

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KUMARİN HALKALI POLİMER-MONTMORİLLONİT ESASLI
NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI**

OĞUZ KAĞAN TOPSOY

KİMYA ANABİLİM DALI

2017

T.C.
ADIYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

KUMARİN HALKALI POLİMER-MONTMORİLLONİT ESASLI
NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI

Oğuz Kağan TOPSOY

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Bu tez 24/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

.....
Doç.Dr. Adnan KURT
BASKAN (DANIŞMAN)

.....
Prof.Dr.Erol ASİLTÜRK
ÜYE

.....
Yrd.Doç. Dr. Gamze BARIM
ÜYE

Prof. Dr. Ramazan GÜRBÜZ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.
Proje No:FEFYL/2015-0001

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirislerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KUMARİN HALKALI POLİMER-MONTMORİLLONİT ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI

Oğuz Kağan TOPSOY

Adıyaman Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç.Dr. Adnan KURT
Yıl: 2017, Sayfa sayısı: 61
Jüri : Doç.Dr. Adnan KURT
: Prof. Dr.Erol ASİLTÜRK
:Yrd. Doç. Dr. Gamze BARIM

Mevcut çalışmada, kumarin halkalı yeni bir polimer olan poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) polimerinin montmorillonit esaslı nanokompozitlerinin sentezi, karakterizasyonu ve termal özellikleri araştırıldı. Sentezlenen bileşik ve nanokompozitlerin ilgili karakterizasyonlarında FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, XRD, DSC ve TGA teknikleri kullanıldı.

Kumarin polimer matrisinde kil oranı %1'den %5 seviyesine çıkartıldığında, nanokompozit morfolojisinin eksfoliye (dağılmış) yapıdan interkale (aralanmış) yapıya dönüştüğü XRD ölçümlerinden gözlemlendi.

DSC analizinden, nanokompozitlerin camısı geçiş sıcaklıklarında kil oranına bağlı kısmi bir artış görüldü.

Nanokompozitlerin TGA termogramlarında ise %5'lik kütle kaybına karşılık gelen bozunma sıcaklıkları homopolimer için 321.37°C olarak belirlenirken %1, %3 ve %5 organokil içerikli nanokompozitler için bu değer 330.36°C, 338.71 °C ve 337.72 °C olarak ölçüldü. Elde edilen bu sonuçlardan polimer matrisinde kil yüklenmesi ve termal kararlılık arasında pozitif bir ilişki görülmüş ve homopolimere göre nanokompozitlerin sıcaklık artışının 9-17 °C arasında olduğu kaydedilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kumarin türevi, sentez ve karakterizasyon, polimer-kil nanokompozitleri, termal özellikler.

ABSTRACT

MSc THESIS

PREPARATION OF COUMARIN CYCLIC POLYMER- MONTMORILLONITE BASED NANOCOMPOSITES

Oğuz Kağan TOPSOY

Adiyaman University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervise : Assoc. Prof. Dr. Adnan KURT
Year: 2017, Number of Pages: 61
Jury :Assoc. Prof. Dr. Adnan KURT
:Prof. Dr.Erol ASILTÜRK
:Asst. Prof. Dr. Gamze BARIM

In present study, the synthesis, characterization and thermal properties of a novel coumarin cyclic polymer poly(3-benzoyl coumarin-7-yl-methacrylate) polymer – montmorillonite based nanocomposites were performed. At the characterizations of the synthesized compounds and nanomaterials, FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, XRD, DSC and TGA techniques were used.

It was determined from XRD measurements that the morphologies of nanocomposites were shifted from exfoliated form to intercalated form when the clay ratio in the coumarin polymer matrix was increased from 1% to 5% level.

From DSC analysis, a partial increasing at the glass transition temperatures of nanocompounds was observed related to clay ratios.

At the TGA thermograms of nanocomposites, the thermal decomposition temperatures corresponding 5% weight loss were determined to be 321.37 °C for homopolymer and to be 330.36 °C, 338.71 °C and 337.72 °C for the nanocomposites of 1%, 3% and 5% clay contents, respectively. From obtained results, a positive correlation was observed between the clay loading and thermal stability in the polymer matrix and also, the increasing of decomposition temperatures of nanocomposites was recorded as 9-17 °C according to homopolymer.

Key Words: Coumarin derivative, synthesis and characterization, polymer-clay nanocomposites, thermal properties.

TEŞEKKÜR

Yükseköğrenimim boyunca bana her türlü desteği, bilgiyi ve ilgiyi esirgemedен akademik alanda yetişmemi sağlayan danışman hocam Doç. Dr. Adnan KURT hocam başta olmak üzere tüm Kimya Bölüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimim boyunca bana desteklerini esirgemeyen değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmaya FEFYL/2015-0001 Nolu proje ile finansal destek sağlayan Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (ADYÜBAP) teşekkür ederim.

Oğuz Kağın TOPSOY

Adıyaman, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1. Polimer Nanokompozitler.....	3
2.2. Polimer-Kil Nanokompozit Yapılar.....	3
2.3. Katmanlı Silikatların Yapıları ve Özellikleri.....	4
2.4. Nanokompozitlerin Tanımlanması için Kullanılan Teknikler.....	6
2.5. Polimer - Kil Nanokompozitlerinin Sentezinde Kullanılan Metodlar.....	7
2.6. Yerinde Aralanma İle Polimerizasyon Metodu.....	9
2.7. Polimer Çözeltide Aralanma.....	11
2.8. Polimer Eriyikte Aralanma.....	14
2.9. Nanokompozitlerin Karakterizasyon Teknikleri.....	16
2.10. Nanokompozitlerin Karakteristik Özellikleri.....	17
2.10.1. Mekanik özellikler.....	17
2.10.2. Termal özellikler.....	19
2.10.3. Alev geciktirici özellik.....	19
2.10.4. Bariyer özellikleri.....	20
2.10.5. Antikorozyon özellik.....	21
3. METERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	22
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	22
3.3. 3-Benzoil-7-Hidroksi Kumarin Sentezi.....	23
3.4. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomer sentezi.....	23

3.5. Poli (3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat) (BKMA) Homopolimerinin sentezi	24
3.6. Poli (BKMA)/OMMT Nanokompozitlerin Sentezi	25
4. BULGULAR.....	26
4.1. 3-Benzoil-7-Hidroksi Kumarin'in Karakterizasyonu	26
4.2. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın (BKMA) Karakterizasyonu	29
4.3. Poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın Karakterizasyonu	32
4.4. Poli (BKMA)/OMMT Organokil Nanokompozitlerin FTIR Karakterizasyonu	33
4.5. Poli(BKMA)/OMMT Organokil Nanokompozitlerin XRD Analizi	36
4.6. Poli(BKMA)/OMMT Organokil Nanokompozitlerin DSC Ölçümleri	37
4.7. Poli(BKMA)/OMMT Organokil Nanokompozitlerin TGA Ölçümleri.....	40
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	43
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin'in FTIR spektrumu değerlendirmesi	26
Çizelge 4.2. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin'in ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi	27
Çizelge 4.3. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin'in ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirmesi	28
Çizelge 4.4. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın FTIR spektrumu değerlendirmesi	29
Çizelge 4.5. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi	30
Çizelge 4.6. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirmesi	31
Çizelge 4.7. Poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın FTIR spektrumu değerlendirmesi	32
Çizelge 4.8. Poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın ¹ H-NMR spektrumu değerlendirme	33
Çizelge 4.9. Nanokompozitlerin FTIR spektrum değerlendirme.....	35
Çizelge 4.10. Poli(BKMA)/OMMT nanokompozitlerin termal davranışları	42

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Tabakalı polimerin silikat morfolojisinin iki gösterimi: aralanmışve dağılmış yapı.....	4
Şekil 2.2. Alkilamonyum tuzu ve silikat arasında katyon değişimi.....	6
Şekil 2.3. Yerinde polimerizasyon metodu	7
Şekil 2.4. Çözeltide birleştirme metodu	8
Şekil 2.5. Eriyikte Birleştirme medodu erimiş aralanma ile nanokompozit	9
Şekil 2.6. Kil levhacıkları eklenerek bariyer oluşum mekanizması.....	20
Şekil 3.1. 3-Benzoil-7-Hidroksi Kumarin Sentezi	23
Şekil 3.2. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomer sentezi.....	24
Şekil 3.3. Poli(3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat) Homopolimerinin Sentezi.....	25
Şekil 4.1. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin FTIR spektrumu.....	26
Şekil 4.2. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	27
Şekil 4.3. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	28
Şekil 4.4. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın FTIR spektrumu.....	29
Şekil 4.5. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	30
Şekil 4.6. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın ¹³ C-NMR spektrumu.....	31
Şekil 4.7. Poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın FTIR spektrumu.....	32
Şekil 4.8. Poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	33
Şekil 4.9. Nanokompozitlerin FTIR spektrumları.....	34
Şekil 4.10. Organomodifiye kilin (OMMT) XRD eğrisi	36
Şekil 4.11. Poli (BKMA)/OMMT:%1 nanokompozitinin XRD eğrisi	36
Şekil 4.12. Poli (BKMA)/OMMT:%3 nanokompozitinin XRD eğrisi	37
Şekil 4.13. Poli (BKMA)/OMMT:%5 nanokompozitinin XRD eğrisi	37
Şekil 4.14. Poli(BKMA) homopolimerinin DSC eğrisi	38
Şekil 4.15. Poli(BKMA)/OMMT:%1 nanokompozitinin DSC eğrisi.....	38
Şekil 4.16. Poli(BKMA)/OMMT:%3 nanokompozitinin DSC eğrisi.....	39
Şekil 4.17. Poli(BKMA)/OMMT:%5 nanokompozitinin DSC eğrisi.....	39
Şekil 4.18. Poli(BKMA) homopolimerinin TGA eğrisi.....	40
Şekil 4.19. Poli(BKMA)/OMMT:%1 nanokompozitinin TGA eğrisi	41

Şekil 4.20. Poli(BKMA)/OMMT:%3 nanokompozitinin TGA eğrisi	41
Şekil 4.21. Poli(BKMA)/OMMT:%5 nanokompozitinin TGA eğrisi	42



SİMGELER DİZİNİ

AIBN	: Azobisisobütironitril
CHCl ₃	: Kloroform
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
FTIR	: Fourier transform infrared spektrometresi
¹ H-NMR	: ¹ H Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
MMT	: Montmorillonit
T _g	: Camı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik analiz
XRD	: X-Işınları Kırınımı

1. GİRİŞ

Günümüzde metal alaşımlarının yerine farklı yapılara sahip kompozit malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Böylece kompozit malzemelerin sanayideki önemi giderek artmaktadır. Dolayısıyla, üstün özelliklere sahip kompozitler geliştirilmektedir. Polimerlerin kullanım alanlarının artması ve kullanım alanları olan mekanik, ısı ve elektriksel özellikleri sağlayan polimerlerin geliştirilmesi önem kazanmış ve bu yönde yapılan çalışmalar artmıştır. Günümüzde kaynaklar sürekli azalmaktadır. Bu kaynaklara alternatif olan polimerler yaygın bir uygulama alanına sahiptirler. Polimerlerin işleme kolaylığı vardır. Esnek yapıları ve mekanik özelliklerinden dolayı birçok avantaj sağlarlar.

Farklı katkı malzemelerinin polimerler içinde dağıtılması sonucu, bu malzemelerin özelliklerinde bazı değişimler gözlenmektedir. Özellikle nano-ölçekteki katkı elemanlarının polimer matris içinde dağıtılmasıyla hazırlanan polimer nanokompozit malzemelerinin bazı özelliklerinde, önemli derecede iyileşmeler gözlenmiştir [1, 2]. Bu nanokompozitlerin hazırlanması, hedeflenen özelliklerdeki yüksek başarının sağlanması, kolay temin edilebilmesi vb. birçok avantajından dolayı, polimer-kil nanokompozitleri yaygın olarak kullanılmaktadır [3]. Polimer kil nanokompozitleri, katkısız polimerler ile karşılaştırıldığında; mekanik mukavemet, elektriksel direnç, dielektrik özellik, termal davranışlar, reolojik, gaz bariyer, alev geciktirici gibi ileri düzeyli fiziksel, mekanik ve kimyasal özellik sergilemektedirler [4-14]. Bu özellikler nanokilin polimer matris içinde dağılım şekline göre farklılık göstermektedir.

Son yıllarda, özellikle endüstri ve akademik alanları başta olmak üzere birçok alanda polimer silikat (kil) nanokompozitlerine olan ilgi artmıştır. Yukarıda bahsedildiği gibi, bu malzemelerin geleneksel olarak kullanılan kompozitlere göre gelişmiş fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri söz konusudur [15]. Performans bakımından yüksek maliyet gerektiren malzemelere nispeten düşük maliyetli olma potansiyelleri, bu malzemeleri birer alternatif malzeme olma konumuna taşımıştır. Nanokompozit malzemelerin ilk kullanımı Toyota araştırma grubu tarafından naylon-6/organomontmorillonit kili (OMMT) polimer-kil nanokompozitinin sentezi ile başlamış ve ticari boyut kazanmıştır [16]. Polimere göre ağırlıkça yaklaşık %4 gibi çok

düşük montmorillonit kili katkısında dahi üretilen nanokompozitin katkısız polimere göre esnekliği yaklaşık iki katına çıkmış, çekme direncinde ise %50'den daha fazla bir artış gözlenmiştir. Ayrıca nanokompozitin termal özelliklerinde de önemli derecede iyileşmeler başarılmıştır [16]. Nanokil takviyesi ile polimer nanokompozitlerinin mekanik özelliklerinin kusursuz veya mükemmel gelişimi fikri her ne kadar mevcut ise de bu aşamaya henüz ulaşamamıştır. Zira polimer kil nanokompozitlerinin eldesinde kullanılan kil miktarı çok düşük oranlarda (yaklaşık %7) olduğundan ve kilin bu miktardan fazla alınması durumunda kil dağılımı nano ölçekte olamadığından, kil oranı ile orantılı değişen mekanik özelliklerindeki değişim sınırlı düzeyde kalmaktadır. İleriki süreçlerde kil dağılımının yüksek oranlarda başarılması halinde mekanik özellik gibi birçok fiziksel özellikte de önemli ilerlemelerin olması muhtemeldir.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Polimer Nanokompozitler

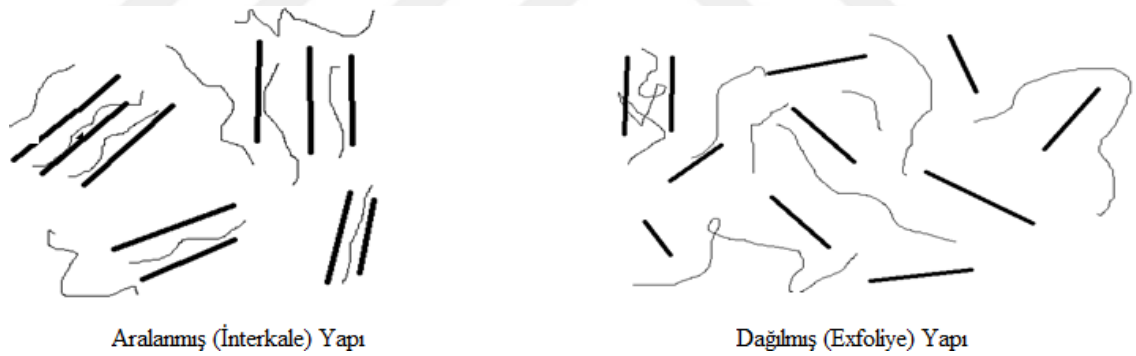
Polimer nanokompozitler, polimerlerin nanoölçek dolguları tarafından kuvvetlendirilen iki aşamalı materyallerdir. En çok kullanılan dolgu materyali alüminyum silikat killeridir. Alüminyum silikatlar montmorillonitlerin (MMT) en yaygın sınıfına dayalıdır. Montmorillonitler birçok polimer silikat nanokompozit sistemlerinde kullanılmaktadır. Çünkü özellikleri etkili bir şekilde geliştirecek olan yüksek yüzeyli bir alana ve yüksek görünüş oranına sahiptir. Buna ek olarak çevre dostudur. Doğal olarak bulunan bu killerin birçok özelliği de vardır. Bozulmamış durumlarında bulunan katmanlı silikatlar hidrofilik yani su emicidir. Mühendislik polimerlerinin çoğu da hidrofobik yani su iticidir. Bu yüzden, doğal killerin çoğu polimer içindeki dağılımı hidrofilik ve hidrofobik polimerlerin uyumsuzluklarından dolayı kolay elde edilebilecek bir durum değildir [17].

Kil tabanlı nanokompozitleri elde etmek için, doğal kili kimyasal olarak modifiye etmek gereklidir. Genellikle, bu olay, katmanlar arası katyonları dört bileşenli alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonlarıyla yer değiştirerek iyon değişimi tepkimesi yoluyla yapılır [18]. Katmanlı silikatların eşit oranda polimerlere dağıtılması ile kompozit özelliklerinin önemli oranda geliştirilebileceği anlaşılmıştır. Bu gelişmeler gerilim-gerinim özelliği, daha yüksek elastik modül, termal dayanım, bariyer özellikleri ve yanmaya karşı direnç şeklinde sıralanabilir. Dolayısıyla, nano parçacıkların bariyer, güçlendirici, elektriksel iletkenlik vb. alanlarda kullanılabilirliğini daha da artırmak için polimer matris içinde nano parçacıkların yüksek oranda dağılımını sağlamak gereklidir [19].

2.2. Polimer-Kil Nanokompozit Yapılar

Genellikle, kil taneciklerinin polimere dağıtılma derecesi nanokompozitlerin yapısını belirler. Kil ve polimer arasındaki etkileşime dayalı olarak polimer matrisindeki kilin iki tip davranışı elde edilebilir: aralanmış yapı (interkale yapı) ve dağılmış yapı

(eksfoliye yapı). Aralanmış ve dağılmış yapı (Şekil 2.1)'de gösterilmiştir. Aralanmış yapı, polimer zincirinin silikat tabakaları arasına girmesi ile oluşur ancak araya giren polimer zincirleri kil tabakalarının birbirinden tamamen ayrılmasında etkin olamazlar. Dolayısıyla kil tabakaları kısmen aralanmış bir yapıda (interkalasyon) bulunurlar. Nihayetinde polimer ve inorganik tabakaların ayrı oluşumuyla sonuçlanır. Dağılmış yapı ise silikat tabakalarının tam olarak ayrışması ve polimerde rastgele dağılımı sonucunda ortaya çıkar. Genellikle, en iyi gelişim özelliği gösterdiklerinden dolayı dağılmış nanokompozitler tercih edilmektedir [20]. Toyota araştırma grubu tarafından tespit edilen naylon-6/kil nanokompozitindeki özelliklerin olağanüstü gelişmelerinin tespit edilmesinden bu yana dünya çapında birçok araştırmacı tarafından çok sayıda farklı kimyasal yapı ve morfolojik özellikteki polimerler üzerinde de incelenmiştir. Bunlardan bazıları polipropilen, polietilen, polistiren, poli, polycaprolactone, poliimidler, poliamidler, poli(etilen tereftalat), polikarbonat ve epoksittir [21]. Literatürde bu alanda çok sayıda araştırma rapor edilmiştir ancak tümüne mevcut çalışmada değinilmemiştir.



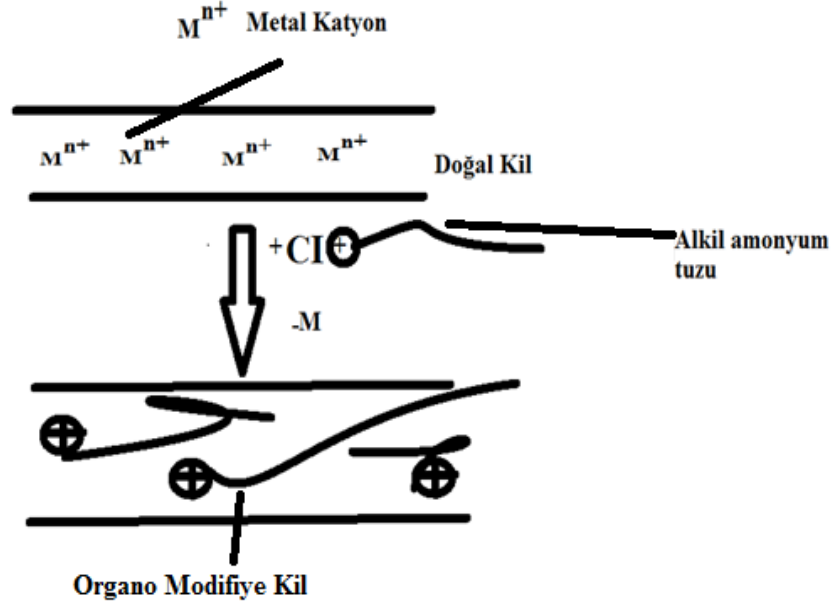
Şekil 2.1. Tabakalı polimerin silikat morfolojisinin iki gösterimi: aralanmış ve dağılmış yapı.

2.3. Katmanlı Silikatların Yapıları ve Özellikleri

Polimer silikat nanokompozitlerinin hazırlanma biçimleri anlamak için, katmanlı silikatların ve özelliklerinin incelenmesi önemlidir. Polimer-silikat nanokompozitlerinin fabrikasyonunda en çok kullanılan dolgu malzemeleri içinde silikatlar sınıfında yer alan montmorillonit türü kildir [22]. Montmorillonitkili çok yaygın bir şekilde kullanılsa da,

diğer katmanlı silikatlar olan hektorit, saporit, mika, talk, vermikülit türü killerde kullanılmaktadır [23]. Montmorillonitin kristal yapıları silisyum oksit tetrahedral yapıları arasında sıkıştırılmış alüminyum hidroksidoktahedral yapılarından oluşmaktadır [24]. Montmorillonit kilinin kimyasal yapısı $\text{Na}_{1/3}(\text{Al}_{5/3}\text{Mg}_{1/3})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ şeklindedir. Her bir kil levhacığının tabaka kalınlığı 1nm ve yatay boyutu da yaklaşık 200nm'dir [25]. Bu kil yaprakları birbirine yüksek ikincil kuvvetlerden ötürü yapışiktır. Wan der Waals kuvvetleriyle birbirine tutunmuştur. Kil tabakaları her ne kadar birbirine yapışık ise de boşluklar arasında yaklaşık 1nm'lik boşluklar (galeriler) mevcuttur ve dolayısıyla katmanlar birbirinden ayrıktır [26]. Bu galerilerde kil tabakalarına genellikle Na^+ ve K^+ gibi toprak alkali metal katyonları bağlı bulunur. Montmorillonit için diğer killerden farklı olarak Mg^{2+} iyonunun yerine Al^{3+} iyonu yer alır. Tabakalar arasındaki izomorfik değişimlerden kaynaklanan negatif yükleri dengelemek amacıyla bu katyonlar kil tabakalarına bağlıdır ve kil galeri içinde bulunurlar. Polimer - silikat nanokompozitlerini hazırlamadaki püf nokta silikat nanotabakalarını birbirinden ayırarak ayrı ayrı tabakalara dönüştürmek olduğu anlaşılmıştır [27]. Silikat tabakalarının anorganik yapılı olması ve polimer matrisin ise genellikle organik kökenli bir yapıda bulunması ve her ikisi arasındaki kimyasal uyumsuzluktan dolayı nanokompozit oluşturulamayabilir. Bu yüzden, başarılı bir kil takviyeli nanokompozit oluşturmada temel şart, seçilen polimer matriksiyle uyumlu olabilmesi amacıyla doğal silikat yüzeyindeki mevcut katyonların uzun zincirli alkil gruplu veya geniş hacimli organik karakterli katyonlar ile yer değiştirme tepkimesine uğratarak organomodifiye kil yapısına dönüştürmektir. Alkil amonyum tuzu ve silikat arasında katyon değişimi Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Genellikle, tabakalar arası katyonların kuaterner alkilamonyum veya alkilfosfonyum tuzlarıyla katyon değişimi ile sağlanabilir [28]. Böylece, yukarıda bahsedildiği gibi yapılan katyonik yüzey aktif maddeler ile yapılan iyon alış veriş reaksiyonları sayesinde normalde hidrofilik özellikli silikat yüzey hidrofobik karakterli organomodifiye kil oluşturur ve böylelikle polar olmayan (apolar) polimerlerle uyumlu hale gelir. Bu katyonik yüzey aktif maddeleri (surfaktan) inorganik bileşenlerin yüzey enerjilerini düşürerek tabakalar arası etkileşimi düzenler ve polimer ile gerçekleşen etkileşim özelliğini artırır [29]. Buna ek olarak, bu yüzey aktif maddeler polimer ile veya monomerin polimerizasyonunda başlatıcı rolü üstlenecek fonksiyonel

grupların oluşumuna olanak tanıyabilmekte ve polimer - inorganik bileşen arasındaki yüzeyler arası çekim gücünü artırmaktadır [30].



