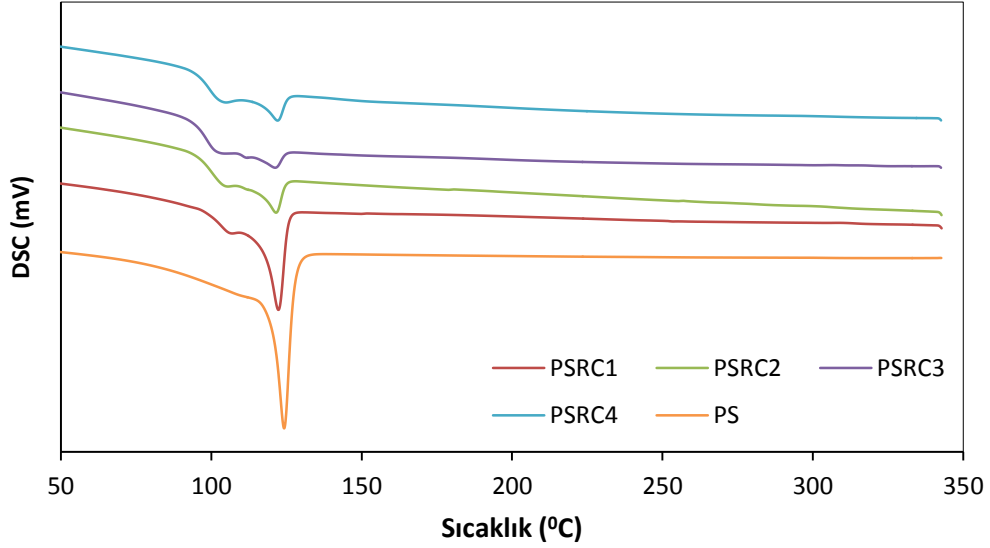
PS ve PS/Kil nanokompozitlerinin kristallenme oranı (χ) da yine eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır. Her bir örnek için kristallenme oranı; örneğin entalpisinin, içerdiği polimerin %100 kristalin referans örneğinin entalpisine (ΔH_{mo}), bölünmesiyle

hesaplanabilen bir değerdir. (ΔH_{mo}) %100 kristalin PS için erime entalpisi değeri 53,2 Jg⁻¹'dir (Paszlor *et al.* 1991)

PS/modifiye kil hibridlerinin Tg değerleri ve diğer termal özellikleri izelge 4.6'da özetlenmiştir. Bütün kompozit örneklerinde Tg değerlerinin saf polimere göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığının (Tg) organokil içeriği ile artması; polimer zincirlerinin silikat tabakaları arasında hapsedilmesiyle ve silikat-polimer etkileşiminin azalmasıyla meydana gelen organik-inorganik faz arasında polimer zincirlerinin bölgesel hareketliliğinin kısıtlanmış olmasıyla açıklanabilir

Erime entalpisi (ΔH_m) ve kristallenme oranı (χ) ise tüm nanokompozit örneklerinde saf polimere göre yüksek bir düşüş göstermiştir. Düşük organokil ilavesi (%1-2) genellikle polimerlerin daha hızlı kristellenmesine yol açmaktadır. Dispers olmuş kil tabakaları arasındaki geniş mesafeden dolayı polimerler daha hızlı çekirdeklenme göstermektedir. Fakat yüksek organokil konsantrasyonları polimer zincir hareketliliğini ve dolayısıyla kristallerin büyümesi için zincirlerin etkili difüzyonunu engeller (Fornes 2003). Sınırlı kristal büyümesi azalan tane boyutlu kristalliği ve daha düşük kristal oranına yol açar. Kristallikteki azalma polimer-kil etkileşimine atfedilebilir (Maiti and Okamoto 2003).

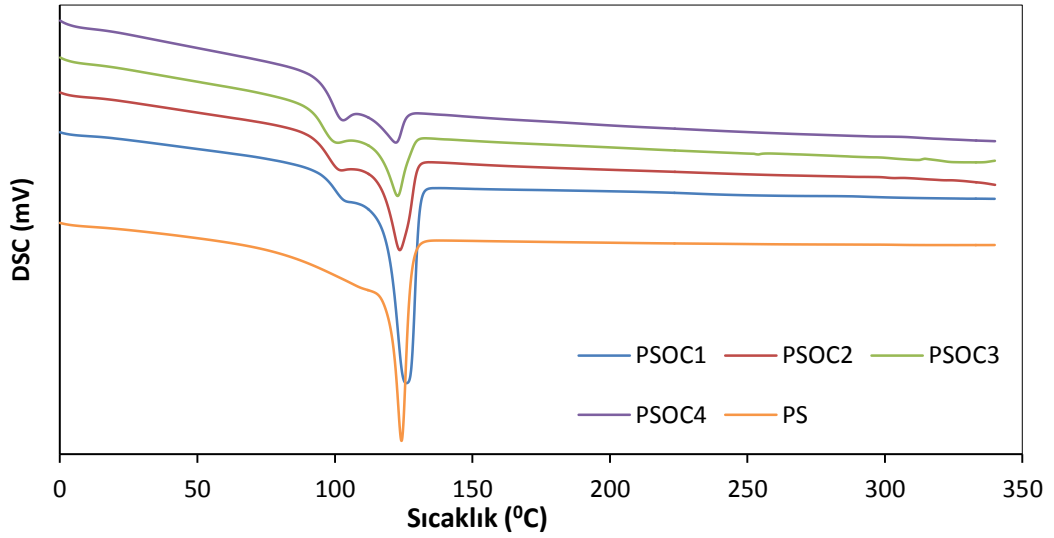
4.7.1. PS/ Kil Nanokompozitlerinin DSC analizi



Şekil 4.19. PS ve PS/Kil nanokompozit örneklerine ait DSC termogramları

Cam geçiş sıcaklığı üzerinde, polimer zincirlerinin segmental hareketi belirgin olmaya başlar (Seymour and Carraher 1984). Bu tanıma göre eksfoliye yada interkale kil tabakaları yüksek camsı geçiş sıcaklığına sebep olan segmental hareketleri engelleyebilir. Ancak PS/OC ve PS/HOC nanokompozitlerinde kendi içerisinde camsı geçiş sıcaklığında anlamlı bir farklılık gözlenmemiştir. Bu nedenle camsı geçiş sıcaklığının PS kompozitlerde hem kil hemde elastomer içeriğinden bağımsız olduğu olduğu söylenebilir (Yeniova 2009).

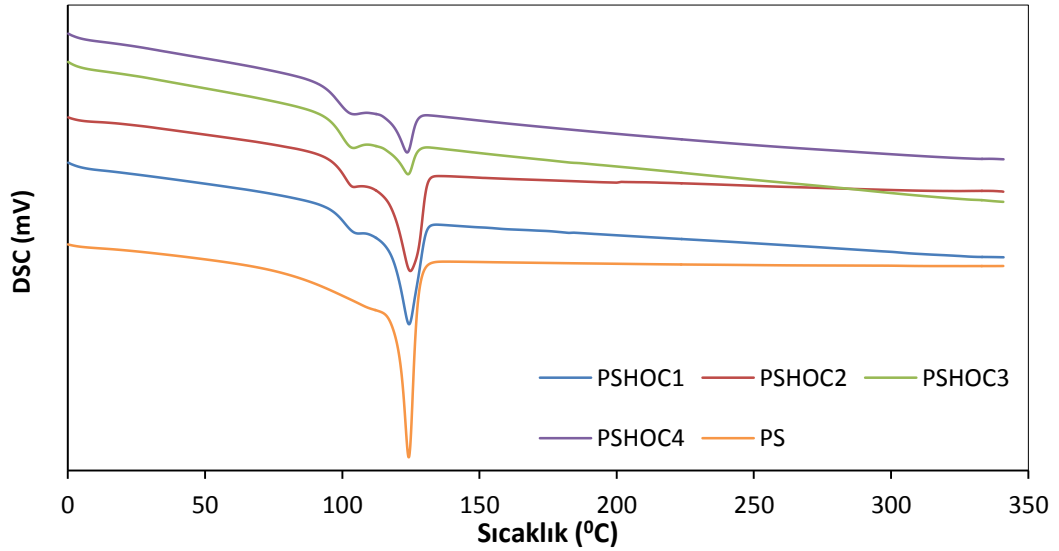
4.7.2. PS/ organokil nanokompozitlerinin DSC analizi



Şekil 4.20. PS ve PS/Organokil nanokompozit örneklerine ait DSC termogramları

Silika nanopartiküllerinin Polistiren/Organokil nanokompozitlerinin içinde çapraz bağlı noktalar olarak davrandığını ve nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklıklarının saf polistirenin sıcaklığından yüksek olduğu Şekil 4.20’den görülmektedir (Sezer 2011). Buna ek olarak, PS/Organokil nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının organofilik kil bulunma yüzdesi arttıkça belli oranda arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedenini: stiren monomerinde çözülmüş organofilik kilin yüksek viskozitesi ve polimerizasyon boyunca kilin zincire tutulup yayılması olarak yorumlanabilir (Öney 2011).

4.7.3. PS/ hidrokarbon katkılı organokil nanokompozitlerinin DSC analizi



Şekil 4.21. PS ve PS/ Hidrokarbon katkılı organokil nanokompozit örneklerine ait DSC termogramları

Şekil 4.19-4.21 hazırlanan nanokompozitlere ait DSC termogramlarını göstermektedir. Organokil levhacıklarının incelenen sıcaklık aralığında herhangi bir termal geçiş olmadığından, sadece polistirende ısıl geçişler gözlenmiştir. İlk olarak, örnek oda sıcaklığından 1900C'ye kadar ısıtılmış ve daha sonra, dönüşümlü ve dönüşümsüz faz değişim ısı davranışlarını ayırt etmek için daha yüksek bir sıcaklığa ısıtılmıştır. Isıtma yolunda örneklerin camsı geçiş sıcaklığına atfedilen belirgin bir eğilme şekillerinde görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda polistiren yapısını ve nanokompozitlerin amorf yapısını işaret eden herhangi bir ekzotermik pik gözlenmemiştir. Bu polimerin tam kristalin olmadığını işaret eder (Khezri *et al.* 2012). DSC sonuçları uzun kuyruklu CTA⁺ iyonları ile sentezlenen kompozitlerin termal stabilitesi ve cam geçiş sıcaklığı saf polimer ve diğer kompozitlerinkinden daha yüksek olduğunu göstermektedir. T_g, polimerin zincirlerinin esnekliğinin karşı hassas olduğu için T_g'de ki bu artış kil levhacıklarının çevresinde polimer zincirlerinin azalan hareketliliğine atfedilebilir (Paul *et al.* 2013).

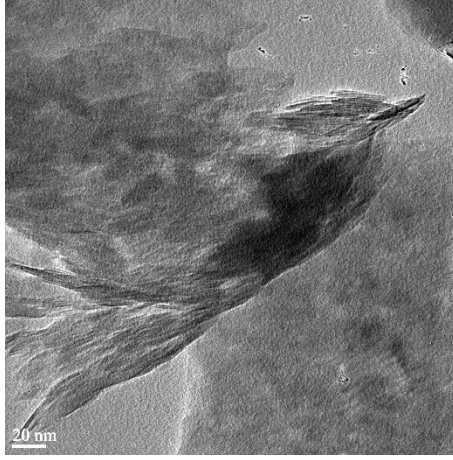
4.8. Polimer-Kil Nanokompozit Örneklerine ait HRTEM Analizleri

Nanokompozitlerin yapısı genellikle iki tamamlayıcı analitik teknikle karakterize edilebilmektedir ki bunlar X-ray difraksiyon (XRD) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM)'dir. XRD bazal mesafenin (d-mesafesinin) tanımlanmasıyla interkale yapıları göstermek için kullanılmaktadır. Polimer zincirlerinin interkalasyonu Bragg kanununa göre tabakalar arası mesafeyi artırır ve dolayısıyla difraksiyon piki daha düşük açılara doğru kayar. Tabakalar arası boşluğa daha fazla polimer girişi, kil yığınlarının dağılmasına sebep olur, bu durum pik genişlemesine yol açar ki polimer matriksinde kil yığınlarının eksfoliasyonu sağlanmış olur (McGlashan ve Halley 2003). Buna ilaveten TEM görüntüleri interkalasyon veya eksfoliasyonun ortaya çıkmasında daha fazla delil sağlamaktadır. TEM iç yapının kalitatif anlaşılmasını sağlar, polimer matriksinde spesifik kil yığınlarının uzaysal dağılımını doğrudan göstermektedir.

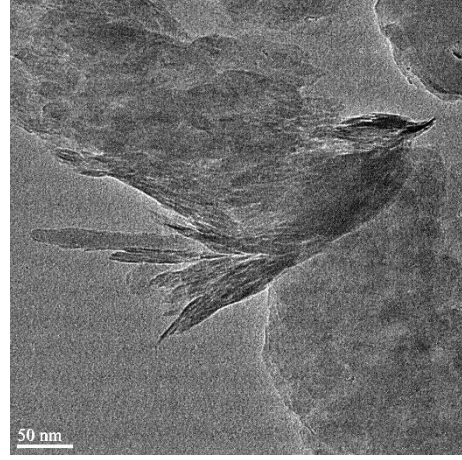
Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) nanokompozitlerin morfolojisi tanımlanmasına izin veren kil tabakalarının gerçek bir görüntüsünü görmemizi sağlar. Genellikle düşük çözünürlüklü görüntüler kilin iyi disperse olup veya olmadığını, yüksek çözünürlüklü görüntüler ise kilin morfolojisini tanımlamak için gereklidir (Zheng *et al.* 2006). Bu nedenle, HRTEM hazırlanan nanokompozitlerde eksfoliye ve interkale yapıların oluşumunu gözlemlemek için kullanılan bir tekniktir. (Alshabanat *et al.* 2013).