Şekil 2.2. Alkilamonyum tuzu ve silikat arasında kation değişimi

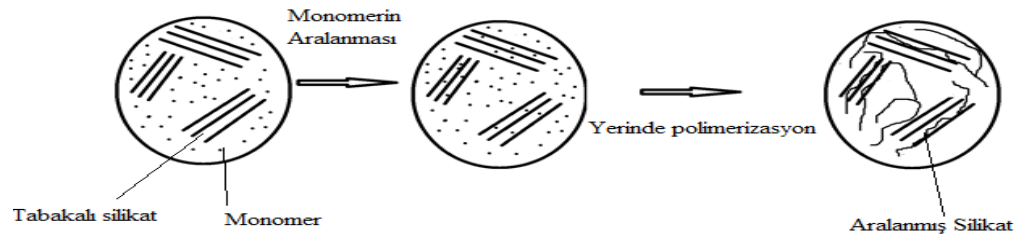
2.4. Nanokompozitlerin Tanımlanması için Kullanılan Teknikler

Nanokompozitler geliştirmek ve en iyi hale getirmek için, parçacıkların dağılım derecesinin bilinmesi ve onun diğer örneklerle karşılaştırılması gerekmektedir. Literatürde bu amaca yönelik bazı metotlar bulunmaktadır [31]. Tipik olarak nanokompozitlerin yapısının karakterizasyonunda genellikle geniş açılı X-ışın difraksiyon (WAXD) analizi ve geçirimsiz elektron mikroskopisi (TEM) teknikleri kullanılmaktadır [32]. Aralanmış ve dağılmış olan nanokompozit dağılan silikat tabakalarından gelen yansımaların yapısını, yerini, yapısını ve yoğunluğunu inceleyerek belirleyebilir. WAXD, aralanmış nanokompozitlerde ve orijinal tabakalı silikatlardaki silikat tabakalarının katmanlar arası mesafelerini belirlemede güvenilir bir metod olma özelliğini sunmaktadır, ama silikat tabakalarının konumsal dağılımı konusunda pek fazla bilgi vermemektedir. Ayrıca, bazı katmanlı silikatların en başta iyi tanımlanmış bazal yansımalarını göstermediğinden, yoğunluk azalımı ve tepe genişlemesini sistematik bir şekilde çalışmak güçtür. Bu yüzden, sadece WAXD desenlerine dayalı sonuçlar, nanokompozit oluşumunun ve yapılarının mekanizmalarıyla alakalıdır.

WAXD'daki sınırlamaları biraz ortadan kaldırmak için, TEM cihazı kullanılabilir. TEM içyapının, farklı safaların mekânsal dağılımının ve yapı dağılımının görsel olarak gözlemlenmesinin anlaşılmasına olanak tanımaktadır [33]. TEM ve WAXD birlikte nanokompozit yapıları değerlendirmede gerekli olan temel araçlardır [34]. TEM örneğin seçilen alanlarında güvenilir bilgi vermesi ve zaman tasarrufu sağlaması açısından önemli bir değer taşırken WAXD'daki düşük açılı tepeler tabaka mesafesinde değişimin ölçümünde önemlidir. Bazen, küçük açılı X-ışın dağılımı (SAXS) da nanokompozitlerin yapısını tanımlamak için kullanılabilir. SAXS, tabaka mesafelerinin arakatlı nanokompozitlerde 6-7 nm'yi aştığında veya tabakaların pul pul dökülmüş olan nanokompozitlerde oldukça sırasız olması durumunda yararlıdır. SAXS ve WAXD'ın eş zamanlı kullanımı üzerine son zamanlarda yapılan araştırmalar nayon tabanlı nanokompozitlerin tanımlanmasında etkili olduğunu göstermektedir [35].

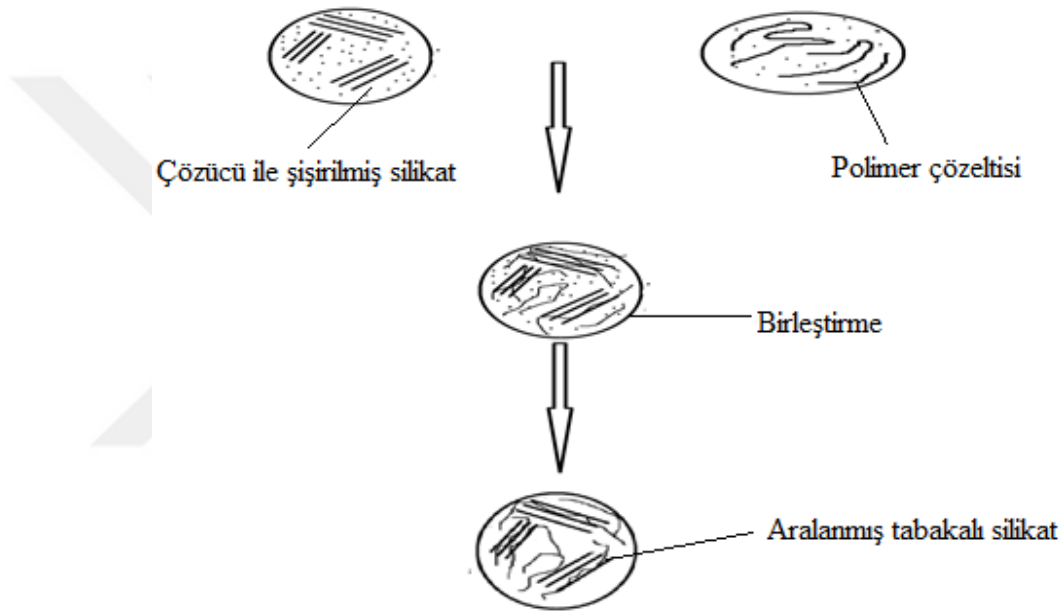
2.5. Polimer - Kil Nanokompozitlerinin Sentezinde Kullanılan Metodlar

Kil tabanlı nanokompozitlerin başarılı oluşumu için gerekli olan anahtar basamak, polimer tabakalı silikatın dağılmasını başarmaktır. Polimer-silikat nanokompozitlerinin hazırlanışı için yapılan bir takım metodlar literatürde yer almaktadır. Polimer-silikat nanokompozitlerinin sentezi için kullanılan en yaygın metodlar üç temel başlık altında toplanmıştır. Bunlar; uygun monomer ve başlatıcı sitemleri kullanılarak yerinde polimerizasyon ile aralanması, polimer çözeltisinde aralanması ve eriyik polimerde aralanması. Yerinde polimerleştirme metodu Şekil 2.3' de gösterilmiştir. Monomer direkt olarak tabakalaşmış silikatın şişirilmesi için bir çözme maddesi olarak kullanılmasıdır. Yerinde polimerizasyon silikat tabakalarının ve monomerlerin birleştirilmesinden sonra meydana gelir ve bu da polimer zincirlerinin aralanmış tabakalar arasında oluşmasını sağlar [36].



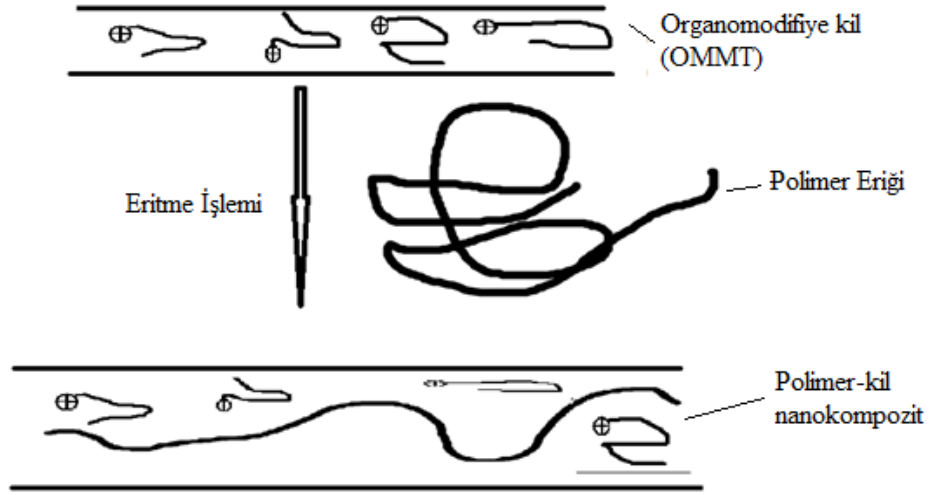
Şekil 2.3. Yerinde polimerizasyon metodu

İkinci metod çözeltide birleştirme metodudur. Çözeltide birleştirme metodu Şekil 2.4’de gösterildi. Bu metod hem silikat tabakalarını şişiren hem de polimeri çözüdüren uygun bir çözücüdür. Tabakalaşmış silikat polimer solüsyonunda dağıldığında, polimer zincirleri aralanır ve silikat tabakasındaki çözücülerin yerine geçer [37]. Bir Polimer silikat nanokompoziti polimerin çöktürülmesiyle veya çözücünün uzaklaştırılmasıyla elde edilir [38]. Bu yöntemdeki en büyük dezavantajlar gerekli monomer/çözücü veya polimer çözücü çiftlerinin gerekliliği ve çözücü bulmadaki yüksek maliyet ve çevresel etkileridir.



Şekil 2.4. Çözeltide birleştirme metodu

Son metod olan eriyik içinde aralanmada şekil 2.5’de gösterildi. Bir polimer ve katmanlı silikat karışımı ısı yardımıyla eritilir [39]. Isıtma süreci sırasında, polimer zincirleri eriyik polimerden silikata nüfuz ederek aralanmış veya dağılmış bir şekilde yayılır [40]. Bu metod son yıllarda polimer-silikat nanokompozitlerinin üretimi için çok yaygındır [41]. Çünkü basit, ekonomik ve çevre dostudur. Fakat eritip karıştırma dağılmış silikatların oranı yaklaşık olarak %4 ağırlık yüzdesinden yüksek olduğunda başarılı olunamamaktadır.



Şekil 2.5. Eriyikte Birleştirme metodu erimiş aralanma ile nanokompozit

2.6. Yerinde Aralanma İle Polimerizasyon Metodu

Bu metod uzun zamandır bilinmesine rağmen, toyota araştırma grubundaki naylon-6/montmorillonit nanokompozitinin başarılı hazırlanmasında sonra daha da dikkat çekmiş ve yaygın kullanılmaya başlanılmıştır [42]. Toyota araştırma grubunun bulguları çok az bir miktarda katmanlı silikat ile desteklenen naylon polimerinin termal ve mekanik özelliklerinin önemli derecede arttığını göstermiştir. Bu amaçla, 100 santigrat derecede α, ω -amino grup asitleri ($\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{NH}^{+2}$, burada $n=2,3,4,5,6,8,11,12,18$ olabilir) ile doğal Na-MMT kilinin organomodifiye edilmesiyle elde edilen organokilin ϵ -kaprolaktammonomerinin halka açılması polimerizasyon metodunda kullanılmış ve Naylon,6/MMT polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanması başarılmıştır. Bu asitlere-kaprolaktam'ın halka açılımı polimerizasyonunu katalizlediklerinden dolayı ϵ -kaprolaktam'ın aralanması için ω -amino grup asitlerinin amonyum katyonları seçilmiştir. ω -amino asit ile katyon değişimi gerçekleştirilen MMT'ın tabakalarının genişlenme (şişme) oranının α, ω -amino asit türevlerindeki karbon atomlarının sayısına önemli derecede bağlı olduğu belirlenmiştir. ω -amino asidindeki karbon sayıları arttığında ϵ -kaprolaktammonomerinin aralanmasının da yüksek düzeyde gerçekleştiğini göstermişlerdir [43].

Aynı zamanda, ϵ -karolaktamın aralanması polimerizasyonunun kullanılan doğal MMT'nin organik değiştirilmesi gerçekleşmeden de yapılabileceği yazarlar tarafından gösterilmiştir. Yine de, ϵ -karolaktam aralanma derecesinin kullanılan asitin yapısına hassas olduğu görülmektedir [44]. Bu metodu poli (ϵ -karolaktam) tabanlı

nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanmıştır. Doğal MMT, protonluaminolorik asidi kullanarak katyon değişimi gerçekleştirilmiş ve organomodifiye MMT kilini sıvı ϵ -kaprolaktam'da polimerizasyon öncesi birkaç gün boyunca dağıtmışlardır. Bu işlem sonrasında, ϵ -kaprolaktam içinde organomodifiye MMT'nin ağırlıkça yüzde %30 oranıyla karıştırılarak 170 santigrat derecede halka açılımı polimerizasyonu ile polimer-kil nanokompozitleri hazırlanmıştır [45]. Bu poli(ϵ -kaprolaktam) tabanlı nanokompozit sentezleme tekniğini aynı zamanda, poliüretan/MMT nanokompozitlerinin hazırlanmasında da kullanmışlardır. Bu nanokompozitlerin yapılan WAXD analizleri aralanmış yapının oluşumunu ortaya çıkarmıştır.

Akelah ve Moet bu tekniği kullanarak, polistiren tabanlı kil nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Vinilbenziltirimetil amonyum ile katyon değişimi gerçekleştirilen Na^+ -MMT ve Ca^{2+} -MMT organo killeri bu nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu amaçla, ilk olarak, organomodifiye killer azot atmosferinin altında asetonitril, asetonitril/toluen ve asetonitril/THF gibi çözücülerde 1 saat boyunca karıştırılarak dağıtılmışlardır. Daha sonra, gerekli miktarda N-N-azobis(izobütironitril) (AIBN) başlatıcısı hazırlanan karışıma eklenmiş ve son olarak stirenin monomeri de bu karışıma eklenip polimerizasyon 5 saatte 80 santigrat derecede gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimer-kil nanokompozitleri sırasıyla metanolde çöktürülmüş, süzölmüş ve kurutulmuştur. Bu işlem neticesinde aralanmış yapı (interkale) polisterin/MMT nanokompozitleri hazırlanmıştır. Aralanma derecesi tamamen kullanılan çözücünün doğasına bağlıdır. Polisterin (PS) iyi bir şekilde arakatkılandırılmasında kullanılan çözücünün kimyasal yapısından yada etkisinden ziyade polimerizasyon esnasında stiren ve organomodifiye edici grup olan vinilbenziltrimetilamonyum grup arasındaki kopolimerizasyon etkisinden kaynaklanmaktadır [46]. Na^+ -MMT doğal kilinin organomodifikasyonunda farklı kuaterneralkilamonyum katyonları kullanılarak hazırlanan organokiller, polisterin esaslı kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. MMT kil yüklemesinin %0,3 ağırlık yüzdesiyle olması durumunda bile, elde edilen nanomateryallerin tabakalar arasındaki mesafenin büyüdüğünü bulmuşlardır. Ayrıca, katkısız polisterine nazaran nanokompozitlerin daha yüksek termal denge göstermişlerdir. Stiren monomeri ve organik olarak modifiye edilmiş MMT arasındaki yapısal benzerliğin nanokompozitlerin en son yapısı ve özelliklerinde büyük bir rol oynadığını bulmuşlardır [47]. WAXD ve TEM gözlemleri polistiren matriksindeki

katmanlı silikatların dağılmış yapısını ortaya çıkarmış ve mekanik özellikler gibi bazı özellikler de önemli derecede iyileşmelerin olduğu ayrıca araştırılmıştır.

Yerinde aralanma polimerizasyonu metodu kullanılarak polietilen/katmanlı silikat nanokompozitleri gerekli polimerizasyon rekatif ve şartları sağlanarak uygun miktarda organokil katkılandırılması ile hazırlanmıştır [48]. WAXD ve TEM analizleri %3-4 ağırlık yüzdeli MMT ile dağılmış nanokompozitlerin oluşumunu göstermiştir. Modifiye edilmemiş doğal kil ile katkılandırılan polietilen kompozitlerinin mekanik özellikleri bekleni karşılamamıştır. Ancak modifiye edilmiş kil ile katkılandırılmış polietilen-kil nanokompzoitlerinin mekanik özelliklerinde önemli derecede iyileşmeler sağlamıştır. Yaklaşık %3.4 ağırlık yüzdeli MMT yüklemesiyle, Young modülü yaklaşık %85 civarında yükselmiştir. Bu teknik kullanılarak polietilentereftalat (PET) üzerinde de çalışılmıştır. PET/kil nanokompozitlerinin tanımlanmasına ve hazırlanmasına yönelik literatürde birçok çalışma vardır [49].

2.7. Polimer Çözeltide Aralanma

Bu yöntemde polimer uygun bir çözücü içerisinde çözünür. Daha sonra bu polimer çözeltisine organik modifiye edilmiş kil takviye edilir ve kilin çözücü içinde şişmesi sağlanır. Ortamda çözünmüş halde bulunan polimer zincirleri şişen kilin katmanları arasına girer ve sonrasında, çözücünün buharlaştırılması veya polimerin çöktürülmesi ile nanokompozit elde edilir. Killer, uygun çözücüler içinde kolayca şişebilmektedir. Çözücünün buharlaşması esnasında arakatman boşluğundan çözücü moleküllerinin çıkışıyla elde edilen boşluk, polimer zincirlerinin katmanlar arasına dağılmasını ve araya girmesini sağlar. Polimer ve kil tabakaları arasındaki etkileşime bağlı olarak aralanmış (interkale) veya tamamen dağılmış (eksfoliye) yapıları nanokompozitler, bu yöntemle başarıyla hazırlanabilmektedir. Hazırlanan polimer çözeltisinin konsantrasyonu, ortamın viskozitesi, dispersiyon koşulları, kil çözücü etkileşimleri gibi deneysel parametreler polimer matris içinde kilin dispersiyonunu etkilemektedir. İyi disperse olmuş bir kil, hazırlanan nanokompozitin özellikleri üzerinde etkilidir. Bu yöntemdeki çözücü kullanma ihtiyacı, yüksek maliyet gerektirmesi nedeniyle endüstride kullanımını kısıtlamaktadır.

Aranda ve Ruiz-Hitzky [50], bu metodu kullanarak polietilen oksit(PEO)/MMT nanokompozitlerinin hazırlanmasını ilk defa yazmışlardır. Su, metanol ve asetonitril

gibi farklı polar çözücüleri kullanarak molekül ağırlığı 10000 g/mol olan PEO'in doğal Na-MMT kilini aralaması için bir takım deneyler yürütmüşlerdir. Çözücülerin kimyasal yapısı ve ortamın polarlığı gibi faktörlerbu metodda silikat tabakaları arasına polimer zincirlerinin eklenmesini etkileyen kritik unsurlardır [51]. Suyun yüksek polarlığı, doğal Na-MMT'in şişmesine neden olur. Metanol yüksek molekülağırlıklı PEO için uygun bir çözücü gibi görünmemesine rağmen su-metanol karışımları kullanılarak polimerin iyi çözünmesi ve dolayısıyla kil katmanlarının aralanmasında etkin rol oynadığı görülmüştür. Wuve-Lerner[52],PEO'in doğal Na-MMT ve Na-hektorit'in asetorintril çözücü varlığında arakatkılandırılmasını bu metodda anlatmışlardır. Bir veya iki polimer zincirinin silikat tabakaları arasında difüzyonu gözlemlenmiştir ve kil katmanları arası boşluk MMT ve hektorit kil türleri için sırasıyla 0.98nm'den 1.36 nm ve 1.71 nm'ye kadar yükselmiştir. Bir başka çalışmada, Choi ve diğerleri[53],PEO/MMT nanokompozitlerini kloroform çözücü ortamında çözücü döküm metoduna göre hazırlamışlardır. WAXD analizleri ve TEM gözlemlerinin de doğrulanmasıyla ortaya çıkan nanokompozitlerin arakatkılanmış yapının gözlemlendiği bildirilmiştir. Diğer bir çalışmada da [54], aynı metot ve çözücü kullanılarak PEO/kil nanokompozitlerinin hazırlanması rapor edilmiştir.

Jeon ve diğerleri [55], bu tekniği organik modifiye edilmiş MMT katkılı polietilen esaslı polimer ve nitril esaslı kopolimer nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanmışlardır. Nanokompozitler için kaydedilen TEM analizlerinden elde edilen sonuçlara göre takviye edilen silikat tabakalarının bazı nanokompozitlerde kımen aralandığı ve bazılarında ise tamamen aralanmış yapı olan eksfoliye yapıda olduğu belirlenmiştir. Bu gözlem daha yüksek d-aralığına doğru kayan geniş kırınım seviyesini gösteren WAXD analizleri tarafından da doğrulanmıştır. Aynı yazarlar, organomodfiye edilmiş silikat kullanarak benzonitril ve ksilen karışımında yüksek yoğunluklu polietilen esaslı nanokompozitlerin hazırlanmasını da rapor etmişlerdir [55]. Sindiyotaktik polistiren içine farklı katkı oranlarında setilpiridinyumklorür surfaktan maddesi ile organomodifiye edilen kil kullanılarak çözeltide aralanma tekniği yardımıyla polistiren/organokil nanokompozitleri hazırlanmıştır [56]. WAXD analizleri ve TEM gözlemleri bu nanokompozitlerin neredeyse tamamen aralnmiş eksfoliye yapıda olduğunu göstermiştir.

Sur ve diğerleri [57], çözücüde aralanma metodunu polisülfon-organokilnanokompozitlerinin hazırlanmasına uygulamıştır. Bu amaçla istenilen miktarda organokilin polisülfon polimer matrisine DMAC çözücüsü ortamında 24 saat süresince ve 80 santigrat derecede dağıtılarak polisülfon/organokil nanokompozitleri hazırlanmıştır. WAXD ve TEM analizleri organokilnanokompozitlerde tamamen dağılmış yapıda olduğunu göstermiştir. Polilaktid veya poli (ϵ -kaprolakton) esaslı polimer kil nanokompozitleri de bu teknik ile elde edilmiş ancak kullanılan kilin taktoit yapıda olmasından dolayı ne arakatkılanma ne de tamamen aralanmış yapı elde edilmiştir.

Bir başka raporda [58], poliimid/MMT nanokompozitleri, poli(amik asit) polimerinin organomodifiye dodesil-MMT ve dedesil-MMT killeriyle N-metil-2-pirolidon çözücü varlığında etkileştirilmesiyle elde edilmiştir. FTIR, TEM ve WAXD düşük MMT içeriğinde (<2 ağırlık yüzdeli) tamamen dağılmış yapı ve yüksek MMT içeriğinde ise kısmen aralanmış yapıları nanokompozitlerin oluştuğunu göstermiştir.

Zhong ve Wang [59], silikat nanokillerin tamamen aralandığı yapıları ksilen ve tolüen gibi organik çözücülerde çalışmışlardır. %1'den %10 ağırlık ölçüsüne kadar kil yüklemesi yapılan çözeltiler birkaç saat boyunca yüksek frekanslı ultrasonografi ortamına maruz bırakılmıştır. Kil parçacıkları tamamen ayrıldığında çözelti şeffaf bir görünüm kazanmış ve oldukça viskoz yani akışmaz kıvamlı hale dönüşmüştür. Elde edilen X-ışını kırınım analizlerinde kil için karakteristik kırınım piklerinin gözlenmemesi silikat tabakalarının birbirinden tamamen ayrıldığı yapıyı doğrulamıştır. Böylece çözücü ortamı ve organik modifiye edilen kil arasındaki uyuşmanın önemi anlaşılmıştır. Ancak, kil katkılı çözücülerin vizkozite davranışları ve kil tabakalarının dağılım özelliklerinin belirlenmesine yönelik kapsamlı araştırma yapılmışsa da elde edilen sonuçların termoplastikkompozitlerin nasıl etkileyeceği araştırılmamıştır.

Bir başka araştırmada Avella ve diğerleri [60], çözeltide aralanma tekniğini kullanarak hazırlanan tamamen aralanmış yapıları izostatikpolipropilen/organokilnanokompozitlerinin özelliklerini ve kristalizasyon davranışını rapor etmişlerdir. XRD sonuçlarından, %1 ağırlık yüzdeli organokil tarafından katkılanılan nanokompozitin tamamaen aralanmış yapıya sahip olduğu görülmüş ancak %3 ağırlık yüzdeli bir örneğin ise tamamen aralanmış ve kısmen aralanmış yapılarının her ikisine de sahip olduğu yapıyı göstermiştir. %3 ağırlık

yüzdesinden daha yüksek kil katkıları nanokompozitlerin yığın halinde yani herhangi bir aralanmanın olmadığı gözlemlenmiştir. Aynı çalışmada, Youngmodülü artan kil içeriğiyle paralel artış göstermiş ve %3 ağırlık yüzdeleri nanokompozit için maksimum seviyeye ulaşmıştır. Kilin tabakalar halinde veya yığın halinde bulunmasından dolayı %3 kil seviyesinden sonra germe modülü düşüş göstermiştir. Yazarlar, nanokompozitlerdeki kil dağılımına bağlı olarak kristallenme ile ilgili özellikleri araştırmışlar ve elektron mikroskop resimlerindeki görüntülere göre bazı yorumlarda bulunmuşlardır. Birçok ilginç gözlemler yapılsa da, bu araştırmada sadece %1'lik ağırlık yüzdeleri kil içeriğine kadar tamamen aralanmış ya da dağılmış kararlı yapılara ulaşabileceği bildirilmiştir.

2.8. Polimer Eriyikte Aralanma

Bu metod ilk olarak 1993 yılında Vaia ve arkadaşları tarafından denenmiş ve birçok avantaja sahip bu metod polimer-kil nanokompozitlerinin kolay ve ekonomik yoldan hazırlanmasına yönelik ilgiyi uyandırmıştır. Bu yöntem sayesinde ticari olarak yaygın kullanılabilen termoplastik nanokompozitleri başta olmak üzere çok sayıda farklı fonksiyonel gruba ve kimyasal yapıya sahip polimer nanokompozitlerinin hazırlanmasında uygun ve en çok tercih edilen metotlardan biri olmuştur. Polimer eriyikte harmanlama metodunda, polimer ilk olarak ısı yardımıyla eriyik hale dönüştürülür ve bu halde iken farklı yüzdeliklerde kil, eriyik sıcaklıkta polimer matrisi içinde karıştırılır. Farklı geleneksel yöntemler kullanılarak kil katmanlarının polimer matrisi içinde dağılması sağlanır. Kil tabakaları polimer zincirleri arasında tamamen dağılmış (eksfoliyeli) veya aralanmış tabakalı (interkale) yapıya dönüşür. Ancak bu yöntemde, takviye edilen killer organik olarak modifiye edildiğinde böylece polar fonksiyonel gruplar kil yapısından uzaklaştırıldığında, polimer zincirleri ile kil uyum sağlamakta ve bu durum eksfoliyeli yapıyı tamamen dağılmış nanokompozitlerin hazırlanması olanaklı hale gelir. Bu yöntemde herhangi bir çözücüye ihtiyaç duyulmamaktadır. Dolayısıyla, bu özellik mevcut yöntemi avantajlı ve popüler konuma taşımaktadır.

Vaia ve Giannelis [61], nanokompozit oluşumuyla alakalı termodinamik konuyu çalışmak amacıyla yeni bir model önermişler ve bu modele dayalı hesaplamaların

deneysel sonuçlarla paralellik gösterdiğini söylemişlerdir. Yazarlar, bu kuramsal modelde entropik ve enerjisel faktörlerin eriyik polimerde killerin aralanmasını önemli derecede etkilediğini ve polimer matris içinde kil dağılımının yapısını belirlediğini iddia etmişlerdir. Yazarlara göre, Lewis-asit/baz etkileşimi, hidrojen bağlanması, van der Waals kuvvetleri gibi etkileşimlerin varlığına bağlı olarak polar gruplu kil katmanlarının aralanabilmesi için bu etkileşimlerin en aza indirgenmesi ve dolayısıyla organik modifikasyonun önemli olduğu bildirilmiştir. Öte yandan kil ile morfolojik uyumlu polar karakterli polimerlerin de arakatlılanmaya yol açabileceği vurgulanmıştır. Bu amaçla polimer-kil uyumunun hazırlanacak nanokompozitlerinin morfolojisini belirlenmesinde etkin olduğu bildirilmiştir. Vaia ve arkadaşları polistiren/organik modifiye kil nanokompozitlerini bu yöntemle hazırlamışlardır. WAXD desenlerinden elde edilen nanokompozit yapısının aralanmış yapıda olduğunu göstermiştir. Aynı çalışmada, katyon değişimi gerçekleştirilmemiş doğal Na-MMT'yi kullanarak aynı deneysel koşullarda nanokompozit hazırlanmaya çalışılmış, fakat WAXD desenleri polistiren silikat galerileri içine arakatlılanmasını ortaya çıkarmamıştır ve bu durum polimer-kil etkileşiminin önemini vurgulamıştır.

Liu ve diğeleri [62], ilk olarak eritilmiş arakatlılama tekniğini çift helezonlu ekstrüderleri kullanarak ticari olarak naylon-6/oktadesilamonyumun-MMT nanokompozitleri hazırlanmasında uygulamışlardır. WAXD desenleri ve TEM gözlemleri kil oranının %5 ağırlık yüzdesinden daha az olan nanokompozitlerin aralanmış yapıyı gösterdiği bildirilmiştir. Kil takviyeli nanokompozitlerin mekanik ve termal özelliklerinde önemli derecede artışlar gösterdiği rapor edilmiştir.

Fornes ve diğeleri [63], bu metodu kullanarak organokil yapısının naylon-6/kil nanokompozitleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Bu amaçla, farklı türevli organik amin tuzları, doğal sodyum montmorilonit(Na-MMT) kili ile katyon değişim tepkimelerine maruz bırakılmış ve farklı organik gruplarla modifiye edilmiş killer hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir organokil, çift helezonlu ekstrüderler kullanılarak, yüksek molekül ağırlıklı naylon,6 eriyik içine takviye edilmiştir. Tüm nanokompozitler için alınan WAXD sonuçlarından, kullanılan surfaktan grupların moleküler yapısına ve kullanılan organokil miktarına bağlı olarak kil galerilerinin sistematik bir şekilde genişlediğini gözlemlemişlerdir.

2.9. Nanokompozitlerin Karakterizasyon Teknikleri

Polimer/kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında interkalasyon/exfoliasyon derecesini bilmek ve bunun nanokompozitin ilgili özelliği üzerindeki etkisini bilmek önemlidir. Başka bir deyişle, hazırlanan nanokompozitin mikro yapısının incelenmesi ihtiyacı bulunmaktadır. Yaygın iki teknik olan X-ray difraksiyon (XRD) analizi ve geçirgenli elektron mikroskopu (TEM), saf kilin ve organokilin analizi yanında nanokompozitlerin mikro yapısının özelliklerini belirlemek üzere de yaygın kullanılmaktadır. Düzenli tabakalı yapılarından dolayı killer ve organokiller, XRD analizlerinde karakteristik pikler gösterirler. Bu pikler, kil yapısındaki d-boşluğunu veya levhalar arasındaki ayrımı göstermektedir. XRD spektrumlarındaki kırınım açılarını kullanarak kil tabakaları arasındaki mesafe, Bragg yasasından faydalanılarak hesaplanabilir. Bragg yasasında $\sin\phi = n\lambda/2d$: “ λ ” dalga boyunu, “d” katmanlar arasındaki mesafeyi ve “ θ ” ise kırınım açısını göstermektedir. Organik modifikasyonla veya polimer interkalasyonu sonucu kilin d-mesafesindeki ve galerisindeki herhangi bir değişim karakteristik XRD pikinin pozisyonunu, genişliğini ve kırınım açısını değiştirebilmektedir. Bragg kanununa göre d-mesafesinin artışı, XRD pikinin genişlemesine ve daha düşük kırınım açılara neden olur. Nanokompozit yapısındaki organokil için belirlenen pikin şiddetindeki değişimi veya kırınım açısını inceleyerek polimer nanokompozitin interkalasyon/eksfoliasyon oranı kolaylıkla tespit edilebilir. Eksfoliye davranış gösteren nanokompozitlerde XRD kırınım piki gözlenmemektedir.

Öte yandan, kilin veya nanokompozitin nanoyapısını ve d-mesafesini görsel olarak doğrudan inceleme yolu geçirgenli elektron mikroskopi tekniğini (TEM) kullanmaktır. TEM mikrografikleri ile polimer matrisi içindeki kil tabakalarının eksfoliye dağılımlarını, yapı içini veya yapıdaki kusurların görünmesini mümkün kılmaktadır. TEM mikrografiklerindeki siyah çizgiler, polimer matrisi içinde veya kil tabakalarının ara katmanlarında bulunan C, H, N ve Na gibi hafif atomlara göre daha ağır olan Al, Si, ve Mg gibi elementlerin varlığından dolayı kil katmalarını gösterir. TEM mikrografiklerinde bulunan koyu çizgisel kısımlar arasındaki mesafe dağılım durumunu ve d-aralığını net olarak gösterir. Bununla birlikte TEM tekniği kullanılarak kil katmanlarındaki deformasyonlar, dispersiyonlar, eksfoliye ve interkale yapıları nanokompozitlerin karakterizasyonları kesin olarak yapılabilir. XRD ve TEM tekniklerinin yanında, taramalı elektron mikroskopi (SEM) tekniği de kil

dispersiyonunu ev nanokompozitlerin interkale/exfoliye davranışlarının araştırılmasında kullanılabilir. Yaygın kullanılan diğer bir teknik de termal analiz tekniğidir. Özellikle kil tabakaları ve polimer zincirleri arasındaki yüzeysel etkileşimlerinden kaynaklanan yapısal değişimlerin değerlendirilmesinde kullanılabilir.

2.10.Nanokompozitlerin Karakteristik Özellikleri

Polimerik malzemeler içine kil minerallerine takviye edilmesinin temel amacı polimer özelliklerini iyileştirmek ve arzu edilen uygulamalar için talep edilen özelliklere sahip polimer/kil nano kompozitleri üretmektir. Ara yüzeysel etkileşimler ve istenilen nano yapı özelliklerinin karşılanması yanı sıra yüksek en-boy oranı, kolay temin edilebilirliği ve düşük maliyeti nedeniyle killer, düşük miktarlarda dahi takviye elmanı olarak kullanıldığında katkısız polimerlerin özelliklerini önemli derecede iyileştirme sağlamaktadır. Bileşenlerin yapısı ve özelliklerinin yanında nanokompozitlerin hazırlanma koşulları ve yöntemleri gibi faktörler de polimer/kil nanokompozitlerinin son özelliklerini etkilemektedir [64]. Bu özelliklerden bazılarına aşağıda kısaca değinilmiştir.

2.10.1. Mekanik özellikler

Polimere dolgu maddelerini ilavedeki ilk ve önemli hedef mekanik özellikleri geliştirmektir ve bu yüzden dolgu malzemeleri genellikle güçlendirici veya iyileştirici ajan olarak tanımlanır [65]. Dayanıklılık mekanizması, yüksek modüllerinden dolayı dolgu malzemelerinin gerilmeye karşı yüksek direnç göstermelerinden kaynaklanmaktadır. Sert dolgu malzemesi yumuşak polimer matrisi içine eklendiğinde, şayet dolgu malzemesi ve matris arasındaki arayüzeysel etkileşimler yeterli düzeydeyse, baskı altındaki polimer matrise yüklenen yükün büyük bir kısmını dolgu maddesi taşıyabilmektedir [66].

Bununla birlikte dolgu malzemesi ve polimer matris arasındaki ara yüzey genişledikçe ve ayrıca daha güçlü arayüzeysel etkileşimler meydana geldikçe, mekanik özelliklerdeki iyileşme daha da artacaktır. Ayrıca, nanokompozit bileşimi içindeki dolgu miktarı arttıkça modül de artar. Kil katmanlarının sert yapısı ve yüksek en-boy oranından dolayı, iyi bir dağılım göstermesi durumunda dolgu malzemesi olarak

kullanılan killerin polimer matrisinin modül ve sertliğini arttırdığı kanıtlanmıştır. Cam fiberler gibi düzenli dolgu malzemelerine nispeten nano-kil dolgu maddelerinin çok yüksek en-boy oranlarından dolayı, çok düşük miktarda nanokil takviyesinde bile nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde önemli artışlar görülmektedir [67]. Diğer bir yaklaşımda, sert kil tabakalarına güçlü fiziksel adsorpsiyon kuvvetleri sayesinde yapışan polimer zincirleri sert malzemenin bir kısmı olur ve yüksek modül sergiler. İyi dağılıma sahip nano kompozit yapılarındaki çok geniş ara yüzeysel alan göz önünde tutulduğunda, modülde önemli iyileşmeler beklenebilir. Fakat polimer-kil ara yüzeysel temastaki her iyileşme nano kompozitte daha iyi gerilim aktarımına sebep olamayabilir. Bu durumda, uygun bir polar uyumlaştırıcı kullanarak polimer zincirlerinin yüzey modifikasyonu ile modifiye edilmiş kil ve polimer arasındaki ara yüzeysel çekim kuvvetlerinin artışı, nano kompozitin mekanik özelliklerinin daha ileri seviyelere çıkmasına neden olur [68]. Ayrıca yüksek oranda interkalasyon/eksfoliasyon davranışı elde edildiğinden, organik olarak modifiye edilmiş kil dolgu malzemesi olarak kullanıldığında nanokompozitin hem modülü hem de gerilim özelliğini artırır. Kil koridorları içinde polimer moleküllerinin girmesine yardım eden ve bunun sonucunda daha fazla interkale ve ekfoliye dağılıma sebep olan her parametre modül açısından pozitif etki gösterir.

Polimer kompozitlerin kopma gerilimi üzerinde kil dolgu malzemelerinin etkisi, kil katmanları ve polimer arasındaki ara yüzeysel etkileşimlere bağlıdır. Güçlü ara yüzeysel etkileşim kopma geriliminin yükselmesine neden olurken, zayıf ara yüzeysel kuvvetler nanokompozitin kopma geriliminin bir miktar azalmasına neden olabilir. Naylon ve kauçuk temelli polimerler gibi daha polar karakterli polimerler, polar kil katmanları ile daha güçlü ara yüzeysel etkileşimlere sahip olur ve bu polimerlerden üretilen nanokompozitler, katkısız polimerlere kıyaslandığında daha ileri düzeyde kopma gerilimi gösterirler [69]. Polimer/kil nanokompozitlerinin gerilim (elastikiyet) özellikleri de benzer şekilde polimer kil sistemlerinin ara yüzeysel etkileşimlerine bağlı olduğu ve literatürde polimer/kil nano kompozitlerinin gerilim özelliklerinin artmasına ve azalmasına yönelik raporlar bildirilmiştir [70]. Kil malzemelerinin ilavesi ile çarpmaya dayanıklılığın azaldığına dair raporlar da vardır [71]. Polimer/kil nano kompozitlerin dinamik mekanik analiz araştırmaları, depolama modülü ve camsı geçiş sıcaklığının genellikle kil nanodolgu ilavesiyle arttığını göstermiştir [72].

2.10.2. Termal özellikler

Termogravimetrik analiz (TGA), polimerlerin ve polimer nanokompozitlerin termal kararlılığını değerlendirmek için kullanılmaktadır. Genel olarak polimer/kil nanokompozitlerinin termal kararlılıklarının saf polimerlerden daha iyi oldukları belirtilmiştir [73]. Kil katmanlarının polimer matris içinde dağılması, polimerlerin termal kararlılığının artmasına neden olmaktadır. Isı altındaki polimerin bozunmasıyla oluşan uçucu birleşenlere karşı, kil katmanlarının bariyer ve üstün bir izolasyon etkisi göstermesi ile termal kararlılıktaki artış açıklanabilir [74]. Ayrıca, polimer/kil nanokompozitinin bozunması sırasında tabakalı karbon kömür oluşmasına kilin yardımcı olduğu bildirilmiştir [75]. Kil mineralleri inorganik malzemelerdir ve organik karakterli polimerlerin bozunduğu sıcaklık aralıklarında bile çoğu zaman kararlıdır. Bu nedenle, termogravimetrik analiz (TGA) deneylerinde, ısıtma programı sonlandırıldıktan sonra nanokompozitin polimer fazı tamamen bozunup ortamı terk ettiğinden kil fazı geriye kalıntı olarak kalır [76].

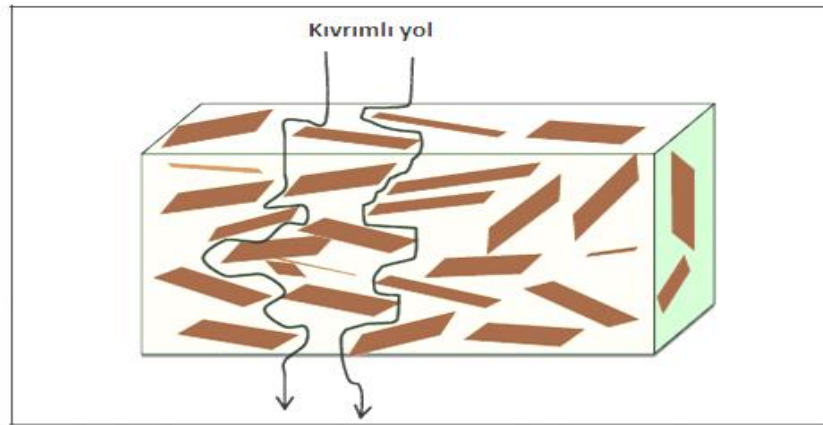
2.10.3. Alev geciktirici özellik

Özellikle evsel montajlarda polimerlerin geniş kullanıma sahip olmasından dolayı, polimerleri daha güvenli hale getirmek için polimerlerin tutuşma veya yanma ihtimallerini azaltmak gereklidir. Alev geciktirici gibi geleneksel kimyasal katkıları, tutuşmayı geciktirmek ve yanmayı kontrol etmek için kullanılır. Bir dizi halojen temelli, fosforlu ve diğer çeşit bileşenler, polimerlerin özellik ve niteliklerini etkilemeden polimerlere geç tutuşma özelliği katar. Fakat halojenli bileşenlerin çevreyi kirletme tehlikesi vardır ve bu yüzden piyasayı halojensiz alev geciktiriciler kullanmaya zorlamıştır [77]. Bazı inorganik maddeler yüksek miktarda ekleme gerektirir. Bu durum ise ürünün fiyatı, işlem kolaylığı ve özellikleri üzerinde istenmeyen etkilere neden olur [78]. Polimer/kil nano kompozitleri konusunda yapılan araştırmalarda kil minerallerinin fiziksel ve mekaniksel özelliklerinde gelişmeler sağlamanın yanı sıra alev geciktirici etki de sağladığı görülmüştür [79]. Kil minerallerinin yangının başlangıcı sürecinde alevin yayılmasını önlemede faydalı olduğunu, ancak ilerlemiş bir yangını söndürmede veya geciktirmede etkili olamadığı detaylı yapılan çalışmalardan [80]. Bu nedenle, kil mineralleri geleneksel alev geciktiricilerin düşük fraksiyonları ile birlikte kullanılır [81].

Kil mineralleri ve geleneksel alev geciktiriciler polimerlerin tutuşabilirliğini azaltmada gözle görülür sinerjik bir etkiye sahiptir. Halojenli alev geciktiriciler [82]. ve fosforlu alev geciktiriciler [83]. ile kombine organik modifiye kil nanokompozitler üzerinde çalışmalar bulunmaktadır. Halojenli ve fosforlu bileşiklerin alev geciktirici özelliği üzerindeki sinerjik etki, polimer/kil nanokompozit sistemlerindeki gerekli hacim fraksiyonlarının azalmasına neden olur. Farklı araştırmalar dizisinde, kil koridorlarına fosforlu alev geciktiricileri sıkıştırmak için girişimler olmuştur. Bu tür fosforlu bileşiklerle işlenmiş killer çeşitli polimerlerle nano kompozit yapmak için kullanılmaktadır. Bu yöntemle, özellikle eriyik birleştirme yöntemi gibi nanokompozit hazırlama sürecinde fosforlu alev geciktiricilerin buharlaşması kil katmanları tarafından önlenir ve nihai ürünün daha etkili alev geciktirici olarak kalması sağlanır [84].

2.10.4. Bariyer özellikleri

Polimer matrisi özellikleri içinde killerin en önemli yararlarından biri de polimerlerin bariyer özelliklerini arttırmasıdır. Kil levhaları eklenerek bariyer oluşumu Şekil 2.6'da gösterilmiştir [85]. Bariyer özelliğindeki artış derecesi, polimer film içinde moleküllerin difüzyonu için kil katmanları tarafından oluşan kıvrımın derecesine bağlıdır. Bu etken, matris içinde dağıtılmış kil oranı tarafından etkilenir. Eksfoliasyon ve dispersiyon derecesinin yanı sıra kil yan tabakalarının uzunluğunun artışı ile polimer matrisinin bariyer özelliğinin daha yüksek düzeylere artmasına neden olur. Gazların ve buharların difüzyonuna karşı polimer/kil nanokompozitlerinin bariyer özelliklerinin araştırıldığı bir çok çalışma mevcuttur [86].