4.8.1. Saf kil ve organokil örneklerinin HRTEM analizi

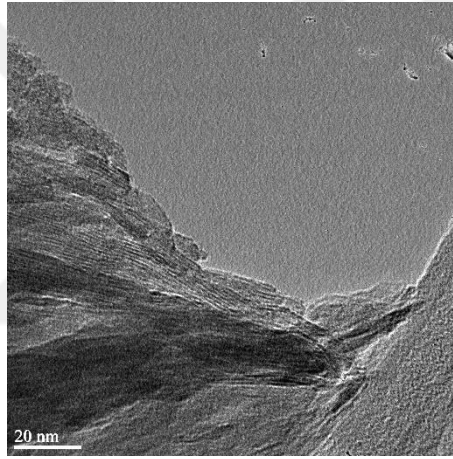
Kil örneğinin yüzey aktif madde ile modifiye edilmesinden sonra meydana gelen yapısal değişimleri görmek için HRTEM analizi yapılmıştır. Saf kil, 160 mg/L CTAB konsantrasyonunda ve uzun kuyruklu CTA⁺ iyonları kullanılarak sentezlenen organokillerin HRTEM görüntüleri Şekil 4.22 (a-c)'de verilmiştir.



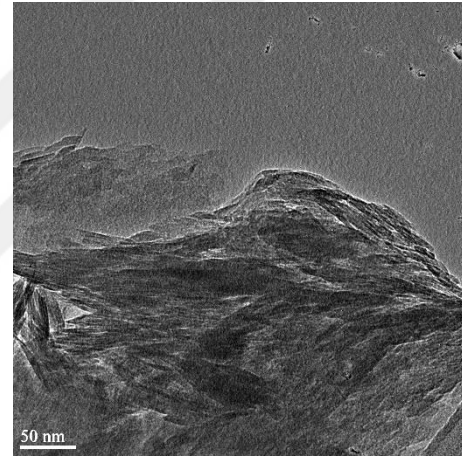
(a1)



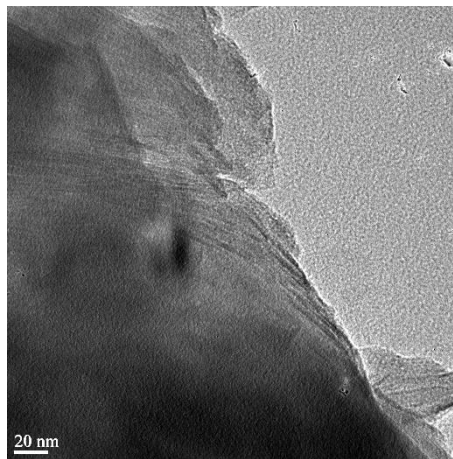
(a2)



(b1)



(b2)



(c1)



(c2)

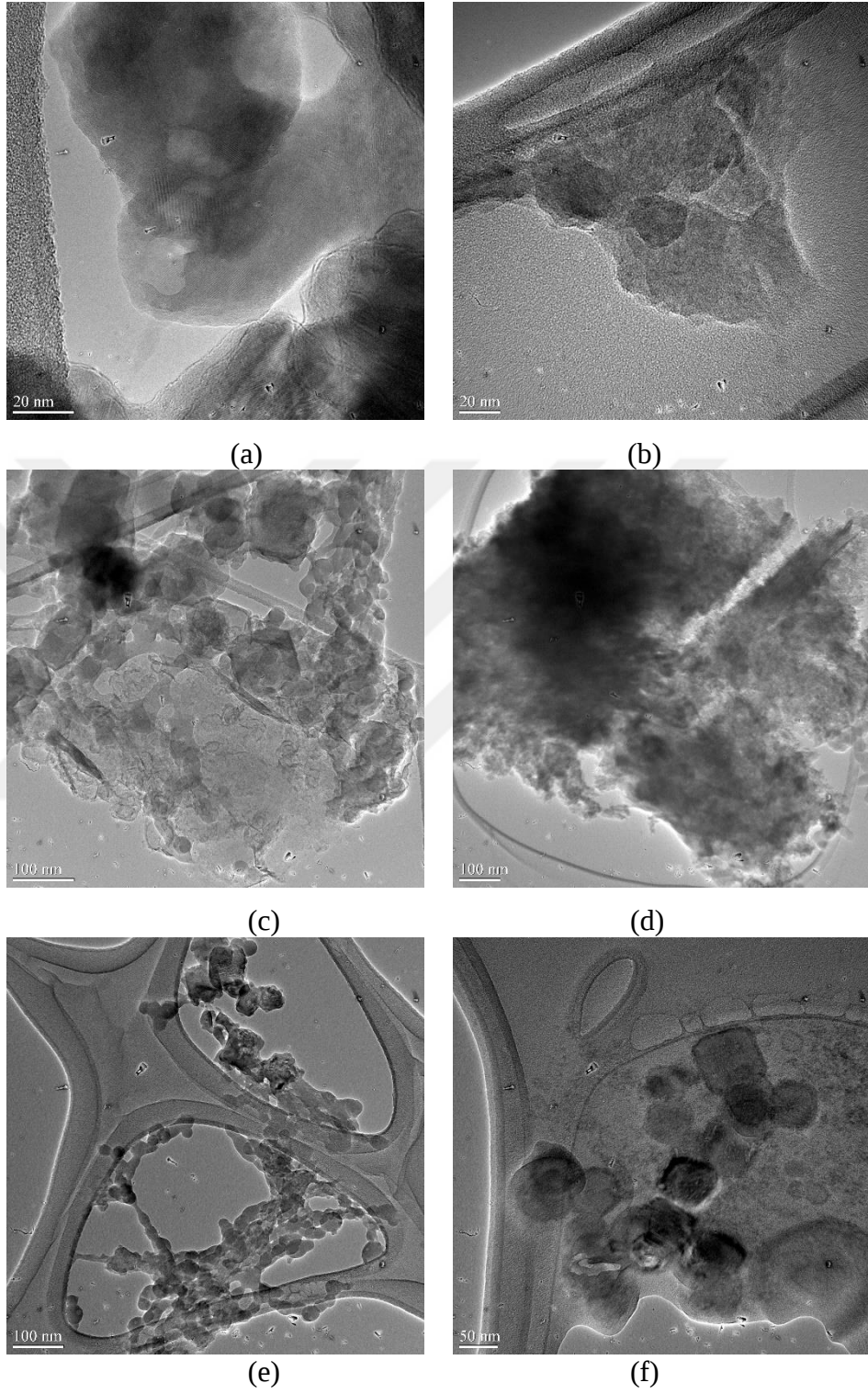
Şekil 4.22. Saf kil (a1 ve a2) ve 160mg/L CTAB konsantrasyonlarında sentezlenen organokil (b1 ve b2) ve aynı CTAB konsantrasyonunda hidrokarbon eklenmiş organokil (c1 ve c2) örneklerine ait HRTEM görüntüleri

Şekil 4.22 (a1 ve a2)'de görüldüğü gibi saf kil örneğinin tabakalı yapısı HRTEM ile net olarak gözlenememiştir. Kil tabakaları arasında ki Na^+ gibi değişebilir katyonlar üzerine absorplanan suyun kil tabakalarının görüntülenmesini engellediği düşünülebilir. Çünkü TEM cihazının yüksek vakumu ve yüksek enerjili ışını suyu buharlaştırdığından tabakalı yapının bozulmasına yol açmakta bu da yapının kolayca görülmesini engellemektedir. Gerçekte organokil örneklerinde bile HRTEM gözlemi sırasında uzun süre cihazın etkisine maruz kalması tabakalı yapının görüntülenmesini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle uygulanan örnek hazırlama metoduyla açık ve gerçek bir görüntü elde etmek için mümkün olduğu kadar kısa sürede görüntü alınması gerekmektedir (Mallakpour and Dinari 2013).

Bu, her iki modifiye edilmiş örneklerde (OC ve HOC) kil levhacıkları ham kil tabakaları ile karşılaştırıldığında, birbirinden ayrılmış sıralı topluluklar olarak ortaya çıktığı Şekil 4.22. (b1-c2)'den açıkça görülmektedir. Ayrıca uzun kuyruklu CTA^+ iyonları kullanılarak sentezlenen organokillerin HRTEM görüntüleri de taktoidal ve agregasyona uğramış yığınların varlığını göstermektedir.

4.8.2. Polietilen ile hazırlanan nanokompozit örneklerine ait HRTEM analizleri

Şekil 4.23'de saf polietilen ve PEHOC1, PEHOC2, PEHOC3, PEHOC4, PEHOC5 kodlu nanokompozitlere ait HRTEM görüntüleri verilmiştir.

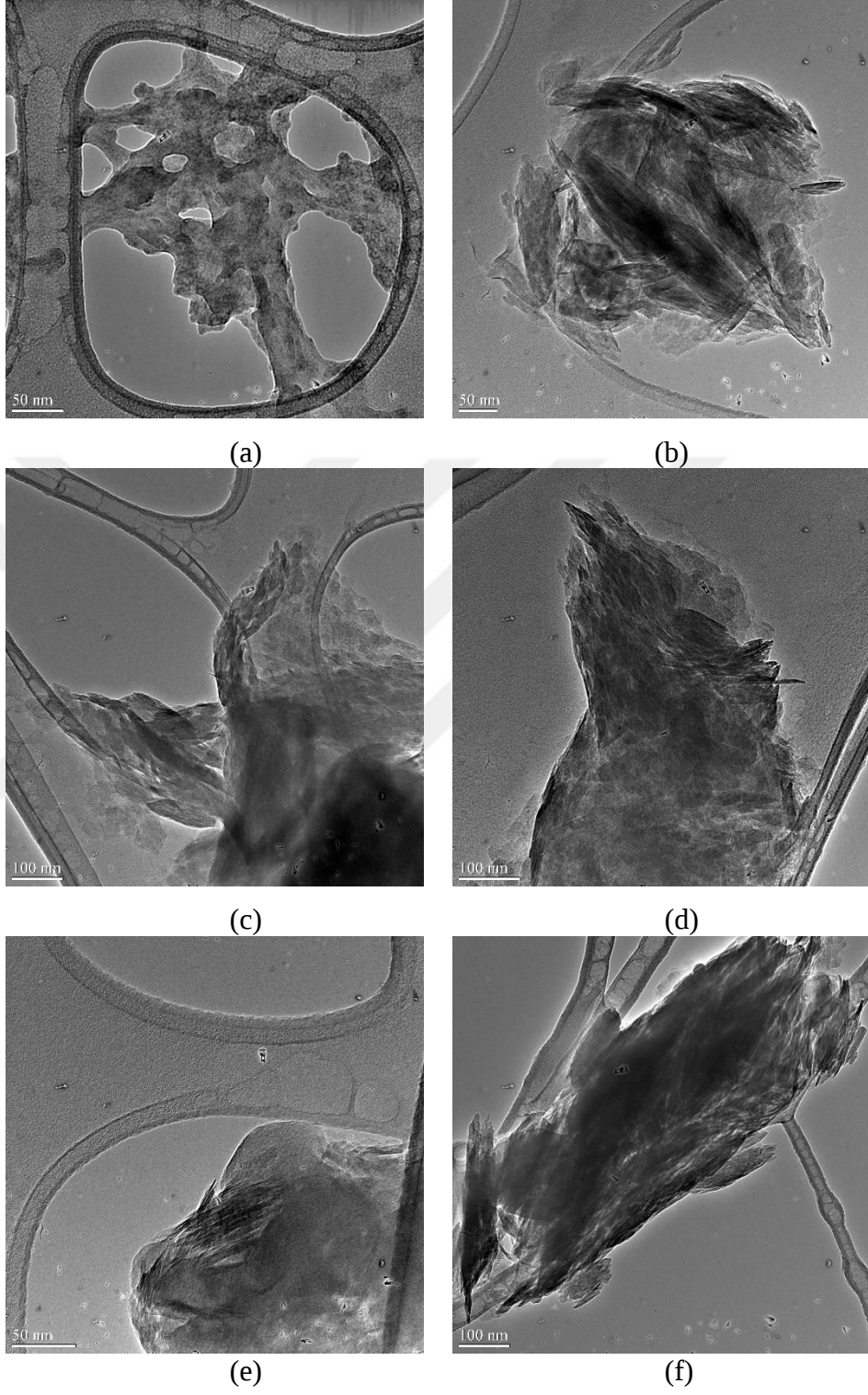


Şekil 4.23. Saf polietilen (a) ve uzun kuyruklu CTA⁺ iyonları kullanılarak sentezlenen organokillerin farklı oranlarda hazırlanan nanokompozitlerine ait HRTEM görüntüleri.
 *(b) PEHOC1:% 5.0, (c) PEHOC2: 10.0%; (d) PEHOC3: 15.0%; (e) PEHOC4:% 20.0 (f) PEHOC5:% 25.0)

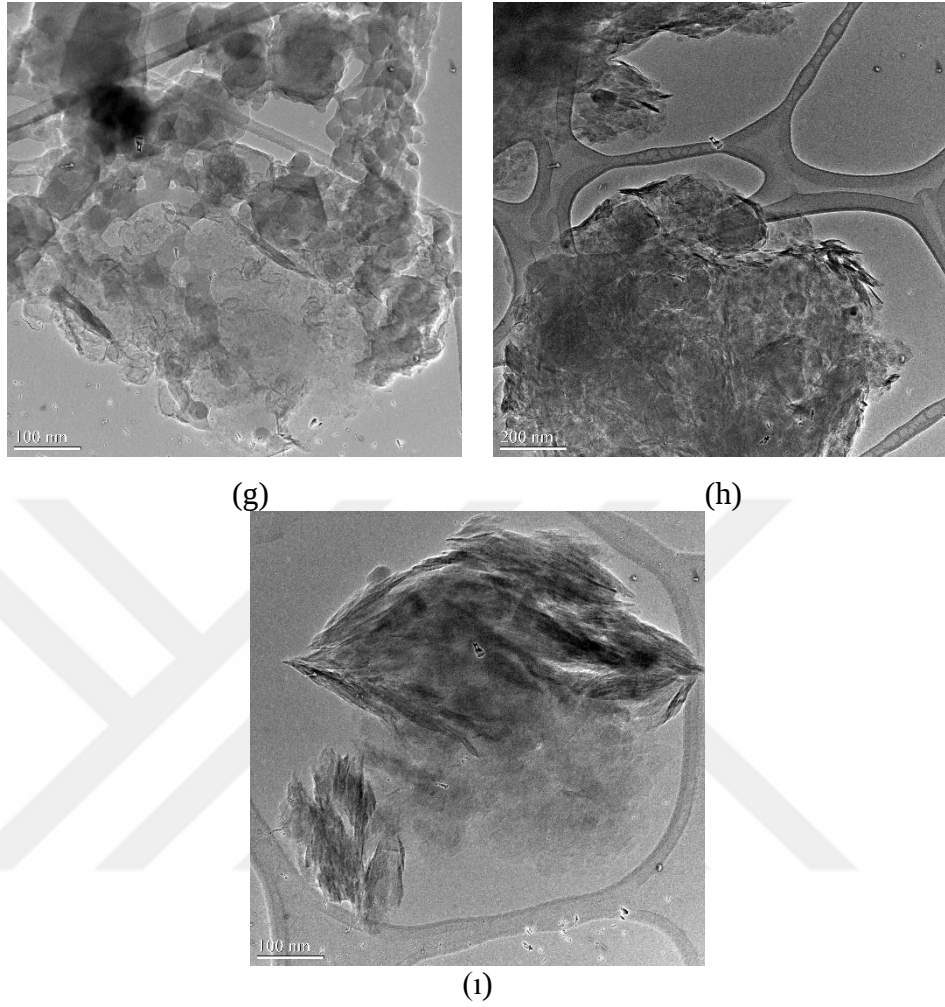
Koyu çizgiler polimer matriks içerisindeki silikat levhacıklarına karşılık gelmektedir (Uthirakumar *et al.* 2005). Polimer matris içinde ayrı ayrı silikat katmanlarının dispersiyonu ve tabaka halinde dizilimi söz konusu olabilmekte ve ayrıca HRTEM görüntülerinden tabakalar arası mesafeler belirlenebilmektedir. Şekil 4.23-b ve c'den düzensiz kil tabakaları görülebilmekte ve eksfoliye dağılımların gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Şekil 4.23 (b-f) incelendiğinde sentezlenen kompozitlerin nano ölçekli dispersiyonu ve çok benzer delaminasyon/agregasyon davranışı sergilediği söylenebilir. Ayrıca düşük kil oranlarında eksfoliye organokil levhacıklarının rastgele dispersiyonun gerçekleştiği, yüksek kil oranlarında ise disperse olmuş organokil platelerinin polimer matrisi içinde nano-ölçekli yığınlar halinde toplandığı Şekil 4.23'den anlaşılmaktadır. HRTEM ile elde edilen görüntüler XRD verilerini desteklemektedir.

4.8.3. Polistiren ile hazırlanan nanokompozit örneklerine ait HRTEM analizleri

Şekil 4.24'de saf polistiren ve PSOC1, PSOC2, PSOC3, PSOC4, PSHOC1, PSHOC2, PSHOC3, PSHOC4 kodlu nanokompozitlere ait HRTEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.24 (devam)



Şekil 4.24. Saf polistiren (a) 160mg/L CTAB konsantrasyonlarında sentezlenen organokil ve aynı CTAB konsantrasyonunda uzun kuyruklu CTA⁺ iyonları kullanılarak sentezlenen organokillerin farklı oranlarda hazırlanan nanokompozitlerine ait HRTEM görüntüleri.
 *(b) PSOC1:% 5.0, (c) PSOC2: 10.0%; (d) PSOC3: 15.0%; (e) PSOC4:% 20.0 (f) PSHOC1:% 5.0, (g) PSHOC2: 10.0%; (h) PSHOC3: 15.0%; (i) PSHOC4:% 20.0

Şekil 4.24’de görülen koyu çizgiler organokil tabakalarını açık renkli alanlar ise PS matrisini işaret etmektedir (Hwang *et al.* 2009). Bu HRTEM görüntülerinden taktoidal dağılımlar ve az sayıda levhacıkların biraraya gelmesiyle oluşmuş yığınların varlığı görülmektedir (Alshabanat *et al.* 2013). Polimer matrisi içerisinde rasgele kısmen eksfoliye kil yığınlarının dispersiyonun yanı sıra, ağırlıklı olarak, organokil tabakalarının taktoidal dispersiyonunun ortaya çıktığı anlaşılmaktadır (Wang *et al.* 2002; Fu and Qutubuddin 2000). Bu kısmi eksfoliasyon kilin CTAB iyonları ile katyon değişiminin tamamlanmamış olması ile ilgili olabilir. Bu eksik katyon değişimi MMT yüzeyi ve stiren arasındaki uyumluluğu ve ayrıca stirenin kil galerileri içindeki

interkalasyonunuda etkileyebilir (Qutubuddin *et al.* 2002). Nanokompozit içerisinde kil taktoidleri şişmeden, stirenin genişlemesinden, karıştırma ve polimerizasyon esnasında daha fazla eksfoliasyon olmasından dolayı mikron büyüklüğünde yer almamaktadır. Bu nedenle, kil polistiren matrisi içinde nano ölçekte dağılmış olarak düşünülebilir. Eksfoliye olmuş kil levhacıklarının yönelimleri de kil katmanlarının başlangıç istiflenme düzenini yansıtır. Polistiren matrisi içerisinde kil tabakalarının eksfoliasyonu polimer zincirleri, CTA⁺ iyonları ve kil tabakaları arasındaki kuvvetli etkileşimlere dayandırılabilir (Fu and Qutubuddin 2001).

4.9. Polimer-Kil Nanokompozitlerinin Mekanik Özellikleri

Ham kil, organo-kil ve hidrokarbon katkılı organo-kil ve polietilen kullanılarak hazırlanan örneklerin; çekme dayanımı, akma dayanımı, elastisite modülü, %uzama, Shore sertliği, çizik sertliği gibi mekanik özellikleri temas açısı değerleri ile birlikte Çizelge 4.7’de topluca verilmiş olup bu özellikler kil içeriğinin bir fonksiyonu olarak Şekil 4.25-Şekil 4.31’de grafik edilmiştir.

Çizelge 4.7 ve Şekil 4.25-Şekil 4.31’den görüldüğü gibi; ham kil örnekleri ve polietilen kullanılarak farklı kil içeriklerinde hazırlanan örneklerde çekme dayanımı ve çizik sertliği değerlerinin, artan kil içeriği ile önce arttığı daha sonra ise genellikle azaldığı; %uzama değerlerinin ise önce artan kil içeriği ile çok yüksek bir oranda arttığı daha sonra azaldığı, ancak %20’lik kil içeriğinde ise bir maksimum sergilediği görülmektedir. Akma dayanımı değerlerinin özellikle %20-25’lik kil içeriklerinde belirgin bir düşüş gösterdiği, elastisite modülünün artan kil içeriği ile genellikle arttığı sadece %25’lik örnekte kısmen düştüğü belirlenmiştir. Sertlik değerleri ise artan kil içeriği ile genellikle artmaktadır.

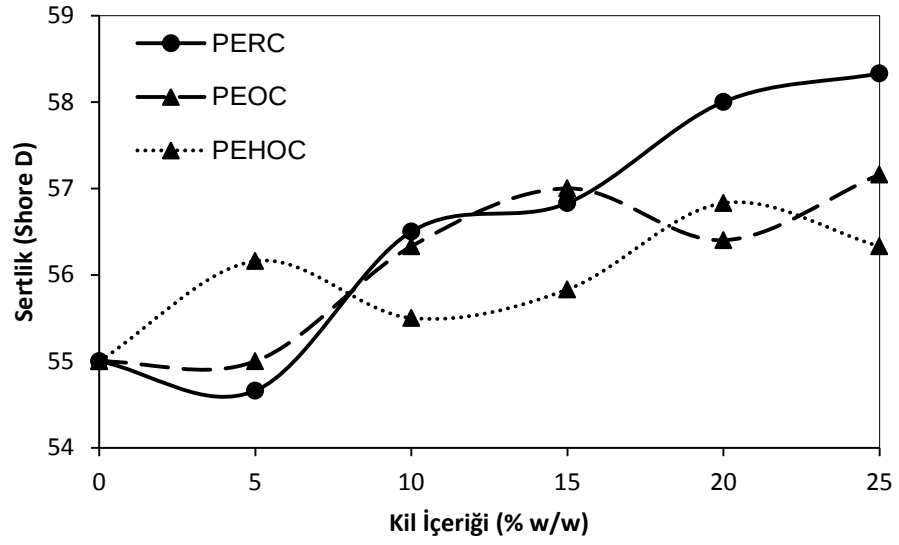
Organo-kil örnekleri ve polietilen kullanılarak farklı kil içeriklerinde hazırlanan örneklerde çekme dayanımı değerlerinin, artan kil içeriği değerleri ile azaldığı; %uzama değerlerinin önce artan kil içeriği ile %5’e kadar çok yüksek bir oranda arttığı ve artan kil içeriği ile düzensiz bir şekilde iniş ve çıkışlar sergilediği belirlenmiştir. Sertlik

değerlerinin artan kil içeriği ile genellikle arttığı, çizik sertliğinin de çekme dayanımına benzer şekilde azalma eğiliminde olduğu, %25'lik kil içeriğinde minimum değer sergilediği görülmektedir.

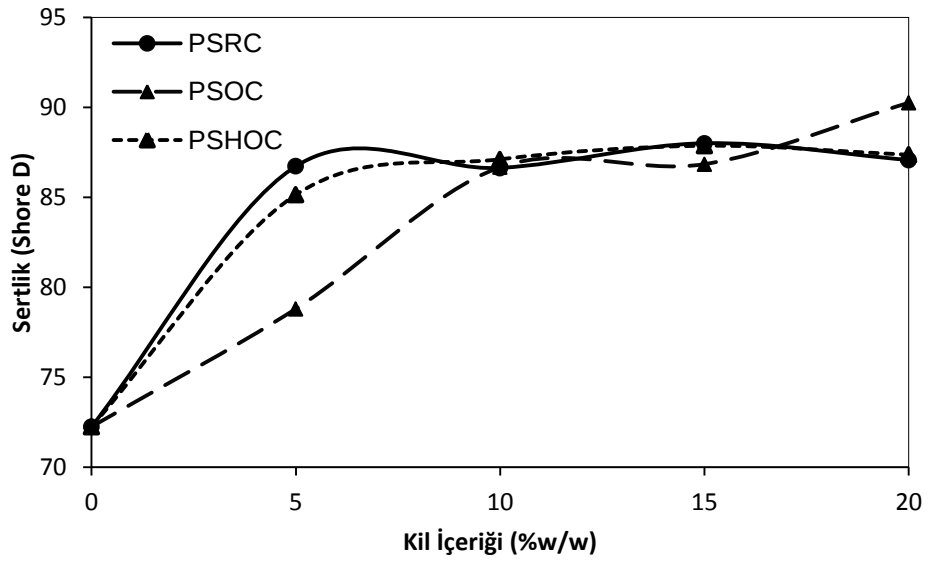
Hidrokarbon katkılı organo-kil örnekleri ve polietilen kullanılarak farklı kil içeriklerinde hazırlanan örneklerde çekme dayanımı ve çizik sertliği değerlerinin, artan kil içeriği değerleri ile genellikle önce arttığı daha sonra azaldığı, akma dayanımı değerlerinin %10'luk oranda ki azalmayı takiben artma eğiliminde olduğu,%25'lik kil oranında ise düşüş gösterdiği anlaşılmaktadır. %uzama değerleri %25'lik örnek dışında ham polimere göre yaklaşık iki katlık bir artış sergilediği, elastisite modülünün ise %20'lik oranda maksimum gösterdiği ve genellikle artan kil içeriği ile arttığı bu çizelgeden anlaşılmaktadır. Örneklerin sertlik değerlerinin artan kil içeriği ile hemen hemen değişmediği de görülmektedir.