Şekil 2.6. Kil levhacıkları eklenerek bariyer oluşum mekanizması

2.10.5. Antikoroziif 6zellik

Polimerler, korozyonu 6nlemek için metal 6zerine antikoroziif kaplama olarak yaygın bir Şekilde kullanılır. 6ncelikle polimerik kaplamalar metal y6zeyine aŐındırıcı t6rlerin etkilerine karşı fiziksel bariyer olarak iŐlev g6r6r. Fakat çoğu polimer kaplamalar 6zellikle aŐındırıcı t6rlerle uzun s6re temas halinde bulunduğunda iŐlevini yeterince devam ettirememektedir. Polimer kaplamaların bariyer etkisini arttırmak için çeşitli teknikler uygulanmaktadır. Etkili y6ntemlerden biri, polimer kaplama matrisine uygun dolgu malzemeleri eklenerek hazırlanan nanokompozit temelli polimer kaplamaların kullanılmasıdır. Katmanlı silikatlar gibi levha 6zellikli dolgu malzemelerin katkılandırılması, aŐındırıcı etkilerin metal y6zeye dif6zyon s6recini arttırarak polimer kaplamaların antikoroziif bariyer etkisini arttırmaktır. Y6ksek en-boy oranı ve levhalı yapısından dolayı kil malzemesi, eksfoliasyon t6r6 nanokompozitlerde dif6zyon yollarını uzatarak polimer kaplama filmlerinin geçirgenliğini azaltır. İŐlenmemiŐ ve işlenmiş organik killerle polistren, poli (stiren-co-akrilonitril), polianilin, polipirrol, polis6lfon, poliakrilit, poliimid ve epoksi gibi çeşitli polimerik malzemelerden 6retilen nanokompozitler metallerde korozyon 6nleyici kaplamalar olarak incelenmiştir [87].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

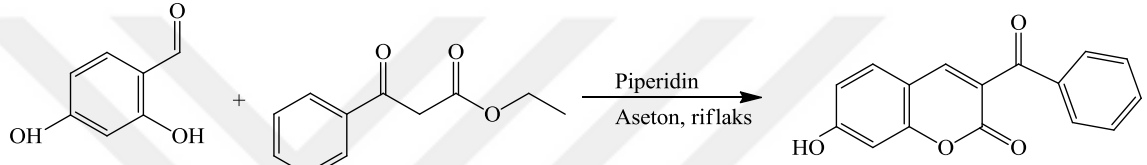
- ✓ Dihidroksibenzaldehit(Sigma-Aldrich)
- ✓ Etil benzoil asetat (Sigma-Aldrich)
- ✓ Piperidin (Sigma-Aldrich)
- ✓ Metakriloil klorür (Sigma-Aldrich)
- ✓ Trietil amin (Sigma-Aldrich)
- ✓ Azobisisobütironitril (AIBN) (Merck, 75%)
- ✓ Organomodifiye kil, Nanomer® I.28E (25-30 wt.% trimethyl stearyl ammonium) (Aldrich)
- ✓ Magnezyum sülfat, sodyum hidroksit (Sigma-Aldrich)
- ✓ Tetrahidrofuran, kloroform, N,N-dimetil formamit (Sigma-Aldrich)
- ✓ Etanol, metanol
- ✓ Argon gazı

3.2. Kullanılan Cihazlar

- ✓ FT-IR Cihazı/ Perkin Elmer Spectrum 100
- ✓ NMR Cihazı/Bruker 300 MHZ NMR spectrometer
- ✓ SEIKO SII TG/DTA 7300 Simultane TG/DTA Sistemi
- ✓ Perkin Elmer DSC 8000
- ✓ XRD/Rigaku RadB-DMAX II X-Ray Diffractometer
- ✓ Hassas Terazî/Precisa –B220A
- ✓ Evapratör/BUCHI-Rotavapor R-210
- ✓ Vakumlu Etüv/ Nüve EV018
- ✓ Termostatlı yağ banyosu/Wisebath
- ✓ Isıtıcılı manyetik karıştırıcı/VELP-ARE
- ✓ Cam malzemeler; polimerizasyon tüpleri, termometre, huni, beher, baget, damlalık, pipet, süzgeç kâğıdı, numune şişeleri

3.3. 3-Benzoil-7-Hidroksi Kumarin Sentezi

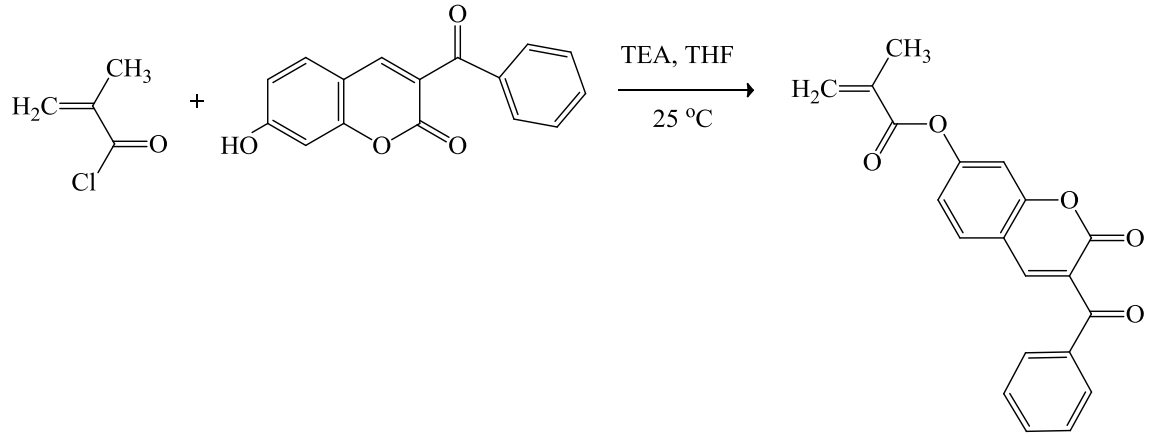
2,4-dihidroksibenzoaldehit(2.762 g), etil benzoil asetat (3,844 g), üç damla piperidin ve 50 mL aseton üç boyunlu bir reaksiyon balonunun içinde çözüldü. Karışım bir magnetik karıştırıcı üzerinde 2 saat süreyle riflaks edildi. Bu işlemden sonra, organik ham ürün aşırı metanol içinde sırasıyla çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Elde edilen pamuğumsu ve gülkurusu renkli 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiği etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. 3-Benzoil 7- Hidroksi kumarinin Sentez şeması Şekil 3.1'de gösterildi.



Şekil 3.1. 3-Benzoil-7-Hidroksi Kumarin Sentezi

3.4. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomer sentezi

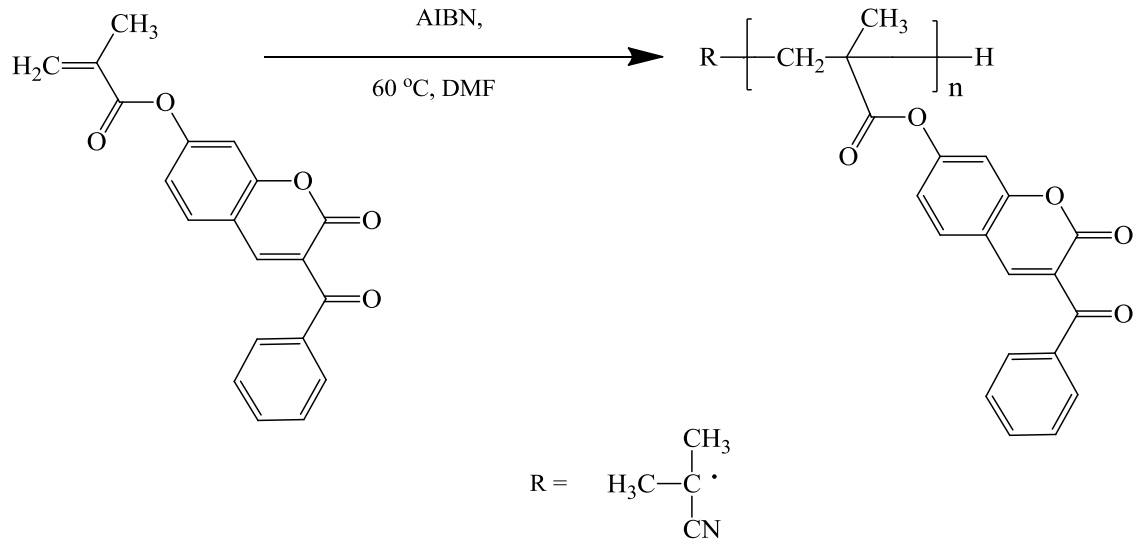
3-Benzoil-7-hidroksi kumarin (1.76 g, 8.70 mmol), TEA (1.20 g, 8.70 mmol) ve bir miktar THF (75 mL) bir reaksiyon balonunun içinde karıştırıldı. Oda sıcaklığında, bu karışım üzerine metakriloil klorür (0.91 g, 8.70 mmol) damla damla ilave edilerek karışım magnetik karıştırıcı üzerinde 12 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım süzüldü ve THF vakum altında uzaklaştırıldı. Organik faz kloroform içine alındı ve seyreltik %3'lük NaOH çözeltisi ile birkaç kez ekstrakte edildi. Kloroform fazı bir gece boyunca susuz MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Karışım süzüldü ve çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Monomer sentezinin reaksiyon mekanizması Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.2. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomer sentezi

3.5. Poli(3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat) (BKMA) Homopolimerinin sentezi

3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomerinin polimerizasyonu için serbest radikal polimerizasyon tekniği kullanıldı. Bu amaçla, bir polimerizasyon tüpüne sırasıyla 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomeri (0.500 g), AIBN başlatıcısı (0.030 g, kütlece monomerin %6'sı oranında) ve DMF çözücüsü (2.5mL) eklendi. Rekatifler çözüldükten sonra çözelti 10 dakika süreyle Argon gazından geçirildi. Tüpün ağzı kapatılıp önceden 60 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırıldı ve 48 saat süreyle polimerizasyon gerçekleştirildi. Polimer çözeltisi etanol içinde çöktürülerek poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat), poli(BKMA), homopolimeri elde edildi. Polimer süzülükten 40 °C'de etüvde kurutuldu. Poli(3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat) homopolimerinin polimerizasyon şeması Şekil 3.3'de gösterildi.



Şekil 3.3. Poli(3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat) Homopolimerinin Sentezi

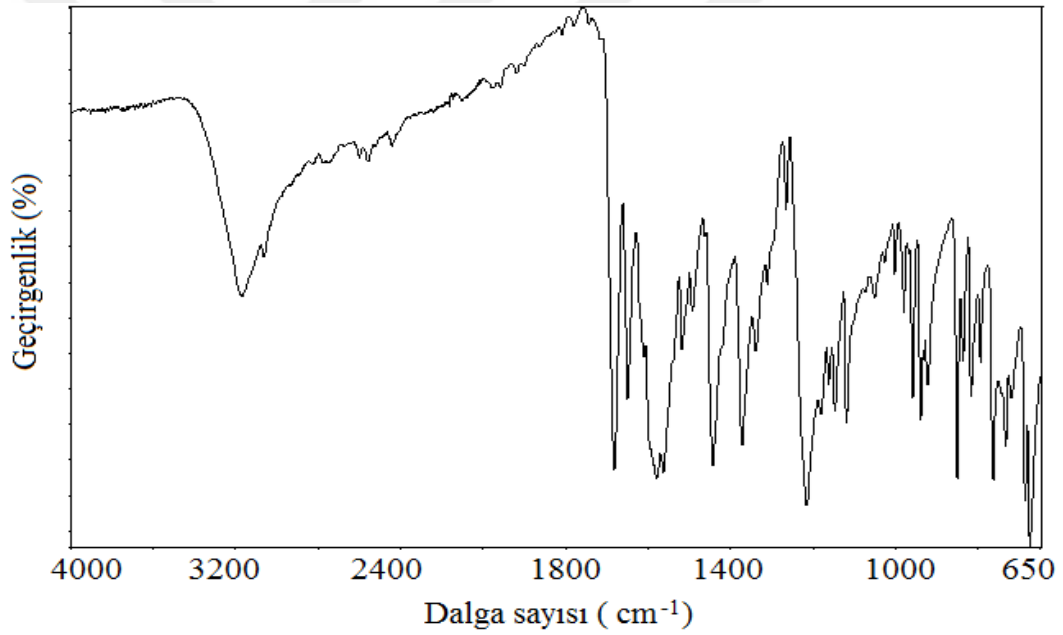
3.6. Poli(BKMA)/OMMT Nanokompozitlerin Sentezi

Poli(3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat)/organo kil (poli(BKMA)/OMMT) nanokompozitlerinin sentezi amacıyla çözeltide birleştirme tekniği kullanıldı. Bu amaçla monomere göre kütlece farklı yüzdeliklerde (%1, %3 ve %5) organo modifiye kil (OMMT) tartılarak ayrı ayrı 50 mL'lik tek ağızlı balonların içine alındı ve üzerlerine 3'er mL DMF çözücüsü eklenerek magnetik karıştırıcı üzerinde 48 saat boyunca karıştırılarak kil tabakalarının çözücü molekülleri ile şişmesi sağlandı. Bu işlemle eş zamanlı olarak, ayrı balonlarda 0,5'er gram poli(BKMA) polimeri 5 mL DMF içinde çözüldü ve magnetik karıştırıcılarda ayrı ayrı 48 saat boyunca karıştırıldı. Süre sonunda polimer çözeltileri ilgili kil karışımlarının üzerine eklendi ve polimer-kil karışımları 7 gün boyunca oda sıcaklığında magnetik karıştırıcılar yardımıyla karıştırıldı. Polimer-kil karışımları aşırı etanolde çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Elde edilen poli(BKMA)/OMMT nanokompozitleri 21 mikronluk elekten elenerek toz haline getirildi.

4. BULGULAR

4.1. 3-Benzoil-7-Hidroksi Kumarin'in Karakterizasyonu

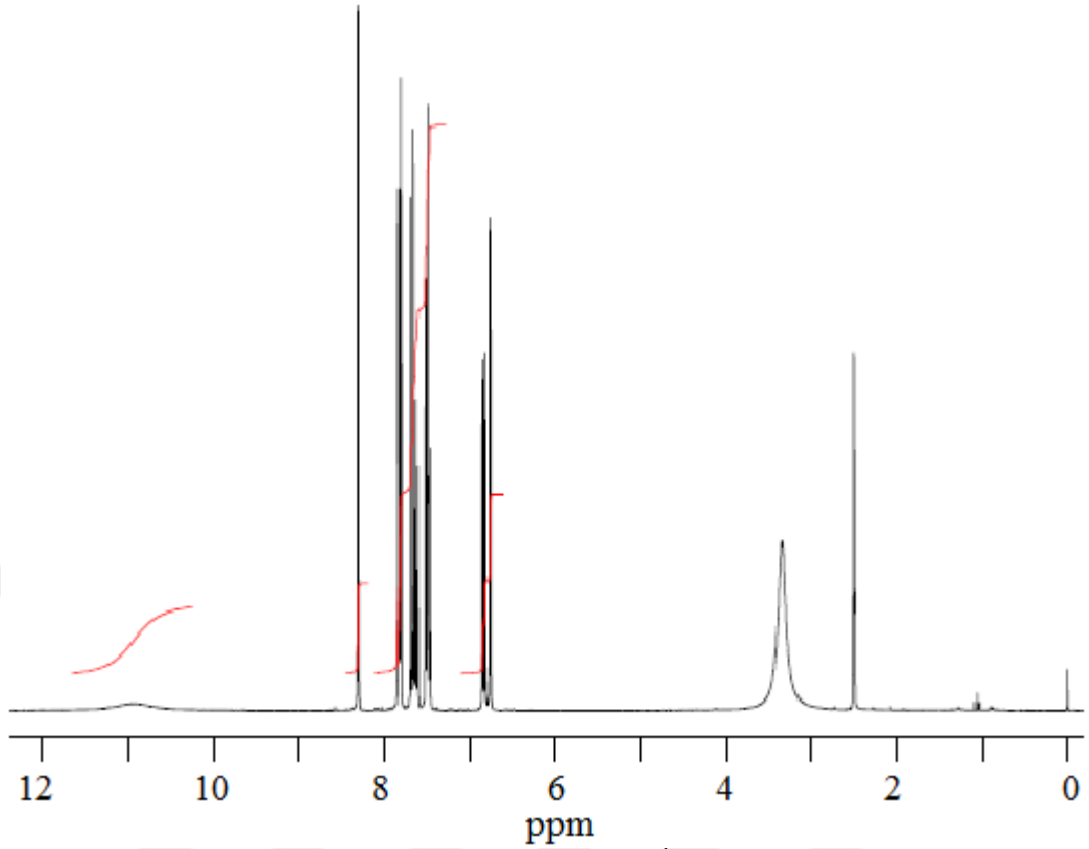
Sentezlenen 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin karakterizasyonunda FTIR, ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR teknikleri kullanıldı. Bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 4.1'de gösterildi. ^1H -NMR spektrumu ise Şekil 4.2'de verildi. 3-Benzoil-7-hidroksi kumarin'in FTIR spektrumu değerlendirmesi Çizelge 4.1'de verildi. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin'in ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi Çizelge 4.2'de verildi. 3-benzoil-7-hidroksi kumarinin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 4.3'de değerlendirilmesi ise çizelge 4.3'de verildi.



Şekil 4.1. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin FTIR spektrumu

Çizelge 4.1. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin'in FTIR spektrumu değerlendirmesi

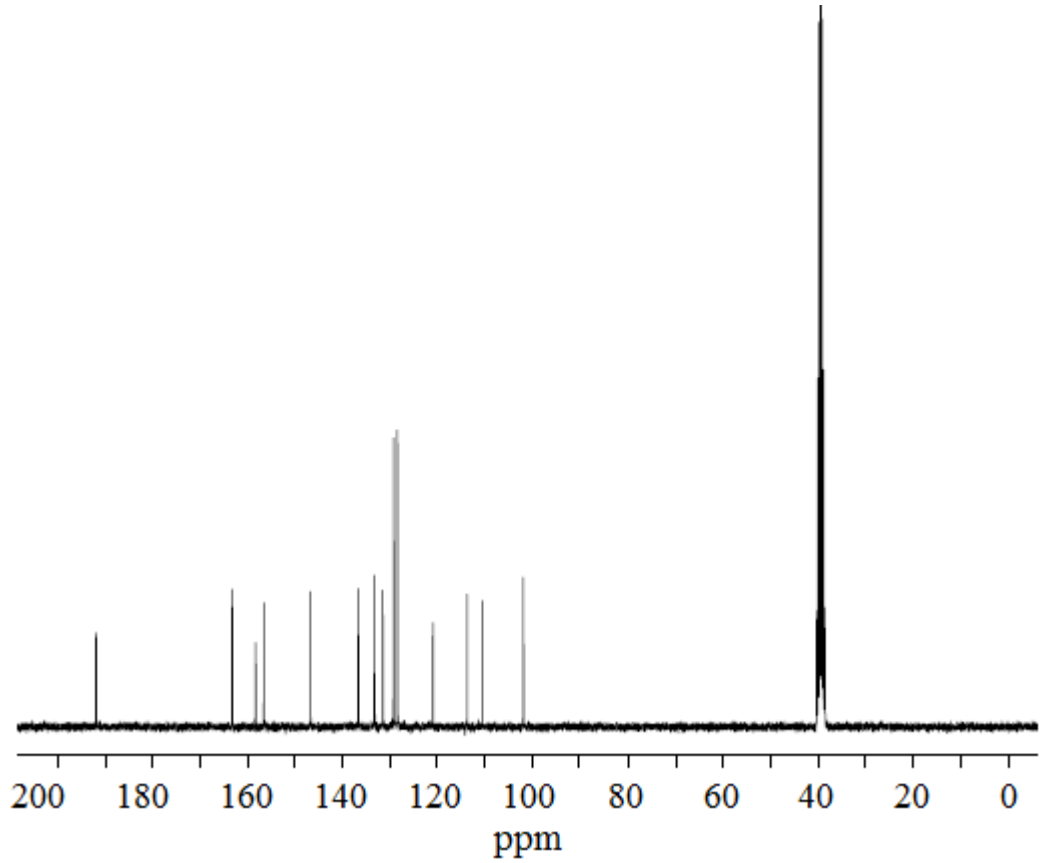
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3171	-OH gerilme titreşimi
3062-2930	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2900-2825	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1682	Kumarin halkasındaki lakton C=O gerilme titreşimi
1650	Kumarin halkasındaki lakton C=C gerilme titreşimi



Şekil 4.2. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Çizelge 4.2. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin'in ¹H-NMR spektrumu değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
10.98 (1H)	Kumarin halkasındaki -OH protonu
8.35 (1H)	Kumarin lakton halkasındaki =CH- protonu
7.88 – 6.79 (8H)	Benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonları
3.35 ve 2.50	DMSO çözücü protonları



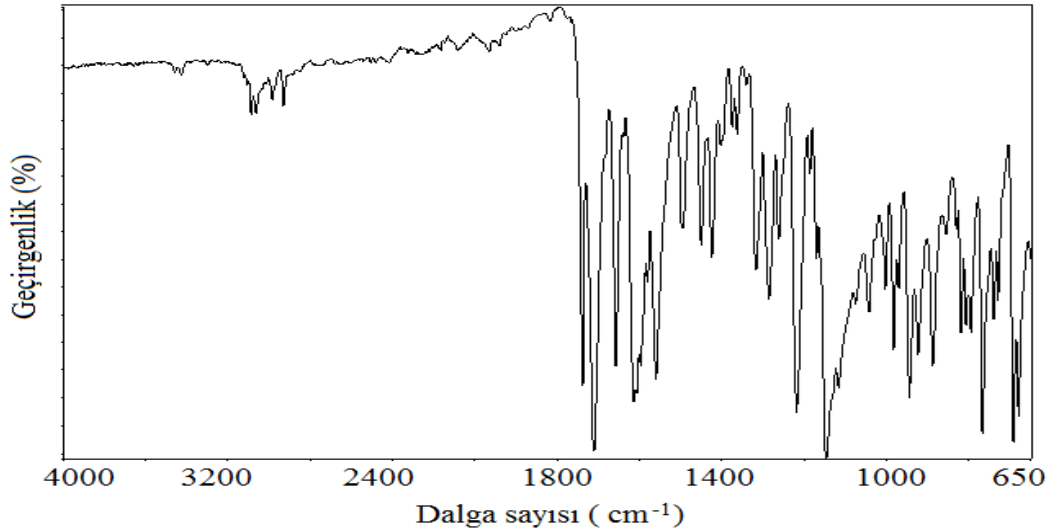
Şekil 4.3. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 4.3. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin'in ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
191.95 (1C)	Benzoil grubu keton karbonil karbonu
163.28 (1C)	Kumarin halkasındaki lakton karbonil karbonu
158.37 (1C)	Hidroksi grubuna komşu ipso karbonu
156.60 (1C)	Kumarin halkasındaki lakton oksijene komşu ipso karbonu
146.80 (1C)	Benzoil karbonuna komşu kumarin halkasındaki ipso karbonu
136.73 – 102.04 (11C)	Aromatik ve alifatik C=C karbonları
39.46	DMSO çözücü piki

4.2. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın (BKMA) Karakterizasyonu

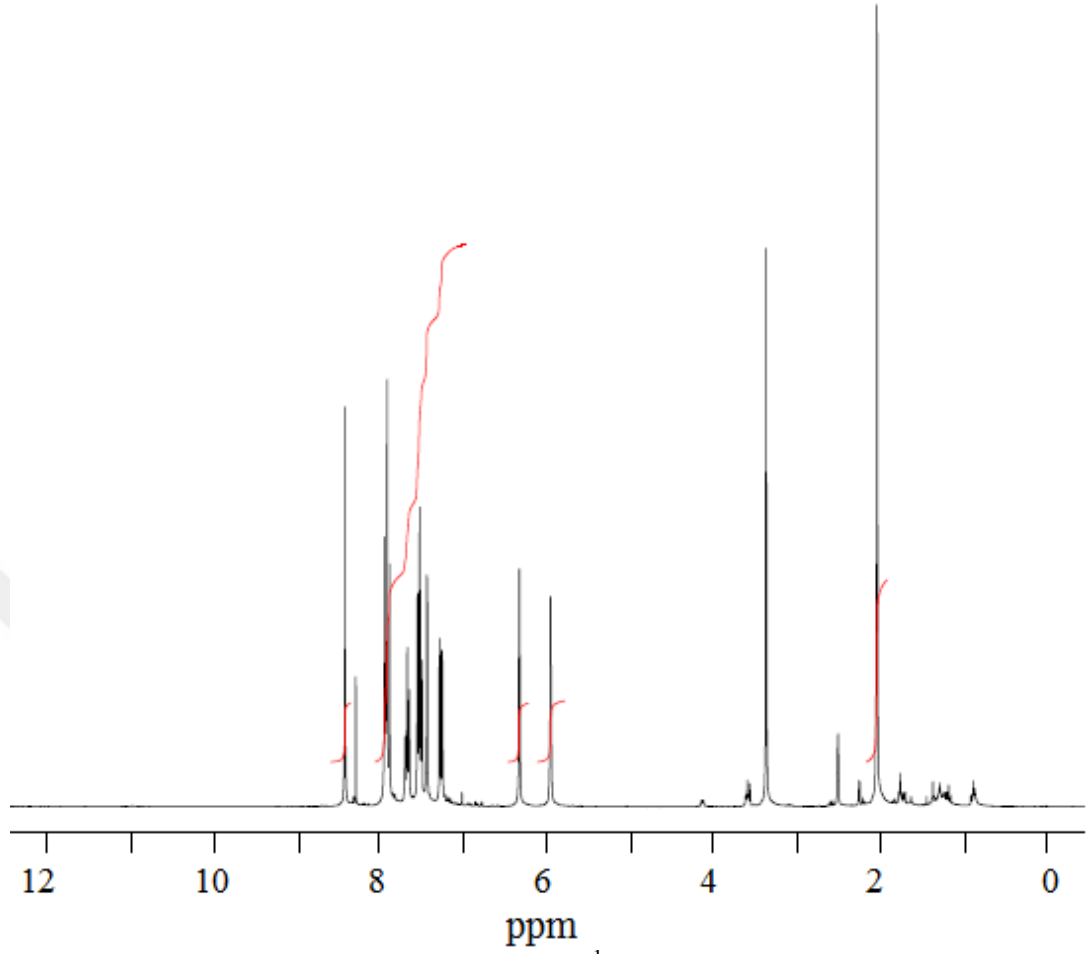
3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat (BKMA) monomeri belirtilen koşullarda sentezlendi. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın FTIR spektrumu Şekil 4.4'de gösterildi. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.5'de gösterildi.3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu Şekil 4.6'da gösterildi. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın FTIR Spektrum değerlendirmeleri Çizelge 4.4'de verildi. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın $^1\text{H-NMR}$ Spektrum değerlendirmeleri Çizelge 4.5'de verildi. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum değerlendirmeleri Çizelge 4.6' da verildi.



Şekil 4.4. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın FTIR spektrumu

Çizelge 4.4. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın FTIR spektrumu değerlendirmesi

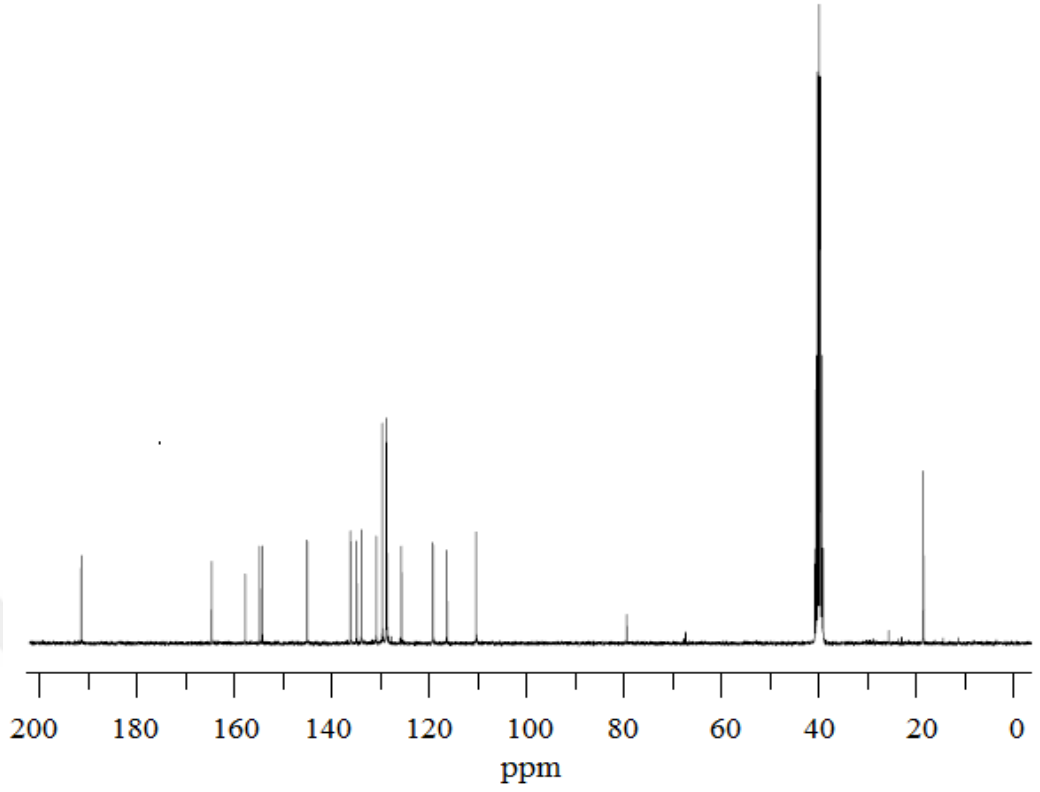
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3122-3034	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2982-2846	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1737	Metakrilat C=O gerilme titreşimi
1710	Kumarin halkası benzoil C=O gerilme titreşimi
1682	Kumarin halkası lakton C=O gerilme titreşimi
1656	Kumarin halkası lakton C=C gerilme titreşimi
1638	Vinilik C=C gerilme titreşimi



Şekil 4.5. 3-Benzoyl kumarin-7-il-metakrilat'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Çizelge 4.5. 3-Benzoyl kumarin-7-il-metakrilat'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
8.45 (1H)	Kumarin lakton halkasındaki =CH- protonu
7.97 – 7.28 (8H)	Benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonları
6.35 – 5.97 (2H)	Vinilik =CH ₂ protonları
2.03 (3H)	Vinil grubuna komşu CH ₃ protonları
3.35 ve 2.50	DMSO çözücü protonları



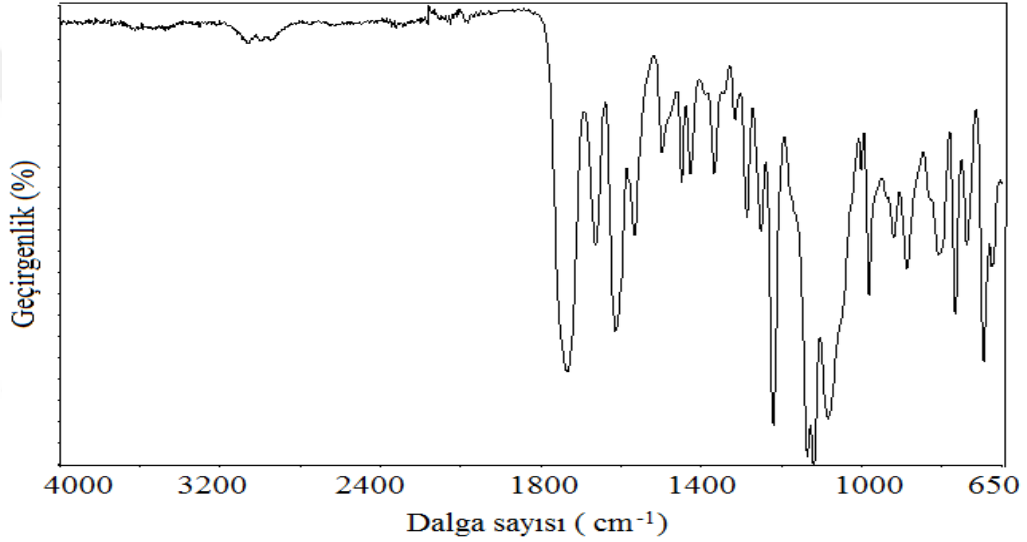
Şekil 4.6. 3-Benzoyl kumarin-7-il-metakrilat'ın ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 4.6. 3-Benzoyl kumarin-7-il-metakrilat'ın ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
191.60 (1C)	Benzoil grubu keton karbonil karbonu
164.71 (1C)	Metakrilat grubundaki ester karbonil karbonu
157.81 (1C)	Kumarin halkasındaki lakton karbonil karbonu
154.83 (1C)	Kumarin halkasındaki lakton oksijene komşu ipso karbonu
154.28 (1C)	Metakrilat grubundaki ester oksijenine komşu kumarin halkası ipso karbonu
145.08 (1C)	Benzoil karbonuna komşu kumarin halkasındaki ipso karbonu
136.06 – 110.19 (12C)	Aromatik ve alifatik C=C karbonları
17.95 (1C)	Vinil grubuna komşu $-\text{CH}_3$ karbonu
39.46	DMSO çözücü piki

4.3. Poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın Karakterizasyonu

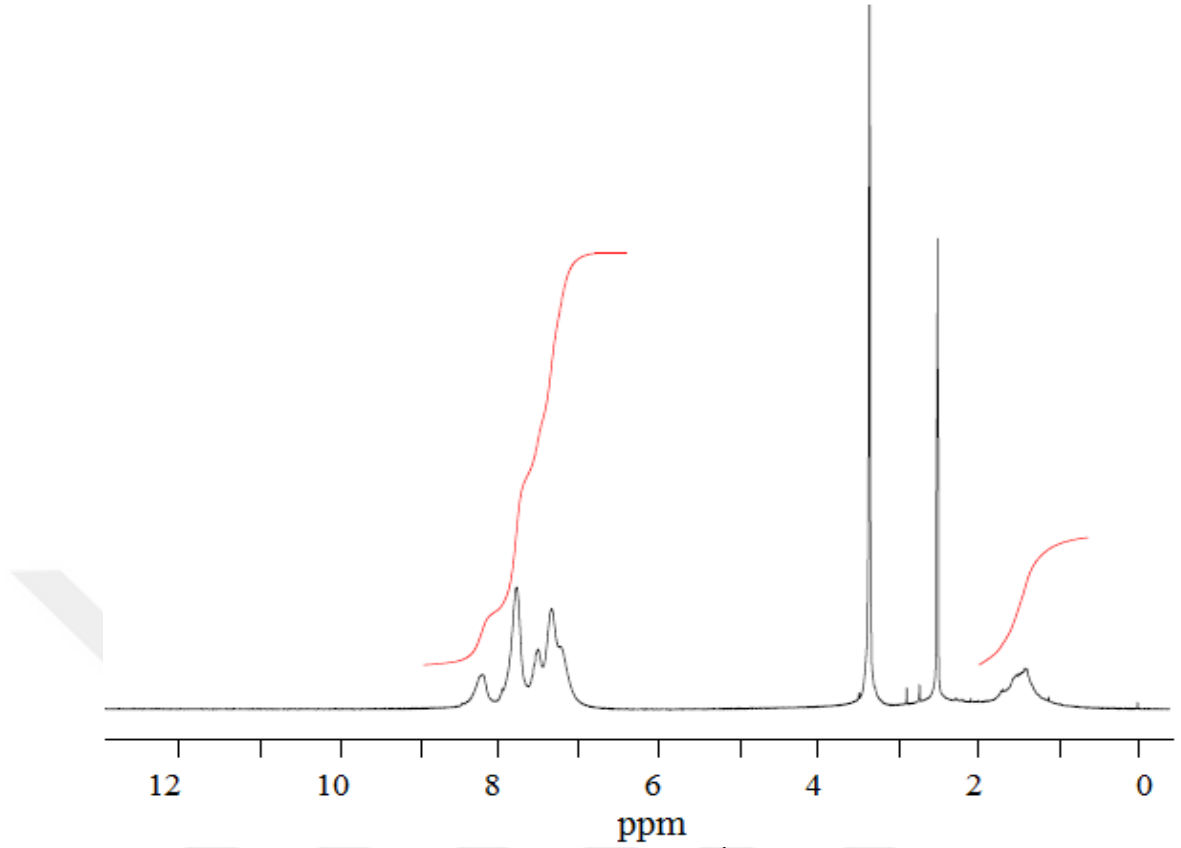
AIBN başlatıcısı ve DMF çözücüsü varlığında 48 saatlik polimerizasyon süresi sonunda elde edilen poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın karakterizasyonunda FTIR, ¹H-NMR teknikleri kullanıldı. Poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın FTIR Şekil 4.7'de gösterildi. Poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.8'de gösterildi. Poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın FTIRspektrum değerlendirmeleriÇizelge 4.7'de verildi. Polimerin ¹H-NMR spektrum değerlendirmesi ise Çizelge 4.8' de verildi.



Şekil 4.7. Poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın FTIR spektrumu

Çizelge 4.7.Poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın FTIR spektrumu değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3164-3038	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2995-2888	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1737	Metakrilat C=O gerilme titreşimi
1731	Kumarin halkası benzoil C=O gerilme titreşimi (omuz)
1696	Kumarin halkası lakton C=O gerilme titreşimi (omuz)
1662	Kumarin halkası lakton C=C gerilme titreşimi
1613	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1116	C-O-C gerilme titreşimi



Şekil 4.8. Poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

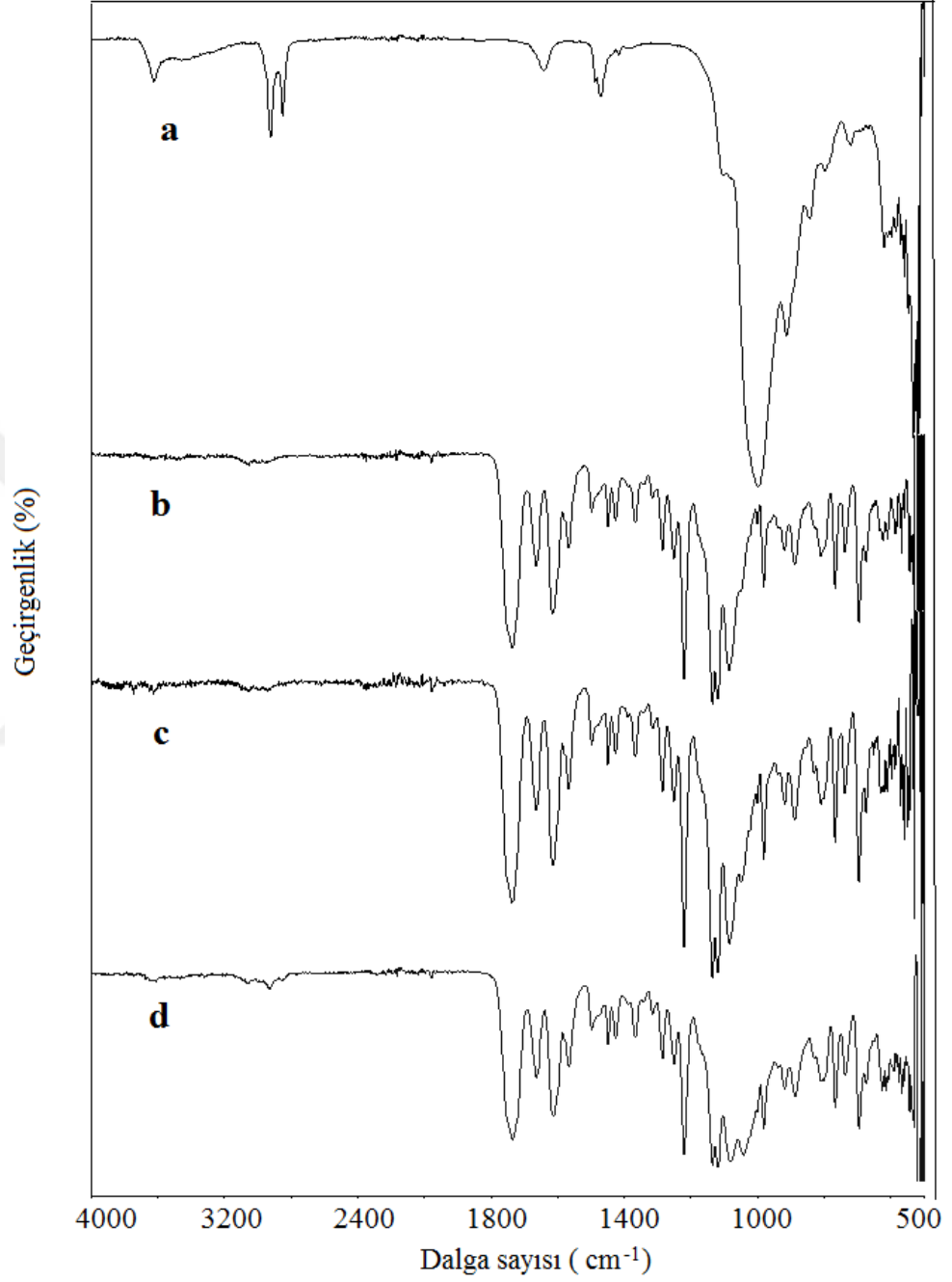
Çizelge 4.8. Poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
8.19 (1H)	Kumarin lakton halkasındaki =CH- protonu
7.78 – 7.22 (8H)	Benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonları
1.69 (2H)	Polimer anazincirindeki metilen protonları
1.45 (3H)	Polimer anazincirindeki metil protonları
3.35 ve 2.50	DMSO çözücü protonları

4.4. Poli(BKMA)/OMMT Organokil Nanokompozitlerin FTIR Karakterizasyonu

Çözeltide birleştirme tekniği ile poli(BKMA) kumarin homopolimer içinde OMMT organomodifiye kilin farklı yüzdelerde (%1, %3 ve %5) dispersiyonu sonucu hazırlanan poli(BKMA)/OMMT nanokompozitlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.9'da

gösterildi. Nanokompozitlerin FTIR spektrum değerlendirmeleri ise Çizelge 4.9'da verildi.



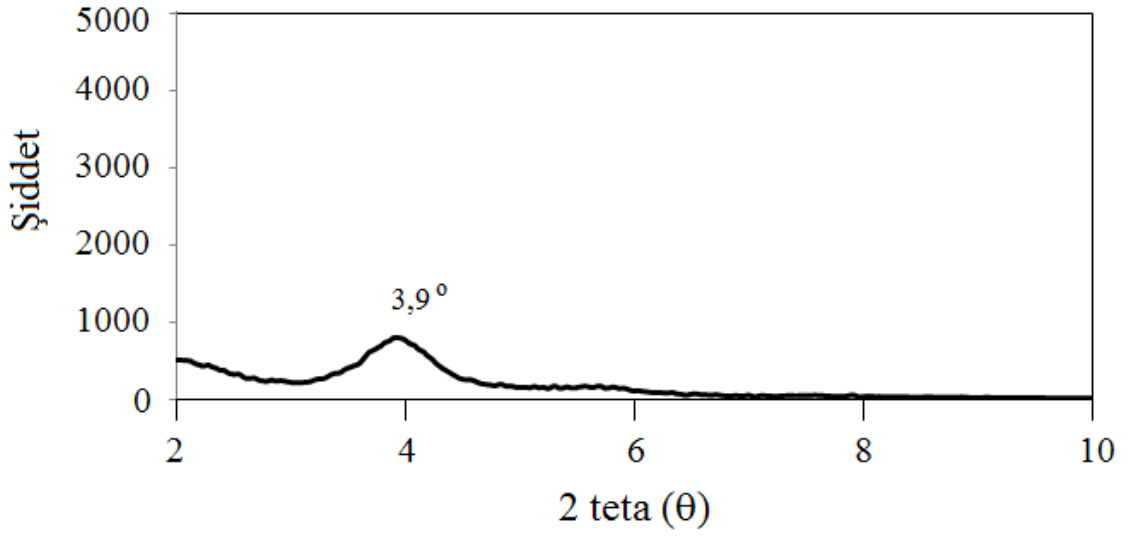
Şekil 4.9. Nanokompozitlerin FTIR spektrumlarına) OMMT organomodifiyekil, b) Poli(BKMA)/OMMT:% 1, c) Poli(BKMA)/OMMT:% 3,d)Poli(BKMA)/OMMT:% 5

Çizelge 4.9. Nanokompozitlerin FTIR spektrum değerlendirmesi

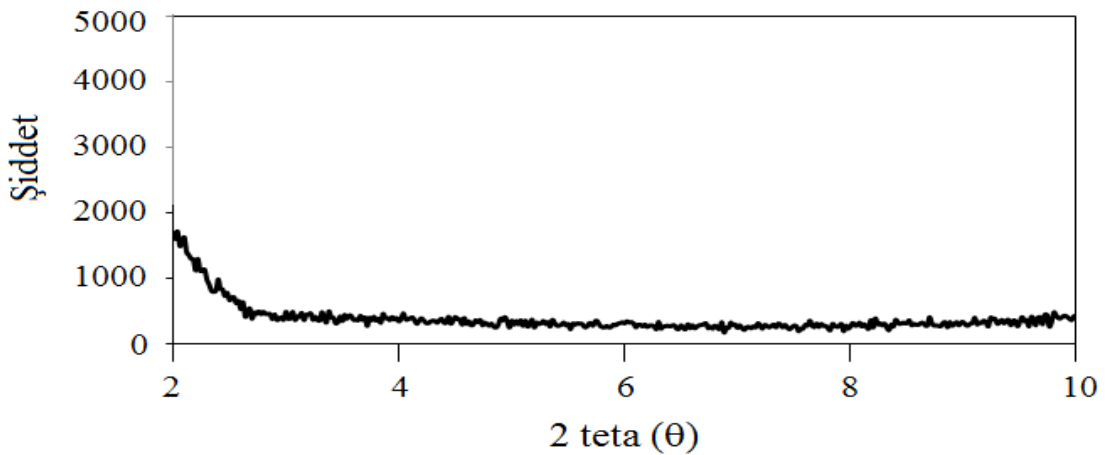
Nanokompozit	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
Organokil (OMMT)	3621	OH gerilmesi
	2922-2850	Alifatik C-H gerilme titreşimi
	1469	Alifatik C-H makaslama titreşimi
	1001	Si-O gerilmesi
	913	Al-OH deformasyonu
	797	Silika Si-O gerilmesi
	621	Düzlem dışı Al-O ve Si-O titreşimi
	520	Al-O-Si deformasyonu
Poli(BKMA)/OMMT:% 1	3096-3040	Aromatik C-H gerilme titreşimi
	3003-2888	Alifatik C-H gerilme titreşimi
	1737	Ester C=O titreşimi
	1663	Lakton C=C gerilme titreşimi
	1615	Aromatik C=C gerilme titreşimi
	1119	C-O-C gerilme titreşimi
	1053	Si-O gerilmesi
	920	Al-OH deformasyonu
	623	Düzlem dışı Al-O ve Si-O titreşimi
	520	Al-O-Si deformasyonu
Poli(BKMA)/OMMT:% 3	3096-3041	Aromatik C-H gerilme titreşimi
	3003-2889	Alifatik C-H gerilme titreşimi
	1738	Ester C=O titreşimi
	1666	Lakton C=C gerilme titreşimi
	1614	Aromatik C=C gerilme titreşimi
	1120	C-O-C gerilme titreşimi
	1053	Si-O gerilmesi
	919	Al-OH deformasyonu
	630	Düzlem dışı Al-O ve Si-O titreşimi
523	Al-O-Si deformasyonu	
Poli(BKMA)/OMMT:% 5	3096-3040	Aromatik C-H gerilme titreşimi
	3003-2888	Alifatik C-H gerilme titreşimi
	1735	Ester C=O titreşimi
	1664	Lakton C=C gerilme titreşimi
	1612	Aromatik C=C gerilme titreşimi
	1119	C-O-C gerilme titreşimi
	1043	Si-O gerilmesi
	919	Al-OH deformasyonu
	627	Düzlem dışı Al-O ve Si-O titreşimi
	522	Al-O-Si deformasyonu

4.5. Poli(BKMA)/OMMT Organokil Nanokompozitlerin XRD Analizi

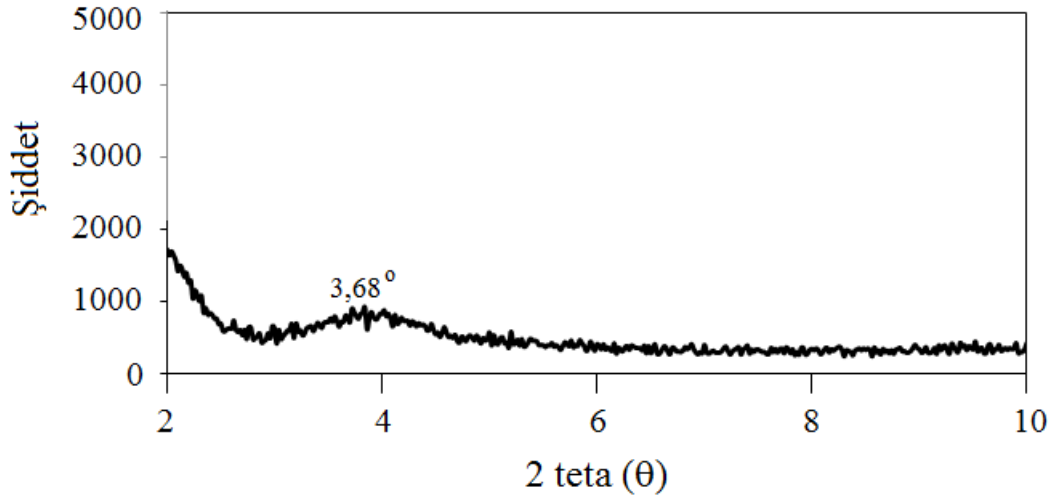
Çözeltide birleştirme metodu ile hazırlanan poli(BKMA)/OMMT organokil nanokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları ve polimer matrisi içinde kil dağılımının exfoliye ya da interkale yapı sergileyip sergileyemediği X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği ile karakterize edildi. Na-MMT kili, organomodifiye kil (OMMT) ve farklı yüzdeliklerde OMMT organokil takviyeli poli(BKMA)/OMMT (%1, %3 ve %5) nanokompozitlerinin XRD eğrileri sırasıyla Şekil 4.(10-13) arasında verildi.