Çizelge 4.7. Ham kil, organo-kil ve hidrokarbon katkılı organo-killerle üretilmiş polietilenli örneklerin bazı mekanik özellikleri ve temas açısı değerleri

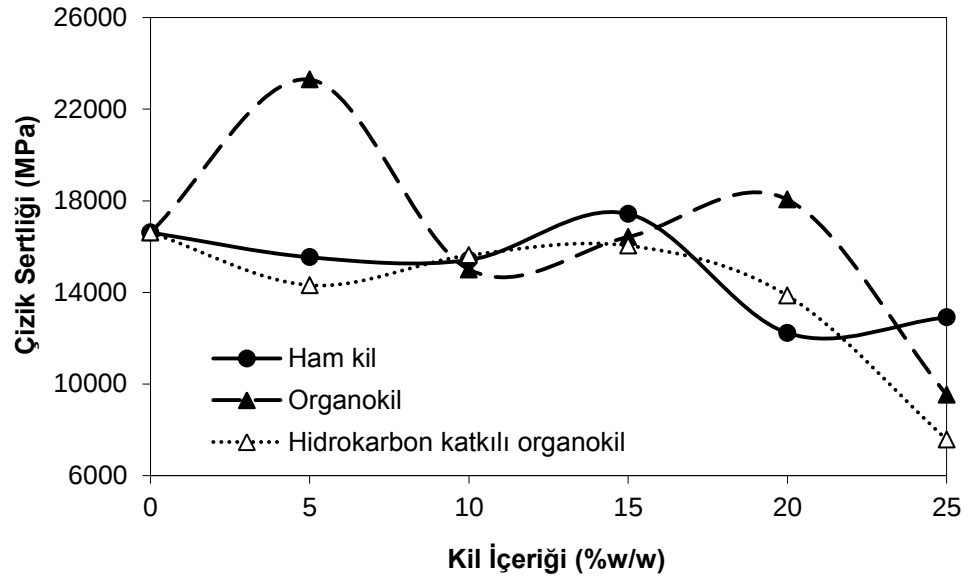
Kil	Kil Oranı (%)	Temas Açısı	Sertlik (Shore D)	Çizik Sertliği (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	Elastisite Modülü (MPa)	Uzama (%)
LLDPE	0	90±2	55	16616	9,17	4,36	2,16	256,94
Ham Kil	5	88±3	55	15535	11,18	3,26	2,10	501,43
	10	83±2	57	15416	9,78	4,39	2,07	364,00
	15	83±4	57	17429	8,62	4,15	2,79	81,18
	20	85±5	58	12230	10,02	2,43	3,24	507,52
	25	93±5	58	12911	7,39	2,83	2,53	203,55
	100	29±2	-	-	-	-	-	-
Organo-kil	5	89±5	55	23291	15,70	3,65	2,61	721,05
	10	83±4	56	15000	12,41	5,28	2,61	336,66
	15	97±5	57	16421	12,58	4,81	2,44	463,96
	20	89±4	56	18051	7,14	3,74	1,83	141,05
	25	84±2	57	9527	7,83	3,81	0,69	232,51
	100	66±5	-	-	-	-	-	-
Hidrokarbon katkılı organo-kil	5	86±3	56	14317	11,52	3,45	1,70	510,39
	10	87±5	56	15621	11,37	2,58	2,29	536,29
	15	81±3	56	16041	12,96	4,83	1,64	582,92
	20	86±4	57	13862	10,61	4,45	1,88	476,42
	25	88±2	56	7579	7,53	3,31	1,91	78,76
	100	99±5	-	-	-	-	-	-



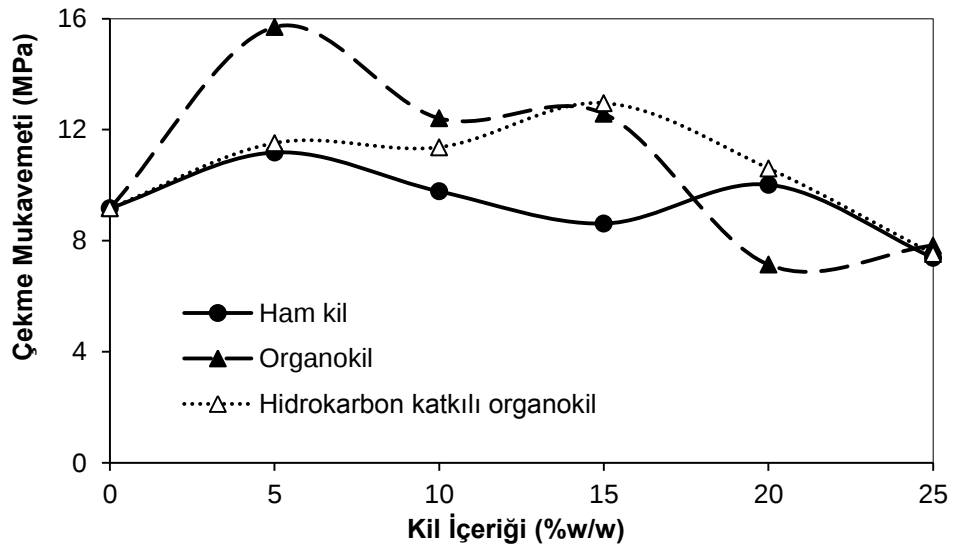
Şekil 4.25. Ham kil, organo-kil ve hidrokarbon katkılı organo-kil kullanılarak hazırlanmış Polietilenli örneklerin sertlik değeri­lerinin kil içerikleri ile değışimi



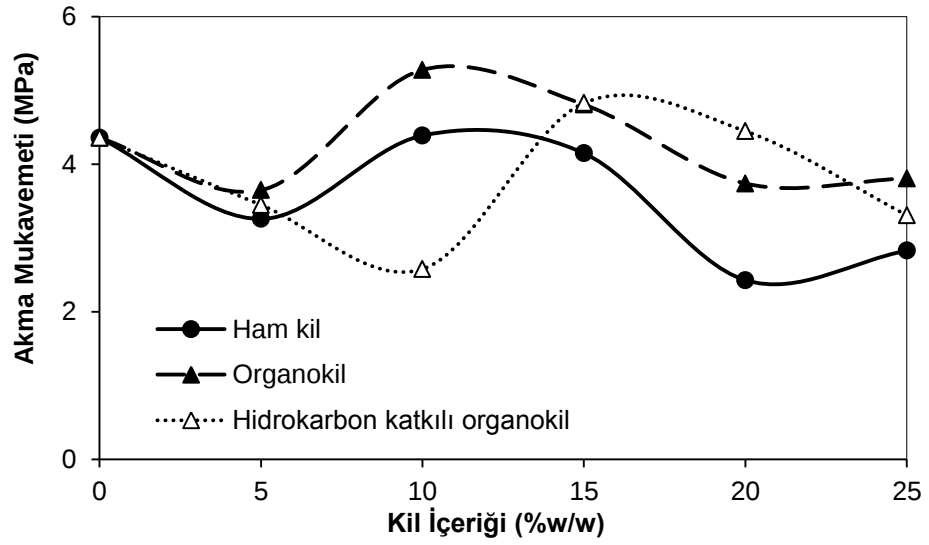
Şekil 4.26. Ham kil, organo-kil ve hidrokarbon katkılı organo-kil kullanılarak hazırlanmış Polistirenli örneklerin sertlik değeri­lerinin kil içerikleri ile değışimi



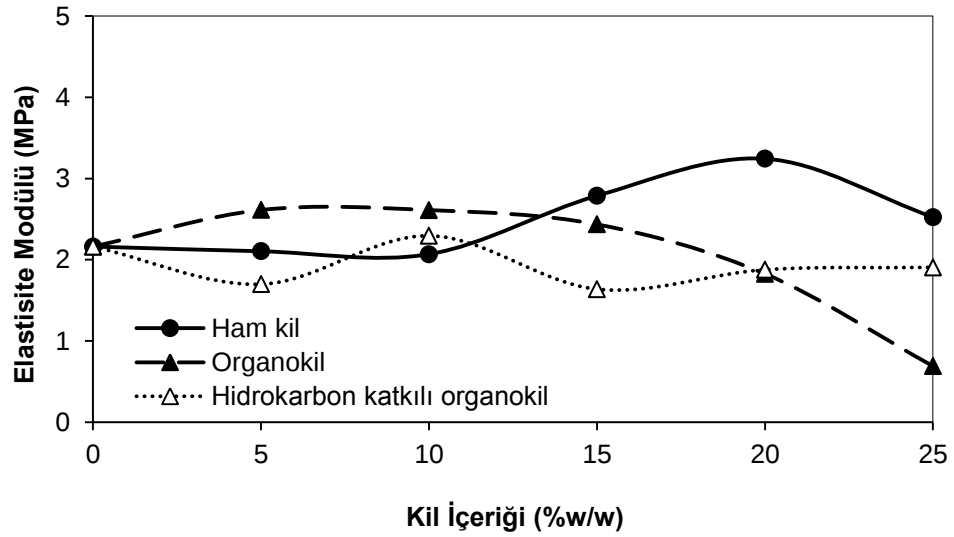
Şekil 4.27. Ham kil, organo-kil ve hidrokarbon katkılı organo-kil kullanılarak hazırlanmış polietilenli örneklerin çizik sertliği değerlerinin kil içerikleri ile değişimi



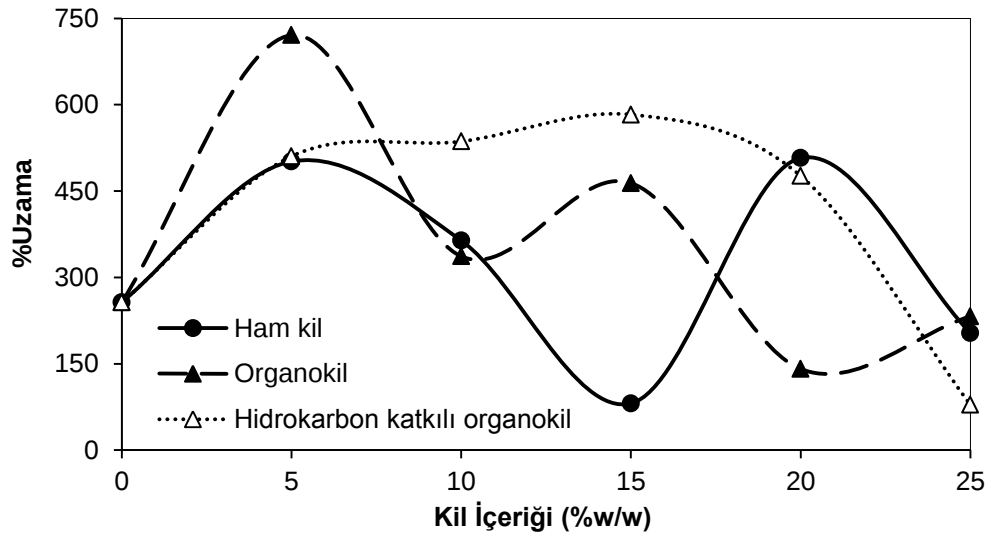
Şekil 4.28. Ham kil, organo-kil ve hidrokarbon katkılı organo-kil kullanılarak hazırlanmış polietilenli örneklerin çekme dayanımı değerlerinin kil içerikleri ile değişimi



Şekil 4.29. Ham kil, organo-kil ve hidrokarbon katkılı organo-kil kullanılarak hazırlanmış polietilenli örneklerin akma dayanımı değerlerinin kil içerikleri ile değişimi



Şekil 4.30. Ham kil, organo-kil ve hidrokarbon katkılı organo-kil kullanılarak hazırlanmış polietilenli örneklerin elastisite modülü değerlerinin kil içerikleri ile değişimi



Şekil 4.31. Ham kil, organo-kil ve hidrokarbon katkılı organo-kil kullanılarak hazırlanmış polietilenli örneklerin % uzama değerlerinin kil içerikleri ile değişimi

Mekanik test sonuçları dikkate alındığında polimerlere ilave edilen kil miktarı arttıkça nano-kompozitlerin mekanik özelliklerinde belirgin değişimler olduğu Çizelge 4.7 ve Şekil 4.25-Şekil 4.31'den görülmektedir. Kil içeriğinin artması ile kil partikülleri bir araya gelerek kümelenmekte ve kilin iyi dağıldığı eksfoliye yapıdan uzaklaşarak interkale yapı özelliği gösterdiği Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'den anlaşılmaktadır. Özellikle ağırlıkça %15 kil içeriğinden sonra örneklerin çizik sertliği, akma ve çekme dayanımlarında belirgin bir azalma görülmekte (Çizelge 4.7) ve bunun da göreceli olarak kil içeriğinin artması ile polimer matrisinde kilin ayrı faz oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmekte, bu da nano-kompozitlerin çizik sertliği ve çekme dayanımı gibi mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilediği şeklinde yorumlanmaktadır. Benzer sonuçlar literatürde de rapor edilmektedir (Sinha *et al.* 2009; Yusoh *et al.* 2010).

Mekanik test sonuçları (Çizelge 4.7), modifiye edilmemiş ham kil örneğinin polietilen polimeri ile özellikle düşük kil içeriklerinde eksfoliasyonun yüksek bir derecesini sergilemesi, ekstrüzyon etkisi ile düşük kararlılıktaki karışık tabakalı kil örneğinin kolayca dağıldığını ve polimer zincirleri tarafından iyi bir şekilde sarıldığını

göstermektedir (Şekil 4.10). Organo-kil örnekleri ile %5'lik oranda hazırlanmış nanokompozit malzeme saf polimere göre mekanik özellikler açısından son derece iyileşmiş değerler sergilemektedir (Çizelge 4.7). Bu durum polimer kil tabakaları etkileşmesi açısından son derece uzun hidrokarbon zincire sahip olan CTAB'ın belirleyici rolünü ortaya koymaktadır. Elektrostatik etkileşimlerle kil tabakasına bağlanmış olan CTA^+ iyonları kuyruk kısımları ile polietilen kil tabakası etkileşmesinde uyumlaştırıcı fonksiyonunu ortaya koymaktadır. Hidrokarbon katkılı organo-killer kullanılarak hazırlanmış ve %20'lik kil oranına kadar da kararlı üstün mekanik özellikler sergileyen nano-kompozit örneklerin elde edilmiştir.



5. SONUÇLAR

Bu çalışmada 2:1 tabakalı yapıda bir kil örneği , CTAB kullanılarak modifiye edilmiş ve böylece polimerlerle nanokompozit oluşturmak üzere polimer/kil arayüzey enerjisinin düşürülmesine çalışılmıştır. Daha sonra bu organokillerin değişen oranları ile iki farklı polimer (PE ve PS) kullanılarak eritme ekstrüksiyon yöntemiyle karıştırılmıştır. Bu şekilde hazırlanan nanokompozit örneklerin karakterizasyonu yapılmış ve bazı fiziksel özelliklerinin değişimi incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Kil örneğinin ağırlıklı olarak smektit-illit karışımı olduğu ve katyon değişim kapasitesinin de 48,9 meq/100 g'a karşılık geldiği belirlenmiştir.
- Ham kil farklı kil minerallerinin ve kil olmayan minerallerin bir karışımı olduğu için çok sayıda pik gözlenmiştir. Ham kilde gözlenen bu şiddetli piklerin organo kil örneklerinde şiddetleri önemli ölçüde azalmıştır. Bu durum kil tabakaları arasındaki mesafenin açılmasına atfedilebilir. Ayrıca, hidrokarbon bağlı CTA^+ iyonları ile tabakalar arasındaki bölgede bulunan katyonlar arasındaki iyon değişimine dayalı etkileşimlerin sonucu olarak tabakalar arası mesafenin arttığı ve hidrofobik ve/veya dispersiyon etkileşimleriyle kil tabakalarının polimerik matrikste dağıldığı söylenebilir.
- Kil örneklerinin HRTEM görüntüleri incelendiğinde organokil levhacıklarının ham kil tabakalarına kıyasla, birbirinden ayrılmış sıralı topluluklar olarak ortaya çıktığı açıkça görülmektedir. Ayrıca uzun kuyruklu CTA^+ iyonları kullanılarak sentezlenen organokillerin HRTEM görüntüleri taktoidal dağılımların yanı sıra agregasyonun varlığını göstermektedir
- %5 ve % 10 ham kil katkılı polietilen nanokompozitlerde kile ait herhangi bir pikin görülmemesi PE'nin kil tabakaları arasına tamamen girerek bazal mesafeyi en az 8 nm kadar genişlettiği ve bunun sonucunda kil tabakalarının PE içerisinde tamamen

dağıldığını yani eksfoliye olduğunu göstermektedir. Eksfoliye yapılı tabaka ayrılmalarında tabaka yığınları düzenli değildir. Bu yüzden eksfoliye yapılarda tabakalar arası mesafe çok büyük olduğundan dolayı XRD difraktogramında hiçbir difraktogram piki gözlenmez. %15, 20 ve 25 ham kil oranlı polietilenli nanokompozitlerde ise kile ait pikler daha büyük 2θ değerlerinde ve daha düşük şiddette görülmektedir. Bu sonuç PE ile kilin etkileştiğini fakat kil tabakalarının bazal boşluğunda azalma olduğunu göstermektedir. Ham kilin modifiye edilmeksizin polietilen ile karışıyor olması, örneğin karışık tabakalı yapısı ve etkin ekstrüzyon şartlarına atfedilebilir

- Yüzey aktif madde modifikasyonu ile üretilen organo-kil ve organo-kille üretilen polietilenli nanokompozitlerden %5 kil oranlı örneklerde organokile ait herhangi bir pikin görülmemesi PE'nin kil tabakaları arasına tamamen girdiğini ve bunun sonucunda eksfoliye bir yapının oluştuğunu göstermektedir. %10 kil nanokompozit örneğinde organokilin d_{001} bazal mesafesindeki piklerin görülmemesi kilin polimer matriks içerisinde eksfoliye olduğunu göstermektedir. %15, 20 ve 25 kil oranlı nanokompozit örneklerinde ise organokile ait pikler daha büyük 2θ değerlerinde, daha düşük şiddette ve daha geniş olarak görülmektedir. Nanokompozitlere ait piklerin daha büyük 2θ değerlerine kayması organokilin bazal boşluğunda azalma olduğunu, pik şiddetindeki azalma organokilin PE ile etkileşmediğini, pikin geniş olması ise homojen bir yapının oluşmadığını yani organokil tabakalarının kısmi olarak heterojen taktoidal dağılımlar oluşturduğunu göstermektedir.

- Hidrokarbon katkılı organokil/PE nanokompozit örneklerinden % 5 ve 10 kil oranlı olan örneklerde kile ait herhangi bir pikin görülmemesi eksfoliye yapının oluştuğunu, kısmen interkale taktoidal dağılımların meydana geldiğini göstermektedir. %15 kil oranlı örneğinde eksfoliye ve taktoidal yapılar bir arada bulunmakta, %20 ve 25 kil oranlı örneklerinde ise kile ait pikler büyük 2θ değerlerinde görülmektedir. Bu durum PE ile etkileşmeyen kil tabakalarının varlığını göstermektedir. Sonuç olarak hidrokarbon katkılı organokil örneği ve PE kullanılarak hazırlanmış nanokompozit örneklerinde hem

düşük miktarda taktoidlerin hem de büyük oranda PE ile etkileşmiş eksfoliye yapıların varlığından söz edilebilir.

- Ham kil/PS nanokompozit örneklerinin tümünde ham kile ait piklerin daha büyük 2θ değerlerinde ve çok daha geniş olarak görülmesi nanokompozitlerin yapısında dispers olmamış tabaka yığınlarının olduğunu göstermektedir.
- Organokil PS nanokompozit örneklerinde organokile ait pikler daha büyük 2θ değerlerinde ve çok daha geniş olarak görülmektedir. 2θ değerindeki artma tabakalar arası mesafenin azaldığını göstermektedir, geniş pikler ise düzensiz yapıya sahip olan taktoid yığınlarından kaynaklanmaktadır.
- Hidrokarbon katkılı organokil ile hazırlanan nanokompozit örneklerinde kile ait pikler daha büyük 2θ değerlerinde, çok daha geniş ve ham kil ve organokil ile hazırlanan nanokompozitlere kıyasla daha düşük şiddette görülmektedir. 2θ değerindeki artma tabakalar arası mesafenin azaldığını göstermektedir, geniş pikler ise düzensiz yapıya sahip olan taktoid yığınlarından kaynaklanmaktadır.
- %5, %10, %15, %20, %25 kil oranlarında ile hazırlanan PE/Kil nanokompozit örneklerin 3560 cm^{-1} ve 3596 cm^{-1} bölgesinde yer alan yapısal simetrik ve asimetrik OH gerilim titreşim pikleri %90 ve %85 PE ilavesinde fazla bir değişikliğe uğramazken, %95, %80, %75 kil ilavesinde pikin kaybolduğu görülmüştür. %5, %10, %15 kil katkılı kompozitlerin FTIR spektrumunda dikkat çeken bir değişim görülmemektedir. Bu yüzdelerde polimer ile kilin etkileşiminin zayıf olduğu düşünülebilir. Ancak, %20 oranında özellikle %25 kil oranlı nanokompozitlerin 2929 , 2851 , 1476 cm^{-1} 'de sırasıyla CH_2 asimetrik gerilme, CH_2 simetrik gerilme ve bükülme deformasyonu pik şiddetleri hem saf polimere hemde %5, 15 ve 20 kil oranlı nanokompozitlere göre artmıştır. Bu durum kil ile polimerin etkileşiminin bu dalga sayılarına karşılık gelen gerilme ve bükülme titreşimlerini artırdığını yani bu yüzdede etkileşimin sağlandığı söylenebilir. %25 kil oranlı nanokompozitinde özellikle diğer kompozitlere ve saf

polimere göre belli oranda nem içerdiği 3500 cm^{-1} civarında çıkan geniş pikten anlaşılmaktadır.

- %5, %10, %15, %20, %25 organokil oranlarında hazırlanan PE/Organokil nanokompozit örneklerinin FTIR spektrumlarında $3435,9\text{ cm}^{-1}$ ve $3633,09\text{ cm}^{-1}$ aralığında simetrik ve yapısal OH gerilim titreşim pik şiddetinde %80 PE ilavesinden sonra bir miktar artma olduğu, 3560 cm^{-1} ve 3596 cm^{-1} aralığındaki pik yarılmalarının PE ilavesiyle kaybolduğu gözlenmiştir. %5 organokil içeren nanokompozittin 3500 cm^{-1} de yer alan pik ise diğer nanokompozitlerde görünmemektedir. Bu durum bu örneğin nem içermesiyle ilişkilendirilebilir. %5, 10 ve 15 kil içeren kompozitlerin diğer dalga sayılarındaki pikler yine gözlenmiştir. Ancak %20 ve 25 kil içeren kompozitlerin 1500 ve 700 cm^{-1} civarındaki pik şiddetleri diğer üç nanokompozite göre azalmıştır. Bu durum kilin bu yüzdelerinin bükülme ve sallanma deformasyonunu azalttığını düşündürmektedir. %5, 10 ve 15 kil oranlı örneklerde 1070 cm^{-1} civarında görülen tek pik, %20 ve 25 kil oranlarında de azalan bir şiddetle ikili pik şeklinde görünmektedir.

- PE'nin 1463 cm^{-1} ve 1473 cm^{-1} de yer alan eğilme titreşim piki, 1355 cm^{-1} de yer alan sallanma titreşimi piki ve 1275 cm^{-1} ve 1503 cm^{-1} de yer alan geniş piki; %5 kil ilavesi için belirgin yarılmalar şeklinde bir değişime uğramış, tüm kil oranlarında ise çok daha geniş bir pik haline dönüşmüş ve saf PE'e ait bazı pikler kaybolmuştur. Yine saf PE'nin 994 cm^{-1} deki sallanma deformasyon piki (wagging) ve 734 cm^{-1} deki sallanma (rocking) deformasyon pikinin %5, %10, %15 ve %20 kil ilavesinde tamamen kaybolduğu, %25 kil ilavesinde ise herhangi bir değişimin olmadığı görülmüştür. Bu sonuç PE'nin organokilin tabakaları arasına girerek CTAB'ın kuyruk kısımlarıyla etkileştiğini ve bu etkileşimin en fazla %25'lik kil içeriğinde gerçekleştiğini işaret eder.

- PE/Hidrokarbon katkılı organokil nanokompozit örneklerinin FTIR spektrumundan 2919 cm^{-1} ve 2851 cm^{-1} aralığındaki CH_2 asimetric ve simetric gerilme piklerinin yarılmalarının %10 kil ilavesiyle kısmen ortadan kalktığı, %20, %25 kil ilavelerinde pik şiddetinin arttığı gözlenmiştir. %20 hidrokarbonkatkılı organokil içeren nanokompozit örneğinde ise 1000 cm^{-1} civarında görülen muhtemelen organokilden kaynaklanan tek

ve şiddetli bir pik ortaya çıkmıştır. %25 hidrokarbonkatkılı organokil ile hazırlanan nanokompozitte ise bu pik ikiye ayrılmış olup, bu durum büyük ihtimalle yüksek oranda organokil (% 25 kil oranında) varlığından kaynaklanmıştır. Ancak %20 oranında kil ilavesiyle hazırlanan nanokompozit örneğinde ise ikiye ayrılan bu pik tekrar tekli bir pik olarak ortaya çıkmıştır. PE'nin, CH₂ asimetrik ve simetrik gerilme titreşim piklerinin yer aldığı geniş pikinin tüm kil oranında da değişikliğe uğradığı görülmüştür. Diğer yandan PE'nin 1463 cm⁻¹ ve 1473 cm⁻¹'deki eğilme deformasyon, 1355 cm⁻¹'deki sallanma deformasyon ve 1314 cm⁻¹'deki bükülme deformasyon piklerinin yer aldığı geniş pikte de son derece belirgin yarılmaların meydana geldiği, %20 ve %25 kil ilavesinde bu yarılmaların kaybolduğu ve pikin 719 cm⁻¹ ve 11627 cm⁻¹ arasında yer alan geniş bir pik haline dönüştüğü gözlenmiştir. Bu sonuç PE'nin asimetrik CH₂ gruplarının gerilme titreşimlerinin kil ile etkileşim sonucu değiştiği anlamına gelmektedir. %5 %10 %15 kil oranlarında bu geniş pikin yarılması PE'nin kil tabakaları arasına interkale olduğuna işaret etmektedir.