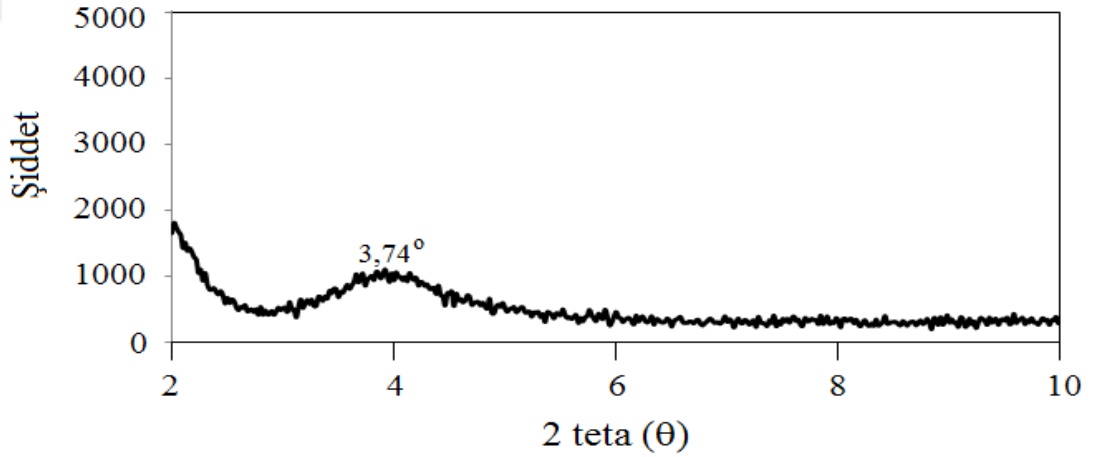
Şekil 4.10.Organomodifiye kilin (OMMT) XRD eğrisi



Şekil 4.11. Poli (BKMA)/OMMT:1% nanokompozitinin XRD eğrisi



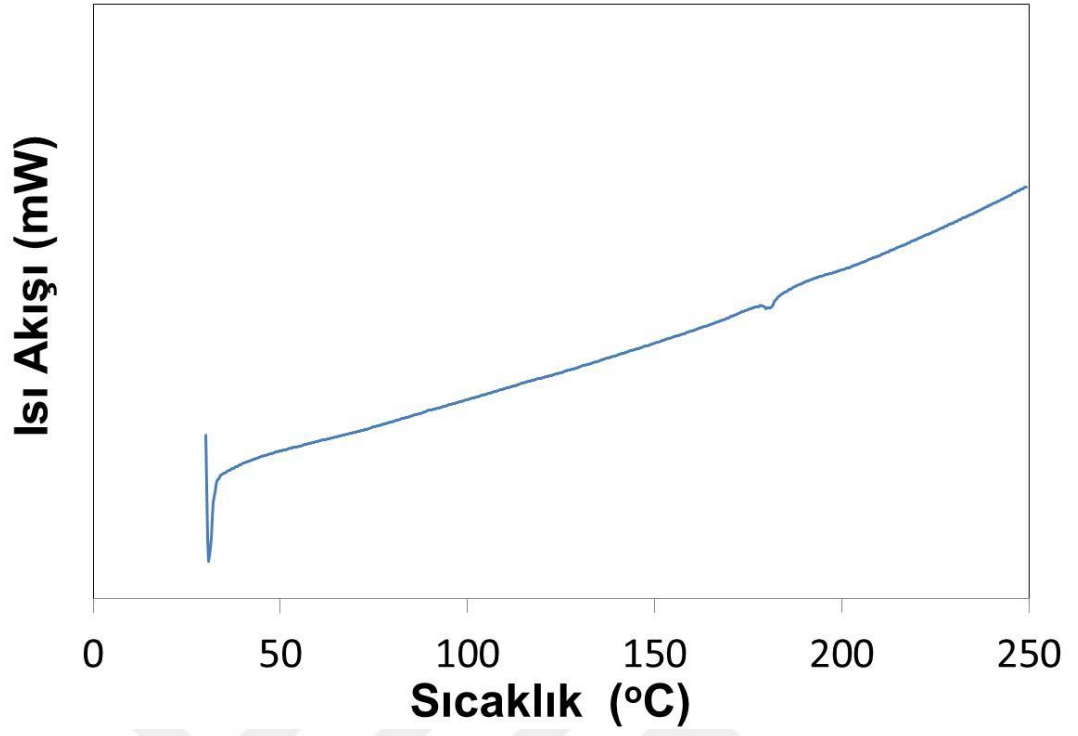
Şekil 4.12. Poli (BKMA)/OMMT:%3 nanokompozitinin XRD eğrisi



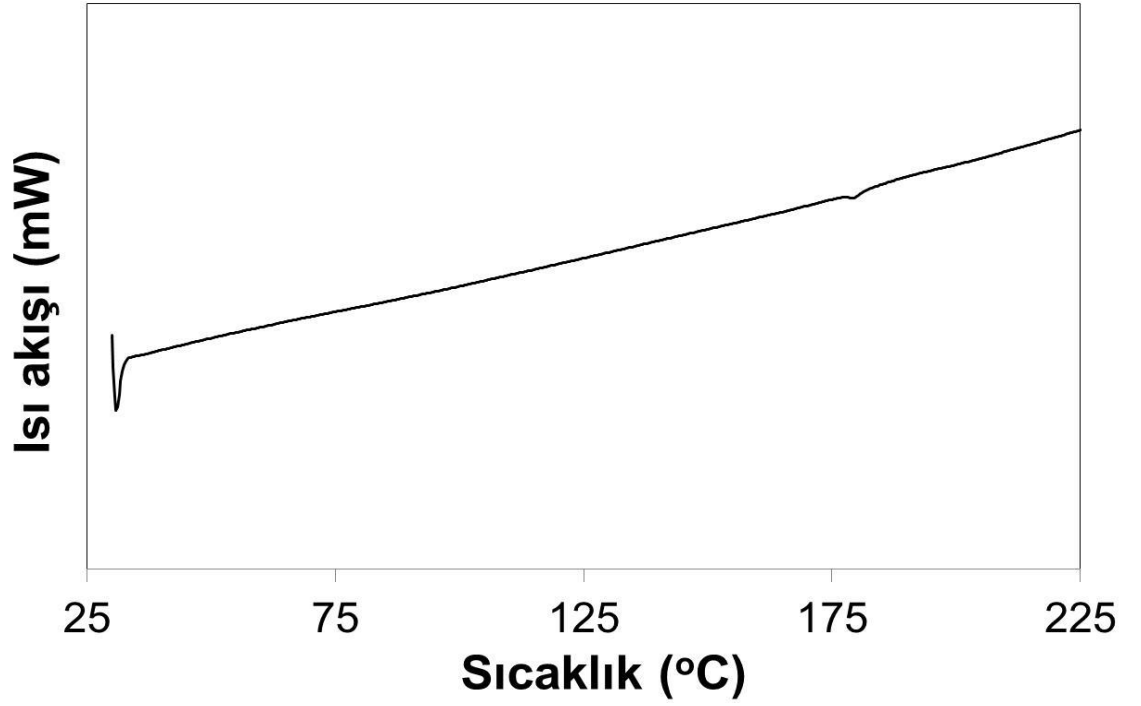
Şekil 4.13. Poli (BKMA)/OMMT:%5 nanokompozitinin XRD eğrisi

4.6. Poli(BKMA)/OMMT Organokil Nanokompozitlerin DSC Ölçümleri

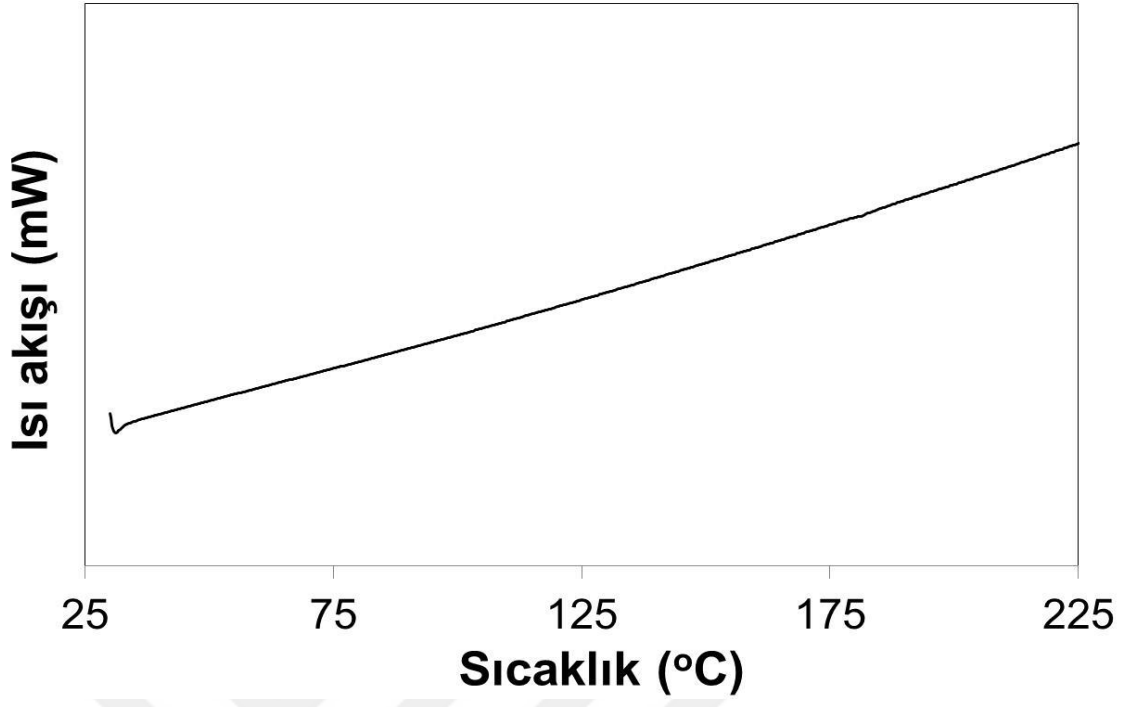
Diferansiyel taramalı kalorimetre tekniği kullanılarak kumarin türevli poli(BKMA)/OMMT nanokompozitlerinin camısı geçiş sıcaklıkları (T_g) ölçüldü. Bu amaçla belli oranlarda nanokompozit örnekleri alınarak azot gazı atmosferinde 20 °C/dak ısıtma hızında 250 °C'ye kadar ısıtılarak DSC ölçümleri alındı. Poli(BKMA) homopolimeri ve farklı yüzdeliklerde (%1, %3 ve %5) organokil takviyeli poli(BKMA)/OMMT nanokompozitleri için ölçülen DSC termogramları sırasıyla Şekil 4.(14-17)' da gösterildi. Camısı geçiş sıcaklığı değerleri ise karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.10'da verildi.



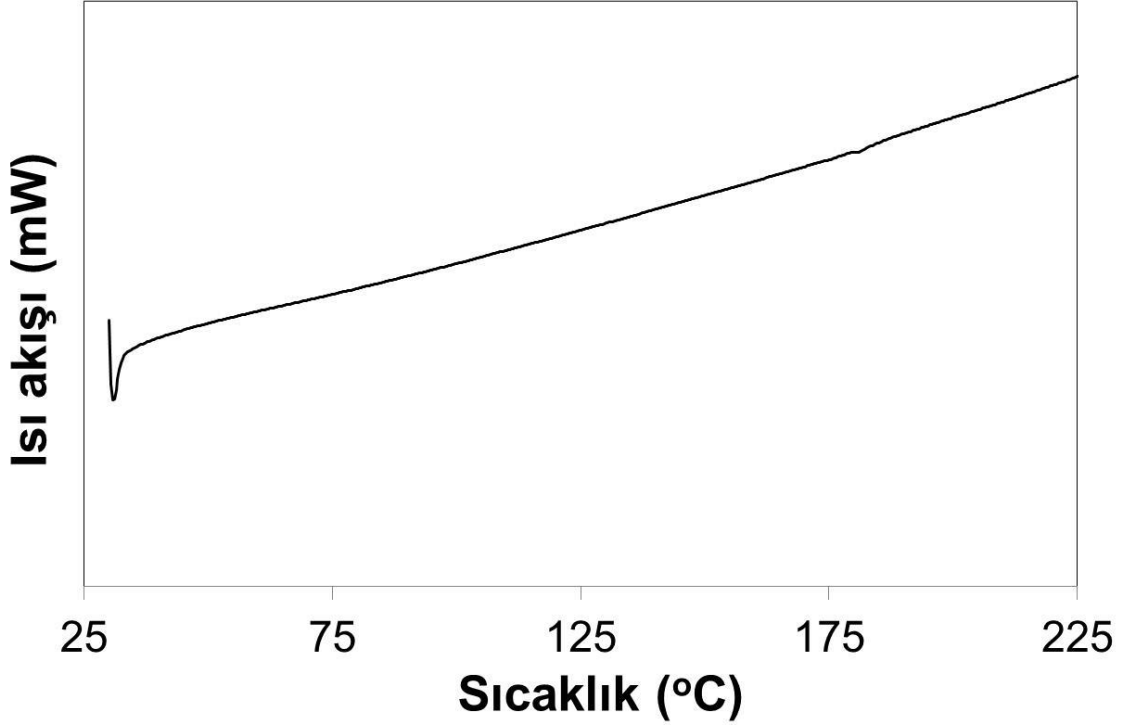
Şekil 4.14. Poli(BKMA) homopolimerinin DSC eğrisi



Şekil 4.15. Poli(BKMA)/OMMT:%1 nanokompozitinin DSC eğrisi



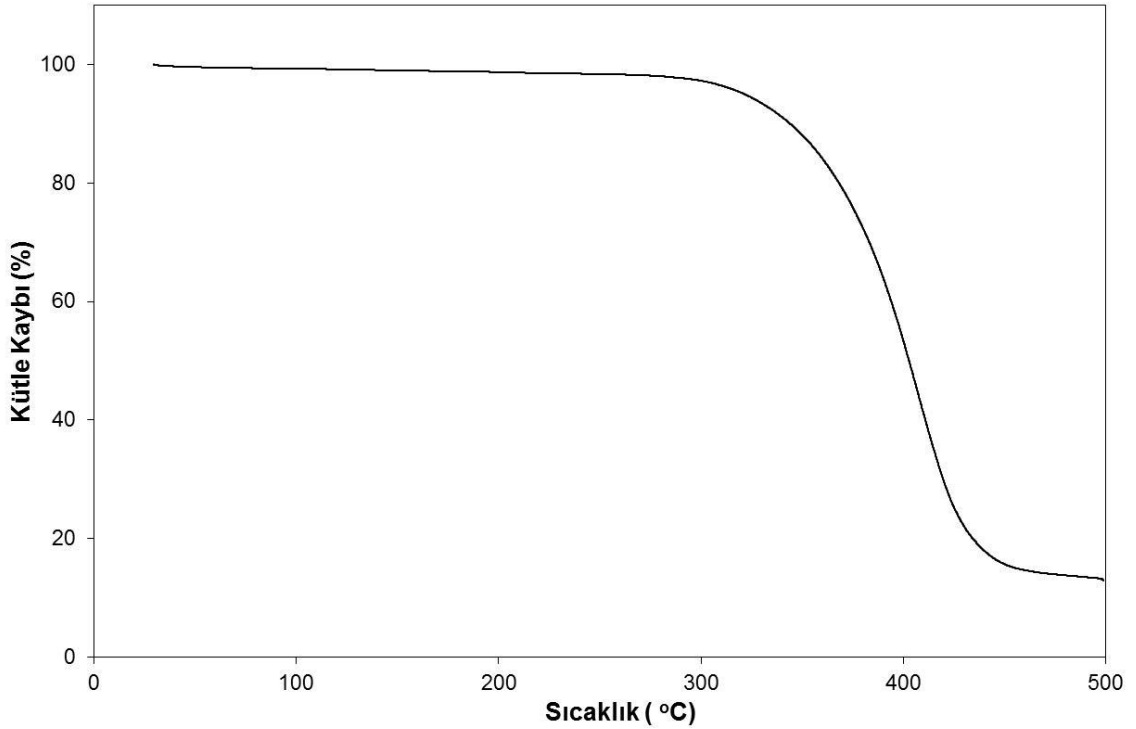
Şekil 4.16. Poli(BKMA)/OMMT:%3 nanokompozitinin DSC eğrisi



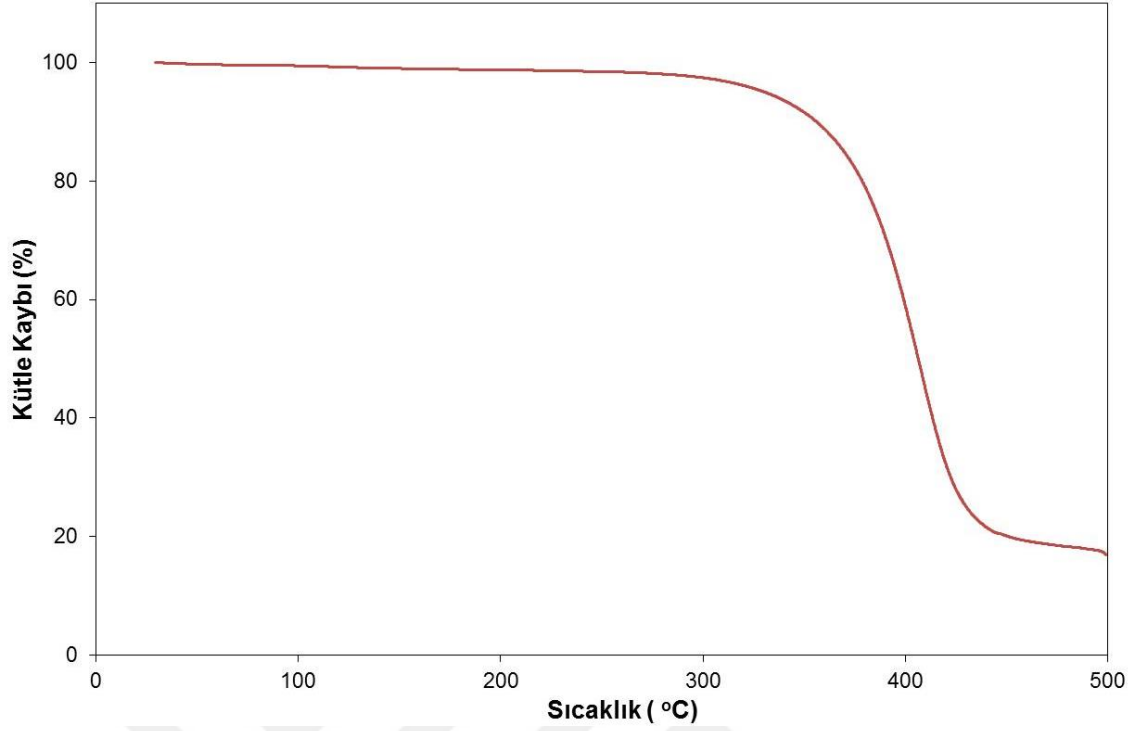
Şekil 4.17. Poli(BKMA)/OMMT:%5 nanokompozitinin DSC eğrisi

4.7. Poli(BKMA)/OMMT Organokil Nanokompozitlerin TGA Ölçümleri

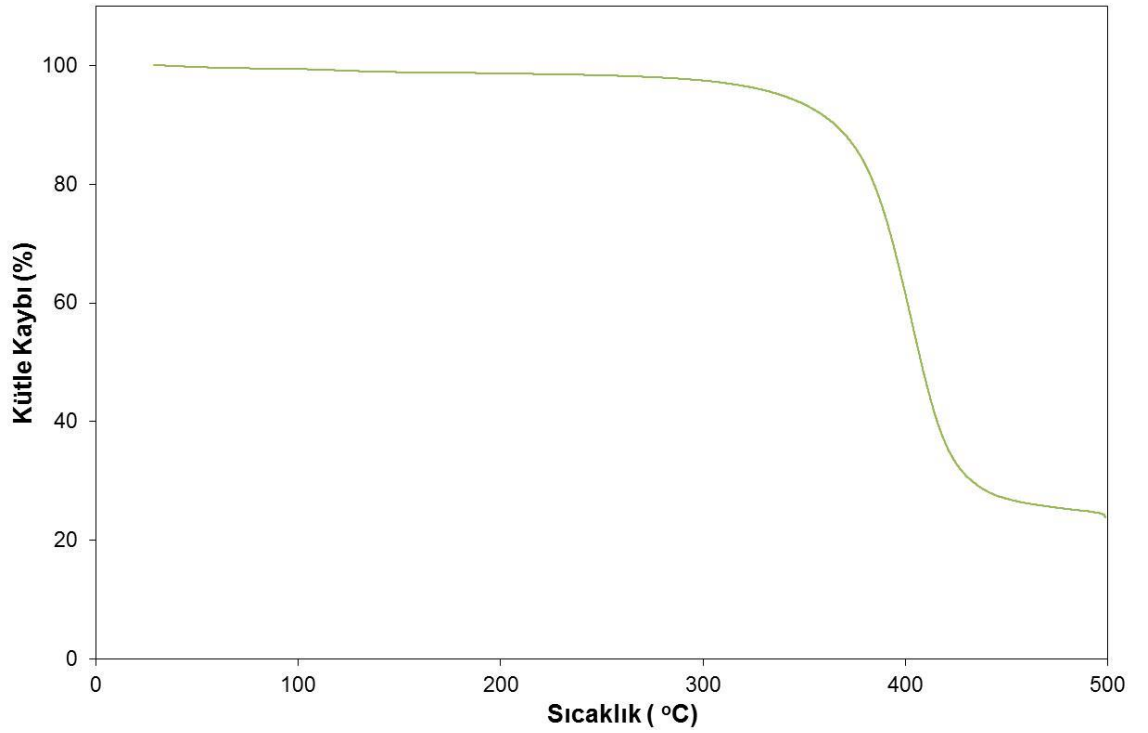
Poli(BKMA)/OMMT organokil nanokompozitlerinin termal davranışları termogravimetrik analiz metodu (TGA) ile belirlendi. Farklı yüzdeliksel oranlarda organokil takviyesi ile hazırlanan nanokompozit örnekleri azot gazı atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtıldı. Aynı şartlarda karşılaştırma amacıyla poli(BKMA) homopolimerinin TGA analizi de yapıldı. Elde edilen TGA termogramları homopolimer için Şekil 4.18'de gösterildi. Poli(BKMA)/OMMT: %1 nanokompozitinin TGA eğrisi Şekil 4.19'da gösterildi. Poli(BKMA)/OMMT:%3 nanokompozitinin TGA eğrisi Şekil 4.20'de gösterildi. Poli(BKMA)/OMMT:%5 nanokompozitinin TGA eğrisi 4.21'de gösterildi. Ayrıca termal analiz karakteristikleri ise Çizelge 4.10'da verildi.