- PS/Kil nanokompozitlerinin FTIR spektrumlarında örneklerin tümünde 3066, 2900, 2800, 1606, 704 ve 768 dalga sayısına ait piklere karşılık gelen titreşimler kendi aralarında aynı fakat saf polimerle kıyaslandığında artan şiddetler sergiledikleri gözlenmiştir. %5 ve %10 kil oranlarında hazırlanan PS/Kil nanokompozit örneklerinin 2850 cm⁻¹ bölgesinde yer alan alifatik C-H gerilme titreşim pikinin %80 ve %85 PS ilavesinde kaybolduğu görülmüştür. PS'nin 3027 cm⁻¹ bölgesindeki karakteristik piki %5 kil ilavesinden sonra 3027 cm⁻¹'e kaydığı gözlemlenmiştir. Tüm kil oranlarında hazırlanan nanokompozit örneklerinde 1600 cm⁻¹ bölgesinde yer alan karakteristik aromatik C=C gerilme titreşim piklerinin kayma gösterdiği gözlenmiştir. Saf polimer ve %5 ve 10 oranlarında kil ilave edilmiş örneklerde 1000 cm⁻¹ bölgesinde kile ait Si-O gerilme piki görülmezken; %15 ve 20 ham kil oranlı nanokompozitlerde ise bu pik belirgin olarak ortaya çıkmıştır.

- PS/Organokil nanokompozit örneklerinin FTIR spektrumlarından OH gerilme titreşimine ait 3600 cm⁻¹ bölgesinde yer alan pik sadece %15 kil ilavesi ile hazırlanan örnekte görülmüştür. 2849 cm⁻¹ bölgesinde yer alan pik alifatik C-H gerilme titreşimine

atfedilmiştir. 1009 cm^{-1} bölgesinde yer alan pik ise sadece %20 kil ilavesinde ortaya çıkmıştır. 1600 cm^{-1} aralığında yer alan pik aromatik C=C gerilme titreşimine aittir. 466 cm^{-1} aralığında yer alan kilin Si-O bükülme piki %15 kil ilavesinden sonra 464 cm^{-1} bölgesine kayarak ortaya çıkmıştır. Tüm nanokompozit örneklerinde %5 kil ilavesi dışında diğer örneklerin pik şiddetleri aynı görünmektedir. En iyi etkileşimin polimerle organokil için %5 lik oranda gerçekleştiği düşünülmektedir.

- %5, %10, %15, %20 hidrokarbon katkılı organokil oranlarında hazırlanan PS hidrokarbon katkılı organokil nanokompozit örneklerine ait FTIR spektrumlarından 3025 cm^{-1} bölgesinde yer alan pikin aromatik C-H gerilme titreşimine ait olduğu söylenebilir. 2849 cm^{-1} bölgesinde yer alan alifatik gerilme titreşim pikinin %15 kil ilavesiyle kaybolduğu %20 kil ilavesiyle tekrar oluştuğu görülmüştür. OH gerilme titreşimine ait 3600 cm^{-1} bölgesinde yer alan pik %80 PS ilavesiyle ortaya çıkmıştır. %5 ve %10 hidrokarbon katkılı kil ile hazırlanan nanokompozitlerin %15 ve %20 oranlı nanokompozitlere göre daha iyi karşılıklı etkileşimler sergilediği pik şiddetlerinden ileri sürülebilir

- PE/Kil nanokompozit örneklerine ait DSC termogramları, kil ilavesinin erime sıcaklığına görülür şekilde etki etmediğini, fakat kristal yüzdesini etkilediğini göstermiştir. Kil polietilen içinde kristallenme başlatıcı bir etki göstermemiştir. Elde edilen DSC sonuçlarına göre kompozitteki kil miktarı arttıkça kristallenme yüzdesi artmakta olup, bu sonuç kompozitin termal kararlılığının artması şeklinde değerlendirilebilir.

- PE/Organokil nanokompozit örneklerine ait DSC termogramları sonuçlarına göre, organokil eklenmesi, nanokompozitlerin erime davranışlarını belirgin olarak etkilememiştir. Nano boyuttaki organokiller polietilen zincirlerinin kristal yapı oluşturmalarını engellemiş ve kristallenme derecesini azaltmıştır. Budurum organokillerin polimer matrisi içerisinde çok iyi bir şekilde disperse olduğunun kanıtıdır.

- PE/Hidrokarbon katkılı organokil nanokompozit örneklerine ait DSC termogramlarından hidrokarbon katkılı organo kilin PE/Organokil nanokompozit örneklerine göre belirgin bir değişikliğe yol açmadığı görülmektedir. PE/Hidrokarbon katkılı organo kil nanokompozit örneklerinde de erime davranışlarının da belirgin olarak etkilenmediği tespit edilmiştir..
- PS/Organokil ve PS/Hidrokarbon katkılı organokil nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının saf polistirenin camsı geçiş sıcaklığından yüksek olduğu tespit edilmiştir. PS/HOC nanokompozit örneklerinde Yüksek sıcaklıklarda polistiren yapısını ve nanokompozitlerin amorf yapısını işaret eden herhangi bir ekzotermik pik gözlenmemiştir. DSC sonuçları uzun kuyruklu CTA⁺ iyonları ile sentezlenen organokil içeren kompozitlerin termal stabilitesi ve cam geçiş sıcaklığının saf polimer ve diğer kompozitlerinkinden daha yüksek olduğunu göstermektedir.
- Polietilen ile hazırlanan nanokompozitlerin HRTEM görüntülerinde dağılmış düzensiz kil tabakaları görülebilmekte ve bu sonuç eksfoliye yapıların elde edildiğini göstermektedir. Sentezlenen kompozitlerin nano ölçekli dispersiyonu ve birbirine benzer delaminasyon/agregasyon davranışı sergilediği söylenebilir. Ayrıca düşük kil oranlarında eksfoliye organokil levhacıklarının düzensiz dispersiyonu, yüksek kil oranlarında ise disperse olmuş organokil levhacıklarının polimer matriksi içinde nano-ölçekli yığınlar halinde toplandığı HRTEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. HRTEM ile elde edilen görüntüler XRD verilerini desteklemektedir.
- PS/kil nanokompozitlerin HRTEM görüntülerinde taktoidal dağılımlar ve kil levhacıklarının agregasyonu ile oluşmuş yığınlar görülmektedir. Polimer matrisi içerisinde düzensiz ve kısmen eksfoliye olmuş kil yığınlarının varlığının yanı sıra, ağırlıklı olarak, organokil tabakalarının taktoidal dispersiyonunun ortaya çıktığı anlaşılmaktadır. Bu kısmi eksfoliasyon kilin CTAB iyonları ile katyon değişiminin tamamlanmamış olması ile ilgili olabilir. Bu eksik katyon değişimi MMT yüzeyi ve stiren arasındaki uyumluluğu ve ayrıca stirenin kil galerileri içindeki interkalasyonunda etkileyebilir.

- Ham kil örnekleri ve polietilen kullanılarak farklı kil içeriklerinde hazırlanan örneklerde çekme dayanımı ve çizik sertliği değerlerinin, artan kil içeriği ile önce arttığı daha sonra ise genellikle azaldığı; %uzama değerlerinin önce artan kil içeriği ile çok yüksek bir oranda arttığı daha sonra azaldığı, ancak %20'lik kil içeriğinde ise bir maksimum sergilediği görülmektedir. Akma dayanımı değerlerinin özellikle %20-25'lik kil içeriklerinde belirgin bir düşüş gösterdiği, elastisite modulünün artan kil içeriği ile genellikle arttığı sadece %25'lik örnekte kısmen düştüğü belirlenmiştir. Sertlik değerleri ise artan kil içeriği ile genellikle artmaktadır.

- Organo-kil örnekleri ve polietilen kullanılarak farklı kil içeriklerinde hazırlanan örneklerde çekme dayanımı değerlerinin, artan kil içeriği değerleri ile azaldığı; %uzama değerlerinin önce artan kil içeriği ile %5'e kadar çok yüksek bir oranda arttığı ve artan kil içeriği ile düzensiz bir şekilde iniş ve çıkışlar sergilediği belirlenmiştir. Sertlik değerlerinin artan kil içeriği ile genellikle arttığı, çizik sertliğinin de çekme dayanımına benzer şekilde azalma eğiliminde olduğu, %25'lik kil içeriğinde minimum değer sergilediği görülmektedir.

- Hidrokarbon katkılı organokil ve polietilen kullanılarak farklı kil içeriklerinde hazırlanan örneklerde çekme dayanımı ve çizik sertliği değerlerinin, artan kil içeriği değerleri ile genellikle önce arttığı daha sonra azaldığı, akma dayanımı değerlerinin %10'luk oranda ki azalmayı takiben artma eğiliminde olduğu, %25'lik kil oranında ise düşüş gösterdiği belirlenmiştir. %uzama değerleri %25'lik örnek dışında ham polimere göre yaklaşık iki katlık bir artış sergilediği, elastisite modülünün ise %20'lik oranda maksimum gösterdiği ve genellikle artan kil içeriği ile arttığı gözlenmiştir. Örneklerin sertlik değerlerinin artan kil içeriği ile hemen hemen değişmediği belirlenmiştir.

- Mekanik test sonuçları dikkate alındığında polimerlere ilave edilen kil miktarı artıkça nano-kompozitlerin mekanik özelliklerinde belirgin değişimler olduğu söylenebilir. Kil içeriğinin artması ile kil partikülleri bir araya gelerek kümelenmekte ve kilin iyi dağıldığı eksfoliye yapıdan uzaklaşıldığı anlaşılmaktadır. Özellikle ağırlıkça %15 kil içeriğinden sonra örneklerin çizik sertliği, akma ve çekme dayanımlarında belirgin bir

azalma görülmekte ve bunun da göreceli olarak kil içeriğinin artması ile polimer matriksinde kilin ayrı faz oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmekte, bu da nanokompozitlerin çizik sertliği ve çekme dayanımı gibi mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Modifiye edilmemiş ham kil örneğinin polietilen polimeri ile özellikle düşük kil içeriklerinde eksfoliasyonun yüksek bir derecesini sergilemesi, ekstrüzyon etkisi ile düşük kararlılıktaki karışık tabakalı kil örneğinin kolayca dağıldığını ve polimer zincirleri tarafından iyi bir şekilde sarıldığı şeklinde değerlendirilebilir. Organokil örnekleri ile %5'lik oranda hazırlanmış polietilenli nanokompozit örnek saf polimere göre mekanik özellikler açısından son derece iyileşmiş değerler sergilemektedir.

Tüm bu sonuçlardan; hazırlanan nanokompozitlerin topografik özelliklerinin hem modifikasyon şekline hem de kil oranına yüksek bir bağımlılık gösterdiği, nanokompozitlerin termal ve mekanik özelliklerinde belirgin iyileşmeler sağlandığı söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Abdullah, M. A. A., Mamat, M., Awang, M., Mubin, F. N. A., 2011. Thermal Degradation of Low Linear Density Polyethylene/Trihexyltetradecylphosphonium Modified Montmorillonite Composites. UMTAS 2011 Empowering Science, Technology and Innovation Towards a Better Tomorrow. PCP50:414-458.
- Alexandre, M., Dubois, P., 2000. Polymer layered silicate nanocomposites: preparation properties and uses of new class of materials. *Materials Science Engineering*, 28, 1-63.
- Alshabanat, M., Al-Arrash, A., Mekhamer W., 2013. Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposites Study of the Morphology and Effects of Sonication Time on Thermal Stability. *Journal of Nanomaterials*, Volume 2013, 1-12.
- Antwi, B. Y., 2012. Preparation and Characterization of Low Density Polyethylene/Clay Nanocomposites. (Yüksek Lisans Tezi). Kwame Nkrumah University of Science and Technology, Kumasi.
- Aphiwantrakul, S., Sriksirin, T., Triampo, D., Putiworanat, R., Limpanart, S., Osotchan, T., Udomkichdech, W., 2005. Role of the Cation-Exchange Capacity in the Formation of Polystyrene-Clay Nanocomposites by In Situ Intercalative Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 95, 785-789.
- Araújo, E. M., Barbosa, R., Morais C. R. S., Soledade, L. E. B., Souza, A. G., Vieira, M. Q., 2007. Effects of Organoclays on The Thermal Processing of PE/Clay Nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90(3), 841-848.
- Arora, A., Choudhary V., Sharma, D. K., 2011. Effect of clay content and clay/surfactant on the mechanical, thermal and barrier properties of polystyrene/organoclay nanocomposites. *Journal of Polymer Research*, 18, 843-857.
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P. K., 2004. *Handbook of Layered Materials*. USA: Marcel Dekker.
- Baldassari, S., Komarneni, S., Mariani, E., Villa, C., 2006. Microwave versus conventional preparation of organo clays from natural and synthetic clays. *Applied Clay Science*, 31, 134-141.
- Barrer, R. M., 1989. Shape-selective sorbents based on clay minerals : A Review *Clays and Clay Minerals*, 37(5), 385-395.
- Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G., 2006. *Handbook of Clay Science*, First Edition. Netherlands: Elsevier.
- Bernal, P. J., 2006. From “greasy chemistry” to “macromolecule”: Thoughts on the historical development of the concept of a macromolecule. *Journal of chemical education* 83(6), 870-879.
- Beyer, G., 2002. Nanocomposites: A new class of flame retardants for polymers. *Plastics, Additives and Compounding*, 4(10), 22-27.
- Bhiwankar N. N., Weiss, R. A., 2006. Melt intercalation/exfoliation of polystyrene-sodium-montmorillonite nanocomposites using sulfonated polystyrene ionomer compatibilizers. *Polymer*, 47, 6684-6691.