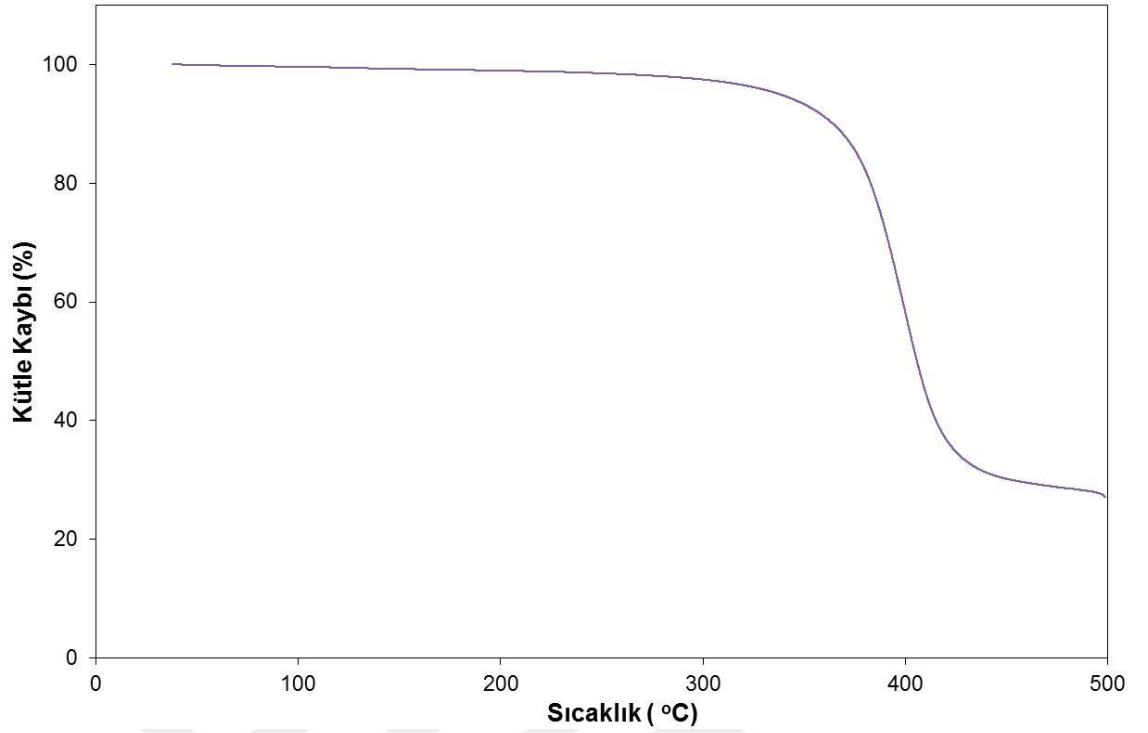
Şekil 4.18. Poli(BKMA) homopolimerinin TGA eğrisi



Şekil 4.19. Poli(BKMA)/OMMT:%1 nanokompozitinin TGA eğrisi



Şekil 4.20. Poli(BKMA)/OMMT:%3 nanokompozitinin TGA eğrisi



Şekil 4.21. Poli(BKMA)/OMMT:%5 nanokompozitinin TGA eğrisi

Çizelge 4.10. Poli(BKMA)/OMMT nanokompozitlerin termal davranışları

Nanokompozit	T_g (°C)	T_a (°C)	T_b (°C)	%Kütle kaybı (350°C)	%Kütle kaybı (400 °C)	%Kütle kaybı (500 °C)
Poli(BKMA)	179	321.37	402.79	11.91	46.65	87.02
Poli(BKMA)/OMMT:%1	179.2	330.36	406.39	8.43	41.06	83.02
Poli(BKMA)/OMMT:%3	179.6	338.71	407.75	2.53	38.48	76.16
Poli(BKMA)/OMMT:%5	180.5	337.72	405.76	6.71	41.91	72.88
T _g :Camsı geçiş sıcaklığı, T _a ve T _b : sırasıyla %5 ve %50 ağırlık kayıplarındaki sıcaklıklar						

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Farklı katkı malzemelerinin polimerler içinde dağıtılması sonucu, bu malzemelerin özelliklerinde bazı değişimler gözlenmektedir. Özellikle nano-ölçekteki katkı elemanlarının polimer matris içinde dağıtılmasıyla hazırlanan polimer nanokompozit malzemelerinin bazı özelliklerinde, önemli derecede iyileşmeler gözlenmiştir [1,2] Bu nanokompozitlerin hazırlanması, hedeflenen özelliklerdeki yüksek başarının sağlanması, kolay temin edilebilmesi vb. birçok avantajından dolayı, polimer-kil nanokompozitleri yaygın olarak kullanılmaktadır [3]. Polimer kil nanokompozitleri, katkısız polimerler ile karşılaştırıldığında; mekaniksel mukavemet, elektriksel direnç, dielektrik özellik, termal davranışlar, reolojik, gaz bariyer, alev geciktirici gibi ileri düzeyli fiziksel, mekaniksel ve kimyasal özellik sergilemektedirler [4-14]. Bu özellikler nanokilin polimer matris içinde dağılım şekline göre farklılık göstermektedir.

Öte yandan, farklı reaktif fonksiyonel gruplara sahip çok sayıda polimer günümüzde başarıyla sentezlemekte ve test edilmektedir. Bu polimerler, sadece makromoleküler özelliklerinden dolayı değil, aynı zamanda sahip oldukları fonksiyonel özelliklerinden dolayı da spesifik uygulamalarda kullanılmaktadır [88]. Bu polimer sınıfı içinde polifenolik bileşikler grubuna ait olan kumarin türevli polimerler, reaktif fonksiyonel polimerlerin öncü üyelerinden biridir. Kumarin içerikli polimerler elektro-optik materyalleri, organik-inorganik hibrit materyalleri, sıvı kristal materyalleri, ışık depolama/enerji transfer materyalleri gibi fizyolojik özelliklerinden dolayı endüstriyel uygulamalarının yanı sıra [89-93]; antibakteriyel, antibiyotik, antimitotik, antiviral, antitümör, antifungal ve antioksidant gibi biyokimyasal özellikleri [94-100]. dikkat çekicidir ve yaygın çalışma konuları arasındadır.

Son yıllarda kumarin polimerlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesine yönelik birtakım çalışmalar mevcuttur [101-104]. Ancak, bu polimerlerin organomodifiye killer ile nanokompozitlerinin hazırlanmasına yönelik çalışmalar sınırlıdır [105-106]. Bu nedenle, kumarin türevi yeni bir polimer olan poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) homopolimerinin organomodifiye kil takviyesi sonucu elde edilen polimer-kil nanokompozitlerinin sentezi, karakterizasyonu ve termal özelliklerinin araştırılması mevcut çalışmada hedeflenmiştir.

Bu amaçla mevcut çalışmada ilk olarak 2,4-dihidroksibenzaldehit'in etil benzoil asetat ile piperidin ve aseton varlığındaki tepkimesinden 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiği sentezlendi. Sentezlenen kumarin bileşiğinin karakterizasyonunda FTIR ve ¹H-NMR teknikleri kullanıldı. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil 4.1'de gösterildi. Bu spektrumda mevcut en karakteristik bandlar; 3171 cm⁻¹'deki band -OH gerilme titreşimine, 3062-2930 cm⁻¹ bandları aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2900-2825 cm⁻¹ bandları alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1682 cm⁻¹ bandı kumarin halkasındaki lakton C=O gerilme titreşimine, 1650 cm⁻¹ bandı lakton halkasındaki alifatik C=C gerilme titreşimine ve 1609 cm⁻¹'deki soğurum ise aromatik C=C gerilme titreşimine atfedilmiştir. 3-benzoil-7-hidroksi kumarinin ¹H-NMR spektrumunda ise (Şekil 4.2) 10.98 ppm'de görülen singlet kumarin halkasındaki -OH protonuna, 8.35 ppm sinyali kumarin lakton halkasındaki =CH- protonuna, 7.88 ppm – 6.79 ppm kimyasal kayma aralığında kaydedilen sinyaller benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonlarına ve 3.35 ve 2.50 ppm sinyalleri ise DMSO çözücü piklerine atfedilmiştir.

3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat (BKMA) monomeri oda sıcaklığında TEA ve THF çözücü ortamında 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin metakrilolil klorür ile tepkimesinden sentezlendi. Sentezlenen monomerin FTIR spektrumu Şekil 4.4'de gösterildi. Sentezlenen monomerin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.5'de gösterildi. Sentezlenen monomerin ¹³C-NMR Şekil 4.6'da verildi. Şekil 4.4'de görüldüğü gibi 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomerinin FTIR spektrumunda; 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğindeki -OH gerilmesi için kaydedilen absorpsiyon bandının (3171 cm⁻¹) kaybolduğu ve bunun yerine metakrilat ester karbonili için karakteristik olan 1737 cm⁻¹ bandı gözlemlenmiştir. Ayrıca monomerin sentezini karakterize eden diğer önemli bir soğurum da 1638 cm⁻¹'deki vinilik C=C gerilme titreşiminin görülmesidir. Özellikle bu iki absorpsiyon, monomer sentezinin başarılı olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat (BKMA) monomeri için kaydedilen diğer soğurum bandları 3122-3034 cm⁻¹ ve 2982-2846 cm⁻¹ absorpsiyonları sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1682 cm⁻¹ bandı kumarin halkası lakton C=O gerilme titreşimine, 1656 cm⁻¹ bandı kumarin halkası lakton C=C gerilme titreşimine ve 1614 cm⁻¹'de gözlemlenen absorpsiyon bandı aromatik C=C gerilme titreşimine atfedilmiştir.

Monomer sentezinin başarılı olduğu ¹H-NMR tekniği ile de karakterize edilmiştir. Monomer sentezinde çıkış reaktifi olarak kullanılan 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiği için 10.98 ppm kimyasal kaymasında görülen OH sinyali, monomer için kaydedilen ¹H-NMR spektrumunda kaybolmuş ve bunun yerine metakrilol grubunun bağlandığını kanıtlayan yeni sinyaller Şekil 4.5’de görülmüştür. Spektrumda karakteristik olan sinyaller aşağıdaki gibi özetlenmiştir: kumarin lakton halkasındaki =CH- protonu 8.45 ppm gibi düşük bir kimyasal kaymada sinyal vermiştir. Benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonları için karakteristik olan sinyaller 7.97 ppm – 7.28 ppm kimyasal kayma bölgesinde görülmüş; 6.35 ppm ve 5.97 ppm alanda görülen iki adet singlet piki vinilik =CH₂ protonlarına atfedilmiştir. Spektrumda vinil grubuna komşu CH₃ protonlarından kaynaklanan kimyasal kayma 2.03 ppm’de soğurulmuştur. Ayrıca, 3.35 ve 2.50 ppm sinyalleri ise DMSO çözücü protonlarına atfedilmiştir. Monomerin ¹³C-NMR spektrumunda 191.61 ppm sinyali benzoil grubu keton karbonili için karakteristiktir. Öte yandan 164.71 ppm ve 157.81 ppm soğurumları sırasıyla metakrilat grubundaki ester karbonil karbonuna ve kumarin halkasındaki lakton karbonil karbonuna atfedilmiştir. Kumarin halkasındaki lakton oksijene komşu ipso karbonu 154.83 ppm’de, metakrilat grubundaki ester oksijenine komşu kumarin halkasındaki ipso karbonu 154.28 ppm’de ve benzoil karbonuna komşu kumarin halkasındaki ipso karbonu ise 145.08 ppm’de sinyal vermiştir. 136.06 ppm – 110.19 ppm kimyasal kayma aralığında aromatik ve vinilik C=C çift bağ karbonları soğurulmuştur. Vinil grubundaki -CH₃ karbonu 17.9 ppm’de sinyal vermiş ve spektrumda gözlenen 39.5 ppm sinyali ise DMSO çözücü pikine atfedilmiştir.

AIBN başlatıcısı ve DMF çözücüsü varlığında 48 saatlik polimerizasyon süresi sonunda elde edilen poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)’ın karakterizasyonunda FTIR, ¹H-NMR teknikleri kullanıldı. poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)’ın FTIR spektrumu Şekil 4.7’de gösterildi. Poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)’ın ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.8’de verildi. Şekil 4.7’de gösterilen spektrumda, poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) homopolimerinde mevcut aromatik ve alifatik C-H absorpsiyon bandları sırasıyla 3122-3034 cm⁻¹ ve 2982-2846 cm⁻¹ frekans aralıklarında çıkmıştır. Homopolimerde yer alan metakrilat karbonili, kumarin halkası benzoil ve lakton karbonilleri sırasıyla 1737 cm⁻¹, 1731 cm⁻¹ ve 1696 cm⁻¹ bandlarında soğurum yapmışlardır. FTIR spektrumunda homopolimerizasyonun gerçekleştiğinin en önemli

kanıtı monomer için kaydedilen ve vinilik C=C gerilme titreşimine atfedilen 1638 cm^{-1} absorpsiyon bandının polimerizasyonla beraber kaybolmasıdır. Ayrıca, kumarin homopolimeri için kaydedilen spektrumda 1613 cm^{-1} ve 1638 cm^{-1} bandları sırasıyla aromatik C=C gerilme titreşimine ve C-O-C gerilme titreşimlerine ait olabileceği yorumlanmıştır.

Poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) homopolimerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Bu spektrumda monomer vinil grubu için karakteristik olan ve alifatik $=\text{CH}_2$ protonlarına atfedilen 6.35 ppm ve 5.97 ppm sinyalleri gözlenmemiştir. Bu durum, polimerizasyon esnasında vinil grubundaki C=C çift bağlarının açıldığını yani polimerizasyonun başarılı olduğunu göstermektedir. Bu önemli değişime ilaveten polimer için kaydedilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, 8.19 ppm kimyasal kayması kumarin lakton halkasındaki $=\text{CH-}$ protonu için yorumlanmıştır. $7.78\text{ ppm} - 7.22\text{ ppm}$ aralığında görülen soğurumlar benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik $=\text{CH-}$ protonlarına atfedilmiştir. Polimerizasyonla beraber monomere ait vinilik metilen protonları kaybolarak polimer ana zincirinde metil protonlarıyla beraber yeni bir sinyal grubu şeklinde sırasıyla 1.69 ppm ve 1.45 ppm bölgesinde görülmüştür. Ayrıca, spektrumdaki 3.35 ppm ve 2.50 ppm sinyalleri DMSO çözücü sinyaller için karakteristiktir.

Organomodifiye kili (Nanomer® I.28E, ağırlıkça %25-30 trimetil stearyl amonyum grup içerir) hazır temin edilip, günümüzde oldukça popüler bir çalışma konusu teşkil eden ve ileri düzeyli mekaniksel, fiziksel ve kimyasal özellikli materyaller olan polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanmasında takviye elemanı olarak kullanılmıştır. Bu nanokompozitlerin hazırlanmasında çözeltide birleştirme tekniği denenmiş ve OMMT organomodifiye kilin farklı yüzdelerde (%1, %3 ve %5) poli(BKMA) kumarin homopolimer içinde dispersiyonu sonucu poli(BKMA)/OMMT nanokompozitleri sentezlenmiştir. Bu nanokompozitlerin ve OMMT kilinin FTIR spektrumları Şekil 4.9'da karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir. OMMT kili için kaydedilen FTIR spektrumunda (Şekil 4.9a) hem organik kuaterner tuzundan ve hem de kil için karakteristik olan absorpsiyon bandları mevcuttur [107]. Zira, doğal kilden kaynaklanan absorpsiyon bandları 3620 cm^{-1} absorpsiyonu OH gerilmesi, 1001 cm^{-1} Si-O gerilmesi, 913 cm^{-1} Al-OH deformasyonu, 797 cm^{-1} silika Si-O gerilmesi, 621 cm^{-1} düzlem dışı Al-O ve Si-O titreşimi, 520 cm^{-1} Al-O-Si deformasyonu için kaydedilirken, organik modifiye edici kuaterner tuzunda bulunan alkil zincirlerinden kaynaklanan

absorpsiyonlar da 2922-2850 cm^{-1} absorpsiyonu alifatik C-H gerilme titreşimleri ve 1469 cm^{-1} absorpsiyonu alifatik C-H makaslama titreşimi için kaydedilmiştir.

Çözeltide birleştirme tekniği ile poli(BKMA) kumarin homopolimer içinde OMMT organomodifiye kilin farklı yüzdelerde (%1, %3 ve %5) dispersiyonu sonucu hazırlanan poli(BKMA)/OMMT nanokompozitlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.9'da gösterildi. Poli(BKMA)/OMMT:%1 kil nanokompoziti için gözlenen en karakterisitik bandlar Şekil 4.9b'de gösterilen: 3096-3040 cm^{-1} aromatik C-H gerilme titreşimi, 3003-2888 cm^{-1} alifatik C-H gerilme titreşimi, 1737 cm^{-1} ester karbonil titreşimi, 1663 cm^{-1} lakton C=C gerilme titreşimi, 1615 cm^{-1} aromatik C=C gerilme titreşimi, 1119 cm^{-1} C-O-C gerilme titreşimi, 1053 cm^{-1} Si-O gerilmesi, 920 cm^{-1} Al-OH deformasyonu, 623 cm^{-1} düzlem dışı Al-O ve Si-O titreşimi ve 520 cm^{-1} Al-O-Si deformasyonuna atfedilmiştir. Şekil 4.9c'de poli(BKMA)/OMMT:%3 polimer-kil nanokompozitinin FTIR spektrumunu göstermektedir. Mevcut spektrumda, organokil için karakteristik olan absorpsiyonlar 1053 cm^{-1} Si-O gerilmesi, 919 cm^{-1} Al-OH deformasyonu, 630 cm^{-1} düzlem dışı Al-O ve Si-O titreşimi ve 523 cm^{-1} Al-O-Si deformasyonu için kaydedilmiştir. Öte yandan kumarin polimerinden kaynaklı absorpsiyonlar 3096-3041 cm^{-1} aromatik C-H gerilme titreşimi, 3003-2889 cm^{-1} alifatik C-H gerilme titreşimi, 1738 cm^{-1} ester karbonil titreşimi, 1666 cm^{-1} lakton C=C gerilme titreşimi, 1614 cm^{-1} aromatik C=C gerilme titreşimi ve 1120 cm^{-1} C-O-C gerilme titreşimi için karakteristiktir. %5 OMMT katkılı polimer nanokompozitinin FTIR spektrumu Şekil 4.9d'de gösterilmiştir. Bu spektrumda da önceki iki nanokompozit için kaydedilen absorpsiyonlara benzer bandlar görülmektedir. Mevcut en belirgin absorpsiyonlar, polimerden kaynaklanan 3096-2888 cm^{-1} aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1735 cm^{-1} ester karbonil titreşimi, 1664 cm^{-1} lakton C=C gerilme titreşimi, 1612 cm^{-1} aromatik C=C gerilme titreşimine atfedilirken; özellikle kil için karakteristik olan ve Si-O gerilmesine atfedilen soğurum 1043 cm^{-1} 'e kaymaktadır. Diğer nanokompozitlere göre bu soğurumun pik şiddetinde takviye edilen kil oranına bağlı belirgin bir artış olmuştur. Ayrıca ilgili spektrumda 919 cm^{-1} , 627 cm^{-1} ve 522 cm^{-1} bandları sırasıyla Al-OH deformasyonu, düzlem dışı Al-O/Si-O titreşimi ve Al-O-Si deformasyonu için kaydedilmiştir. Tüm polimer-kil nanokompozitleri için kaydedilen FTIR spektrumlarında organomodifiye kil ve kumarin polimerine atfedilen soğurumlar aynı spektrumda görülmektedir. Krishna ve Pugazhenti [107]. Tarafından polimer-kil

nanokompozitleri için önerilen sonuca benzer sonuç, mevcut çalışmamız için de geçerlidir. Buna göre, kumarin türevli yeni bir polimer olan poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) içinde organomodifiye nanokil varlığı FTIR tekniği ile kanıtlanmıştır.

X-ışınları kırınım (XRD) analizi özellikle polimer matris içine dağıtılmış organokilin tabaka genişlikleri hakkında fikir edinilmesinde ve dolayısıyla nanokompozitlerin eksfoliye veya interkale davranışlarının analizinde oldukça etkili bir tekniktir. Zira bu teknikte, organokilde yer alan kil tabakaları arası mesafenin kırınım açısı ile değişimi söz konusudur [108-110]. İnterkalasyon davranış sergileyen polimer-kil nanokompozitlerinin XRD difraksiyon pikleri saf doğal kile göre daha geniş mesafelidir. Ancak kil tabakaları birbirinden tamamen ayrılmamıştır. Kısmen bir genişleme söz konusudur. Mevcut tabakalardan dolayı interkale tip nanokompozitler XRD duyarlı olmaktadır ve 2 teta - 10 teta kırınım açısı bölgesinde organokilden kaynaklanan bir pik vermektedir. Ancak, eksfoliye davranış sergileyen nanokompozitlerin kil tabakaları birbirinden tamamen ayrılmasından ötürü, bu tür nanokompozitler test açısı bölgesinde XRD kırınım piki göstermemektedir. Dolayısıyla kilden kaynaklı XRD piki kaybolmakta ve nanokompozitin eksfoliye yapılı olduğu kanıtlanmaktadır [108].

Bragg's yasası: $n\lambda = 2d \sin\theta$ kullanılarak pik pozisyonundaki değişimden ve kırınım açısından, kil galerilerinin yüksekliği (d_{001}) mesafesi belirlenir. Burada, λ : X-ışını dalga boyunu (1.5418 \AA), θ kırınım açısını, n tabaka sayısını ve d tabakalar arasındaki mesafeyi (galeri yüksekliğini) göstermektedir. Literatürde belirtildiği gibi ve ayrıca önceki araştırmalarımızda elde ettiğimiz sonuçlar çerçevesinde, montmorillonit türü doğal kilin (Na-MMT) kırınım açısının 9.06° olduğu görülmüştür. Bu teta açısı Bragg's yasasında yazıldığında ve gerekli işlemler yapıldıktan sonra kil galerileri arasındaki mesafenin $0,97 \text{ nm}$ 'e karşılık geldiği bulunmuştur. Doğal Na-MMT kilinin uzun zincirli veya daha geniş hacimli organik modifiye edici gruplar ile katyon değişimi neticesinde hazırlanan organomodifiye kilin kırınım açısı, daha düşük pik açılara kaymakta ve dolayısıyla kil tabakaları arasındaki mesafede bir genişleme meydana gelmektedir.

Mevcut çalışmamızda kumarin türevli yeni bir polimer olan poli(BKMA) homopolimerinin nanokiller ile olan nanokompozitlerinin hazırlanması amacıyla, ağırlıkça %25-30 trimetil stearyl amonyum grup ile modifiye edilen organokil

(Nanomer® I.28E) hazır temin edilmiştir. Organokile (OMMT) ait XRD grafiği Şekil 4.10'da gösterilmiştir. OMMT kilinin kırınım açısı $3,9^\circ$ ($d = 2,27$ nm)'de keskin ve şiddetli bir pik vermiştir. Saf kil için ölçülen $9,06$ derecelik kırınım açısı oldukça düşük bir değer olan $3,9$ dereceye kaymıştır. Yani saf kil için kaydedilen kil galerileri arasındaki mesafe, $0,97$ nm'den $2,27$ nm'ye önemli derecede genişlemiştir. Bu sonuç, saf kil ile karşılaştırıldığında organokilin tabakalar arası mesafesinin genişlediğini ve dolayısıyla organik modifikasyonun başarılı olduğunu göstermektedir [111].