- Biswas, M., Ray, S. S., 2001. Recent progress in synthesis and evaluation of polymer-montmorillonite nanocomposites. *Advence in Polymer Science*, 155, 167-221.
- Bormans, P. 2003. *Ceramics Are More than Clay Alone: Raw Materials, Products, and Applications*. Cambridge, UK: Cambridge International Science.
- Bower, D. J., 2002. *An Introduction to Polymer Physics*. USA: Cambridge University Press.
- Breakwell, K. I., Homer, J., Lawrence, M. A. M., McWhinnie, W. R., 1995. Studies of organophilic clays: the distribution of quaternary ammonium compounds on clay surfaces and the role of impurities. *Polyhedron* 14, 2511–2518.
- Brydson, J. A., 1999. *Plastic Materials*, 7th Ed. (p. 434). Oxford, UK: Butterworth-Heinemann.
- Canbaz, E., 2008. *Biyopolimer/Kil Nanokompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu (Doktora Tezi)*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Carter, L.W., Hendricks, J. G., Bolley, D.S., 1950. United States Patent No. 2531396.
- Carrado K. A., Decarreau A., Petit S., Bergaya F. and Lagaly G. 2006. Synthetic clay minerals and purification of natural clays. *Handbook of clay science*, Chapter 4 F. Bergaya, B. K. G. Theng and G. Lagaly. Elsevier Ltd. All rights reserved. 115-139.
- Célini, N., Bergaya, F., Poncin-Epaillard, Fabienne., 2007. Grafting of hydrocarbon moieties on smectites by cold acetylene plasma and characterization of plasma-treated clay mineral polyethylene nanocomposites. *Polymer* 48(1), 58-67.
- Chen, G., Liu, S., Chen, S., Qi, Z., 2001. FTIR Spectra, Thermal Properties, and Dispersibility of a Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202, 1189–1193.
- Chigwada, G., 2005. *Effects of Additives and Strucure of Surfactants on Fire Retardancy of Polymer Nanocomposites. (Doktora Tezi)*. Marquette University, The Faculty of The Graduate School, USA.
- Chin, I. J., Thurn-Albrecht, T., Kim, H. C., Russell, T. P., Wang, J. 2001. On exfoliation of montmorillonite in epoxy. *Polymer*, 42, 5947–5952.
- Cui, L., Cho, H. Y., Shin, J-W., Tarte, N. H., Woo, S. I., 2007. Polyethylene-Montmorillonite Nanocomposites: Preparation, Characterization and Properties. *Macromolecular Symposia*, 260, 49–57.
- Dadbin, S., Noferesti, M., Frounchi, 2008. Oxygen Barrier LDPE/LLDPE/Organoclay Nano-Composite Films for Food Packaging. *Macromolecular Symposia*, 274, 22–27.
- Dazhu, C., Haiyang, Y., Pingsheng, H., Weian, Z., 2005. Rheological and extrusion behavior of intercalated high-impact polystyrene/organomontmorillonite nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 65, 1593–1600.
- De Paiva, L. B., Morales, A. R., Díaz, F. R.V., 2008. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, 42, 8–24.
- Dennis, H. R., Hunter, D. L., Chang, D., Kim, S., White, J. L., Cho, J. W, Paul, D. R., 2001. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, 42, 9513–9522.
- Ding, C., Guo, B., He, H., Jia, D., Hong, H., 2005. Preparation and structure of highly confined intercalated polystyrene/montmorillonite nanocomposite via a two-step method. *European Polymer Journal*, 41, 1781–1786.

- Dintcheva, N.Tz., Al-Malaika, S., La Mantia, F. P., 2009. Effect of extrusion and photo-oxidation on polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1571–1588.
- Durmuş, A., 2001. Şekillendirilmiş poliolefinlerin DSC (diferansiyel scanning calorimetry) ile incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Durmuş, A., 2006. Poliolefin nanokompozitlerin hazırlanması. (Doktora Tezi) İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Durmuş, A., Woo M., Kaşgöz, A., Macosko C. W., Tsapatsis, M., 2007. Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: Structural, mechanical and barrier properties. *European Polymer Journal*, 43, 3737–3749.
- Ebbesen, T., 1997. *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties*, New York: CRC Press.
- Ejder Korucu, M., 2010. PEO/Organokil ve PE/Organokil nanokompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu. (Doktora Tezi). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Ekşi, O., 2007. Plastik Esaslı Malzemelerin Isıl Şekil Verme Özelliklerinin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Eriman, B., 2008. Effect of The Polyethylene Graft Copolymer to Structures and Mechanical Properties of Polyethylene/Clay Nanocomposites (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Essawy, H. A., Badran, A. S., Youssef, A. M., El-Fettouh, A., El-Hakim, A. A., 2004. Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposites Prepared by In Situ Intercalative Polymerization: Influence of the Surfactant Type. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205, 2366–2370.
- Fornes, T. D., Yoon, P. J., Keskkula, H., Paul, D. R., 2001. Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecularweight. *Polymer*, 42, 9929–9940.
- Fornes T. D., Paul D. R., 2003. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer* 44(14), 3945-3961.
- Fried, J. R., 2014. *Polymer Science and Technology*, 3rd Ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall.
- Fu, X., Qutubuddin, S., 2000. Synthesis of polystyrene–clay nanocomposites. *Materials Letters* 42, 12–15.
- Fu, X., Qutubuddin, S., 2001. Polymer–clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. *Polymer*, 42, 807–813.
- Ganguly, A., De Sarkar, M., Bhowmick, A. K., 2006. Thermoplastic Elastomeric Nanocomposites from Poly[styrene–(ethylene-co-butylene)–styrene] Triblock Copolymer and Clay: Preparation and Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 2040–2052.
- Gao F., 2004. Clay/polymer composites : the story. *Materials today* 7(11), 50-55.
- Giannakas A., Spanos C. G., Kourkouvelis N., Vaimakis T., Ladavos A., 2008. Preparation, characterization and water barrier properties of PS/organo-montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44, (12), 3915-3921.

- Golebiewski, J., Rozanski, A., Dzwonkowski, J., Galeski, A., 2008. Low density polyethylene–montmorillonite nanocomposites for film blowing. *European Polymer Journal*, 44, 270–286.
- Grigoriadi, K., Giannakas, A., Ladavos, A., Barkoula N. M., 2013. Thermomechanical Behavior of Polymer/Layered Silicate Clay Nanocomposites Based on Unmodified Low Density Polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, 53 (2), 301-308.
- Greco, I., Strat, G., Gurlui, S., Greco, V., Lihtetchi, I., Strat, M., Stratulat, S., Picealca, C., 2008. Structure and mechanical properties of nanocomposites based on polypropylene and polyethylene. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 10(6), 1408–1414.
- Grim, R.E., 1969. *Clay mineralogy*, 2nd ed., New York: McGrawHill.
- Grigoriadi, K., Giannakas, A., Ladavos, A., Barkoula N. M., 2012. Thermomechanical Behavior of Polymer/Layered Silicate Clay Nanocomposites Based on Unmodified Low Density Polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, 53 (2), 301-308.
- Gulmine, J. V., Janissek, P. R., Heise, H. M., Akcelrud, L., 2002. Polyethylene characterization by FTIR, *Polymer Testing*, 21 (5), 557-563.
- Guo, X., Isayev, A. I., Guo, L., 1999. Crystallinity and Microstructure in Injection Moldings of Isotactic Polypropylene. Part 1: A New Approach to Modeling and Model Parameters. *Polymer Engineering Science*, 39 (10), 2096-2114.
- Gürses, A., Açıkyıldız, M., Yolcu, H. H., 2009. Hidrofobik Organo-Kil, *Türk Patent Enstisüsü*, No: TR2009 03106 B.
- Gürses, A., Ejder-Korucu, M., Karaca, S., 2011. Clay-Organoclay and Organoclay/Polymer Nanocomposites. In: *Clay: Types, Properties and Uses*, Chapter 4 Justin P. Humphrey and Daniel E. Boyd. Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, United States of America, 155-192.
- Gürses, A., (2015). *Introduction to Polymer–Clay Nanocomposites*, Taylor and Francis: USA.
- Hong, S-I., Rhim, J-W., 2012. Preparation and properties of melt-intercalated linear low density polyethylene/clay nanocomposite films prepared by blow extrusion. *LWT - Food Science and Technology*, 48, 43-51.
- Hunt, B. J., James, M. I., 1993. *Polymer Characterisation*. Glasgow, UK: Blackie Academic Professional.
- Hwang, S. S, Hsu, P. P., Yeh, J-M., Hu, C-H., Chang, K-C., 2009. Effect of organoclay on the mechanical / thermal properties of microcellular injection molded polystyrene–clay nanocomposites. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 36(8), 799-805.
- Işık, F., 2005. *Nanocomposites Based On Blends of Polyethylene*. (Yüksek Lisans Tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Işık, I., 2007. *Impact modified polyamide-organoclay nanocomposites*. (Doktora Tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Jacob, A., 2008. *Rubber-Layered Clay Nanocomposites*. (Doktora Tezi). Cochin University of Science and Technology, Kerala, India.
- Jang, B. N., Wilkie, C. A., 2005. The thermal degradation of polystyrene nanocomposite. *Polymer*, 46, 2933–2942.

- Jaynes W. E., Vance G. E., 1999. Sorption Of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylene (BTEX) Compounds by Hectorite Clays Exchanged with Aromatic Organic Cations Clays and Clay Minerals, 47(3), 358-365.
- Jaynes, W. F., Boyd, S. A., 1991. Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Soil Science Society of America Journal*, 55(1), 43-48.
- Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., Loiseau, A., de la Chapell, M. L., Lefrant, S., 1997. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 388, 756–758.
- Ke, Y. C., Stroeve, P., 2005. Background on Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites, 1st Ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.
- Khalili, S., Masoomi, M., Bagheri, R. 2012. The effect of organo-modified montmorillonite on mechanical and barrier properties of linear low-density polyethylene/low-density polyethylene blend films. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 29(1), 39–55.
- Khezri K., Haddadi-Asl, V., Roghani-Mamaqani, H., Salami-Kalajahi, M. 2012. Polystyrene - organoclay nanocomposites produced by in situ activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Engineering*, 32, 235–243.
- Kim, G. M., Lee, D. H., Hoffmann, B., Kressler, J., Stoppelmann, G., 2001. Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide 12 nanocomposites. *Polymer*, 42, 1095–1100.
- Kim, M. H., Park, C. Il., Choi, W. M., Lee, J. W., Lim, J. G., Park, O. O., Kim, J. M., 2004. Synthesis and Material Properties of Syndiotactic Polystyrene/Organophilic Clay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 2144–2150.
- Kim, J. H., Ko, J. H., Bae, B. S., 2007. Dispersion of silica nano-particles in sol-gel hybrid resins for fabrication of multi-scale hybrid nanocomposite. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 41, 249–255.
- Koo, H. J., 2006. Polymer Nanocomposites. Processing, Characterization, and Application. USA: McGraw-Hill.
- Kornmann, X., 2000. Synthesis and Characterisation of Thermoset-Clay Nanocomposites. Sweden: Luleå University of Technology.
- Kowalska, M., Güler, H., Cocke, D. L. 1994. Interactions of clay minerals with organic pollutants. *The Science of the Total Environment*, 141 (1–3), 223–240.
- Kumar, A. P., Depan, D., Tomer, N. S., Singh R. P., 2009. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science* 34, 479–515.
- Kurt, A., Yavuz, R., Bozdağ G., 2013. Polistiren-Kil Nanokompozitlerin Sentezi, Termal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi* 3(2), 58-70.
- Lagaly, G., 1986. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*, 22, 43-51.
- Lagaly, G., Weiss, A., 1969. Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. *Proceedings of the International Clay Conference, Tokyo*, 61–80.
- LeBaron, P. C., Wang, Z., Pinnavaia, T. J., 1999. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science* 15, 11–29.

- Liu, R., Frosta, R. L., Martens, W. N., Yuan, Y., 2008. Synthesis, characterization of mono, di and tri alkyl surfactant intercalated Wyoming montmorillonite for the removal of phenol from aqueous systems. *Journal of Colloid Interface Science*, 327, 287–294.
- Liu, S-P., Tu, L-C., 2011. Studies on mechanical properties of dispersing intercalated silane montmorillonite in low density polyethylene matrix. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 38, 879–886.
- Lu, H., Hu, Y., Li, M., Chen, Z., Fan, W., 2006. Structure characteristics and thermal properties of silane-grafted-polyethylene/clay nanocomposite prepared by reactive extrusion. *Composites Science and Technology*, 66, 3035–3039.
- Maiti P., Okamoto M., 2003. Crystallization Controlled by Silicate Surfaces in Nylon 6-Clay Nanocomposites, *Macromolecular Materials And Engineering*, 288(5), 440–445.
- Mallakpour, S., Dinari, M., 2013. Preparation, characterization, and thermal properties of organoclay hybrids based on trifunctional natural amino acids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111, 611–618.
- Mandalia, T., Bergaya, F., 2006. Organo clay mineral-melted polyolefin nanocomposites effect of surfactant/CEC ratio. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, 836–845.
- McGlashan, S. A., and Halley, P. J. 2003. Preparation and characterization of biodegradable starch-based nanocomposite materials. *Polymer international* 52, 1767–1773.
- Meunier, A., 2005. *Clays*. New York: Springer.
- Mohagheghian, I., McShane, G. J., Stronge, W. J., 2011. Impact response of polyethylene nanocomposites. *Procedia Engineering*, 10, 704–709.
- Morgan, A. B., Gilman, J. W., 2003. Characterization of poly-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 1329–1338.
- Mortland, M. M., Shaobai, Sun, Boyd, S. A., 1986. Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. *Clays and Clay Minerals* 34(5), 581–585.
- Mortland, M.M. 1970. Clay-organic complexes and interactions. *Adv agronom.*
- Murray H. H., 1999. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals*, 34, 39–49.
- Nicholson, J. W., 2006. *The Chemistry of Polymers*, 3rd Ed. Cambridge, UK:RSC.
- Ogawa, M., Handa, T., Kuroda, K., Kato, C., 1990. Formation of organoammonium montmorillonites by solid–solid reactions. *Chemistry Letters*, 19, 71–74.
- Olad A., 2011. *Polymer/Clay Nanocomposites, Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, Dr. Boreddy Reddy (Ed.), ISBN: 978-953-307-202-9, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-diverse-industrial-applications-of-nanocomposites/polymer-clay-anocomposites>.
- Osman, M. A., Rupp, J. E. P., Suter, U. W., 2005. Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. *Polymer*, 46, 1653–1660.
- Öney, F. 2011. Polistiren Kil Nanokompozitin Sentezi ve Karakterizasyonu. (Yüksek lisans tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Park, Y., Ayoko, G. A., Frost, R. L., 2011. Characterisation of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: Environmental application. *Journal of Colloid Interface Science*, 360, 440–456.
- Paszlor J. R., Landes B. G., Karjala P. J., 1991. Thermal properties of syndiotactic polystyrene, *Thermochimica Acta*, 177, 187-195.
- Paul, P. K., Hussain, S. A., Bhattacharjee, D., Pal, M., 2013. Preparation of polystyrene–clay nanocomposite by solution intercalation technique. *Bulletin of Materials Science*, 36 (3), 361–366.
- Pavlidou, S., Papaspyrides, C. D., 2008. A review on polymer–layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science* 33(12), 1119-1198.
- Qutubuddin, S., Fu, X., Tajuddin, Y. 2002. Synthesis of polystyrene-clay nanocomposites via emulsion polymerization using a reactive surfactant. *Polymer Bulletin* 48, 143–149.
- Radhi, M., Haider, A. J., Jameel, Z. N., Tee, T. W., Ab Rahman, M. Z., Kassim, A. B. 2012. Synthesis and Characterization of Grafted Acrylonitrile on Polystyrene modified with Carbon nanotubes using Gamma-irradiation. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2(11), 1-7.
- Ray, S. S., Bousima, M., 2005. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites in greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, 50, 962–1079.
- Redhwi, H. H., Siddiqui, M. N., Andrady, A. L., Hussain, S., 2013. Durability of LDPE Nanocomposites with Clay, Silica, and Zinc Oxide—Part I: Mechanical Properties of the Nanocomposite Materials. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 6 pages.
- Rooj, S., Das, A., Stöckelhuber, K. W., Mukhopadhyay, N., Bhattacharyya, A. R., Jehnichen, D., Heinrich, G., 2012. Pre-intercalation of long chain fatty acid in the interlayer space of layered silicates and preparation of montmorillonite/natural rubber nanocomposites. *Applied Clay Science*, 67–68, 50–56.
- Rosen M.J., Goldsmith, H.A., 1972. *Systematic Analysis of Surface-Active Agents*, New York: Wiley–Interscience.
- Saçak, M., 2002. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi.
- Saralidze, K., Koole, L. H., Knetsch, M. L. W., 2010. Polymeric microspheres for medical applications. *Materials*, 3, 3537–3564.
- Sarıkaya, Y., 2003. *Fizikokimya*. Gazi Kitabevi.
- Sepehr, M., Utracki, L. A., Zheng, X., Wilkie, C. A., 2005. Polystyrenes with macro-intercalated organoclay. Part I. Compounding and characterization. *Polymer*, 46, 11557–11568.
- Seymour, B. S., Carraher C. E., 1984. *Structure and Property Relationships in Polymers*. New York: Plenum Press.
- Sezer, E., 2011. Sıcaklık Kontrolü ile Elde Edilen Polistiren Nanokompozitlerinin Araştırılması. (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Sikdar, D., Katti, D., Katti, K., Mohanty, B., 2007. Effect of Organic Modifiers on Dynamic and Static Nanomechanical Properties and Crystallinity of Intercalated Clay-Polycaprolactam Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 790-802.

- Silvano, J. R., Rodrigues, S. A., Marin, J., Bretas R. E.S., Canevarolo, S. V., Carvalho, B. M., Pinheiro L. A., 2013. Effect of reprocessing and clay concentration on the degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites during twin screw extrusion. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 801-808.
- Simon, G. P., 2003. *Polymer Characterization Techniques and Their Application to Blends*. New York, USA: Oxford University Press.
- Ray, S. S., Okamoto, M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress Polymer Science*, 28, 1539–1641.
- Sinha, S. K., Song, T., Wan, X., Tong, Y., 2009. Scratch and normal hardness characteristics of polyamide 6/nano-clay composite, *Wear*, 266, 814–821.
- Soyubol, G., Durmuş, A., Ercan, N., Kaşgöz A., 2010. HDPE/Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması, Termal, Reolojik ve Gaz Geçirgenlik Özelliklerinin İncelenmesi, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-9), Gazi Üniversitesi, Ankara, 22-25 Haziran 2010.
- Stuart, B. H., 2002. *Polymer Analysis*. UK: John Wiley and Sons.
- Şen, F., Palancıoğlu, H., Aldaş, K., 2010. Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları, *Electronic Journal of Machine Technologies* 7(1), 111-118.
- Tjong, S. C., 2006. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 53, 73–197.
- Tombácz, E., Szekeres, M., Baranyi, L., Michèli E., 1998. Surface modification of clay minerals by organic polyions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 141, 379–384.
- Toprakezer, F., 2009. Nanokompozit Sentezinde Kullanılacak Na-Bentonit Kilinin Saflaştırılması. (Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Tseng, C-R., Wu, J-Y., Lee, H-Y., Chang, F-C., 2002. Preparation and Characterization of Polystyrene–Clay Nanocomposites by Free-Radical Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 1370–1377.
- Uçar, E., 2007. Ternary Nanocomposites of High Density, Linear Low Density and Low Density Polyethylenes. (Yüksek Lisans Tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Unnikrishnan, L., Mohanty, S., Nayak, S. K., Ali, A. 2011. Preparation and characterization of poly (methyl methacrylate)–claynanocomposites via melt intercalation: Effect of organoclay on thermal, mechanical and flammability properties. *Materials Science and Engineering: A*, 528, 3943–3951.
- Uskarcı, T., 2006. Behaviour of Bentonite Suspensions in Non-Aqueous Media. (Yüksek Lisans Tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Uthirakumar, P., Song, M.-K., Nah, C., Lee, Y.-S., 2005. Preparation and characterization of exfoliated polystyrene/clay nanocomposites using a cationic radical initiator-MMT hybrid. *European Polymer Journal*, 41, 211–217.
- Utracki, L.A., 2004. *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*. Volume 1. UK: Rapra Technology Limited.
- Uzan, S., 2011. Organokil Hazırlamada Yeni Kuarterner Amonyum Tuzlarını Modifiye Edici Olarak Kullanma. (Yüksek Lisans Tezi). Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

- Vaia, R. A., Teukolsky, R. K., Giannelis E. P., 1994. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chemical Materials*, 6, 1017-1022.
- Vaia, R. A., Giannelis, E. P., 1997. Polymer melt intercalation in organically modified layered silicates, model predictions and experiment. *Macromolecules*, 30(25), 8000–8009.
- van Oss, C. J., Giese, R. F., 1995. The Hydrophilicity and Hydrophobicity of Clay Minerals. *Clays Clay Minerals*, 43, 474 – 481.
- VanderHart, D. L., Asano, A., Gilman, J. W., 2001. Solid-State NMR Investigation of Paramagnetic Nylon-6 Clay Nanocomposites: 1. Crystallinity, morphology, and the direct influence of Fe^{3+} on nuclear spins, *Chemistry of Materials*. 13, 3781-3795.
- Wang, M. K., Wang, S. L., Wang, W. M. 1996. Rapid estimation of cation exchange capacities of soils and clays with methylene blue exchange, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60 (1), 138–141.
- Wang, D., Zhu, J., Yao, Q., Wilkie, C. A. 2002. A Comparison of Various Methods for the Preparation of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Clay Nanocomposites, *Chemistry of Materials* 14, 3837-3843.
- Wei, L. J., 2006. Development of Layered Silicates Montmorillonite Filled Rubber-Toughened Polypropylene Nanocomposites (Rtppnc). (Yüksek Lisans Tezi). Üniversitesi Teknoloji Malaysia, Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, Malezya.
- Weimer, M. W., Chen, H., Giannelis, E. P., Sogah D. Y., 1999. Direct Synthesis of Dispersed Nanocomposites by in Situ Living Free Radical Polymerization Using a Silicate-Anchored Initiator. *Journal of the American Chemical Society*, 121, 1615-1616.
- Whiteley, K. S., 2012. Polyethylene. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (pp. 1–38). Weinheim, Germany: John Wiley & Sons.
- Wyatt, L. M., Coveney, V., Riddiford, C., Sharpe, R., 1994. Materials, properties and selection. In Smith, E. H. (Ed.), *Mechanical Engineer's Reference Book*, 12th Ed. (pp. 7/1–7/180). Oxford, UK: Butterworth-Heinemann.
- Xie W., Hwu, J. M., Jiang, G. J., Buthelezı, T. M., Pan, W-P., 2003. A Study of the Effect of Surfactants on the Properties of Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 43 (1) , 214-222.
- Xiao, W., Zhan, M., Li, Z., 2003. Organically modifying and modeling analysis of montmorillonites. *Materials and Design*, 24, 455-462.
- Yalçın E., 2010. Bentonitik Killer Üzerinde Etilen Glikol Monoetil Eter Adsorpsiyon. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yalçınkaya, S. E., Yıldız, N., Saçak, M., Çalimli, A., 2010. Preparation of polystyrene/montmorillonite nanocomposites: optimization by response surface methodology (RSM). *Turkish Journal of Chemistry*, 34, 581 – 592.
- Yamak, H. B., 2013. Emulsion polymerization: Effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers. *Polymer Science*, Dr. Faris Yılmaz (Ed.). Croatia: Intech Press.
- Yang, H-M., Song Y-H., Xu, B., Zheng, Q., 2006. Preparation of Exfoliated Low-Density Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposites Through Melt Extrusion. *Chemical Research in Chinese Universities*, 22(3), 383-387.

- Yeniova, C. E., 2009. Impact Modified Polystyrene Based Nanocomposites. (Yüksek Lisans Tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yılmazoğlu Ü., 2004. Kompozit Malzemelerin Elasto-Plastik Davranışının İncelenmesi. Bitirme projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- Yilmazer, U., Ozden G., 2006. Polystyrene–Organoclay Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation, In Situ, and Masterbatch Methods. *Polymer Composites*, 27(3), 249-255.
- Yusoh K., Jin J., Song M., 2010. Subsurface mechanical properties of polyurethane/organoclay nanocomposite thin films studied by nanoindentation. *Progress in Organic Coatings*, 67, 220–224.
- Zanetti, M., Bracco, P., Costa, L., 2004. Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 85, 657-665.
- Zanetti, M., Lomakin, S., Camino, G., 2000. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Materials Engineering*, 279, 1-9
- Zapata, P. A., Belver, C., Quijada, R., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E., 2013. Silica/clay organo-heterostructures to promote polyethylene–clay nanocomposites by in situ polymerization. *Applied Catalysis A: General*, 453, 142– 150.
- Zazoum, B., David, E., Ngô A. D., 2013. LDPE/HDPE/Clay Nanocomposites: Effects of Compatibilizer on the Structure and Dielectric Response. *Journal of Nanotechnology*, 2013, 10 pages.
- Zhai, H., Xu, W., Guo, H., Zhao, Z., Shen, S., Song, Q., 2004. Preparation and characterization of PE and PE-g-MAH/montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*, 40, 2539-2545.
- Zhang, J., Gupta, R. K., Wilkie, A., 2006. Controlled silylation of montmorillonite and its polyethylene nanocomposites. *Polymer*, 47, 4537–4543.
- Zhang, J., Wilkie, A., 2003. Preparation and flammability properties of polyethylene–clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 80, 163–169.
- Zhao, C., Qin, Gong, F., Feng, M., Zhang, S., Yang, M., 2005. Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 87, 183-189.
- Zheng, X., Jiang, D. D., Wilkie, C. A., 2006. Polystyrene nanocomposites based on an oligomerically-modified clay containing maleic anhydride. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 108-113.
- Zhu, J., Morgan, A. B., Lamelas, F. J., Wilkie, C. A., 2001. Fire Properties of Polystyrene-Clay Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 13, 3774-3780.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Erzincan’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzincan’da tamamladı. 2002 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği Bölümü’nden 2007 yılında mezun oldu. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Fizikokimya bilim dalında 2008 yılından beri doktora eğitimine devam etmektedir.