X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği, hazırlanan kumarin türevli poli(BKMA)/OMMT nanokompozitlerinin tabakalar arası uzaklıkları ve polimer matrisi içinde kil dağılımının exfoliasyon – interkalasyon davranışlarının belirlenmesi amacıyla kullanıldı. Farklı oranlarda kil takviyeli (%1, %3 ve %5) polimer-kil nanokompozitlerinin XRD eğrileri sırasıyla Şekil 4.(11-13) arasında verildi. Poli(BKMA)/OMMT:%1 nanokompoziti için verilen XRD eğrisinde (Şekil 4.11) OMMT kili için önceden kaydedilen $3,9^\circ$ 'lik kırınım açısı tamamen kaybolmuş ve 2 teta – 10 teta test bölgesinde OMMT için karakteristik olan herhangi bir kırınım piki görülmemiştir. Bu sonuçlardan, %1 oranında OMMT katkılanmış poli(BKMA) polimer matrisi içinde kil tabakalarının tamamen ayrıldığı yapı olan eksfoliyasyon davranış sergilediği görülmektedir [108]. Öte yandan Şekil 4.12 ve Şekil 4,13'den görüleceği üzere OMMT piki için gözlenen $3,9^\circ$ 'lik kırınım açısının %3 ve %5 OMMT katkılı poli(BKMA) polimer-kil nanokompozitlerinin 2 teta – 10 teta test bölgesinde tamamen kaybolmadığı, ancak kırınım açılarının kısmen daha düşük açılara kaydığı ve pik şekillerinde belirgin bir yayvanlığın varlığı görülmüştür. Poli(BKMA)/OMMT:%3 ve poli(BKMA)/OMMT:%5 nanokompozitleri için kırınım açıları sırasıyla $3,68^\circ$ ve $3,74^\circ$ olarak ölçülmüştür. Nanokompozitlerdeki bu değerlere karşılık gelen kil galerilerinin genişlikleri sırasıyla $2,40$ nm ve $2,36$ nm genişliklerindedir. OMMT galerine göre %3 ve %5 kil katkılı nanokompozitlerinin galerileri sırasıyla $0,13$ nm ve $0,09$ nm kadar genişleme sergilenmiştir. Polimer matrisinde kil takviyesi %1'den %3 ve %5 seviyesine çıkartıldığında, nanokompozitlerdeki kil tabakaları OMMT galerilerine göre önemli oranda aralanmaktadır. Yüksek kil takviyesi ile pozitif ilişkili olarak, hacimli yan gruplara sahip poli(BKMA) polimer zincirlerinin kil tabakaları arasındaki mevcut çekimleri önemli oranda azaltarak galerilere yerleştiği, ancak etkileşimleri tamamen ortadan kaldıramadığı için kısmen bir aralanmaya neden olduğu görülmüştür. Bu

durumda, %3 ve %5 kil takviyeli poli(BKMA)/OMMT nanokompozitleri aralanmış yapı olan interkalasyon davranışı sergilemiştir [108].

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) tekniği kullanılarak, poli(BKMA)/OMMT nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklık değerleri (T_g) belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktardaki nanokompozit örnekleri azot gazı atmosferinde 20 °C/dak ısıtma hızında 250 °C'ye kadar ısıtılarak DSC termogramları kaydedildi. Katkısız poli(BKMA) ve farklı yüzdeliklerde (%1, %3 ve %5) kil katkılı nanokompozitlerin DSC termogramları sırasıyla Şekil 4.(15-17)' da, camsı geçiş sıcaklığı değerleri ise karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.10'da verildi. Kumarin türevli poli(BKMA) matris içinde organomodifiye kil oranı arttıkça camsı geçiş sıcaklık değerlerinde de 179 °C'den 180,5 °C'e kısmi bir artış göstermiştir. Kil tabakalarının polimer matris içinde bariyer görevi üstlenerek zincirlerin segmental hareketlerini kısıtlaması ve sonrasında yumuşama için gerekli ısı enerjisinin artmasına neden olmuştur. Ancak bu yaklaşık 1,5 °C'lik kısmi artış çok yüksek düzeyde değildir. Sonuç olarak poli(BKMA)/OMMT nanokompozit örneklerinde camsı geçiş sıcaklık değerleri kil takviyesi ile önemli derecede değişim göstermemiş, katkısız polimere yakın bir band aralığında geçişler göstermiştir.

Kumarin türevli polimer/kil nanokompozitlerinin termal davranışlarının hesaplanması amacıyla, oldukça önemli kolaylıklar ve avantajlar sağladığından termogravimetrik analiz metodu (TGA) kullanıldı. Farklı oranlarda (%1, %3 ve %5) kil takviye edilmiş poli(BKMA)/OMMT nanokompozitlerinin TGA analizi için; belirli miktarlarda azot gazı atmosferinde ısıtılan nanokompozit örnekleri 10 °C/dakika ısıtma hızında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar analiz edilerek termogramlar alındı. Poli(BKMA) homopolimeri ve farklı bileşimlerdeki poli(BKMA)/OMMT(%1-%5) nanokompozitleri için kaydedilen TGA termogramları sırasıyla Şekil 4.(18-21)'de gösterildi. Ayrıca termal analiz karakteristikleri ise Çizelge 4.10'de özetlendi. Homopolimer ve tüm nanokompozitler için başlangıç bozunma sıcaklıklarının belirlenmesinde %5'lik kütle kaybı referans değer olarak seçildi. Bu değerde ölçülen bozunma sıcaklıkları poli(BKMA) homopolimeri için 321.37°C olarak belirlenirken %1, %3 ve %5 OMMT içerikli nanokompozitler için bu parametre 330.36°C, 338.71 °C ve 337.72 °C olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu sonuçlardan polimer matris içine kil yüklenmesine bağlı olarak hazırlanan nanokompzoitlerin termal kararlılığında pozitif bir

korelasyon görülmüş ve homopolimere göre nanokompozitlerin sıcaklık artışının 9-17 °C arasında olduğu kaydedilmiştir [105, 106, 108]. Öte yandan, başlangıç bozunmadan yaklaşık sonuç bozunma sıcaklığı olan 450 °C'ye kadarki sıcaklık aralığında hem homopolimer ve hem de tüm nanokompozitlerin termal bozunmalarının tek kademede gerçekleştiği görülmüştür. Nanokompozitlere ait termogramlardan yaklaşık %5 kütle kaybına karşılık gelen bozunmalar organokil yüzeyinde yer alan modifiye edici gruplara ait alkil zincirlerinin bozunmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Sonraki bozunmalar polimer zincirlerinin termal bozunmasına ve artıkların oluşumuna atfedilmiştir. 500 °C'lik sıcaklıkta homopolimer ve nanokompozitler (%1, %3 ve %5) için bozunma sonrasında oluşan artık ürünler yüzdesel olarak %12.98, %16.98, %23.84 ve %27.12 olarak kaydedilmiştir. Bu sonuçlar nanokompozit içereisinde kil oranına bağlı olarak artık ürünlerde yüzdesel bir artışın varlığını göstermiştir [105].

KAYNAKLAR

1. Wang W.S., Liang C.K., Chen Y.C., (2012). *Polymers For Advanced Technologies*, 23: 625, Walley, Berlin
2. Hu, Y.H., Chen, C.Y., Wang, C.C., (2004). Viscoelastic properties and thermal degradation kinetics of silica/PMMA nanocomposites, *Polymer Degradation And Stability*, 84: 545.
3. Utracki, L.A., Sepehr, M., Boccaleri, E., (2007). Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs), *Polymers For Advanced Technologies*, 18:1.
4. Lerari, D., Peeterbroeck, S., Benali, S., (2011). *Journal of Applied Polymer Science*, 121: 1355.
5. Ho, L.M., Dan, H. C., Ho, K.J., Kim, Y.D., Min. B.H., Lee, M. H., , Kim, J. H., Cha, J., Kim, S., Hwang, Y., Lee, C. H. (2006). Effect of clay on the morphology and properties of PMMA/poly(styrene-*co*-acrylonitrile)/clay nanocomposites prepared by melt mixing, *polymer*, 47:4359.
6. Haraguchi, K., (2007). Nanocomposite hydrogels, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11:47.
7. Powell, C.E., Beall, G.W., (2006). Physical Properties of Polymer/Clay Nanocomposites, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 10: 73.
8. Wang, Y., Chen, W.C., (2010). Dielectric Probing of Relaxation Behaviors in PMMA/Organoclay Nanocomposites: Effect of Organic Modification Composite Interfaces, 17: 803.
9. Longzhen, Q., Baojun, Q., (2006). *Journal of Colloid and Interface Science*, 301-347.
10. Qiu, L.Z., Chen, W., Qu, B.J., (2005). Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 87:433.
11. Wang, H.W., Chang, K.C., Yeh, J.M., Chu, H.C., Liou, S.J., (2004). Synthesis and dielectric properties of polystyrene-clay nanocomposite materials *Journal of Applied Polymer Science*, 91: 1368.
12. Yeh, J.M., Liou, S.J., Lin, C.G., Chang, Y. H., Yu and Cheng, C. F., (2004). Effective enhancement of anticorrosive properties of polystyrene by polystyrene-clay nanocomposite, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 1970.

13. Kim, M.H., Park C.I., Choi, W.M., Lee, J.W., Lim, J.G., Park, O.O., (2004). Synthesis and material properties of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 92:2144.
14. Achilias, D.M., Panayotidou, E., Zuburtikudis, I., (2011). *Thermochimica Acta*, 514:58.
15. Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., (1993). Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Mater Res* 8:1185.
16. Okada, A., Kawasumi, M., Usuki, A., Kojima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., (1990). *Polymer Based Molecular Composites*, materials research society symposium proceedings, 171: 45
17. LeBaron, P., Wang, Z., Pinnavaia, T., (1999). Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Applied Clay Science*, 15:11.
18. Theng, B. K. G., (1979). *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, *Development in clay Elsevier*, 4: 429
19. Giannelis, P., (1998). Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications, *Appl Organomet Chem*, 12: 675
20. Masenelli-Varlot, K., Reynaud, E., Vigier, G., Varlet, J., (2002). *J Polym Sci, Part B: Polym*, 40:272.
21. Sur, G. S., Sun, H. L., Lyu, S., G., (2001). *Mark, J. E. Polymer*, 42:9783
22. Zanetti, M., Lomakin, S., Camino, G., (2000). *Macromolecular Materials and Engineering*, materialer and science weinheim 1:279
23. Bridley, S., Brown, G., (1980). *Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-ray Diffraction*; Mineralogical Society: London.
24. Yalcin, B., Cakmak, M., (2004). *Recent Advances in Polymer Nanocomposites: Synthesis and Characterisation*, *The International Journal for the Science and Technology of Polymers*, 45:6623.
25. Pinnavaia, T., Beall, G., (2000). *Polymer-Clay Nanocomposites*, Wiley., New York,
26. Zanetti, M., Lomakin, S., Camino, G., (2000). *Macromol Mater Eng*, Nova science Publisher, 1:279.
27. Fornes, T. D., Yoon, P. J., Keskkula, H., Paul, D. R. (2001). *The International Journal for the Science and Technology of Polymers*, *Polymer*, 42: 9929.

28. Theng, B. K. G., (1979). Formation and Properties of Clay–Polymer Complexes
Elsevier scientific publishing company, Amsterdam.
29. Vaia, R. A., Giannelis, E. P., (1996). Microstructural Evolution of Melt Intercalated
Polymer–Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites, Chemistry of
Materials,8:1728.
30. Pinnavaia, T., Beall, G., (200). Polymer-Clay Nanocomposites, Wiley, New York.
31. Bafna, A., Beaucage, G., Mirabella, F., Skillas, G., Sukumaran, S. J., (2001). Polym
Sci, Part B: Polym Phys, 39:2923.
32. Park, C. I., Park, O. O., Lim, J. G., Kim, H. J., (2001). The International
Journal for the Science and Technology of Polymers, Polymer,42:7465
33. Yalcin, B., Cakmak, M., (2004). Recent Advances in Polymer Nanocomposites:
Synthesis and Characterisation, The International Journal for the Science and
Technology of Polymers, 45:6623.
34. Morgan, A. B., Gilman, J.W., (2003). Characterization of polymer-layered silicate
(clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction:
A comparative study, Appl Polym Sci, 87: 1329.
35. Mathias, L. J., Davis, R. D., Jarrett, W. L., (1999). Effects of Shear on Melt
Exfoliation of Clay in Preparation of Nylon 6/Organoclay
Nanocomposites Macromolecules, Polymer Journal, 32: 7958
36. Zanetti, M., Lomakin, S., Camino, G., (2000). Macromolecular Materials and
Engineering, materialler and science weinheim,1:279
37. Ogata, N., Jimenez, G., Kawai, H., Ogihara, T. J., (1997). Polym Sci, Part B: Polym
Phys, A Wiley Company, 35,389.
38. Zanetti, M., Lomakin, S., Camino, G., (2000). Macromolecular Materials and
Engineering, materialler and science weinheim, 1:279.
39. Vaia, R. A., Giannelis, E. P., (1996). Microstructural Evolution of Melt Intercalated
Polymer–Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites, Chemistry of
Materials, 30:8000.
40. Vaia, R. A., Giannelis, E. P., (1997). Microstructural Evolution of Melt
Intercalated Polymer–Organically Modified Layered Silicates
Nanocomposites, Chemistry of Materials, 30:8000

41. Nam, P. H., Maiti, P., Okamoto, M., Kotaka, T., Hasegawa, N., Usuki, A., (2001). A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay Nanocomposites *Polymer* 42: 9633.
42. Theng, B. K. G., (1979). Formation and Properties of Clay–Polymer Complexes, *Development in clay Elsevier*, 4: 429 Amsterdam.
43. Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., (1993). Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Mater Res* 8: 1179.
44. Mann, S., (1993). *Chem Mater*, 5, wiley-vhc Volume 138 of the series *Advances in Polymer Science* pp 107-147, New York.
45. Wang, Z., Pinnavaia, T. J., (1999). Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview *Chem Mater, Applied Clay Science*, 10: 3769.
46. Doh, J. G., Cho, I., (1998). Synthesis and properties of polystyrene-organammonium montmorillonite hybrid, *Springer-Verlag*, 41, 511
47. Weimer, M. W., Chen, H., Giannelis, E. P., (1999). Molecular dynamics study of the intercalation of diblock copolymers into layered silicates *The Journal of Chemical Physics*, 121: 1615.
48. Alexandre, M., Dubois, P., Sun, T., Graces, J. M., Jerome, R., (2002). Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties, *Elsevier Science*, 43: 2123.
49. Imai, Y., Nishimura, S., Abe, E., Tateyama, H., Abiko, A., Yamaguchi, A., Aoyama, T., Taguchi, H., (2002). Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Two-Step Polymerization Procedure, *Polymer Journal Chem Mater*, 14:477.
50. Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E., (1992). Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials, *Chem Mater*, 4: 1395.
51. Rausell-Colom, J. A., Serratosa, J. M., (1987). In *Chemistry of Clays and Clay Minerals*; Newman, A. C. D. (Ed.), Wiley, p. 371, New York.
52. Wu, J., Lerner, M. M., (1993). Preparation of nanocomposites containing poly(ethylene oxide) and layered solids, *Chem Mater, International symposium on polymerelectrolytes*, 5:835.

53. Choi, H. J., Kim, S. G., Hyun, Y. H., Jhon, M. S., (2001). Electrorheology of Multiwalled Carbon Nanotube/Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites, *Macromol Rapid Commun*, 22:32025.
54. Lim, S. K., Kim, J.W., Chin, I., Kwon, Y. K., Choi, H. J., (2002). *Chem Mater*, 14:1989, New jersey.
55. Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., (1993). Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Mater Res*, 8: 1174,
56. Tseng, C.R., Wu, J.Y., Lee, H.Y., (2001). Chang, F.-C. *Polymer*, 42: 10063.
57. Sur, G. S., Sun, H. L., Lyu, S. G., Mark, J. E., (2001). *Polymer*, 42: 9783.
58. Vaia, R. A., Ishii, H., Giannelis, E. P., (1993). *Chem Mater*, 5:1694.
59. Jimenez, G., Ogata, N., Kawai, H., Ogihara, T. J., (1997) *Appl Polym Sci*, 64: 2211.
60. Avella, M., Cosco, S., Volpe, G. D., Errico, M. E., (2005). *Adv Polym Technol*, 24(2): 132.
61. Vaia, R. A., Giannelis, E. P., (1997). Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer–Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites, *Chemistry of Materials*, 30,7990.
62. Liu, X., and Wu, Q., (2001). PP/clay nanocomposites prepared by grafting melt intercalation. *Polymer*, 42: 10013-10019.
63. Fornes, T.D., Yoon, P.J., Keskkula, H. & Paul, D.R., (2001). Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. *Polymer*, Vol. 42, 9929–9940.
64. Ray, S.S., (2010). A new possibility for microstructural investigation of clay-based polymer nanocomposite by focused ion beam tomography. *Polymer*, Vol. 51, 3966-3970.
65. Jiang, L., Lam, Y.C., Tam, K.C., Chua, T.H., Sim, G.W. and Ang, L.S. (2005). Strengthening acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with nano-sized and micron-sized calcium carbonate. *Polymer*, Vol. 46, 243-252.
66. Tortora, M., Vittoria, V., Galli, G., Ritrovati, S. and Chiellini, E., (2002). Transport properties of modified montmorillonite/poly(caprolactone) nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 287, 243-249.

67. LeBaron, P.C., Wang, Z. and Pinnavaia, T.J., (1999). Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Appl. Clay Sci.*, Vol. 15, 11-29.
68. Osman, M.A., Rupp, J.E.P and Suter, U.W., (2005). Tensile properties of polyethylenelayered silicate nanocomposites. *Polymer*, Vol. 46, 1653-1660.
69. Wang, S.J., Long, C.F., Wang, X.Y., Li, Q. and Qi, Z.N., (1998). Synthesis and properties of silicon rubber organo-montmorillonite hybrid nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 69, 1557-1561
70. Finnigan, B., Martin, D., Halley, P., Truss, R., Campell, K., (2004). Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates. *Polymer*, Vol. 45, 2249-2260.
71. Phang, I.Y., Liu, T., Mohamed, A., Pramoda, K.P., Chen, L., Shen, L., Chow, S.Y., He, C., Lu, X. and Hu, X., (2005). Morphology, thermal and mechanical properties of nylon 12/organoclay nanocomposites prepared by melt compounding. *Polym. Int.*, Vol. 54, 456-464.
72. Nam, P.H., Maiti, P., Okamoto, M., Kotaka, T., Hasegawa, N. and Usuki, A., (2001). Ahierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, Vol. 42, 9633-9640.
73. Ray, S.S. and Bousima, M., (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 50, 962–1079.
74. Zhu, J., Uhl, F.M., Morgan, A.B. and Wilkie, C.A., (2001). Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. *Chem. Mater.*, Vol. 13, 4649–4654.
75. Ray, S.S. and Okamoto, M., (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 28, 1539-1641.
76. Gilman, J.W., (1999). Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, Vol. 15, 31-49.
77. Kiliaris, P. and Papispyrides, C.D., (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 35, 902-958.

78. Zhao, C., Qin, H., Gong, F., Feng, M., Zhang, S. and Yang, M., (2005). Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 87, 183-189.
79. Kiliaris, P. and Papaspyrides, C.D., (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 35, 902-958.
80. Levchik, S.V. and Weil, E.D., (2000). Combustion and fire retardancy of aliphatic nylons. *Polym. Int.*, Vol. 49, 1033-73.
81. Wang, S., Hu, Y., Zong, R., Tang, Y., Chen, Z. and Fan, W., (2004). Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite. *Appl. Clay Sci.*, Vol. 25, 49-55.
82. Weil, E.D., Hirschler, M.M., Patel, N.G. and Shaki, S., (1992). Oxygen index: correlations to other fire tests. *Fire Mater.*, Vol. 16, 159-167.
83. Zhang, S. and Horrocks, A.R., (2003). A review of flame retardant polypropylene fibres. *Progr. Polym. Sci.*, Vol. 28, 1517-1538.
84. Chigwada, C. and Wilkie, C.A., (2003). Synergy between conventional phosphorus fire retardants and organically-modified clays can lead to fire retardancy of styrenics. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 80, 551-557.
85. Pavlidou, S. and Papaspyrides, C.D., (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 32, 1119-1198.
86. Tortora, M., Vittoria, V., Galli, G., Ritrovati, S. and Chiellini, E., (2002). Transport properties of modified montmorillonite/poly(caprolactone) nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 287, 243-249.
87. Yeh, J.M. and Chang, K.C., (2008). Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings. *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 14, 275-291.
88. Patel, H., Patel, M., Patel, K., Patel, H., Patel, R., (2008). *eXPRESS Polymer Letters* Vol.2, No.10 727-734
89. Brun MP., Bischoff L., Garbay, C., (2004). *Angewandte Chemie International Edition*, 43:3432.
90. Zhao L., Loy DA., Shea KJ., (2006). *Journal of the American Chemical Society*, 128: 14250.
91. Jackson, PO., O'Neill, M., Duffy, WL., Hindmarsh, P., Kelly SM., Owen G. J.,

- (2001). *Chem Mater*, 13:694.
92. Kim C., Trajkovska A., Wallace JU., Chen SH., (2006). *Macromolecules*, 39:3817.
93. Tian Y., Akiyama E., Nagase Y., Kanazawa A., Tsutsumi O., Ikeda T., (2004). *J Mater Chem*, 14: 3524.
94. Soine, TO., (1964). *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 53: 231.
95. Pratibha, S., (1999). Shreeya P. *Indian Journal of Chemistry-B*,38:1139.
96. Patonay, T.G., Litkei Y.,Bognar R., Erdei J., Misztic C.,(1984). *Pharmazie*,39:86.
97. Shaker, R.M., (1996). *Pharmazie*, 51: 148.
98. Emmanuel-Giota, A.A., Fylaktakidou KC., Hadjipavlou-Litina DJ., Litinas KE.,(2001).Nicolaidis DN. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 38: 717.
99. Nofal, Z.M., El-Zahar. M., (2000). Abd El-Karim S. *Molecules*, 5: 99.
100. Srivastava, A., Mishra, V., Singh, P., (2012). Kumar R. *Journal of Applied Polymer Science*, 126:395.
101. Koçak G., (2011).Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman Üniversitesi.
102. Essaidi, Z., Krupka, O., Iliopoulos, K., Champigny, E., Sahraoui, B., Salle, M., and Gindre, D., (2013). *Optical Materials*, 35:576.
103. Erol, I., Sanli, G., Dilek, M., Ozcan, L., (2010). *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 48: 4323.
104. Zhang, C., Liang, R., Jiang, C., Ye Yuan, Yanyan Zhang, Xiaowei, F., Weibo K., Zhimeng L., Kai H., Liang Jiang and Jingxin Lei. (2008).*Journal of Applied Polymer Science* 108: 2667.
105. Kurt, A., Koca. M, (2016). Synthesis, characterization and thermal degradation kinetics of poly(3-acetylcoumarin-7-yl-methacrylate) and its organoclay nanocomposites, *Journal of Engineering Research*, 4 (4), 46-65.
106. Kurt, A., Kaya, M., Koca, M., (2016). Synthesis and Characterization of Coumarin Derived Surface Active Monomer, *Adıyaman University Journal of Science*, 6 (1), 110-121.
107. Zhang, W.A., Chen, D.Z., Xu, H.Y., Shen, X.F. and Fang, Y.E., (2003). Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the γ -ray irradiation technique. *European Polymer Journal* 39: 2323–2328

108. Krishna, S.V. and Pugazhenti, G., (2010). Properties and thermal degradation kinetics of polystyrene/organoclay nanocomposites synthesized by solvent blending method: Effect of processing conditions and organoclay loading. *Journal of Applied Polymer Science* 120: 1322-1336.
109. Lee, M.H., Dan, C.H., Kim, J.H., Cha, J., Kim, S., Hwang, Y. and Lee, (2006). Effect of clay on the morphology and properties of PMMA/poly(styrene-co-acrylonitrile)/clay nanocomposites prepared by melt mixing. *Polymer* 47: 4359-4369.
110. Fu, X. and Qutubuddin, S., (2011). Polymer-clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. *Polymer* 42: 807-813.
111. Fan, X.W., Xia, C.J. & Advincula, R.C., (2003). Intercalation of polymerization initiators into montmorillonite platelets: free radical vs. anionic initiator clays. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 219: 75-86.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Oğuz Kağan TOPSOY
Dogum Yeri : Gölbaşı
Doğum Tarihi : 15/01/1982
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

EĞİTİM DURUMU

Lise : Adıyaman Gölbaşı Lisesi 1997-1999
Lisans : Gazi Üniversitesi Fenbilgisi Öğretmenliği 1999-2003
Yüksek Lisans : Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya 2012-2017

ÇALIŞTIĞI KURUMLAR ve YIL

2006 – 2008 : MEB, Mustafa Çevikoğlu İlköğretim okulu, Bolu
2008 – 2011 : MEB, Güzelyurt İlköğretim Okulu, Adıyaman
2011-2017 : MEB, Mimar Sinan Ortaokulu, Gölbaşı